



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

FACULTAD DE INGENIERÍA

T E S I S

ESTUDIO DE UNA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA CON COLORANTES NATURALES BASADA EN ZnO.

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA **EN CIENCIAS EN**
DESARROLLO SUSTENTABLE

PRESENTA
ANDREA GUADALUPE FLOTA ROBLEDO

DIRECTOR DE TESIS

DR. JOEL PANTOJA ENRÍQUEZ

CO-DIRECTOR DE TESIS

DR. GERMÁN PÉREZ HERNÁNDEZ

ASESOR

DR. ERIK MORALES RAMÍREZ

“Con constancia y tenacidad se obtiene lo que se desea; la palabra imposible no tiene significado”.

Napoleón Bonaparte.

Dedicatoria.

A Dios.

A mis padres: Manuel Antonio e Isabel Cristina.

A mi hija: Andrea Guadalupe.

A mis abuelos: Aura y Alfredo.

A mi hermana: Victoria Nayely.

Agradecimientos.

A la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas por la oportunidad que me brindó en esta etapa de mi formación académica y profesional.

Al Proyecto de Red PROMEP UNICACH-UJAT-CIE UNAM-CINVESTAV-Mérida, 2012. Por los apoyos financieros otorgados para cursar mis estudios de posgrado y poder realizar mis estancias en la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco por abrirme las puertas para realizar la investigación, a los catedráticos y alumnos por las finas atenciones que tuvieron para conmigo. Mi gratitud a los estudiantes que estuvieron colaborando en este proyecto como parte de su servicio William y Manuela.

A mi Comité de tesis por su apoyo, colaboración y valiosos comentarios durante y al final de la presentación de este trabajo. Gracias a los doctores: Dr. Joel Pantoja Enríquez, Dr. Germán Pérez Hernández y Dr. Erik Ramírez Morales.

Muy especialmente, agradezco a los tres por la paciencia, supervisión y confianza, que por su acertada orientación, soporte y discusión crítica me permitieron un buen aprovechamiento del trabajo realizado, y que esta tesis llegara a buen término, además de su apoyo incondicional que en todo momento recibí.

A mi amigo José por todo el apoyo brindado durante esta etapa, por la motivación y sus consejos.



UNIVERSIDAD DE CIENCIAS
Y ARTES DE CHIAPAS

Estudio de una celda solar sensibilizada con colorantes naturales basada en ZnO

Finalmente, agradezco a mi familia por todo el amor y apoyo incondicional brindado desde siempre. Especialmente a mi abuelo Alfredo, probablemente la persona que (tras de mí) hubiera disfrutado más de este éxito académico.

ÍNDICE GENERAL

Dedicatoria.	
Agradecimientos.	
Índice General.	i
Índice de figuras.	iv
Índice de tablas.	vi
Lista de abreviaturas y simbología.	vii
Resumen.	x
Abstract.	xii
Introducción.	xiv
CAPÍTULO I. ESTADO ACTUAL DE LA CELDA SOLAR.	1
1.1 Introducción.	1
1.2 Estructura y materiales.	4
1.2.1 Sustratos de vidrio recubiertos de óxidos conductores transparentes (TCO).	5
1.2.2 Fotoelectrodo de TiO ₂ .	5
1.2.3 Fotosensibilizador de complejos de rutenio.	7
1.2.4 Electrolito Par-Redox.	8
1.2.5 Contraelectrodo.	8
1.2.6 Materiales de sellado.	8
1.3 Tecnología actual en DSSC.	8
1.3.1 Fotoelectrodos de películas de óxidos semiconductores.	9
1.3.2 Fotosensibilizadores de tintes.	10
1.3.2.1 Fotosensibilizadores de complejos metálicos.	10
1.3.2.2 Fotosensibilizadores de colorantes naturales y orgánicos.	11
1.4 Conclusión.	12
CAPÍTULO II. MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO DE LA DSSC Y PROPIEDADES DE LOS SEMICONDUCTORES.	13
2.1 Introducción.	13
2.2 Cinética de transferencia de cargas.	14
2.2.1 Proceso de inyección de electrones	14
2.2.2 Recombinación de cargas.	16
2.2.3 Regeneración de los fotosensibilizadores.	17
2.2.4 Recombinación entre los electrones inyectados y los iones I ₃ ⁻ .	17
2.2.5 Transporte de electrones en la DSSC.	19

2.3 Características de las celdas DSSC.	19
2.4 Semiconductores.	21
2.4.1 Intrínsecos.	22
2.4.2 Extrínsecos.	23
2.5 Conducción en semiconductores.	25
2.6 Absorción en semiconductores.	26
2.7 Conclusión.	27
CAPÍTULO III. TÉCNICAS DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN.	28
3.1 Introducción.	28
3.2 Técnicas de depósito.	28
3.2.1 Síntesis de obtención de ZnO por hidrólisis forzada.	30
3.2.1.1 Etapas y química.	33
3.2.1.2 Tratamientos térmicos.	38
3.2.2 Síntesis de extracción de colorantes naturales del árbol de tinto y mangle.	39
3.2.2.1 Preparación de la materia prima.	40
3.2.2.2 Extracción de los colorantes.	42
3.2.3 Fabricación de la celda.	43
3.2.3.1 Obtención de la pasta nanoporosa de ZnO.	43
3.2.3.2 Aplicación de la pasta nanoporosa por Doctor Blading al electrodo.	43
3.2.3.3 Pigmentación de las capas de ZnO nanoporoso a los sustratos.	45
3.2.3.4 Preparación del contraelectrodo.	46
3.2.3.5 Preparación de la solución electrolítica.	48
3.2.3.6 Fabricación de celdas solares sensibilizadas con los colorantes orgánicos.	48
3.3 Técnicas de caracterización.	51
3.3.1 Introducción.	51
3.3.2 Caracterización óptica.	52
3.3.2.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).	52
3.3.2.2 Espectroscopia infrarroja (IR).	55
3.3.3 Caracterización electroquímica.	58
3.3.3.1 Espectroscopia de impedancia.	58
3.3.4 Caracterización estructural.	63
3.3.4.1 Difracción de rayos X (XRD).	63
3.3.4 Caracterización eléctrica.	65
3.3.4.1 Curva de corriente-voltaje (I-V).	65
3.4 Conclusión.	66
CAPÍTULO IV. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA DSCC Y MATERIALES OBTENIDOS.	68
4.1 Introducción.	68
4.2 Nanopartículas de ZnO por hidrólisis forzada.	68
4.2.1 Caracterización estructural mediante la difracción de los rayos X (XRD).	68
4.2.1.1 Difractograma de rayos X.	68
4.2.1.2 Tamaño de cristal.	69



Estudio de una celda solar sensibilizada con colorantes naturales basada en ZnO

4.2.1.3 Parámetro de red.	70
4.3 Colorantes orgánicos de los árboles de tinto y mangle.	71
4.3.1 Caracterización óptica mediante la espectroscopia infrarroja.	71
4.3.1.1 Espectros de IR de los colorantes.	71
4.3.1.2 Determinación de las moléculas teóricas.	75
4.3.2 Caracterización óptica mediante la espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis).	76
4.3.2.1 Espectros de UV-vis.	76
4.4 Celda solar sensibilizada con colorantes orgánicos basada en ZnO.	78
4.4.1 Caracterización electroquímica mediante espectroscopia de impedancia.	79
4.4.2 Caracterización eléctrica mediante la curva corriente-voltaje (I-V).	83
CONCLUSIÓN.	86
TRABAJOS FUTUROS.	88
REFERENCIAS.	89
ANEXOS.	94

Índice de figuras.

Figura 1.1 Esquema del espectro electromagnético de frecuencias.	1
Figura 1.2 Espectro de radiación en la atmósfera.	2
Figura 1.3 Estructura de una celda solar sensibilizada con un tinte.	4
Figura 1.4 Imagen de MEB de una película de TiO ₂ .	6
Figura 1.5 Estructura de anclaje del tinte adsorbido N-3 sobre la superficie de TiO ₂ (101): la parte superior corresponde al tinte y la parte inferior al TiO ₂	7
Figura 1.6 Estructuras moleculares de los ligandos para fotosensibilizadores de complejos a base de rutenio.	10
Figura 1.7 Estructuras moleculares de fotosensibilizadores de tintes orgánicos.	11
Figura 2.1 Principio de operación de celdas solares sensibilizadas con tintes.	13
Figura 2.2 Diagrama esquemático de los procesos de transferencia de electrones.	15
Figura 2.3 Diferencias de energía entre las bandas de valencia y las bandas de conducción en tres tipos de materiales.	21
Figura 2.4 Absorción de un fotón por parte de un metal.	25
Figura 3.1 Esquema de las diferentes rutas por vía sol-gel.	32
Figura 3.2 Solución A.	34
Figura 3.3 Solución B.	34
Figura 3.4 Integración y dispersión de las soluciones A y B.	35
Figura 3.5 Formación del ZnO.	36
Figura 3.6 Proceso de la síntesis del ZnO.	37
Figura 3.7 Etapas del secado: a) Periodo de velocidad constante, b) Primer periodo de caída de velocidad y c) Segundo periodo de caída de velocidad.	38
Figura 3.8 Molécula antraquinona.	40
Figura 3.9 Molécula taninos (ácido gálico).	40
Figura 3.10 Corteza del árbol de tinto.	41
Figura 3.11 Corteza del árbol de mangle.	41
Figura 3.12 Molino de acero inoxidable con balines en el interior	41
Figura 3.13 Películas de ZnO depositadas en el vidrio conductor	44
Figura 3.14 Películas con colorantes, antes de la pigmentación.	45
Figura 3.15 Pigmentación de las películas de ZnO.	45
Figura 3.16 Películas de ZnO pigmentadas.	46
Figura 3.17 Perforación de los contraelectrodos.	47
Figura 3.18 Proceso de lavado de los contraelectrodos perforados.	47
Figura 3.19 Contraelectrodos con capa de platino.	47
Figura 3.20 Solución electrolítica I ₃ /I.	48
Figura 3.21 Piezas de surlyn en el baño ultrasónico.	49
Figura 3.22 Colocación de marco de surlyn al electrodo.	49

Figura 3.23 Sellado de la celda con llave allen.	49
Figura 3.24 Cuadros de vidrio portaobjetos.	50
Figura 3.25 a) Aplicación de la solución electrolítica, b) Sellado de los orificios del contraelectrodo y c) Aplicación de pintura de plata.	51
Figura 3.26 DSSC terminadas.	51
Figura 3.27 Transiciones electrónicas en el formaldehído.	53
Figura 3.28 Ejemplo de un espectro UV-vis.	55
Figura 3.29 Ejemplo de un espectro de infrarrojo.	57
Figura 3.30 Representación de la obtención de Figuras de Lissajous.	59
Figura 3.31 Gráfica de la impedancia como un vector planar.	60
Figura 3.32 Diagrama de Nyquist o cole-cole de um dieléctrico ideal.	61
Figura 3.33 Diagrama de Bode.	62
Figura 3.34 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.	64
Figura 3.35 Curva corriente-voltaje y potencia de la celda solar.	66
Figura 4.1 Espectro de difracción de rayos X (XRD) para las nanopartículas de ZnO preparadas por el método de hidrólisis forzada en solución de etanol.	69
Figura 4.2 Espectro de IR del óxido de zinc (ZnO) puro e impregnado con el colorante de mangle.	71
Figura 4.3 Espectro de IR del óxido de zinc (ZnO) puro e impregnado con el colorante de tinto.	73
Figura 4.4 Absorbancia del colorante de tinto en el etanol a diferentes tiempos de impregnación.	76
Figura 4.5 Absorbancia del colorante de tinto en etanol y H ₂ O a diferentes tiempos de impregnación.	77
Figura 4.6 Absorbancia del colorante de mangle en etanol a diferentes tiempos de impregnación.	78
Figura 4.7 Gráfica de Nyquist para la celda sensibilizada con tinto-agua.	80
Figura 4.8 Gráfica de Nyquist para la celda sensibilizada con tinto-agua-etanol.	80
Figura 4.9 Gráfica de Nyquist para la celda sensibilizada con mangle-etanol.	81
Figura 4.10 Gráfica de Nyquist para la celda sensibilizada con mangle-agua-etanol.	81
Figura 4.11 Representación del tiempo de vida media: a) Celda Tinto-Etanol, b) Celda Tinto-Agua-Etanol, c) Celda Mangle-Etanol, d) Celda Mangle-Agua-Etanol.	83
Figura 4.12 Representación de la curva de densidad de corriente-voltaje para una celda sensibilizada con colorante artificial.	84
Figura 4.13 Curvas I-V de las cuatro celdas sensibilizadas.	85

Índice de tablas.

Tabla 1.1 Valores de energía respecto a la longitud de onda.	2
Tabla 2.1 Propiedades físicas del ZnO.	24
Tabla 3.1 Cantidades específicas a usar para la síntesis de los colorantes.	43
Tabla 3.2 Cromóforos seleccionados y sus máximos de absorbancia.	54
Tabla 3.3 Subdivisión de la región infrarroja total.	56
Tabla 4.1 Bandas características del espectro del óxido de zinc (ZnO) impregnado con colorante de mangle.	72
Tabla 4.2 Bandas características del espectro del óxido de zinc (ZnO) puro.	74
Tabla 4.3 Potencial aplicado a las celdas sensibilizadas con colorantes naturales.	79
Tabla 4.4 Parámetros obtenidos de la curva I-V.	84

Lista de abreviaturas y simbología.

Simbología.

Símbolo	Término	Unidad SI	Definición
Φ	Flujo magnético	Weber (Wb)= 1×10^8	Ecuación 8
η	Campo electromagnético	8	Ecuación 9
Π^+	Tres formas de un pion	80	Sección 1.4.2.2
ρ	Densidad de un material	100	Ecuación 5
ν	Frecuencia de una onda	50	Ecuación 5
Ω	Resistencia eléctrica	$\Omega = V/A$	Sección 2.4.2
λ	Longitud de onda	30	Sección 1.1

Abreviaturas.

Abreviatura	Término
AEMA	Agencia Europea de Medio Ambiente
ZnO	Óxido de zinc
DSSC	Dye sintetized solar cell; celda solar sensibilizada con tinte
Si	Silicio
CdTe	Teluro de cadmio



In ₄ Se ₃	Selenuro de indio
TiO ₂	Óxido de titanio
TCO	Óxidos conductores transparentes
SnO ₂	Óxido de estaño
FTO	Óxido conductor transparente
GaAs	Arseniuro de galio
CdS	Sulfuro de cadmio
MEB	Microscopía electrónica de barrido
Ru	Rutenio
LiI	Yoduro de litio
NaI	Yoduro de sodio
KI	Yoduro de potasio
Pt	Platino
PEG	Polietilenglicol
In ₂ O ₃	Trióxido de indio
SrTiO ₃	Titanato de estroncio
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
VOC	Voltaje de circuito abierto
BV	Banda de valencia
BC	Banda de conducción
ITO	Óxido transparente de indio
NiO	Óxido de níquel
Rpm	Revoluciones por minuto



TBAI	Yoduro de tetrabutilamonio
MPP	Punto de máxima potencia
LUMO	Lowet unocupied molecular orbital; orbital molecular no ocupado más bajo
Gap	Banda prohibida de valencias
Be	Berilio
Mg	Magnesio
Cd	Cadmio
Al	Aluminio
NaOH	Hidróxido de sodio
Zn(Ac) ₂ H ₂ O	Acetato de zinc hidrolizado
C ₂ H ₅ OH	Etanol
IR	Radiación infrarroja
UV-vis	Ultravioleta-visible
Nm	Nanómetros
C	Velocidad de la luz (3×10^8 m/s)

Resumen.

En el presente trabajo se prepararon celdas de ZnO sensibilizadas con los colorantes naturales obtenidos de los árboles de mangle y tinto. Se llevó a cabo la síntesis de ZnO, la extracción de colorantes naturales derivados del árbol de tinto y mangle, la impregnación de ZnO y la evaluación de las propiedades eléctricas y químicas de las celdas desarrolladas.

Primero, fue necesario deshidratar los materiales, por consiguiente se realizó una extracción usando C_2H_5OH y C_2H_5OH/H_2O . En la extracción de los colorantes, 5 mg de polvo del colorante natural fue agregado a 50 ml de C_2H_5OH (1:1), y se mantuvo en agitación durante un periodo de 30 min. Subsecuentemente, se llevó a cabo la filtración para separar sólidos suspendidos.

Las nanopartículas de ZnO se prepararon mediante el proceso de hidrólisis forzada utilizando $(ZnAc_2 (Zn(OOC-CH_3)_2 \cdot 2H_2O))$; 99%, Sigma-Aldrich) en etanol absoluto (99.5%, J.T. Baker) usando NaOH (99%, J.T. Baker), y una cantidad controlada de desionizada, agua destilada (18 $M\Omega$ cm). La deposición de la nanoestructura en las películas de ZnO se logró mediante la técnica doctor blading. La pasta se preparó añadiendo 0.2 g nanopulvo de ZnO a 1 mL de la mezcla etanol-agua, con 0.04 g de polietilenglicol. Finalmente, el sinterizado se realizó a 450 °C por 20 min. Después del sinterizado, los sustratos fueron sumergidos a 0.5 mM de solución del colorante natural en etanol absoluto o agua a temperatura ambiente por 2 horas. El área activa de la celda solar fue de 0.5cm^2 ($0.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$). Para determinar el comportamiento de los colorantes con respecto a las propiedades eléctricas de la DSSC, las celdas solares se construyeron siguiendo el procedimiento descrito por G. Pérez-Hernández et. Al. [1].

Las nanopartículas de ZnO se caracterizaron mediante la difracción de rayos X (XRD); los colorantes se caracterizaron mediante espectroscopia UV-VIS y espectroscopia infrarroja mediante la transformada de Fourier; la celda solar sensibilizada mediante la curva de I-V y espectroscopia de impedancia electroquímica.

El ZnO/colorante fueron caracterizados usando espectroscopia UV-visible (Agilent, 8453 diode array) y espectroscopia infrarroja (Shimadzu). Los resultados de la espectroscopia UV-vis muestran que la absorción más fuerte en la región visible es proporcionada por los colorantes extraídos de los árboles de tinto y mangle usando etanol, H₂O y etanol, respectivamente. El análisis de los espectros de infrarrojo muestran, que el ZnO impregnado con colorantes extraídos tienen bandas características correspondientes a los grupos funcionales COOH and OH, anclaje característico del colorante en el ZnO.

Las nanopartículas de ZnO fueron caracterizadas por difracción de rayos x (XRD) usando un difractómetro (Rigaku IV). El análisis de la red cristalina tiene una estructura hexagonal tipo wurtzita con un predominio en el plano (101), se obtuvo un diámetro promedio de nanopartículas de aproximadamente 16 nm usando la ecuación de Scherrer.

La ZnO/DSSC sensibilizada con los colorantes naturales de la corteza de tinto y mangle se caracterizó mediante espectroscopia de impedancia utilizando un potencióstato controlado a través del software Nova 1.1 y una iluminación obtenida de un led rojo con longitud de onda de 650 nm; se emplearon cuatro filtros (0.2, 0.3, 0.5 y 0.7) y una medición sin filtro, teniendo en total cinco mediciones, con potenciales aplicados entre 0.120 y 0.270 en condiciones de circuito abierto con una iluminación de 100 mW/m². En los espectros de impedancia se observó que en la celda mangle-agua-etanol se presenta una reducción de 12.491 segundos, a pesar de esta disminución es la celda con mayor tiempo de vida.

Las curvas I-V se obtuvieron usando un resistor eléctrico de variable (Guildline AR200) y código Lab View. La fuente de luz consistía de Oriel Xe-lamp (450W, ozone-free), y el espectro fue ajustado usando un filtro de agua, filtro infrarrojo (Schott), y un filtro AM1.5G. La intensidad se justó usando filtros de densidad neutra; la potencia incidente en la medición fue de I-V 100 mW/cm². En el análisis de la curva I-V se distingue mayor fotocorriente en las celdas sensibilizadas con tinto aun con sus diferentes solventes: etanol y agua-etanol, presentando mejores resultados en la de tinto-agua-etanol.

Abstract.

In this paper ZnO cells sensitized with natural dyes with dyes obtained from natural mangrove trees and tinto were prepared. It was carried out the synthesis of ZnO, the extraction of natural dyes derive of tinto and mangrove trees, the impregnation of ZnO and evaluation of the electrical properties and chemical of the cells developed.

First, it was necessary to dehydrate the materials, therefore an extraction was performed using as solvent C_2H_5OH y C_2H_5OH/H_2O . In the extraction of the dyes, 5 mg of powdered natural dye was added to 50 ml of C_2H_5OH (1:1), and kept under stirring for a period of 30 min. Subsequently, filtration was conducted to separate suspended solids.

Deposition of nanostructured, mesoporous ZnO films was achieved by doctor blading. The paste was prepared by adding 0.2 g ZnO nanopowder to 1 mL of an ethanol–water mixture (3:1), with 0.04 g poly-(ethylene glycol) 20,000. Finally, sintering was realized at 450 °C for 20 min. After sintering, the substrates were immersed in a 0.5 mM solution of the natural dye in absolute ethanol or water at room temperature for 2h. The active solar cell area was 0.5cm^2 ($0.5\text{ cm} \times 1.0\text{ cm}$). To determine the behavior of the dyes with respect to the electrical properties of the DSSCs, solar cells were constructed following the procedure described by G. Pérez-Hernández et. Al. [1].

The nanoparticles of ZnO were characterized by ray-x diffraction (XRD); the dyes were characterized by UV-VIS spectroscopy and infrared spectroscopy and Fourier transform; the solar cell sensitized by I-V curve and electrochemical impedance spectroscopy.

The ZnO/dyes were characterized using UV-visible (Agilent, 8453 diode array) and infrared spectroscopy (Shimadzu). The results of the UV-vis spectroscopy show that the strongest absorption in the visible region is provided by dyes of the tinto and mangrove trees extracted using ethanol, H_2O and ethanol, respectively. The analysys of the infrared spectra shows, that ZnO impregnated with dyes extracted feature bands have the characteristics to the functional groups COOH and OH, anchoring characteristic of the dye in the ZnO.

The nanoparticles of ZnO was characterized by x-ray diffraction (XRD) using a diffractometer (Rigaku IV). The analysis of the cristal lattice has a hexagonal type structure wurtzite with a predominance of the (101) plane, indicating an average nanoparticle diameter of about 16 nm was obtained using the Scherrer equation.

The ZnO/DSSC sensitized with dyes of natural bark tinto and mangrove it was characterized by impedance spectroscopy using a potentiostat controlled through the Nova 1.1 software and an illumination obtained from a red light with wavelength of 650 nm; four filters (0.2, 0.3, 0.5 y 0.7) and measurement were used without filter, having a total of five measurements, with potential applied between 0.120 and 0.270 in open cicuit conditions with a lighting of 100 mW/m². In the impedance spectra was observed in the cell mangrove-water-ethanol in a reduction of 2.491 seconds occurs, despite this decrease is the cell lifetime higher.

The I-V curves were obtained using a variable electronic resistor (Guildline AR200) and a Lab View code. The light source consisted of an Oriel Xe-lamp (450W, ozone-free), and the spectrum was adjusted using a water filter, KG5 infrared filter (Schott), and an AM1.5G filter. The intensity was adjusted using neutral density filters; the incident power in the I-V measurement was 100 mW/cm². In the I-V curve analysis distinguishes greater photocurrent sensitized tinto cells even with different solvents: ethanol and wáter-ethanol, presenting better results in tinto-water-ethanol

Introducción.

La generación, el transporte y el consumo de las energías convencionales tienen, como toda actividad antrópica, un impacto sobre el medio, y puede argumentarse que están en el origen de algunos de los mayores problemas ambientales que sufre el planeta como el cambio climático y la lluvia ácida. Sin llegar a decir que esos efectos no existen en las energías renovables, sí es cierto, en cambio, que son infinitamente menores y siempre reversibles [2].

El consumo de energía, incluyendo el transporte, es en la actualidad la principal fuente de emisiones de gases de efecto invernadero y de contaminantes acidificantes. Según la Agencia Europea de Medio Ambiente (AEMA), la emisión de estos últimos contaminantes se ha reducido de un modo significativo gracias a la adopción de combustibles más limpios y al tratamiento de los gases de combustión. Pero mientras no disminuya el protagonismo de los combustibles fósiles en la cesta energética, los gases de efecto invernadero que provocan el cambio climático parecen estar abocados a aumentar. Mayor eficiencia energética y un incremento del uso de las energías renovables son vistos por la AEMA como parte de la solución [3]. Por todo lo anterior, es urgente una utilización más racional de la energía y la sustitución de los combustibles fósiles por otros tipos de energía.

Las fuentes renovables utilizan recursos naturales considerados inagotables por su capacidad de regenerarse, como: el Sol (energía solar), el Viento (energía eólica), los Mares y Océanos (energía mareomotriz y energía undimotriz), materias orgánicas (biomasa) y el calor de la Tierra (energía geotérmica) [4]. La conversión directa de la radiación solar se destaca por ser la fuente más ampliamente distribuida en el planeta, además de ser prácticamente inagotable.

El sol es una fuente que permite la posibilidad de utilizar la energía en forma controlada para nuestros fines, ha permitido el desarrollo de sistemas completos de transformación, almacenamiento y distribución. El interés general por la energía solar se ha acrecentado en los últimos años; se trata de la más atractiva de las fuentes energéticas alternativas del

futuro, no solo por ser limpia y gratuita, sino también por su abundancia y como bien se mencionó anteriormente, por su carácter inagotable a escala humana [5].

La energía fotovoltaica, es decir, la transformación directa en energía eléctrica a través del uso de las celdas solares, es de gran importancia a futuro. Por todo lo anterior, los científicos plantean una solución alternativa prometedora desde el punto de vista tecnológico y ambiental, consiste en utilizar celdas solares sensibilizadas con colorantes, conocidas como DSSC (Dye Sensitized Solar Cell). Aunque actualmente las celdas DSSC son menos eficientes que las fotovoltaicas basadas en silicio (Si), su costo es alrededor de diez veces menor y la posibilidad de mejorar el proceso de captación de energía solar permite alcanzar en breve eficiencias del 10% [6].

La estructura porosa de los fotoelectrodos de las celdas tipo Grätzel, así como el tamaño de las partículas que los forman, hacen muy interesante el comportamiento de esta interfaz electrolito-semiconductor. Dada la complejidad morfológica de estos sistemas, los mecanismos que rigen el comportamiento y la naturaleza de estos sistemas, los mecanismos de recombinación, y por tanto, el principio de funcionamiento de la celda, no están del todo claros ni establecidos en la literatura y son motivo de intensa investigación y discusiones científicas en la actualidad. Todo lo anterior, unido a que los aspectos teóricos básicos de este tipo de celdas se encuentran en fase de desarrollo y discusión en la literatura, hacen recomendable su estudio.

La justificación social de este trabajo de investigación es garantizar el abastecimiento sustentable de energía para futuras generaciones en un mundo más demandante, siendo esta energía perdurable y sin algún impacto ambiental. Cuando se habla de generación de energía eléctrica sustentable, se requiere la fabricación de sistemas solares de bajo costo a partir de procesos sencillos de obtención y de manufactura, elaborados a través de materias primas abundantes en la naturaleza. Por esto, la fabricación de celdas solares sensibilizadas resulta muy atractiva.

En esta tesis se presentan los resultados obtenidos del estudio de las celdas solares sensibilizadas con colorantes, basadas en una nanoestructura de ZnO que puede ser obtenida mediante la técnica de hidrólisis forzada o Sol-gel, así también en la posibilidad de crear celdas solares eficientes para la conversión de energía solar en energía eléctrica mediante la fabricación y desarrollo de un dispositivo de DSSC cuyo funcionamiento será

mediante dos activadores orgánicos, por ello, se extrajeron colorantes naturales derivados de los árboles de mangle y tinto con alta absorbancia en la región del espectro visible; para concluir en la investigación de la unión ZnO/colorante mediante IR para identificar el anclaje de grupos funcionales.

Organización del documento.

La estructura del trabajo se divide de la siguiente forma:

El capítulo I inicia una revisión del estado actual de la celda solar.

Seguidamente se introduce la descripción de la estructura de las DSSC y los materiales citando algunos ejemplos, posteriormente se presentan los diferentes tipos de tecnologías actuales en DSSC.

El capítulo II aborda el mecanismo de funcionamiento de las DSSC y propiedades de los semiconductores.

Consecutivamente se presentan las características de las DSSC, la cinética de transferencia de cargas en la celda, a continuación están descritos los semiconductores y su clasificación, así también la conducción y absorción en éstos.

En el capítulo III se hace una breve revisión de las técnicas experimentales empleadas, los detalles de las síntesis del ZnO mediante hidrólisis forzada o sol-gel y la extracción de los colorantes naturales. Por último los principios de las técnicas experimentales utilizadas en la caracterización de las propiedades de las muestras: Espectroscopia UV-VIS, Espectroscopia IR, Difracción de rayos X (XRD), Espectroscopía de Impedancia y Curva I-V.

El capítulo IV presenta los resultados obtenidos en la caracterización de las muestras y las conclusiones de este trabajo.

CAPÍTULO I. ESTADO ACTUAL DE LA CELDA SOLAR.

1.1 Introducción.

Las celdas solares surgen en 1839, siendo el físico experimental francés Edmund Becquerel, quien descubrió el efecto fotovoltaico mientras efectuaba experimentos con una pila electrolítica de dos electrodos sumergidos en una sustancia electrolítica. Esta pila aumentó su generación de electricidad al ser expuesta a la luz. A fines del siglo XIX científicos tales como W. Smith, W. Adams y R. Day descubren la fotoconductividad del selenio y construyen la primera celda experimental hecha de una oblea de selenio. Una celda solar es un dispositivo que convierte la energía de la luz del sol en energía eléctrica en forma directa, sin la necesidad de piezas móviles o algún tipo de combustión. El efecto fotovoltaico, es decir, convertir la luz solar en electricidad se produce en materiales conocidos como semiconductores, los cuales son materiales cuya conductividad puede ser modificada, y además generar una corriente eléctrica con cargas negativas, positivas o ambas [7].

El Sol emite radiación electromagnética a lo largo de un gran rango de frecuencia dentro del espectro electromagnético de frecuencias. Dicha radiación viaja a la velocidad de la luz ($c=3 \times 10^8 \text{ m/s}$). La Figura 1.1, muestra el espectro electromagnético de frecuencias, en el cual se aprecian las distintas longitudes de onda asociadas a los distintos tipos de radiaciones. En particular, se distingue la zona del espectro visible, ubicada entre 400 y 700 nm que es el rango de longitudes de onda que el ojo humano es capaz de ver [8].

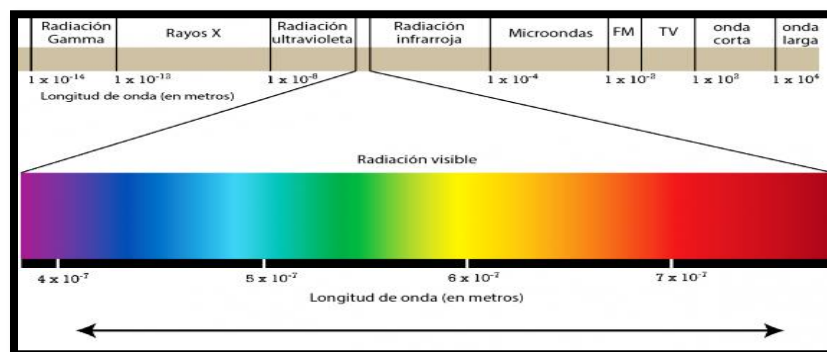


Figura 1.1 Esquema del espectro electromagnético de frecuencias.

Al incidir los rayos del sol en un semiconductor, algunos de los electrones de la banda de valencia absorben energía de los fotones y pasan a la banda de conducción donde pueden ser llevados fácilmente a un circuito externo generando por tanto una corriente electrónica. Al dejar su lugar, los electrones provocan en el material “huecos”, considerados como una partícula de signo positivo, los cuales también se “mueven” como una corriente en sentido opuesto a la electrónica. Este movimiento se asemeja al desplazamiento de una burbuja en el agua. Para que los electrones y huecos generados por la luz solar no se recombinen dentro del semiconductor se debe contar con un campo eléctrico interno, en cuyo sentido se moverán los electrones. Este campo eléctrico es producido en general por una juntura similar a la del diodo semiconductor. Una comprensión más profunda fue provista por Albert Einstein quien escribió un trabajo con la teoría que explicaba este fenómeno, trabajo por el cual recibió el premio nobel de física en 1921. Este fenómeno evidencia que la energía contenida en la luz, se entrega en paquetes de energía o cuantos; esta teoría fue necesaria antes de que las celdas solares eficientes pudieran ser confeccionadas [9].

El espectro, es decir, la gama de energías que nos llega a la tierra no está formado por una sola energía (longitud de onda), sino que es un espectro continuo entre el IR y el UV, conteniendo todo el rango visible. En la Figura 1.2 el espectro se ve modificado por la absorción de las moléculas que forman la atmósfera; y la Tabla 1.1 muestra los valores de energía respecto a la longitud de onda.

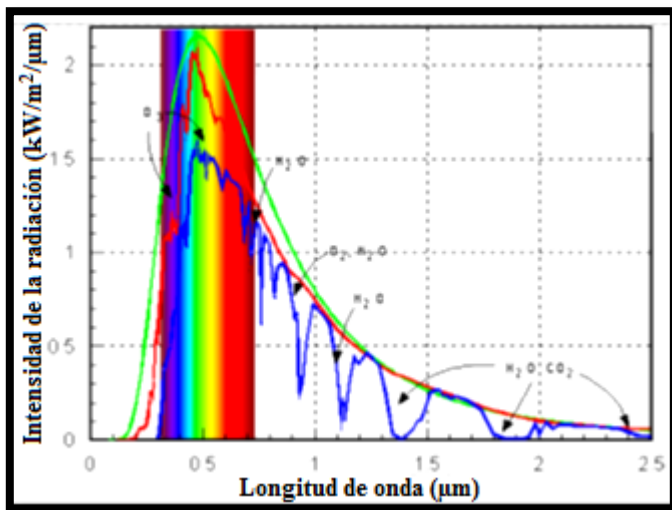


Tabla 1.1 Valores de energía respecto a la longitud de onda.

λ (nm)	E (%)
< 400	8
400-770	46,4
770-2400	42
>2400	3,6

Figura 1.2 Espectro de radiación en la atmósfera.

Las celdas solares se clasifican de acuerdo a su generación. Actualmente existen cuatro generaciones: la primera se basa en obleas de Si, éstas celdas consisten en una unión p-n preparada por dopaje del Si con aceptores y donadores respectivamente; se caracteriza por un campo eléctrico interno en la región de unión, relacionado con el diferente dopaje del material tipo n y tipo p [10]. La segunda generación se basa en el uso de películas delgadas de semiconductores, existe un gran número de materiales semiconductores bajo investigación como: Si amorfo, Si policristalino, CdTe, sulfuros y In_4Se_3 ; la ventaja de estas celdas es su masa reducida resultando en un menor costo y también muy apropiada para paneles sobre materiales ligeros o flexibles [11].

Por otra parte, las celdas de tercera generación son muy diferentes de los dispositivos semiconductores de las generaciones anteriores, ya que realmente no presentan la tradicional unión p-n para separar los portadores de carga fotogenerados. Entre ellas, todas en fase de investigación en laboratorio, están: las celdas solares orgánicas (poliméricas), de Grätzel o DSSC (Dye-sensitized Solar Cell), de banda intermedia, celdas con nanoestructuras, entre otras.

Las celdas DSSC aprovechan la combinación de un semiconductor nanoestructurado (TiO_2 en la mayoría de los casos) y un colorante orgánico para incrementar la potencia de captación de luz solar. Estas celdas poseen varias ventajas potenciales para generar electricidad a escala moderada, sobre todo en áreas en desarrollo y no tienen limitaciones de materia prima al basarse en materiales de bajo costo. Los semiconductores inorgánicos utilizados en este tipo de celdas son: el TiO_2 y el ZnO. En cuanto a los colorantes, pueden ser sintéticos y de bajo costo, como la eosina o el mercurocromo, naturales como los extraídos de plantas (clorofilas, antocianinas de granadas, carotenos, etcétera) [12]. Una hipotética cuarta generación de celdas solares consistiría en una tecnología fotovoltaica compuesta en las que se mezclan, conjuntamente, nanopartículas con polímeros para fabricar una capa simple multiespectral [13].

Este capítulo aborda la introducción del trabajo, señalando en primera instancia los conceptos fundamentales del tema así como sus antecedentes, con el fin de mostrar la situación actual de las celdas solares y la importancia que tienen.

1.2 Estructura y materiales.

La estructura esquemática de las DSSC se muestra en la Figura. 1.3. La composición de la DSSC será descrita en esta sección.

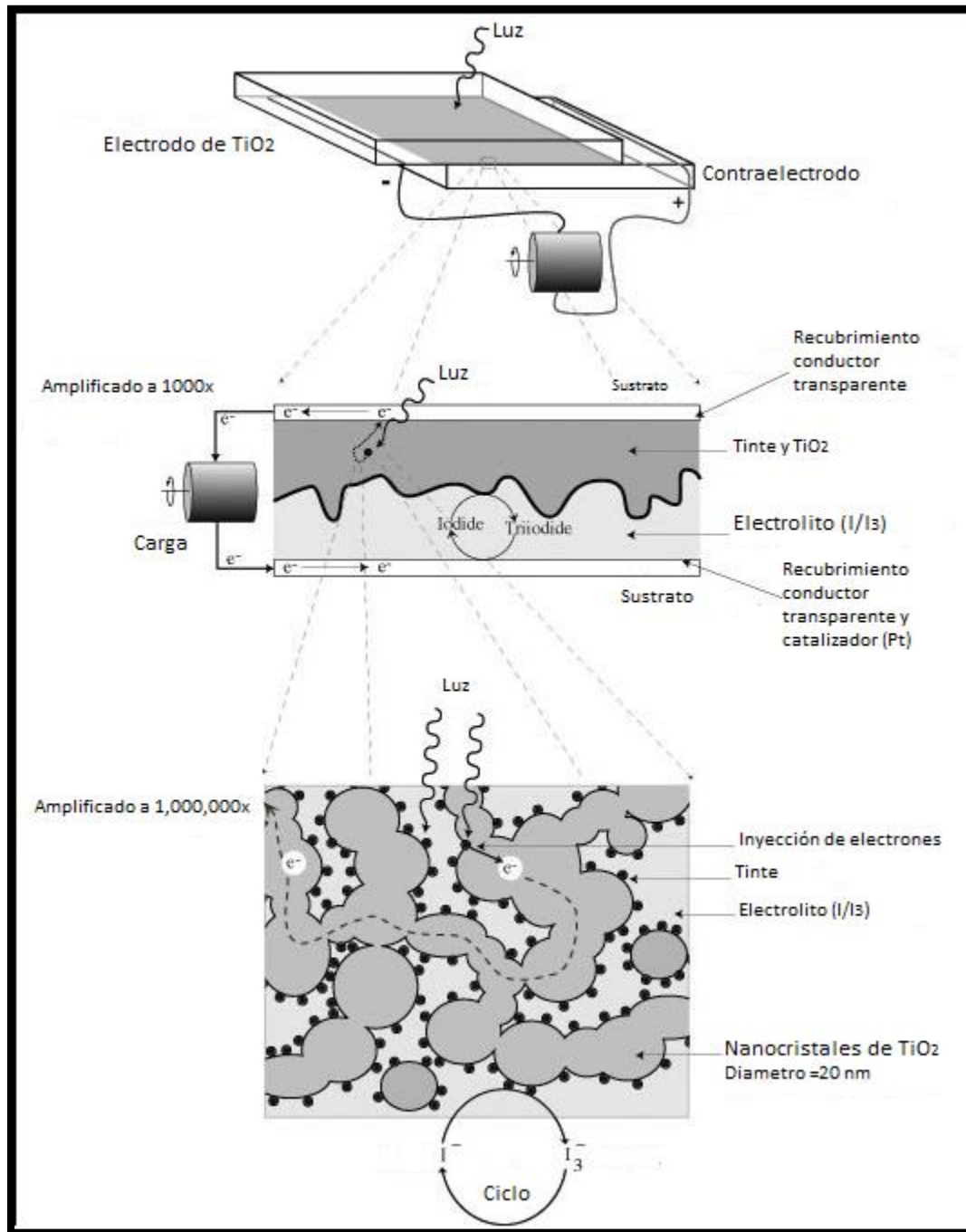


Figura 1.3 Estructura de una celda solar sensibilizada con un tinte.

1.2.1 Sustratos de vidrio recubiertos de óxidos conductores transparentes (TCO).

Los sustratos de óxidos conductores son usados como sustratos para los fotoelectrodos de TiO_2 . Si se desea un alto rendimiento de la celda solar, los sustratos deben tener baja resistencia eléctrica y alta transparencia. Además, la resistencia debe ser independiente de la temperatura dado que los fotoelectrodos son tratados térmicamente a 450°C . Los sustratos de SnO_2 : In (ITO, por sus siglas en inglés) son uno de los más usados para aplicaciones solares. Su resistencia es baja a temperatura ambiente, sin embargo, ésta incrementa conforme lo hace la temperatura. Usualmente, los sustratos más adecuados para éstas aplicaciones son los sustratos de SnO_2 : F (FTO, por sus siglas en inglés) ya que estos mantienen su baja resistencia aún cuando se someten a un aumento de temperatura.

1.2.2 Fotoelectrodo de TiO_2 .

Los fotoelectrodos hechos de materiales como Si, GaAs y CdS se descomponen bajo la irradiación en solución debido a que presentan fotocorrosión. En contraste, los materiales semiconductores de óxidos, especialmente el TiO_2 tienen buena estabilidad química bajo la irradiación de la luz visible y además no son tóxicos ni costosos. Las películas de TiO_2 usadas como fotoelectrodos son preparadas por métodos de síntesis de fácil aplicación, consistiendo la mayoría en recubrir el sustrato TCO de una solución coloidal o de una pasta para después sinterizarlo a 450°C y así producir las películas de TiO_2 . Usualmente, éstas películas estarán compuestas de nanopartículas (10-30 nm) teniendo así, una estructura nanoporosa (2 a 50 nm), y un factor de rugosidad >1000 aproximadamente. Otra característica importante de estos electrodos, es que tienen un área superficial alta ($\approx 1000 \text{ cm}^2$), lo que permite una mayor absorción del tinte que aumenta la eficiencia del electrodo.

La porosidad de la película es importante dado que el electrolito debe ser capaz de penetrar en la película y así realizar de una manera eficiente la recombinación de cargas de la celda DSSC. Una porosidad de 50 a 70% es necesaria para tal efecto. Esta porosidad puede ser controlada por la adición de un agente polimérico en la solución coloidal, como el PEG, entre otros [14].

Entre los materiales semiconductores de óxidos utilizados para fabricar estos electrodos, el TiO_2 es el más ampliamente recomendado dado que posee las siguientes características:

- Posee una banda prohibida amplia con un valor de 3.2 eV.
- Excelentes propiedades físicas, químicas y ópticas.
- Buena estabilidad química bajo la irradiación de la luz, es decir, no presenta fotocorrosión.
- No es tóxico y tiene bajo costo.
- La fase anatasa provee una alta área superficial debido a su orientación cristalográfica (110), lo cual sirve para absorber una mayor cantidad de tinte.
- La estructura cristalina y morfología puede ser fácilmente controlada.

La Figura 1.4 muestra una fotografía de una microscopia electrónica de barrido de una película típica de TiO_2 nanocrystalina [15].

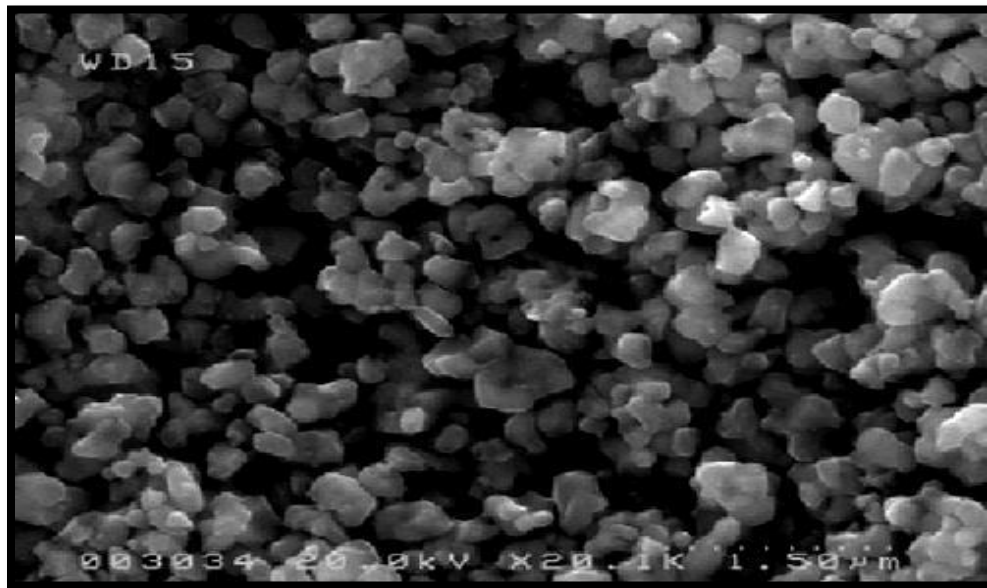


Figura 1.4 Imagen de MEB de una película de TiO_2 . Laque, A. and Hegedus, S. Handbook of photovoltaic science and Engineering. 2003.

1.2.3 Fotosensibilizador de complejos de rutenio.

La función principal del tinte es absorber la luz cuando la celda DSSC es sometida a la irradiación, lo que provoca una inyección de electrones en la banda de conducción del TiO_2 , los cuales serán transportados a través de la película por difusión hasta alcanzar la superficie del electrodo y de ahí serán transferidos a un circuito externo. Como se ha mencionado anteriormente, los fotosensibilizadores más utilizados son a base de complejos de rutenio debido a que estos complejos tienen grupos carboxilo para anclarse a la superficie del TiO_2 . Este anclaje produce una interacción electrónica alta entre el ligando y la banda de conducción del TiO_2 , resultando en una inyección de electrones efectiva del complejo de rutenio en el TiO_2 [15-17]

La Figura. 1.5 muestra las estructuras de anclaje del tinte Ru 535 (N-3) absorbido sobre la superficie del TiO_2 en el plano (101). La cobertura de la superficie del TiO_2 con el tinte alcanza cerca de 100% tal como se deriva del área superficial y la cantidad de tinte [15].

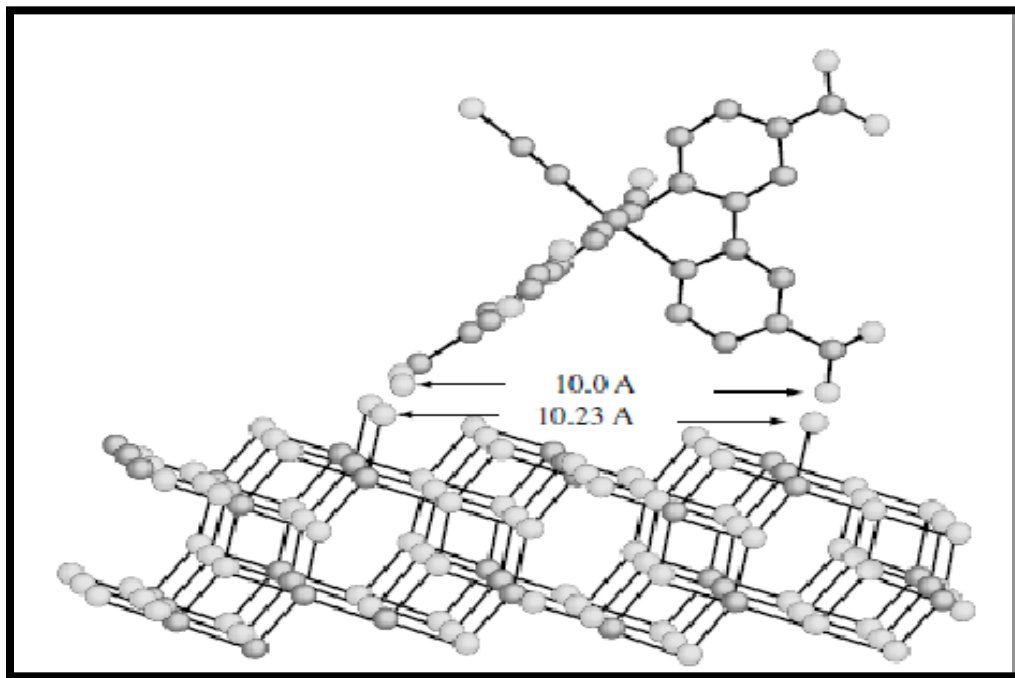


Figura 1.5 Estructura de anclaje del tinte absorbido N-3 sobre la superficie de TiO_2 (101): la parte superior corresponde al tinte y la parte inferior al TiO_2 .

1.2.4 Electrolito Par-Redox.

Los electrolitos usados en las celdas DSSC contienen iones redox I^-/I_3^- , los cuales contribuyen a la mediación de electrones entre el fotoelectrodo y el contraelectrodo. Principalmente han sido utilizadas mezclas a base de LiI, NaI y KI. El rendimiento de las celdas DSSC depende de los contracciones de los yoduros debido a su conductividad iónica en el electrolito o a la absorción sobre la superficie del TiO_2 , produciendo un cambio de nivel de la banda de conducción del electrodo de TiO_2 [16].

1.2.5 Contraelectrodo.

Los iones I_3^- formados por la reducción de los cationes del tinte con el ion I^- , son reducidos a iones I^- en el contraelectrodo. Para reducir los iones I_3^- , el contraelectrodo debe tener actividad electrocatalítica alta. Los materiales comúnmente utilizados como contraelectrodos son películas de platino (Pt) recubiertas sobre sustratos TCO o carbono.

1.2.6 Materiales de sellado.

Se necesita un material de sellado para prevenir la fuga del electrolito y la evaporación del solvente. El material de sellado requiere una buena estabilidad química y fotoquímica contra el componente del electrolito, yoduro; y el solvente.

Un material que reúne estas características es el Surlyn, el cual es un copolímero de etileno y ácido acrílico.

1.3 Tecnología actual en DSSC.

Las celdas DSSC que producen una corriente con un 10% de eficiencia, que usan un fotosensibilizador a base de rutenio y un fotoelectrodo nanocristalino de TiO_2 , muestran un nuevo tipo de celdas solares con eficiencias altas en relación a las celdas solares convencionales.

Han sido realizados estudios básicos y teóricos de las celdas DSSC e intentos para comercializarlas. Esta sección, discute los enfoques recientes para mejorar el rendimiento

de las celdas DSSC y su comercialización. Así como el nuevo desarrollo de tecnología y materiales en las que se basa la celda propuesta en este proyecto de investigación.

1.3.1 Foelectrodos de películas de óxidos semiconductores.

A la fecha, los electrodos de TiO_2 nanocristalino son los más usados como foelectrodos en celdas DSSC. Sin embargo, se han usado materiales óxidos semiconductores como el ZnO [19,20], SnO_2 [21,22], NbO_5 [17], In_2O_3 [18], SrTiO_3 [19] y NiO [20]. No obstante, los electrodos de TiO_2 nanocristalino tienen los mejores rendimientos, y los materiales óxidos semiconductores no exceden el rendimiento de los electrodos de TiO_2 . Las propiedades físicas de los materiales, como el nivel de energía de la banda de conducción y la conductividad de electrones, influyen significativamente en el rendimiento de los foelectrodos, afectando la eficiencia de la celda solar.

Actualmente, han sido desarrollados foelectrodos combinados que consisten de dos óxidos semiconductores [26-28]. Tennaoke y colaboradores reportaron que una celda DSSC basada en un foelectrodo combinado de SnO_2/ZnO y sensibilizado con un tinte N-3 produjo una rendimiento de la celda altamente eficiente igual a aquel foelectrodo basado solo en TiO_2 nanocristalino. El rendimiento del foelectrodo combinado mejoró drásticamente comparado con electrodos de ZnO y SnO_2 independientes. La explicación dada fue que el complejo de rutenio fue adsorbido sobre las nanopartículas de SnO_2 , y el ZnO contribuyó al proceso de transferencia de electrones. Estos resultados indicaron la posibilidad de desarrollar electrodos de alto rendimiento a partir de materiales combinados, sin embargo, el mecanismo de funcionamiento de estos electrodos no está completamente explicado.

El efecto sobre el rendimiento de recubrir la superficie de los electrodos de TiO_2 con otros óxidos compuestos ha sido investigado por varios grupos. Zaban y colaboradores prepararon un foelectrodo de TiO_2 nanocristalino recubierto con Nb_2O_5 , cuyo nivel de la banda de conducción es más negativo que aquella que poseen solo los electrodos de TiO_2 [21]. Wang y colaboradores estudiaron el rendimiento de la celda DSSC usando un foelectrodo de TiO_2 modificado con ZnO y un tinte N-3 [22]. Este estudio arrojó que el

mejoramiento en la eficiencia de la celda fue causado por un cambio positivo del nivel de la banda de conducción del fotoelectrodo y la supresión de la corriente de oscuridad debido al recubrimiento de ZnO. Es por ello, que los fotoelectrodos utilizados en este proyecto son de SnO₂:F/ZnO, eliminando por completo la existencia del semiconductor TiO₂ del fotoelectrodo.

1.3.2 Fotosensibilizadores de tintes.

1.3.2.1 Fotosensibilizadores de complejos metálicos.

Como se ha descrito anteriormente, se han desarrollado complejos a base de rutenio como el N-3 que son usados como fotosensibilizadores para celdas DSSC. En la Figura 1.6, se muestran varios tipos de ligandos para fotosensibilizadores de complejos a base de rutenio.

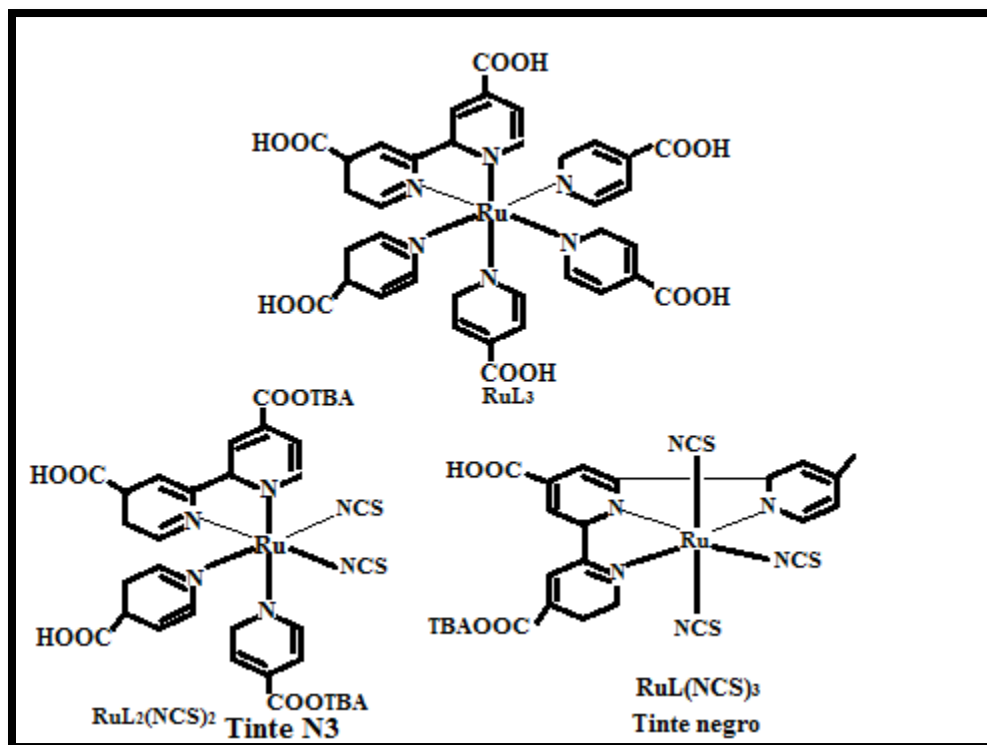


Figura 1.6 Estructuras moleculares de los ligandos para fotosensibilizadores de complejos a base de rutenio.

1.3.2.2 Fotosensibilizadores de colorantes naturales y orgánicos.

Los tintes naturales y orgánicos tienen varias ventajas como fotosensibilizadores, las cuales son:

- Una gran variedad de estructuras para su diseño molecular.
- Bajo costo comparado con los fotosensibilizadores metálicos.
- Un gran coeficiente de absorción atribuido a la transición $\pi-\pi^*$ intermolecular.

La construcción de celdas DSSC nanocrystalinas usando colorantes naturales u orgánicos ha sido ampliamente reportada [31-33]. Algunas estructuras se muestran en la Figura 1.7:

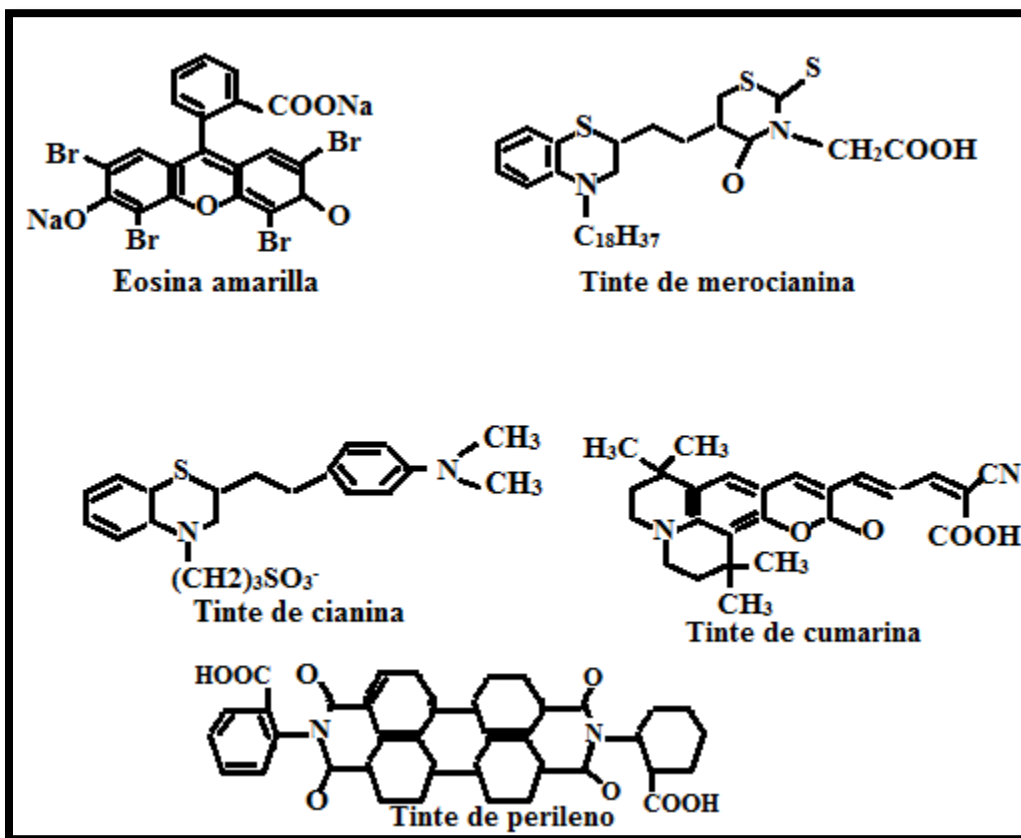


Figura 1.7 Estructuras moleculares de fotosensibilizadores de tintes orgánicos.

En este trabajo se reemplazó el fotosensibilizador de complejos de rutenio por los colorantes naturales de los árboles de mangle y tinto.



1.4 Conclusión.

Desde 1991, cuando Grätzel reportó el desarrollo de una nueva celda solar altamente eficiente, los científicos de todo el mundo han investigado intensamente los mecanismos de estas celdas, propuesto nuevos materiales y su factibilidad para su comercialización. Esto hace pensar, que será posible lograr la producción de celdas DSSC comercial en un futuro muy cercano en lo que aplicaciones en interiores como calculadoras y relojes. Sin embargo, para la comercialización de las celdas DSSC en aplicaciones exteriores existen varios problemas a resolver, como el mejoramiento de la eficiencia de la celda, el incremento de la estabilidad térmica y la optimización de la fabricación de los materiales componentes. Por esto, es muy atractiva e importante la investigación científica en estas celdas solares así como la búsqueda de nuevos materiales para el desarrollo de estas celdas; en este caso particular, se reemplazó el óxido semiconductor TiO_2 por el ZnO así como el complejo de rutenio por dos colorantes naturales, extraídos de los árboles de mangle y tinto.

CAPÍTULO II. MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO DE LA DSSC Y PROPIEDADES DE LOS SEMICONDUCTORES.

2.1 Introducción.

La Figura 2.1 muestra el mecanismo de funcionamiento y los procesos involucrados para que las celdas DSSC transformen la energía solar en energía eléctrica:

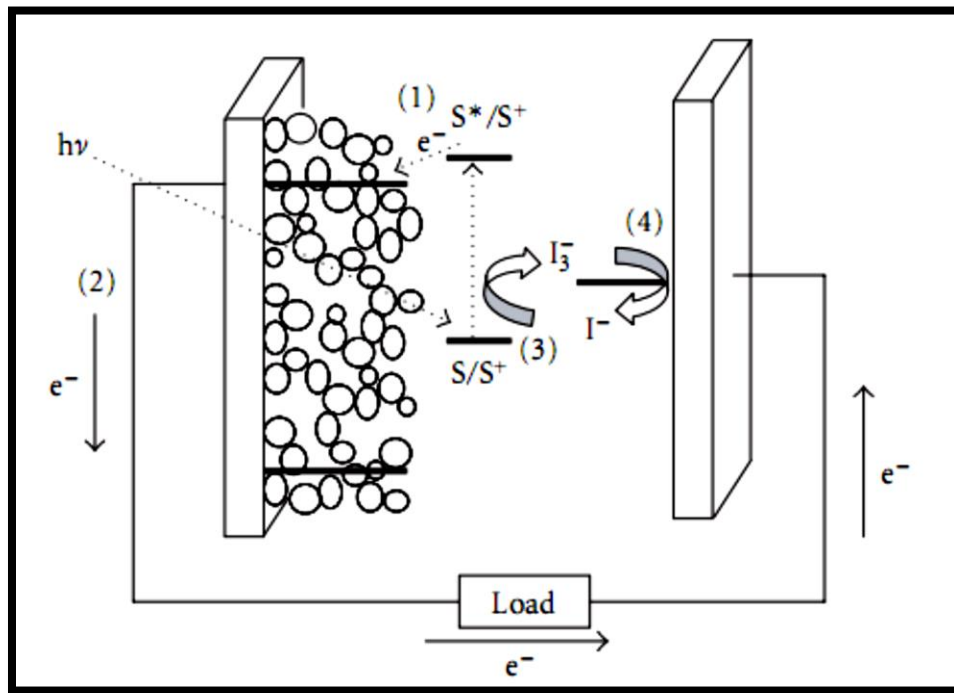
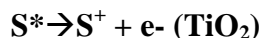


Figura 2.1 Principio de operación de celdas solares sensibilizadas con tintes.

1. Los fotones incidentes ($h\nu$) son absorbidos por la película de TiO_2 sensibilizada.
2. Los fotosensibilizadores absorbidos del complejo de Ru sobre la superficie de TiO_2 absorben el flujo de fotones incidentes ($h\nu$).
3. Los fotosensibilizadores son promovidos de un estado fundamental (S) a un estado excitado (S^*). Los electrones excitados (e^-) son inyectados en la banda de conducción del electrodo, resultando en la oxidación del fotosensibilizador.



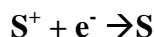
Ecuación 1



Ecuación 2

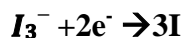
4. Los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 son transportados entre las nanopartículas del TiO_2 con difusión hacia el sustrato TCO y consecuentemente llegan al contraelectrodo a través de un circuito externo.

5. El fotosensibilizador oxidado (S^+) acepta electrones del ion mediador redox I^- , regenerando un estado fundamental S y I^- es oxidado a I_3^- .



Ecuación 3

6. El mediador redox oxidado I_3^- , se difunde hacia el contraelectrodo y es reducido a iones I^- .



Ecuación 4

Todo esto bajo un campo eléctrico sin provocar ninguna transformación química permanente.

2.2 Cinética de transferencia de cargas.

2.2.1 Proceso de inyección de electrones

Actualmente, la cinética de transferencia de electrones en las celdas DSSC, mostrada esquemáticamente en la Figura 2.2, ha sido investigada intensamente. La tasa de transferencia de electrones del fotosensibilizador en el semiconductor depende ampliamente de la configuración del material fotosensibilizador absorbido sobre la superficie del semiconductor y la diferencia de energía entre el nivel del orbital molecular no ocupado más bajo (conocido en inglés por sus siglas LUMO, Lowest unoccupied molecular orbital) del fotosensibilizador y el nivel de la banda de conducción del semiconductor [34-37].

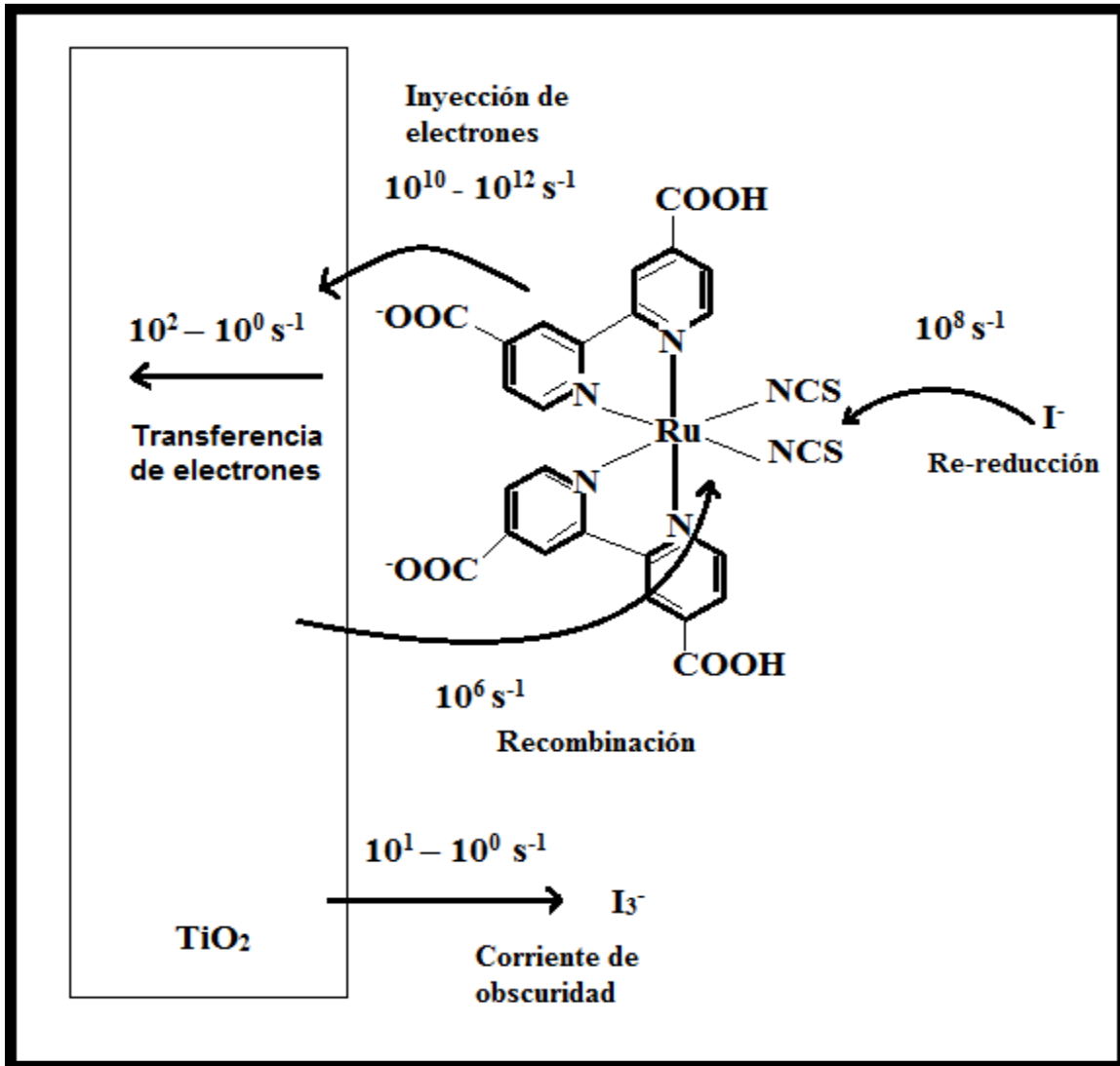


Figura 2.2 Diagrama esquemático de los procesos de transferencia de electrones.

La constante de velocidad para la inyección de electrones, k_{inj} , está dada por la ecuación de Fermi:

$$k_{inj} = \left(\frac{4\pi^2}{h}\right) |V|^2 \rho(E) \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde V es el par electrónico entre el fotosensibilizador y el semiconductor, $\rho(E)$ es la densidad de los estados de la banda de conducción, y h es la constante de Planck. El valor de V es atribuido a la superposición entre la función de onda de los estados excitados del material del fotosensibilizador adsorbido y la superficie del semiconductor. En una celda

DSSC, el fotosensibilizador está fuertemente absorbido sobre la superficie del semiconductor con grupos carboxilo como anclajes, resultando en un V muy grande entre el orbital π^* del estado excitado del orbital de Ti_4^+ . Además, la banda de conducción del semiconductor tiene una densidad de los estados relativamente alta y continua. En consecuencia, la inyección de electrones del fotosensibilizador al semiconductor ocurre a una tasa más alta que la relajación del estado excitado al estado fundamental. Por ejemplo, ya ha sido reportado que la inyección de electrones del tinte N-3 en el TiO_2 ocurre sobre el orden de femtosegundos cuando es medido por espectroscopia láser de resolución temporal [34,38].

Además, la constante de velocidad para la inyección de electrones depende ampliamente de los materiales semiconductores empleados. Una tasa de inyección de electrones más lenta se observa usando como semiconductor al ZnO [39-41].

2.2.2 Recombinación de cargas.

El proceso de recombinación de cargas (Figura 2.2) entre los electrones inyectados y los tintes oxidados debe ser mucho más lento que la inyección de electrones y la transferencia de electrones del ion I^- en los tintes oxidados para lograr una separación de cargas efectiva. Se reporta que la recombinación de cargas entre los electrones inyectados sobre el TiO_2 y los cationes del tinte N-3 ocurre en el orden de microsegundos a milisegundos, en contraste con la inyección de electrones, la cual es más rápida [42,43]. Una recombinación de cargas más lenta comparada a la inyección de electrones produce una separación efectiva de cargas y consecuentemente, un rendimiento de la celda alto. La recombinación de cargas en el sistema TiO_2 /Tinte N-3 se deriva de la transferencia de electrones del TiO_2 al Ru (III), mientras que la inyección de cargas ocurre debido a la transferencia de electrones del ligando bipyridil al TiO_2 . Además, se considera que la transferencia de electrones a distancias largas del TiO_2 al metal Ru produce una tasa de transferencia electrónica más lenta.

2.2.3 Regeneración de los fotosensibilizadores.

La transferencia de electrones del ion I^- en los fotosensibilizadores oxidados (cationes), o la regeneración de los fotosensibilizadores (Figura. 2.2), es uno de los procesos primarios necesarios para lograr una separación de cargas efectiva. La cinética de esta reacción también ha sido investigada por espectroscopia láser de resolución temporal [44,45]. La tasa de transferencia de electrones del ion I^- en los cationes del tinte fue estimada en 100 ns [23]. Esta tasa de reacción es mucho más rápida que la tasa de recombinación de cargas entre los electrones inyectados y los cationes del tinte. Así, la regeneración rápida de los fotosensibilizadores oxidados también contribuye a alcanzar una separación efectiva de las cargas.

2.2.4 Recombinación entre los electrones inyectados y los iones I_3^- .

La recombinación de electrones inyectados con los iones I_3^- sobre el semiconductor como se muestra en la Figura. 2.1, correspondiente a la corriente de oscuridad, es uno de los procesos primarios en las celdas DSSC:



Esta reacción puede también ocurrir sobre la superficie de SnO_2 dado que el TiO_2 nanocrystalino no cubre completamente al sustrato TCO, pero predominantemente ocurre sobre la superficie del TiO_2 debido al área superficial alta del TiO_2 relativa a la del SnO_2 . Esta reacción contribuye a la pérdida de eficiencia en una celda DSSC análoga a la inyección de polarización de los huecos y electrones en una unión n-p. El voltaje de circuito abierto (VOC) es el voltaje máximo que genera un módulo solar. Su unidad de medición es el volt. Este voltaje se mide cuando no existe un circuito externo conectado a la celda y su valor es obtenido usando la corriente de inyección I_{inj} , representada por la siguiente ecuación:

$$Voc = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{I_{inj}}{I_0} + 1\right) \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde k es la constante de Boltzmann, q es la magnitud de la carga del electrón, T es la temperatura absoluta y I_0 es la corriente de oscuridad, la cual es debida a la recombinación de portadores que produce el voltaje externo necesario para poder entregar energía a la carga. I_{inj} y I_0 son representadas también por las siguientes ecuaciones:

$$I_{inj} = q\eta\Phi_0 \quad \text{Ecuación 8}$$

$$I_0 = qn_0k_{et}[I_3^-] \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde η es el campo cuántico para los electrones fotogenerados, Φ_0 es el flujo de fotones incidentes, n_0 es la densidad de electrones en la banda de conducción del semiconductor en la oscuridad, k_{et} es la constante de velocidad para la recombinación y I_3^- es la concentración del ion redox oxidado (I_3^-) en la solución.

De las ecuaciones anteriores, se produce la siguiente ecuación:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{q\eta\Phi_0}{n_0k_{et}[I_3^-]} + 1\right) \quad \text{Ecuación 10}$$

Usualmente, $\eta\Phi_0 \gg n_0k_{et}[I_3^-]$, de modo que la ecuación queda simplificada de la siguiente manera:

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{q\eta\Phi_0}{n_0k_{et}[I_3^-]}\right) \quad \text{Ecuación 11}$$

La corriente de oscuridad es considerada para ocurrir en la interface TiO_2 /Electrolito donde el fotosensibilizador no sea absorbido.

La cinética de la recombinación ha sido investigada ampliamente y discutida [46,47]. Si la reacción ocurre predominantemente con una tasa de reacción alta, la celda DSSC no funciona. Tomando en cuenta esto y el transporte lento de los electrones fotoinyectados a través de la película de TiO_2 nanocrystalina, la recombinación debe ser extremadamente lenta. De hecho, la tasa de recombinación ha sido estimada en el orden de 0.1 s a varios segundos [24]. Esta recombinación lenta es debido a una actividad electrocatalítica lenta del TiO_2 para la reducción de los iones I_3^- .

2.2.5 Transporte de electrones en la DSSC.

El transporte de electrones es un proceso importante relacionado al rendimiento en las celdas DSSC (Figura 2.2) y ha sido estudiado por muchos investigadores [49-51]. El transporte de electrones en las películas nanocristalinas de TiO_2 ha sido discutido con respecto a diferentes mecanismos: un modelo cinético [49,51], un mecanismo de túnel a través de las barreras de potencial entre las partículas [25], un mecanismo de atrapamiento/deatrapamiento [52-54], y un mecanismo de transición metal-aislante [26]. La conductividad de electrones en el TiO_2 es muy pequeña, resultando en una respuesta lenta de la fotocorriente, por ejemplo, los coeficientes de difusión de los electrones en las películas de TiO_2 nanocristalinas han sido estimados en 1×10^{-7} [27] y en $1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [28]. En las celdas DSSC, la conductividad de los electrones de la película de TiO_2 es incrementada significativamente debido a la inyección de los fotosensibilizadores bajo la irradiación de los fotones. Además, La conductividad y la respuesta a la fotocorriente incrementan cuando la intensidad de la luz incidente aumenta. Se ha sugerido que cuando los electrones llenan los niveles de la superficie o los sitios de atrapamiento en la película de TiO_2 , el coeficiente de difusión de los electrones se incrementa drásticamente, produciendo una conducción elevada de electrones y una buena respuesta a la fotocorriente. Sin embargo, el transporte de electrones en las celdas solares sensibilizadas de ZnO y TiO_2 ha sido estudiado usando espectroscopia de fotocorriente de intensidad modulada y reveló resultados muy similares. La aparente energía de activación para el transporte de electrones en el ZnO nanoestructurado fue de 0,1 eV, calculada de los tiempos de transporte en función de la temperatura bajo condiciones de corto circuito.

2.3 Características de las celdas DSSC.

Como se ha descrito anteriormente, el mecanismo fotovoltaico de las celdas solares DSSC es diferente de las celdas solares del tipo p-n convencionales. Las celdas DSSC tienen otras características, las cuales son:

- 1. Alta eficiencia de conversión de energía.** Estas celdas tienen una eficiencia igual a aquellas de silicio amorfo. Se han reportado eficiencias mayores al 10% en las celdas DSSC.
- 2. Costo de fabricación bajo.** Las celdas DSSC son muy fáciles de construir y son hechas de materiales de bajo costo. Por lo tanto, el costo de fabricación puede ser menor que aquel de una celda solar convencional.

Por ejemplo, el costo para una celda DSSC con una eficiencia de conversión del 10% es de 0.60 US/W el cual es competitivo con aquel de las celdas solares convencionales [29].

- 3. Alta disponibilidad de materiales componentes.** Los semiconductores tales como el TiO_2 , ZnO y los yoduros están disponibles abundantemente. Los complejos de rutenio son una limitante debido a su alto costo, sin embargo, la cantidad de tinte usada para una celda DSSC es solo $1 \times 10^{-7} \text{ molcm}^{-2}$.

También, estos complejos están siendo reemplazados por fotosensibilizadores a base de tintes orgánicos, lo cual incrementará la disponibilidad de los tintes y disminuirá el costo de la celda DSSC.

- 4. Potencial atractivo para los consumidores.** Se pueden fabricar celdas solares transparentes y atractivas usando varios tipos de tintes, dependiendo el uso de la celda.
- 5. Potencial bajo de contaminación ambiental.** El TiO_2 , ZnO , los tintes y los yoduros usados en las celdas DSSC no son tóxicos. Los únicos componentes que podrían causar potencialmente un daño son los solventes orgánicos usados en la solución del electrolito. Los investigadores trabajan intensamente en el desarrollo de un electrolito de estado sólido.

6. **Celdas reciclables.** Los fotosensibilizadores del tinte orgánico absorbidos sobre el electrodo pueden ser removidos lavando el electrodo con soluciones alkali o por combustión.

2.4 Semiconductores.

Un semiconductor es un elemento material cuya conductividad eléctrica puede considerarse situada entre las de un aislante y la de un conductor, considerados en orden creciente. En los semiconductores se tiene una situación intermedia. Existe una banda prohibida de energías (“gap”) entre las BV y BC, pero el salto energético no es demasiado grande y aportando esta energía a los electrones, estos pueden saltar de la BV a la BC.

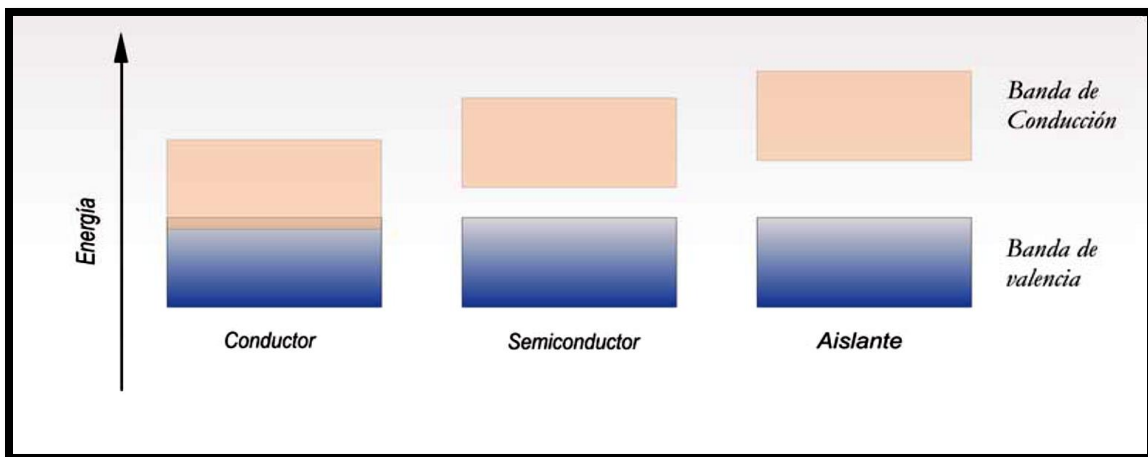


Figura 2.3 Diferencias de energía entre las bandas de valencia y las bandas de conducción en tres tipos de materiales.

Una de las posibles maneras de comunicar energía a los electrones de los átomos es mediante la luz. La iluminación de un material supone aportar fotones, que son las partículas portadoras de la radiación electromagnética.

En el efecto fotovoltaico un fotón comunica energía a un electrón para que salte de la BV a la BC. El electrón deja un hueco en la BV, que va a jugar también un papel muy

importante. Se habla así de la creación de un par electrón-hueco (e-h). Para que se produzca este salto, es necesario que la energía de los fotones sea superior a la energía del gap.

2.4.1 Intrínsecos.

Se dice que un semiconductor es “intrínseco” cuando se encuentra en estado puro, es decir, que no contiene ninguna impureza, ni átomos de otro tipo dentro de su estructura. En ese caso, la cantidad de portadores libres es muy pequeña (el Si tiene un enlace covalente, con los 4 e de valencia compartidos, completando la capa con 8 e). Contiene una cantidad insignificante de átomos de impurezas. Son aquellos materiales que presentan una conductividad nula a bajas temperaturas, pero que pueden ser débilmente conductores a temperatura ambiente, debido a que la anchura de la Banda Prohibida no es elevada, y por lo tanto, la agitación térmica proyecta algunos electrones desde la Banda de Valencia a la de Conducción, lo que hace que la resistividad del material, con ser alta no sea infinita.

Estos electrones sí pueden moverse en caso de aplicarse un campo eléctrico exterior, y se comportan como conductores (aunque no tan buenos como los metales). Si se aumenta más aún la temperatura, más electrones se desligan de sus enlaces y contribuyen a la corriente eléctrica. Así pues los semiconductores aumentan su conductividad al aumentar su temperatura. Cuando un electrón salta de su enlace covalente, se dice que deja un hueco puesto que es susceptible de ser llenado por otro electrón. Los electrones liberados por energía térmica a veces también caen en los huecos que han dejado otros electrones. Existe un equilibrio dinámico entre los electrones que se liberan por energía térmica y los electrones que, vuelven a caer en los huecos, esto es, el número de electrones libres (que será exactamente igual que el número de huecos) es constante a temperatura constante.

Existe otro tipo de semiconductores que se obtienen artificialmente añadiendo impurezas a los semiconductores intrínsecos. Estos nuevos semiconductores se denominan extrínsecos o dopados.

2.4.2 Extrínsecos.

Son aquellos en que se ha introducido un elemento contaminante, llamado impureza, generalmente del grupo III o V de la tabla periódica, que cambia drásticamente las propiedades de conducción del material intrínseco, reduciendo enormemente la resistividad del mismo. Se distinguen dos tipos de semiconductores extrínsecos:

TIPO P ($n < p$): Semiconductor contaminado con impurezas aceptadoras (elementos químicos trivalentes). Como el número de huecos supera el número de electrones libres, los huecos son los portadores mayoritarios y los electrones libres son los minoritarios.

TIPO N ($n > p$): Semiconductor contaminado con impurezas donadoras (elementos químicos pentavalentes). Como los electrones superan a los huecos en un semiconductor tipo n, reciben el nombre de "portadores mayoritarios", mientras que a los huecos se les denomina "portadores minoritarios". Dentro de esta clasificación se encuentra el ZnO.

El ZnO como semiconductor tiene gran interés en la investigación debido a sus numerosas propiedades tales como el control de la resistencia en un rango de 10^{-3} a 10^{-5} $\Omega \cdot \text{cm}$, su transparencia, la alta estabilidad electroquímica, un valor del gap de 3.2 eV a temperatura ambiente, energía de banda del excitón de 60 meV, su abundancia en la naturaleza y su nula toxicidad. El ZnO es un material que se utiliza para muchas aplicaciones entre ellas están la fabricación de películas delgadas para aplicaciones en celdas fotovoltaicas, dispositivos ópticos, contactos óhmicos transparentes, diodos emisores de luz (LEDs), transistores transparentes de películas delgadas, transductores, entre otras. Su conductividad de tipo-n hace que sea atractivo para formar estructuras de heterounión mediante el dopado con una variedad de elementos del grupo III (B, Ga, Al), también es utilizado para formar compuestos ternarios dopándolo con compuestos del grupo II (Be, Mg, Cd). Una de las cualidades del ZnO en el área de la óptica es su alta transmitancia en la región del espectro solar que le permite ser utilizado principalmente en las celdas solares como contactos transparentes [30].

Tabla 2.1 Propiedades físicas del ZnO.

Propiedad	Símbolo (unidades)	Valor
Parámetros de red	a, c (Å)	3.253,5.312
Temperatura de fusión	Tf (K)	>2250
Densidad	P (kgm ⁻³)	5675
Movilidad del electrón cristales individuales. (a 25 °C)	Cm ² /Vs	180
Entalpía de formación	ΔH (Jmol ⁻¹)	6.5x10 ⁵
Entropía de formación	ΔS (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	100
Calor específico	Cp (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	41
Coefficiente de expansión térmica	αa (K ⁻¹) αc (K ⁻¹)	6.5x10 ⁻⁶ 3.0x10 ⁻⁶
Conductividad térmica	λ (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	0.6
Módulo de cizalladura	H (GPa)	44
Constantes elásticas (a 300K y 10 GPa)	C ₁₁ (Pa)	20.70
	C ₁₂ (Pa)	11.77
	C ₁₃ (Pa)	10.61
	C ₃₃ (Pa)	20.95
	C ₅₅ (Pa)	4.48
	C ₆₆ (Pa)	0.45
Constantes dieléctricas	ε ₀ , ε _{0⊥}	8.75, 7.8
	ε _∞ , ε _{∞⊥}	3.75, 3.70
Gap (2K)	Eg (eV)	3.42
Gap (300K)	Eg (eV)	3.35
Energía de enlace excitónico	Eb (meV)	60

2.5 Conducción en semiconductores.

Cuando a un elemento semiconductor le aplicamos una diferencia de potencial o corriente eléctrica, se producen dos flujos contrapuestos: uno producido por el movimiento de electrones libres que saltan a la “banda de conducción” y otro por el movimiento de los huecos que quedan en la “banda de valencia” cuando los electrones saltan a la banda de conducción.

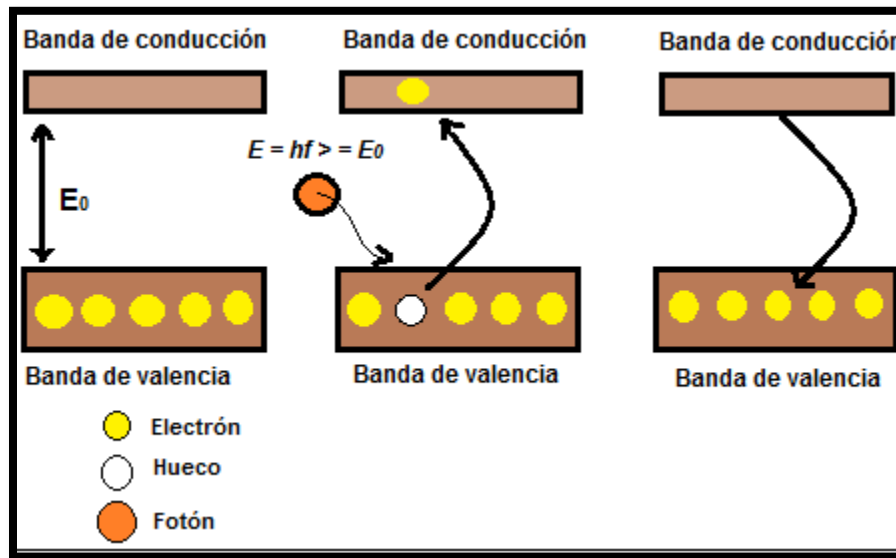


Figura 2.4 Absorción de un fotón por parte de un metal.

Dada la especial estructura de los semiconductores, en su interior pueden darse dos tipos de corrientes:

- **Corrientes por arrastre de campo.**

El efecto de arrastre es análogo al que se produce en los metales, está motivado por el campo eléctrico aplicado, debido al cual los electrones libres de la BC y los huecos en la BV se mueven en sentidos opuestos, dando lugar a una corriente en el mismo sentido (suma de ambos).

En ausencia de campo eléctrico aplicado, no existe corriente de arrastre.

- **Corrientes por difusión.**

El efecto de difusión se produce cuando la concentración de portadores no es uniforme a lo largo del semiconductor, o lo que es lo mismo, existe un gradiente de concentración de portadores con la distancia, produciéndose un desplazamiento de portadores que trata de establecer el equilibrio (igualar la concentración en la totalidad del volumen). Este desplazamiento de portadores daría lugar a un transporte neto de carga a través de una superficie y por tanto a una corriente de difusión.

La corriente total en un semiconductor es el resultado de ambos efectos: desplazamiento por campo eléctrico o diferencia de potencial y difusión por gradiente de concentración.

En un semiconductor en circuito abierto con gradiente de concentración, se producirá una corriente de difusión que daría lugar a iones, concentración de carga y consecuentemente un campo eléctrico que daría lugar a una corriente de arrastre, que en el equilibrio anularía la de difusión, dando lugar a una corriente total nula, esto es, en el equilibrio la tendencia a la difusión se compensa con la tendencia al arrastre.

2.6 Absorción en semiconductores.

En los semiconductores, debido al hecho de que muchas de sus propiedades pueden controlarse mediante impurezas, y variar de manera continua entre los valores típicos de los aislantes y valores próximos a los de los metales, existe una gran riqueza de fenómenos de absorción óptica, en los que están implicados diferentes mecanismos, según la naturaleza de las transiciones internas excitadas por la radiación electromagnética:

-Absorción intrínseca: transición de electrones desde la banda (o bandas) de valencia a la banda (o bandas) de conducción. En esta categoría hay que incluir también la absorción por estados ligados electrón hueco (excitones).

-Absorción extrínseca: transiciones entre los niveles internos de las impurezas y defectos o entre ellos y las bandas (o viceversa).

- Absorción por portadores libres, o por excitaciones colectivas de estos (transiciones intrabanda).
- Absorción por vibraciones de la red (fotones) [31].

2.7 Conclusión.

En las celdas DSSC, la separación de carga fotoinducida ocurre por la transferencia de electrones en las interfaces TiO_2 /tinte/electrolito, y las cargas viajan en el TiO_2 y en el electrolito de forma separada. Para lograr altas eficiencias en las celdas DSSC, estas transferencias de cargas y tasas de transporte deben ser controladas para que todos los electrones sean extraídos a un circuito externo sin recombinación de carga. El transporte y la tasa de transferencia son independientes, y además el control simultáneo de las tasas de transporte y de transferencia son importantes para lograr altas eficiencias. El desafío de las celdas DSSC es que el desarrollo de la celda solar abarca un amplio campo de química y física, y todos los componentes incluyendo a los materiales orgánicos e inorgánicos deben ser diseñados apropiadamente de acuerdo a la cinética de la transferencia y de transporte de electrones, cuyo mecanismo está gobernado de una nanoestructura. También, otro aspecto interesante es la necesaria colaboración de diferentes campos de investigación científica para desarrollar y elucidar el mecanismo de funcionamiento más eficiente de estas celdas y los materiales más apropiados, todo esto con el fin de incrementar al máximo su eficiencia de conversión.

CAPÍTULO III. TÉCNICAS DE DEPÓSITO Y CARACTERIZACIÓN.

3.1 Introducción.

Estas técnicas son utilizadas para caracterizar un material mediante el estudio de sus propiedades físico-químicas y eléctricas. Existen para este fin diferentes equipos especializados de acuerdo a la propiedad de interés que tenga dicho material. Propiedades como la morfología, cristalinidad, conductividad, resistencia, composición química, pueden ser analizadas para establecer su uso.

En este trabajo nos centramos en las técnicas de caracterización que son utilizadas para definir las propiedades físico-químicas y eléctricas necesarias para obtener colorantes orgánicos capaces de anclarse a los semiconductores, en este caso el ZnO, el cual se depositó por el método de síntesis hidrólisis forzada o sol-gel; así como el estudio de una celda solar sensibilizada con los colorantes orgánicos sintetizados, basada en el semiconductor ZnO.

Este estudio se desarrolla con el objetivo de establecer los parámetros de absorción adecuados para la impregnación de los colorantes en la celda así como la obtención del material semiconductor para concluir en el estudio de la DSCC basada en ZnO. La concentración del colorante y tiempo de impregnación son parámetros que condicionan la morfología de las celdas cuyo rendimiento sea aceptable y posibiliten su aplicación, para este caso la aplicación del ZnO es en DSSC para la absorción de los fotones provenientes de la luz solar.

3.2 Técnicas de depósito.

Dependiendo de las aplicaciones del ZnO, este se puede obtener con diferentes técnicas que generan diversos tipos de crecimiento.

Existen dos técnicas de crecimiento: una de ellas es el crecimiento de volumen y la otra el crecimiento epitaxial, que a su vez se clasifican de la siguiente manera:

- a) Crecimiento en volumen. Es ideal para la obtención de monocristales de alta calidad, esta técnica utiliza las siguientes formas de crecimiento.
- Crecimiento por tratamiento hidrotérmico: Se refiere a las reacciones heterogéneas en medio acuoso utilizando temperaturas superiores a 100 °C y a una presión de 1 bar.
 - Crecimiento por fusión: Consiste en colocar en una cápsula de cuarzo de fondo cónico la aleación del material que se requiera y calentar por encima de su temperatura de fusión y enfriarla muy lentamente a través de un gradiente de temperatura determinado.
 - Crecimiento en fase vapor: Se utiliza para producir estructuras de alta pureza y de alto rendimiento de materiales sólidos. El proceso consiste suministrar uno o más precursores volátiles, que reaccionan o se descomponen en la superficie del sustrato para producir el depósito.
- b) Crecimiento epitaxial o de capas delgadas.

Para lograr el depósito de celdas solares se utilizan diferentes técnicas de depósito, divididas en dos grupos:

- a) Técnicas químicas de depósito. La técnica de depósito química consiste en obtener por reacciones químicas de diversos compuestos una película delgada. Entre las que se encuentran las siguientes [32].
- Técnicas electroquímicas: Son métodos experimentales desarrollados para estudiar los fenómenos químicos y físicos que van asociados con la transferencia de electrones en la interface de un electrodo y la disolución.

- Técnicas de depósito químico por fase de vapor: Es un método utilizado para depositar películas delgadas por condensación del material evaporado sobre diversas superficies.
- Técnicas de oxidación: Consiste en oxidar la superficie del sustrato en que se va a depositar, en una atmósfera rica en oxígeno y a temperaturas elevadas aproximadamente entre 800 y 1100 °C.
- Proceso hidrólisis forzada o sol-gel: Esta técnica consiste en la formación de una red de óxido a través de reacciones de policondensación (reacciones químicas en donde el polímero se origina mediante sucesivas uniones entre monómeros que forman moléculas condensadas durante el proceso de unión) de un precursor molecular en medio líquido.
- Pulverización catódica o “Sputtering”: Consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie, es un proceso de ataque.
- Técnicas de crecimiento epitaxial utilizando haces moleculares: Es un método utilizado para obtener cristales que se lleva a cabo en vacío y a una baja velocidad de sedimentación. Este método requiere el control preciso de impurificación múltiple y de depósito de capas muy delgadas.

3.2.1 Síntesis de obtención de ZnO por hidrólisis forzada.

El principal atractivo para los óxidos conductores es que han podido ser sintetizados como semiconductores nanoestructurados en capas delgadas tipo-n, con el propósito de usarlo como materiales base en las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC, por sus siglas en inglés) y en sensores piezoeléctricos [61,62]. Hasta el momento la eficiencia

obtenida [33] en recientes investigaciones es prometedora ampliando de manera importante este campo de aplicación.

El proceso de hidrólisis forzada o sol-gel se clasifica dentro de los llamados procedimientos suaves de síntesis de materiales, muchas veces con base de óxidos metálicos. Con el tiempo este proceso ha sido mejorado y reorientado para obtener diversos materiales con tamaño de partícula hasta del orden de nanómetros, los cuales presentan un gran potencial tecnológico.

Este proceso consiste básicamente en la formación de redes compuestas por elementos inorgánicos obtenidos a través de dos reacciones químicas simultáneas que son la hidrólisis y condensación, éstas se inician a partir de una solución homogénea de alcóxido, solvente, agua y un catalizador, este último puede o no, ser usado, y lo anterior depende básicamente del tipo de material y su aplicación final.

La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, y puede ser catalizada por medio de un ácido o una base, en esta etapa se obtienen soles, es decir una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm y se forman grupos silanol (Si oh) al tiempo en que se libera el alcohol correspondiente (roh). Los grupos silanoles comienzan a polimerizar por medio de la condensación, así se van formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) al irse eliminando el agua y el alcohol. Al final de la segunda etapa de condensación se forma un gel sólido, más o menos compacto y denso, lo cual dependerá de las condiciones de secado. Las estructuras tanto del sol como el gel, formados en las primeras etapas, dependen fuertemente de las condiciones de la reacción inicial como son la temperatura, del tipo de catalizador, así como, de las velocidades relativas de hidrólisis y de la condensación. El tiempo entre la formación del gel durante el secado es conocido como envejecimiento, siendo éste también un parámetro importante. Un gel no es estático durante el envejecimiento ya que continúan ocurriendo simultáneamente las reacciones de hidrólisis y condensación. Además ocurre una remoción del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución y reprecipitación de partículas. Estos fenómenos también afectan a las propiedades químicas y estructurales del gel. Un parámetro que sin

duda afecta la estructura de los productos es el proceso y condiciones de secado. El secado por evaporación convencional de un gel induce presión capilar asociada entre la interfase líquido-vapor con un poro. En la Figura 3.1 se muestra un esquema de las diferentes rutas del método de síntesis por hidrólisis forzada o sol-gel.

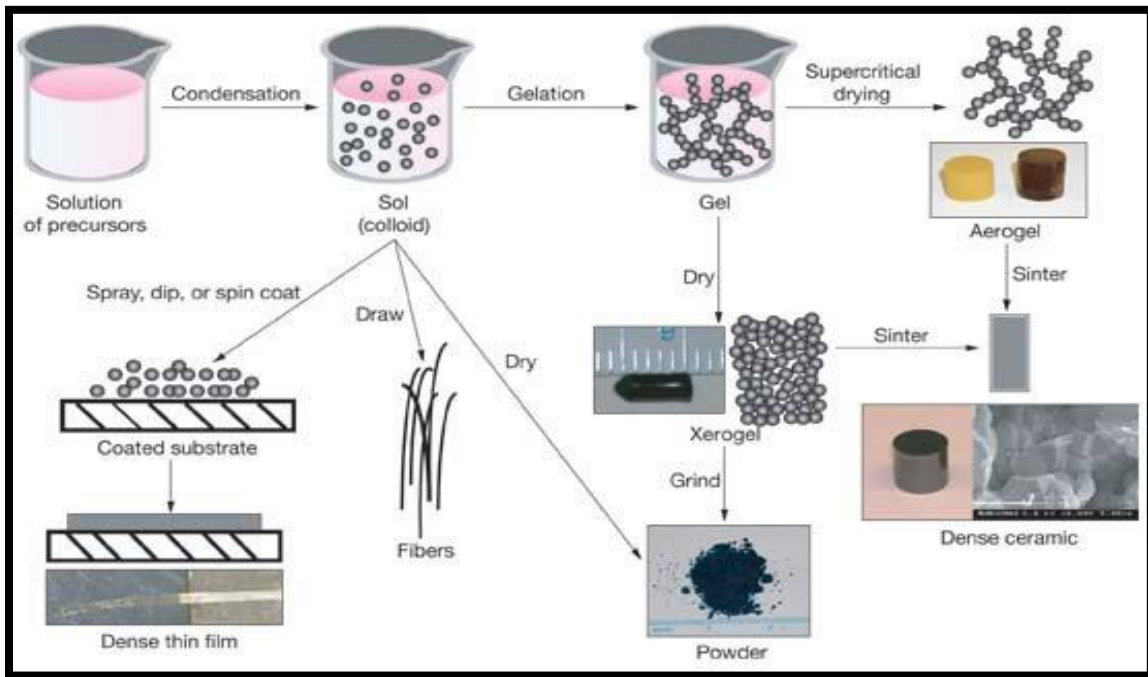


Figura 3.1 Esquema de las diferentes rutas por vía sol-gel.

La tecnología sol-gel también es un método popular para la fabricación de otros materiales inorgánicos, como polvos, membranas, absorbentes, fibras, monolitos, geles, sensores, entre otros [64-66]. Las principales ventajas que tiene el método sol-gel son:

- Tiene un amplio rango para la selección de precursores y materiales de soporte.
- Los precursores pueden ser usados en la concentración seleccionada para el control preciso del producto final.
- Se pueden incorporar fácilmente dopantes u otros metales en el sol para proporcionar propiedades específicas al producto final.
- Bajas temperaturas de preparación.
- Mejor homogeneidad de los productos comparada con los métodos tradicionales.

- Alta pureza de los productos obtenidos.
- La porosidad del material puede ser finamente controlada manipulando ciertos parámetros en la etapa de preparación [67-69].

El método sol-gel ha ido incursionando en varias disciplinas por sus diferentes aplicaciones tal como lo es en la industria electrónica y en óptica, entre otras [70-72].

3.2.1.1 Etapas y química.

El ZnO obtenido para su aplicación en las celdas solares sensibilizadas se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

La síntesis se realizó utilizando el método de hidrólisis forzada o sol-gel partiendo de $(\text{Zn}(\text{Ac})_2\text{-H}_2\text{O})$ y NaOH, usando Etanol como solvente y H_2O desionizada como agente de nucleación (ver Anexo A). El volumen total del proceso es de 150 ml de Etanol (99% puro)- H_2O desionizada.

En la Figura 3.6 se muestra de manera general y condensada la metodología aplicada en el presente trabajo de tesis. De manera continua, se desglosa por etapas el procedimiento general desarrollado para la síntesis de ZnO por el método de hidrólisis forzada.

Etapa 1: Preparación de las soluciones precursoras de la reacción.

Se preparó una solución de 1 mM de Acetato de Zinc ($\text{Zn}(\text{Ac})_2\text{-H}_2\text{O}$) hidrosopio, en un volumen de 71.65 ml de Etanol (99% puro). Se agitó a temperatura ambiente hasta disolver. Esta solución es la principal en el proceso, llamándola solución A.

Posteriormente se preparó una solución 1.6 mM de NaOH en 10 ml de Etanol, ésta solución fue llevada al baño ultrasónico por 10 minutos. Consecutivamente se calentó y agitó a una temperatura de 60° C por 20 minutos. Una vez concluida ésta solución se tomó la cantidad

de 3.2 mM de ésta solución y se agregó a 71.65 ml de Etanol (99% puro), dejando en agitación para una correcta integración. A dicha solución se llamó solución B.

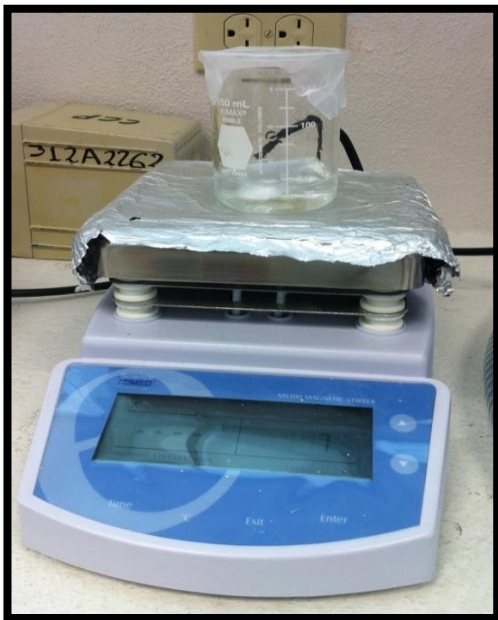


Figura 3.2 Solución A.

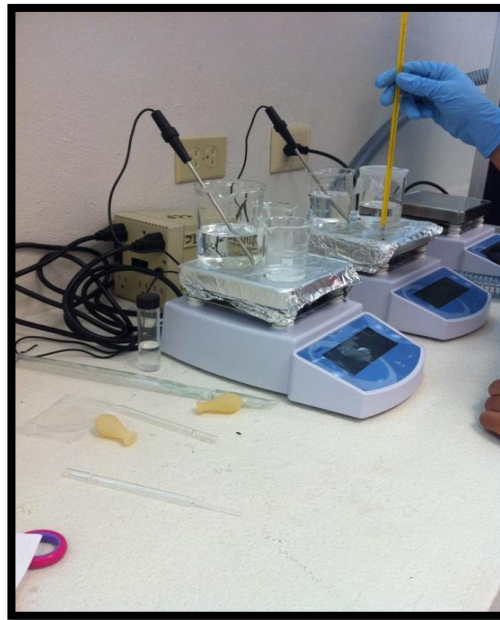


Figura 3.3 Solución B.

Etapa 2: Integración y dispersión de las soluciones A y B.

Este proceso es vital en la elaboración de la síntesis y, se realiza una vez terminada la preparación de la solución B. La solución B fue añadida a la solución A para dispersar ZnO en 143.3 ml de Etanol (99% puro). Se agitó para su integración y posteriormente se le añadieron 135 μ l de H₂O establecida, dejándola en agitación por 5 horas a temperatura ambiente. A esta nueva solución se le llamó solución base.

Etapa 3: Preparación de las soluciones concentradas (0.05 M).

Esta etapa es la más importante debido a que es la parte final de la reacción, transcurridas las 5 horas de la etapa 2, se continuó agitando la solución base y se calentó a una temperatura entre 40°C-50°C durante el tiempo que termine la preparación de las soluciones concentradas.

- Para la preparación de la solución concentrada de $(\text{Zn}(\text{Ac})_2\text{-H}_2\text{O})$, se tomó una cantidad de 1.6 g de $(\text{Zn}(\text{Ac})_2\text{-H}_2\text{O})$ en 3.3 ml de H_2O y se calentó a 40°C hasta disolver.
- Para la preparación de la solución concentrada de NaOH, se tomaron 470 mg de NaOH en 3.3 ml de H_2O se calienta a 40°C hasta disolver.

Posteriormente se le agregó a la solución base la solución concentrada de $(\text{Zn}(\text{Ac})_2\text{-H}_2\text{O})$, agitándola para que se mezclara correctamente. Enseguida se le añadió por goteo lento la solución concentrada de NaOH.

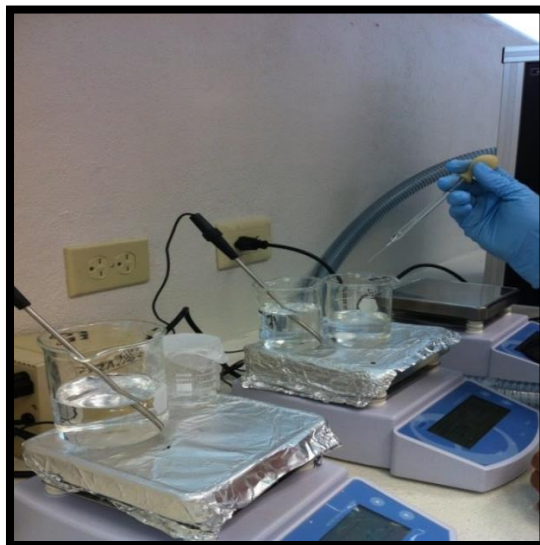


Figura 3.4 Integración y dispersión de las soluciones A y B.

Etapa 4: Dispersión y formación de ZnO en la solución base.

Esta etapa se realizó para integrar todas las soluciones y permitir la formación y crecimiento de las nanopartículas de ZnO. La solución base se agitó durante 1 hora a 50°C , terminado el tiempo se mantuvo en agitación por 24 horas a temperatura ambiente.

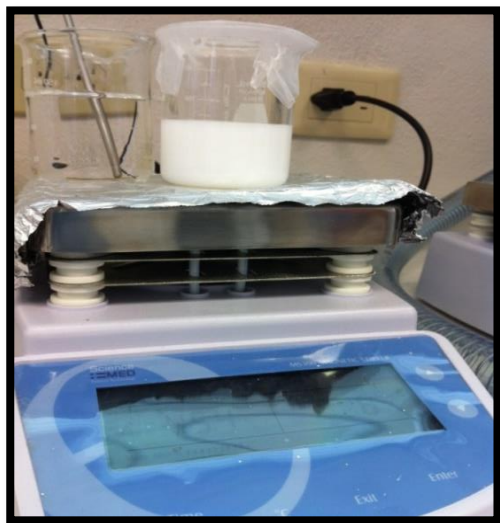


Figura 3.5 Formación del ZnO.

Concluido este periodo de tiempo se dejó en reposo en posición inclinada por 12 horas. Luego se decantó la suspensión inferior de partículas y se centrifugó a 3500 rpm durante 1 hora. Dicho procedimiento se describe a continuación.

Etapa 5: Centrifugación (lavado) y secado de nanopartículas de ZnO.

Luego de ser decantada la solución base, se dejó una suspensión de ZnO y se centrifugó a 3500 rpm por un periodo de tiempo de 30 minutos. Posteriormente, se volvió a decantar y a las partículas precipitadas en el fondo se les añadió 4 ml de acetona y 2 ml de agua, para ser nuevamente centrifugadas a 3500 rpm por un lapso de 10 minutos. Al concluir este ciclo de centrifugación se decantó la fase líquida de la fase sólida y se repitió la centrifugación añadiendo 6 ml de acetona a las partículas separadas de ZnO. Al término de este procedimiento, las partículas separadas fueron llevadas a un desecador por un lapso de 12 horas para su secado.

Estudio de una celda solar sensibilizada con colorantes naturales basada en ZnO

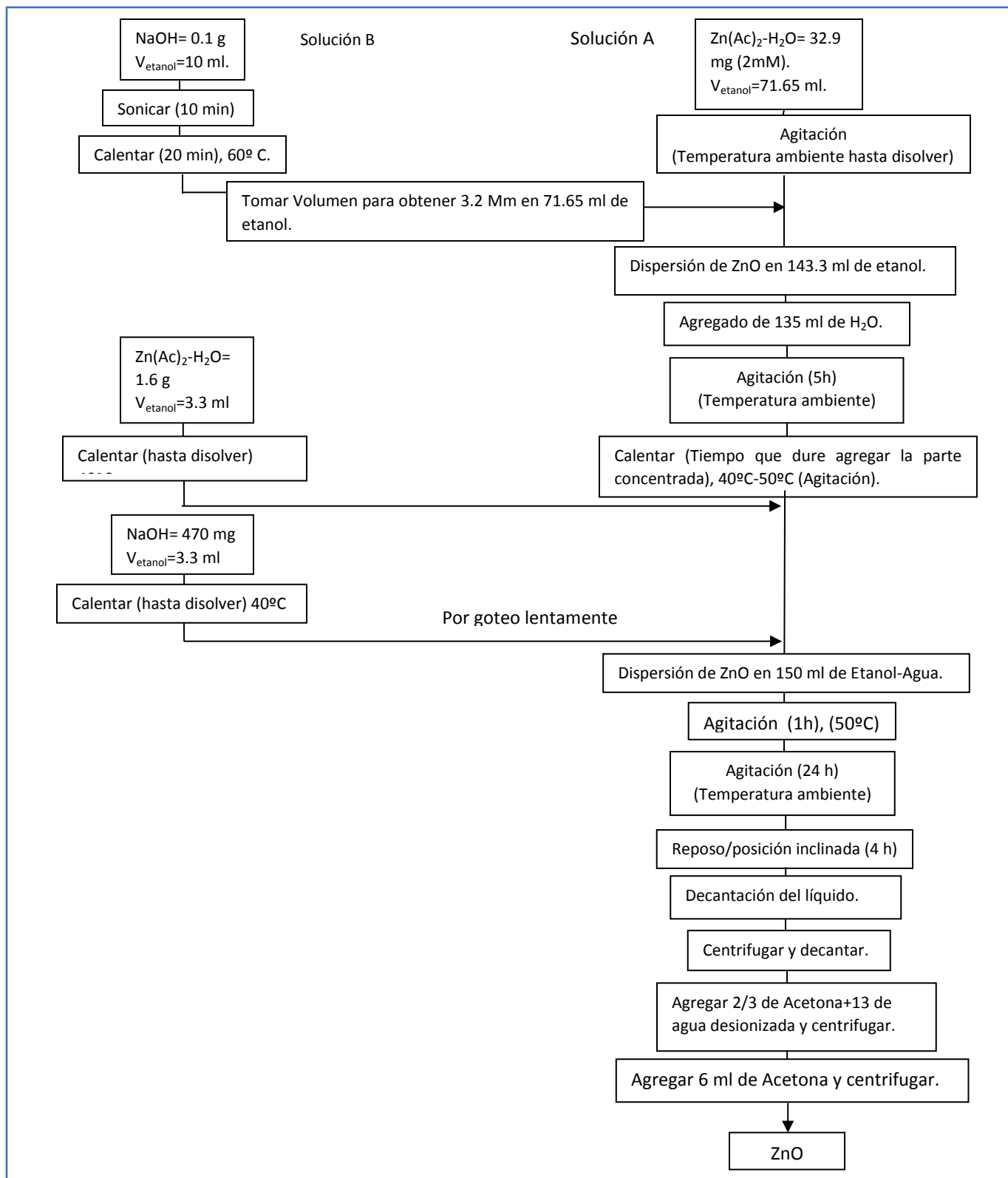


Figura 3.6 Proceso de la síntesis del ZnO.

3.2.1.2 Tratamientos térmicos.

- **El secado.**

Consiste en la eliminación de solventes, compuestos orgánicos, agua, alcohol y otros compuestos volátiles. Cuando un gel se seca, en la primera etapa del secado, el volumen de la contracción es igual al volumen de la pérdida de agua que ocurre en la evaporación. Esto mantendrá un menisco fluido en la superficie del cuerpo del gel como se muestra en la Figura. 3.7 (a). Esta etapa continúa hasta que la red solida alcance cierto esfuerzo. En esta situación, la velocidad de contracción del volumen ya no mantendrá el menisco fluido en la superficie y el líquido tratará de fluir a la superficie del gel para evitar a la interfase solido/vapor (b). Esto continuará sucediendo hasta que el flujo del interior sea suficiente para equilibrar la velocidad de evaporación. Esta es la última etapa del secado y se caracteriza por que la distribución funicular del agua dentro de los poros es de forma pendular y porque el transporte del líquido sucede solo por difusión del valor del interior (c) [34].

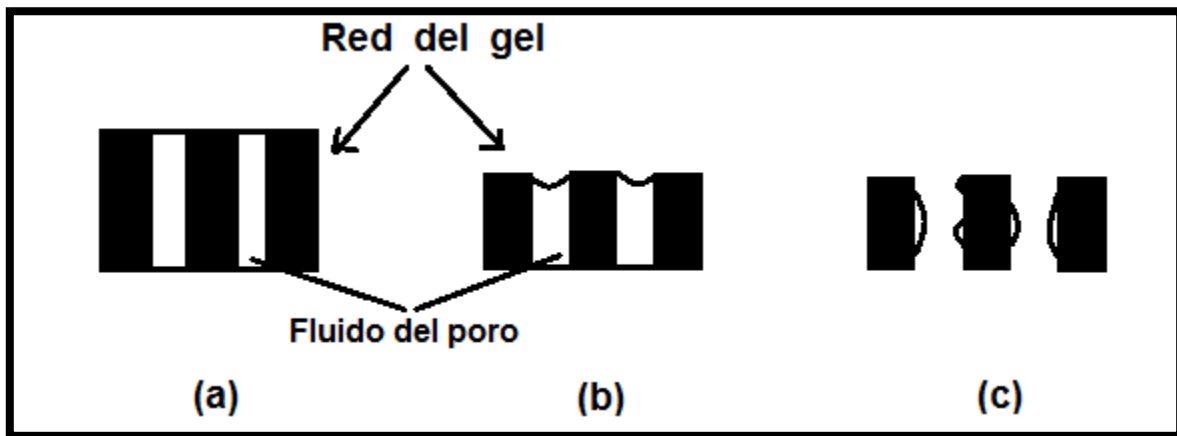


Figura 3.7 Etapas del secado: a) Período de velocidad constante, b) Primer período de caída de velocidad y c) Segundo período de caída de velocidad.

En esta etapa, algunas especies químicas pueden ser añadidas a la solución con la finalidad de alcanzar la reacción, como un catalizador, un aditivo estabilizante o un agente químico para el control de secado [35].

- **Densificación.**

La eliminación de los compuestos orgánicos y del agua enlazada químicamente al sistema ocurre en la etapa inicial de la densificación entre los 270°C y 400 °C, temperaturas que se requiere para la eliminación de estos compuestos.

Posteriormente ocurre una siguiente etapa que se presenta desde 400 °C hasta 1000 °C, la cristalización y en esta etapa la estructura abierta se colapsa disminuyendo la porosidad dando lugar a un material denso y cristalino.

3.2.2 Síntesis de extracción de colorantes naturales del árbol de tinto y mangle.

Un colorante natural es, en términos biológicos aquel que se sintetiza y acumula en las células de plantas o animales. No existe necesariamente una correspondencia entre el color de la planta y el colorante que contiene, ni puede establecerse una relación sistemática entre familias botánicas y grupos de colorantes. El hecho de que una molécula biológica esté o no coloreada viene determinado por su estructura, y de acuerdo con sus afinidades estructurales se han clasificado los colorantes orgánicos en seis grandes grupos. En la tintorería tradicional americana son cinco los grupos que interesan:

- Carotenoides: colorantes amarillos y anaranjados.
- Flavonoides: colorantes amarillos y anaranjados.
- Antocianos: (subgrupo de los .flavonoides) colorantes azules y rojos.
- Quinonas: colorantes púrpura, escarlata, anaranjado y rojo siena.
- Indigoides: colorantes azul y púrpura.

Cabe mencionar separadamente, aunque en algunos aspectos se solapa con los anteriores, el grupo de los taninos, sustancias vegetales que en combinación con sales de hierro precipitan dando tintes gris-verdoso, azul-pizarra o negro, algunos de los cuales contienen además materias colorantes anaranjadas y rojo-siena del grupo de las quinonas. Las características estructurales de los colorantes determinan su comportamiento como tintes y por tanto se precisa de un procedimiento específico para cada grupo (o grupos) [36].

En el presente proyecto se sintetizaron tres colorantes extraídos del árbol de tinto y mangle; los cuales fueron: tinto/H₂O y C₂H₅OH, tinto/C₂H₅OH, mangle/C₂H₅OH y mangle/H₂O y C₂H₅OH. Sus moléculas teóricas son antraquinona para el tinto, y taninos para el mangle.

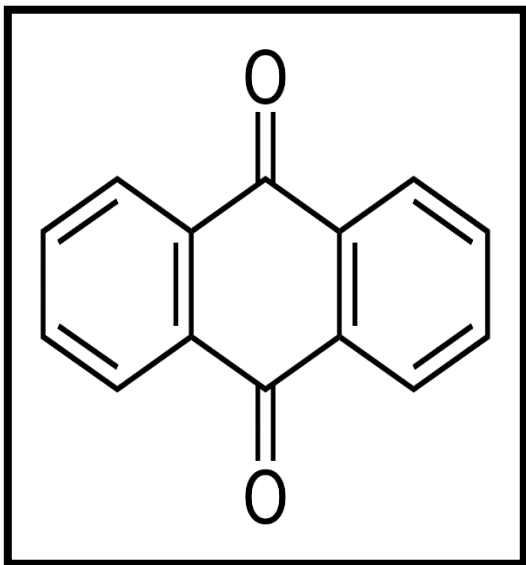


Figura 3.8 Molécula antraquinona.

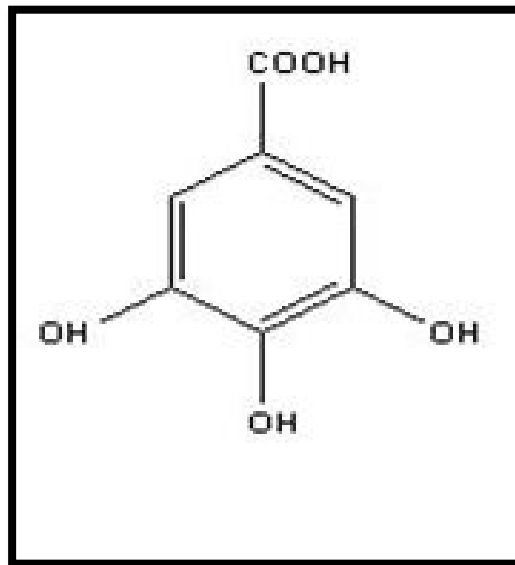


Figura 3.9 Molécula taninos (ácido gálico).

3.2.2.1 Preparación de la materia prima.

El proceso de la extracción del colorante contenido en el corazón del tinto y la corteza del árbol de mangle, se inició con la obtención de la materia prima, la madera del árbol de tinto se obtuvo en el municipio de Nacajuca, la corteza del árbol de mangle en Sánchez Magallanes, Cárdenas pertenecientes al estado de Tabasco.

Para realizar la obtención de los colorantes, el primer paso fue quitarle la corteza a ambos árboles. En el caso del árbol de tinto, la sección utilizada fue el corazón y en el mangle se utilizó la corteza. Posteriormente se realizó la deshidratación de los materiales antes mencionado por el método termogravimétrico. Finalmente se preparó el material en forma de viruta y se molió para lograr una mejor extracción del colorante. En las Figuras 3.10 y 3.11 se muestran los dos productos obtenidos en forma de viruta.



Figura 3.10 Corteza del árbol de tinto.



Figura 3.11 Corteza del árbol de mangle.

El molido de la materia prima se realizó en un molino eléctrico de acero inoxidable en forma de cilindro, el cual contiene balines (de acero) en el interior y al girar, la materia prima se va desgastando por el rozamiento con los balines hasta pulverizar la corteza. La materia prima se colocó en forma de viruta, para facilitar y reducir el tiempo de molido, pulverizando de esta manera el material que se utilizó en la obtención del colorante. En la Figura 3.12, se muestra el molino utilizado.



Figura 3.12 Molino de acero inoxidable con balines en el interior.

3.2.2.2 Extracción de los colorantes.

Para la extracción de los colorantes se utilizó H_2O y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ con una concentración de 0.0005 M. (Ver Anexo B).

- **Colorante del árbol de tinto con $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.**

Para realizar esta extracción se utilizaron 50 ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

Se vertieron 50 ml de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en un vaso de precipitado ya que el colorante es a base de etanol, se pesó la cantidad de 0.009 g de polvo de tinto, de acuerdo a su peso molecular y a la concentración 0.0005 M descrita en la Tabla 3.1, se estableció debido a que es la concentración del colorante artificial de referencia. Una vez pesado y agregado al etanol, se llevó a baño ultrasónico durante 1 hora. Al finalizar, se dejó en agitación durante 20 minutos.

- **Colorante del árbol de tinto con $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y H_2O .**

En este caso, el colorante es un volumen 50/50, por lo tanto, se vertieron 25 ml de H_2O destilada y 25 ml de etanol en un vaso de precipitado, se pesó la cantidad de 0.009 g de polvo de tinto siguiendo el método de síntesis descrito anteriormente.

- **Colorante del árbol de mangle con $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.**

Se vertieron 50 ml de etanol en un vaso de precipitado y se pesó la cantidad de 0.007 g de polvo de mangle siguiendo la misma síntesis para los dos colorantes antes mencionados.

- **Colorante del árbol de mangle con $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y H_2O .**

El colorante es un volumen 50/50, por lo tanto, se vertieron 25 ml de H_2O destilada y 25 ml de etanol en un vaso de precipitado, se pesó la cantidad de 0.009 g de polvo de mangle siguiendo el método de síntesis.

Tabla 3.1 Cantidades específicas a usar para la síntesis de los colorantes.

Concentración = 0.0005 M	
<p>→ Mangle m= 0.007 g Solvente=H₂O/Mangle V_{etanol}= 25 ml V_{agua}= 25 ml Solvente= Etanol. V_{etanol}= 50 ml</p>	<p>→ Tinto m= 0.009 g Solvente= H₂O/Etanol. V_{etanol}= 25 ml V_{agua}= 25 ml Solvente= Etanol. V_{etanol}= 50 ml</p>

3.2.3 Fabricación de la celda.

3.2.3.1 Obtención de la pasta nanoporosa de ZnO.

El proceso de preparación de la pasta de ZnO para el depósito de la película es el siguiente: Se pesó 0.2 g de polvo de ZnO obtenido de la síntesis y 0.04 g de polietilenglicol y se colocaron en un frasco de 4 ml de capacidad, y se le añadió 20 µl de H₂O desionizada y 630 µl de etanol, posteriormente se dejó agitando por un día.

3.2.3.2 Aplicación de la pasta nanoporosa por Doctor Blading al electrodo.

Se toma el electrodo y se lava (Ver Anexo C). Concluido este periodo se ocupa el electrodo previamente lavado y una vez seco se identificó la cara conductora del vidrio con un multímetro, al cual con ayuda de la cinta mágica 3M (grosor: 0.045 mm) las cuales no dejan residuos de pegamento sobre el sustrato que podría contaminar y se delimita un área de 0.5 cm², se han puesto dos cintas, una sobre otra (grosor: 0.108 mm).

Es importante que la cinta esté bien adherida al vidrio, no dejando espacio para burbujas o huecos, ya que esto permitiría una contaminación con el pegamento de la cinta. A su vez, la cinta está pegada sobre una superficie plana y nivelada.

Los sustratos fueron depositados por el método de doctor blading. Esta técnica es utilizada por lo sencillo de su aplicación, la pasta nanoporosa de ZnO se agita durante 30 min antes de usarse y puede ser colocada con una micropipeta, (≈0.03 ml) en la parte superior del

rectángulo de 0.5 cm^2 delimitado. La técnica consiste en esparcir la pasta mediante un movimiento horizontal rápido de la barra sobre todo el rectángulo, este movimiento cubrirá la superficie con una capa de nanopartículas de ZnO, debe ser el mismo para todas las películas a aplicar para que logren tener aproximadamente el mismo grosor. Después se deja secar la capa por 5 minutos y se retira la cinta, dejando únicamente la capa. El siguiente paso es el sinterizado con el fin de remover el PEG mediante calcinación. La temperatura de tratamiento fue de 450°C , por 30 minutos. Una sola capa puede tener un grosor estimado entre $1\text{-}3 \mu\text{m}$.

El procedimiento de depósito se puede repetir varias veces, con la finalidad de incrementar el grosor de la capa de ZnO; cuando se hace por segunda vez, la cinta mágica es colocada exactamente en el lugar dónde había estado la anterior, previniendo no dañar la primera capa y se aplica nuevamente el Doctor Blading, se deja secar la capa, se retira la cinta al sustrato y se le da tratamiento una vez más en la estufa de calentamiento a una temperatura de 450°C por 30 minutos, para lograr una mejor estabilidad mecánica entre capas.

Este procedimiento es aplicado varias veces hasta lograr un grosor deseado, generalmente se busca obtener $15 \mu\text{m}$, en analogía con las capas de TiO_2 descritas por Grätzel. La Figura 3.13 muestra las películas de ZnO con dos capas depositadas por esta técnica.

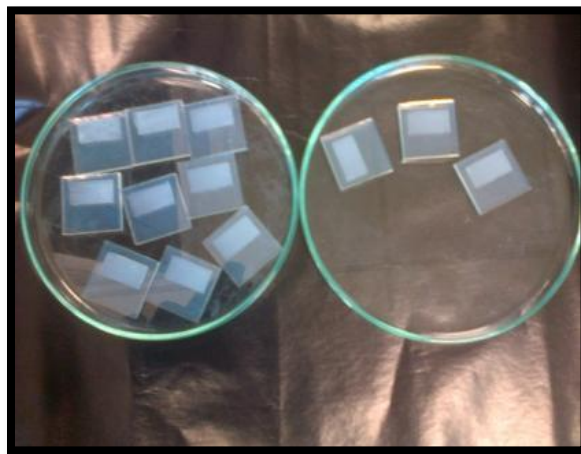


Figura 3.13 Películas de ZnO depositadas en el vidrio conductor.

3.2.3.3 Pigmentación de las capas de ZnO nanoporoso a los sustratos.

En este proceso a nivel microscópico las moléculas del tinte se enlazan al ZnO. Para eliminar la humedad en las películas previamente a la impregnación fueron llevadas a la estufa de calentamiento durante 10 min a una temperatura de 80°C, de esta manera los electrodos se sellaron correctamente de forma que se fijaran y no hubieran desprendimientos, al finalizar se esperó a que la temperatura bajara por lo menos a 40°C y se calentaron los colorantes a la misma temperatura, una vez listos se sumergieron en el tinte dentro de cajas de petri durante 2 horas sin permitir el paso de la luz para asegurar que el ZnO absorbiera al colorante, posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente por 5 min, y se enjuagaron los electrodos pigmentados con el disolvente con el que fue elaborado el colorante, esto con la finalidad de remover los remanentes del tinte que no se enlazaron a la superficie de ZnO, se dejó secar a temperatura ambiente aproximadamente 10 min. Las Figuras 3.14 y 3.15 muestran las películas de ZnO sumergidas en los colorantes y la Figura 3.16 al finalizar la impregnación.

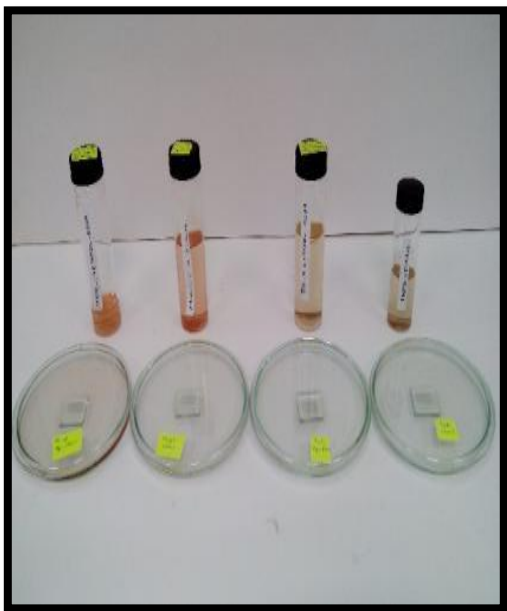


Figura 3.14 Películas con colorantes, antes de la pigmentación.

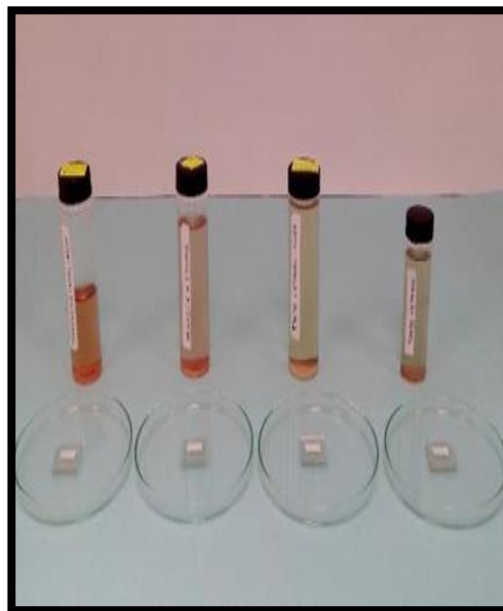


Figura 3.15 Pigmentación de las películas de ZnO.



Figura 3.16 Películas de ZnO pigmentadas.

3.2.3.4 Preparación del contraelectrodo.

Se tomaron los vidrios conductores FTO, comercialmente conocidos como TEC8, se marcaron dos puntos en donde se hicieron dos perforaciones con un taladro dremel en el lado conductor con una broca para vidrio de 1 mm de diámetro colocándose dentro de agua para no romper la broca, los agujeros se realizaron de tal manera que se encuentren en las esquinas de la capa nanoestructurada después de ensamblar la celda. Posteriormente se limpiaron los vidrios sumergiéndolos en un vaso de precipitado con etanol de limpieza y se dejaron sonicar por 10 min con la finalidad de remover las impurezas que pudieran presentar los vidrios después de la perforación. Se dejaron secar a temperatura ambiente. La Figura 3.17 muestra el proceso en donde se realizan las perforaciones de los contraelectrodos y la Figura 3.18 el proceso de limpieza.

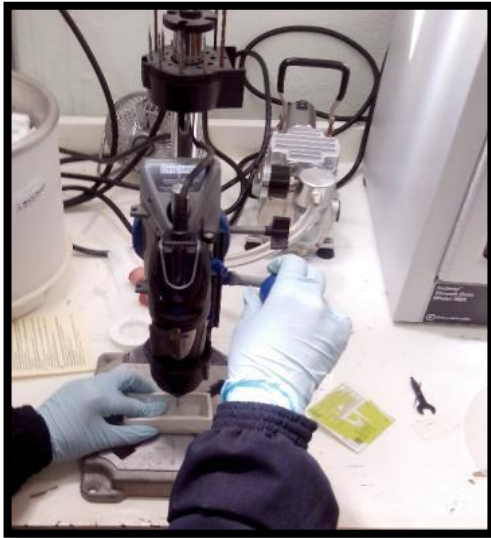


Figura 3.17 Perforación de los contraelectrodos.



Figura 3.18 Proceso de lavado de los contraelectrodos perforados.

Una vez secos, se les colocó una o dos gotas de solución de Platisol (platino) de la marca Solaronix en el área donde se encuentra el FTO de los vidrios conductores con la ayuda de una micropipeta automática de 50 μl de forma que se cubriera el área donde se conectaría con el electrodo como un catalizador de la reacción, teniendo apoyado el vidrio con cinta, posteriormente se llevan los vidrios al horno dentro de cajas de petri para no contaminarse a 400 °C durante 5 minutos para lograr una correcta fijación del platino y finalmente se deja enfriar a temperatura ambiente. La Figura 3.19, muestra los contraelectrodos con la capa de platino.

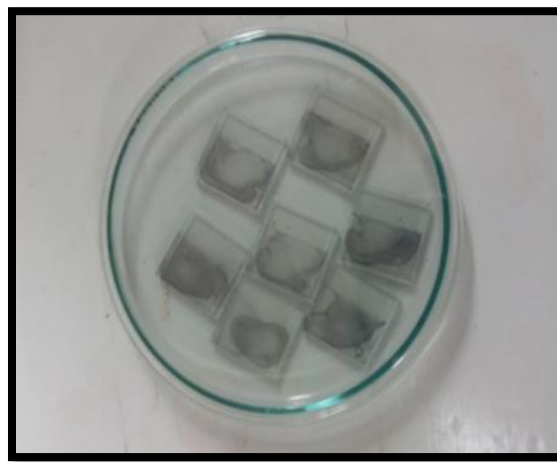


Figura 3.19 Contraelectrodos con capa de platino.

3.2.3.5 Preparación de la solución electrolítica.

La Figura 3.20 muestra la solución electrolítica que se utilizó, basada en el par redox de I^-/I_3^- . Para obtener dicha solución se disolvió 0.5 M de yoduro de tetrabutilamonio (TBAI) con 0.05 M de I_2 en una mezcla de acetonitrilo y propilenocarbonato 1:4 en volumen.



Figura 3.20 Solución electrolítica I^-/I_3^- .

3.2.3.6 Fabricación de celdas solares sensibilizadas con los colorantes orgánicos.

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes fueron ensambladas para su caracterización. Es importante la limpieza en cada paso a llevar a cabo, para que no se vea afectado el funcionamiento del dispositivo.

Para armar las celdas se utilizó un polímero termoplástico transparente conocido como Surlyn, el cual fue cortado de forma que delimitó el área donde se aplicó la capa nanoporosa de ZnO/PEG con el tinte y así mismo cortar dos pequeños cuadros del mismo material de manera que sea suficiente para cubrir los orificios hechos a los contraelectrodos. Una vez cortadas las piezas de Surlyn, se sumergen en etanol y se llevaron a baño ultrasónico durante 10 min como se muestra en la Figura 3.21, posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente.



Figura 3.21 Piezas de surlyn en el baño ultrasónico.

Se procedió a colocar el surlyn con una pinza al electrodo, procurando quedara dentro el área de la película, cuidadosamente se le colocó encima el contraelectrodo transponiéndolo del lado contrario e inmediatamente se hizo presión con unos clips para mantenerlos fijos. Con una llave allen calentada a 430°C en una parrilla de calentamiento tomada con sus respectivos guantes de carnaza o una pinza se sujetó con una mano la llave y la otra la celda, de forma que al quitarse el clip de uno de los lados a la celda se le coloca la llave encima haciéndose presión durante 10 segundos y a simple vista puede observarse si se selló correctamente y repitiéndose en el otro lado donde está colocado el otro clip. Las Figuras 3.22 y 3.23 muestran el proceso descrito anteriormente.

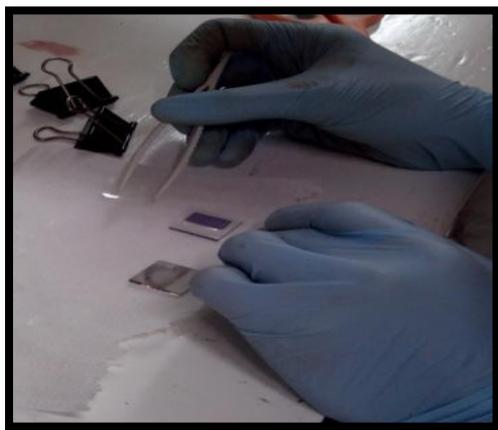


Figura 3.22 Colocación de marco de surlyn al electrodo.



Figura 3.23 Sellado de la celda con llave allen.

Como se muestra en la Figura 3.24, se cortaron vidrios cubreobjetos en cuadros pequeños para terminar el sellado de la celda, una vez cortados se limpian con etanol y son llevados a baño ultrasónico durante 10 min, posteriormente se dejan secar a temperatura ambiente.

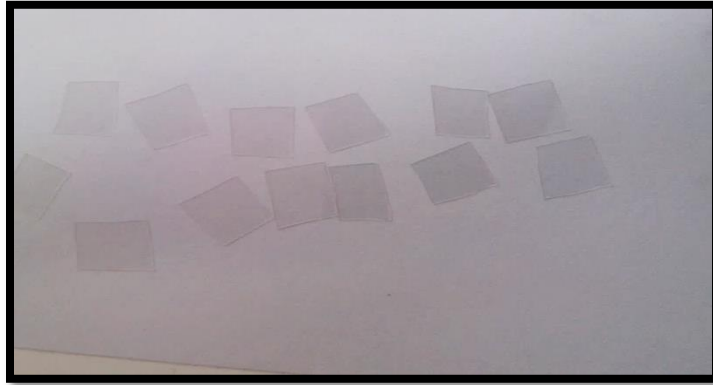


Figura 3.24 Cuadros de vidrio portaobjetos.

Como se muestra en la Figura 3.25, a) Se agregó una gota de la solución electrolítica en uno de los orificios, con una micropipeta, succionando por el otro orificio para que se distribuya en toda la película y evitar la formación de burbujas. Una vez hecho esto, se limpió con un pañuelo seco, para que la solución que se acumula encima del vidrio no impida su correcto sellado, después se vertió en un extremo del pañuelo alcohol de limpieza evitando tocar los orificios. Al terminar esto, b) Se colocaron inmediatamente los 2 cuadros de surlyn cubriendo los orificios y encima del surlyn los cuadros de vidrio portaobjetos de manera que queden exactamente igual al contorno del vidrio conductor sin que se mueva el surlyn. Con un cautín caliente marca dremel se sellaron los orificios y se pudo apreciar cómo se derritió uniformemente el surlyn. Finalmente, c) Se le aplicó pintura de plata en los bordes para evitar que se rayen al colocarles los caimanes para su caracterización; de esta manera se obtuvieron las celdas listas para su caracterización. En la Figura 2.26 se muestran las DSSC terminadas.

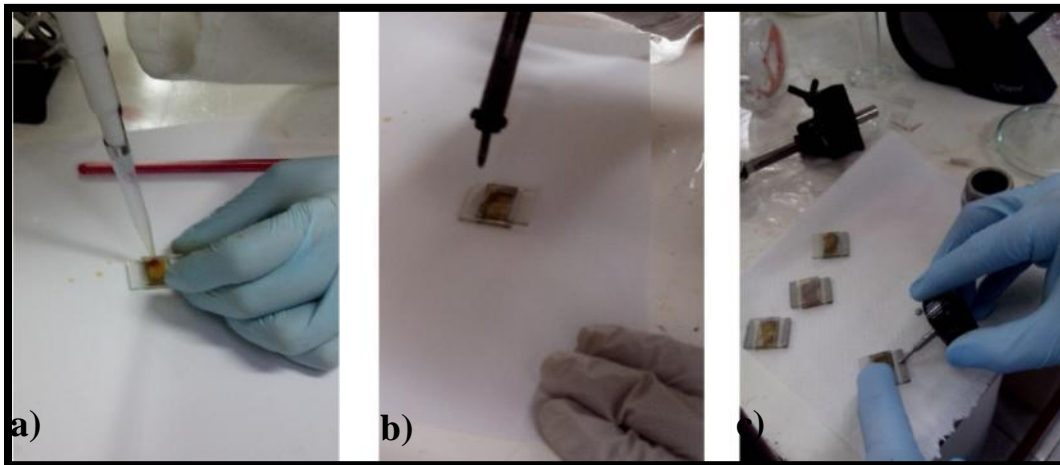


Figura 3.25 a) Aplicación de la solución electrolítica, b) Sellado de los orificios del contraelectrodo y c) Aplicación de pintura de plata.

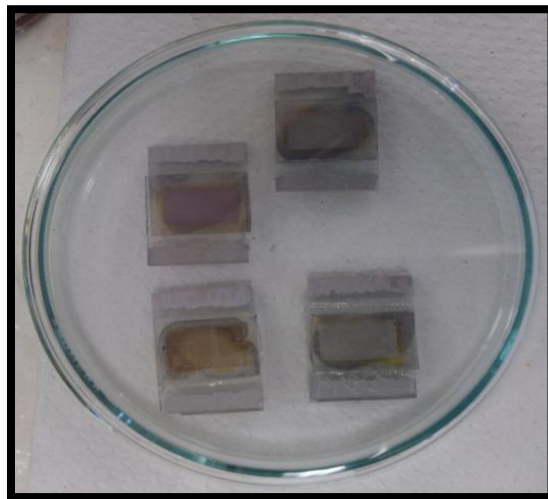


Figura 3.26 DSSC terminadas.

3.3 Técnicas de caracterización.

3.3.1 Introducción.

La caracterización de materiales se refiere a la identificación de un material a partir del estudio de sus propiedades físicas, químicas, estructurales, etc. Existen para ello distintas

técnicas de caracterización, de acuerdo al interés que despierte dicho material. Una vez conocidas las características del material puede establecerse la naturaleza del mismo, así como sus posibles aplicaciones.

En la síntesis de nuevos materiales, las propiedades de éstos dependen no sólo de las propiedades de los materiales de partida, sino también de su morfología y las características interfaciales, por lo que es muy importante su determinación [37].

Las técnicas de caracterización se pueden clasificar en: óptica, eléctrica, electroquímica, estructural, morfológica, entre otras.

3.3.2 Caracterización óptica.

Las técnicas de caracterización óptica pueden incluir microscopía, elipsometría, fotoluminiscencia, espectroscopia de transmisión, espectroscopía de absorción, espectroscopia Raman, la reflectancia de modulación, catodoluminiscencia, por nombrar algunos [38]. Las técnicas de caracterización óptica en las que se enfoca el proyecto son la espectroscopía infrarroja y espectroscopia ultravioleta-visible.

3.3.2.1 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-VIS).

Cuando la radiación interacciona con la materia, pueden ocurrir varios procesos como reflexión, dispersión, absorbancia, fluorescencia/fosforescencia (absorción y reemisión) y una reacción fotoquímica (absorbancia y rotura de enlaces). En general, cuando se miden espectros UV-visible, sólo es deseable que ocurra absorbancia.

Como la luz es una forma de energía, absorción de la luz por la materia causa que aumente el contenido de energía de las moléculas (o átomos). La energía potencial total de una molécula, generalmente se representa como la suma de sus energías electrónica, vibracional y rotacional:

$$E_{\text{total}} = E_{\text{electronica}} + E_{\text{vibracional}} + E_{\text{rotacional}}$$

La cantidad de energía que una molécula posee en cada forma no es un continuo, sino una serie de niveles o estados discretos. Las diferencias de energía entre los diferentes estados siguen el orden:

Eeectronica > Evibracional > Erotacional

En algunas moléculas y átomos, los fotones de luz UV y visible tienen suficiente energía para causar transiciones entre los diferentes niveles. La longitud de onda de la luz absorbida es aquella que tiene la energía requerida para mover un electrón desde un nivel de energía inferior a uno superior. La Figura 3.27 muestra un ejemplo de transiciones electrónicas en el formaldehído y las longitudes de onda de la luz que las causan.

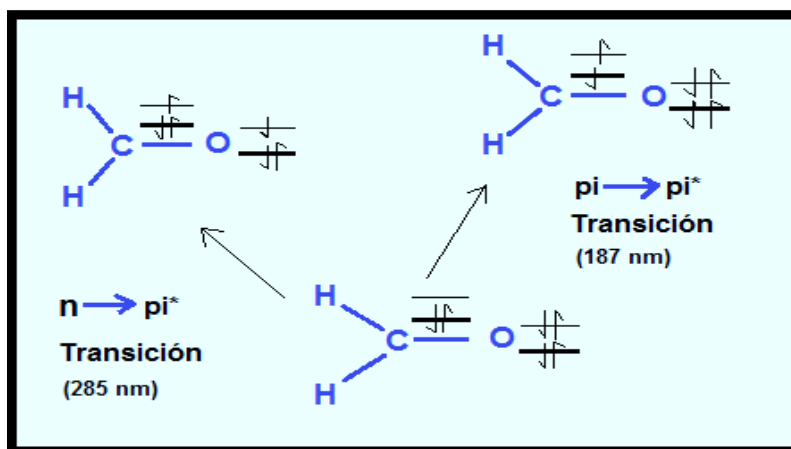


Figura 3.27 Transiciones electrónicas en el formaldehído.

Generalmente, los espectros UV-visible muestran algunas bandas anchas. Comparada con técnicas como infrarrojo, que produce muchas bandas estrechas, la espectroscopía UV-visible proporciona información cualitativa limitada. La mayor parte de la absorción de los compuestos orgánicos resulta de la presencia de enlaces π (es decir, insaturados).

Un cromóforo es un grupo molecular que, normalmente, contiene un enlace π . Cuando se inserta en un hidrocarburo saturado (que no exhibe un espectro de absorción UV-visible), se forma un compuesto con una absorción entre 185 y 1000 nm. La Tabla 3.2 lista algunos cromóforos y las longitudes de onda de sus máximos de absorción.

Tabla 3.2 Cromóforos seleccionados y sus máximos de absorbanza.

Cromóforo	Fórmula	Ejemplo	λ_{\max} (nm)
Carbonilo (cetona)	$RR'C=O$	Acetona	271
Carbonilo (aldehído)	$RHC=O$	Acetaldehído	293
Carboxilo	$RCOOH$	Ácido acético	204
Amida	$RCOONH_2$	Acetamida	208
Etileno	$RCH=CHR$	Etileno	193
Acetileno	$RC=CR$	Acetileno	173
Nitrilo	$RC=N$	Acetonitrilo	<160
Nitro	RNO_2	Nitrometano	271

La presencia de una banda de absorbanza a una determinada longitud de onda es una buena indicación de la presencia de un cromóforo. Sin embargo, la posición del máximo no es fija sino que depende, en parte, del entorno molecular del cromóforo y del disolvente en el que pueda disolverse la muestra. Otros parámetros, como pH y temperatura, también pueden causar cambios tanto en la intensidad como en la longitud de onda de los máximos de absorbanza.

Conjugando el doble enlace con otros dobles enlaces, aumenta tanto la intensidad como la longitud de onda de las bandas de absorción. Para algunos sistemas moleculares, como hidrocarburos conjugados o carotenoides, la relación entre intensidad y longitud de onda ha sido investigada sistemáticamente. Los iones de los metales de transición también tienen niveles de energía electrónica que causan absorción de 400–700 nm en la región visible.

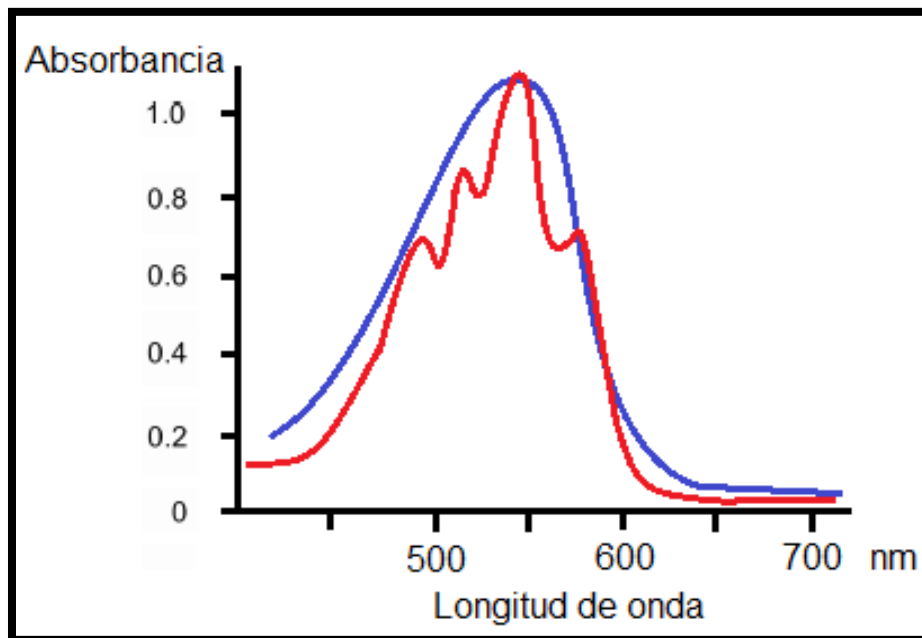


Figura 3.28 Ejemplo de un espectro UV-vis.

La espectroscopia UV-visible puede utilizarse para determinar muchas características físico-químicas de los compuestos y, por tanto, puede proporcionar información como la identidad [39].

3.3.2.2 Espectroscopia infrarroja (IR).

La espectroscopia infrarroja (Espectroscopia IR) es la rama de la espectroscopia que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético. Esta cubre un conjunto de técnicas, siendo la más común una forma de espectroscopia de absorción. Así como otras técnicas, puede usarse para identificar un compuesto e investigar la composición de una muestra.

La región del infrarrojo del espectro abarca la radiación con números de onda comprendidos entre 12800 y 10 cm^{-1} , que corresponden a longitudes de onda de 0,78 a 1000 μm . según las técnicas experimentales y las aplicaciones, la región infrarroja total puede subdividirse en tres regiones denominadas infrarrojo cercano, medio y lejano; en la Tabla 3.3 se muestran los límites aproximados de cada una de ellas.

Tabla 3.3 Subdivisión de la región infrarroja total.

Región	Intervalo de longitud de onda (λ), μm	Intervalo de número de onda ($\tilde{\nu}$), cm^{-1}	Intervalo de frecuencias (ν), Hz
Cercano	0,78 a 2,5	12800 a 4000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Medio	2,5 a 50	4000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Lejano	50 a 1000	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Las más utilizada	2,5 a 15	4000 a 670	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

El principio de funcionamiento de ésta espectroscopia se basa en la excitación de los modos de vibración y rotación de los enlaces entre los átomos al ser irradiados con un haz de luz infrarroja. Cada molécula, según las características de sus enlaces absorberá radiación de una o varias longitudes de onda específicas por lo que podrá ser identificada. Los espectros de absorción, emisión y reflexión en el infrarrojo, de especies moleculares, se pueden explicar asumiendo que todos son el resultado de los distintos cambios energéticos producidos en las transiciones de las moléculas de unos estados de energía vibracionales y rotacionales a otros. Para interactuar radiación en el infrarrojo, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o de rotación. Solo en estas circunstancias, el campo eléctrico alterno de la radiación puede interactuar con la molécula, y provocar cambios en la amplitud de alguno de sus movimientos. Si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia de los modos de vibración de la molécula, tiene lugar una transferencia neta de energía que origina un cambio en la amplitud de la vibración molecular, la consecuencia es la absorción de radiación. Los niveles de energía vibracionales también están cuantizados, y para la mayoría de las moléculas las diferencias de energía entre los estados cuantizados corresponden a la región del infrarrojo medio. En el espectro infrarrojo de un sólido la rotación está muy restringida y las líneas discretas vibracionales/rotacionales desaparecen, quedando sólo los picos vibracionales algo ensanchados.

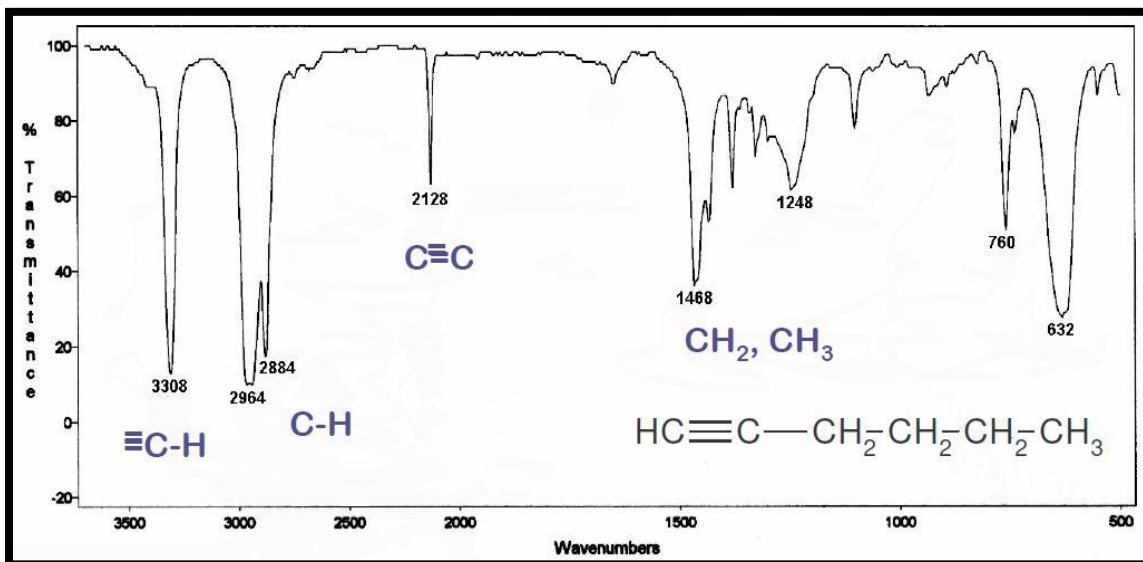


Figura 3.29 Ejemplo de un espectro de infrarrojo.

El espectrofotómetro de infrarrojo.

Los instrumentos para la medida de la absorción en el infrarrojo requieren una fuente de radiación continua y un detector sensible a la radiación, en el infrarrojo.

Fuente Globar: es una barra de carburo de silicio de 5 cm de longitud y 0,5 cm de diámetro. Se calienta eléctricamente hasta temperaturas de 1500 K. Tiene una radiación estable entre 1 y 40 μm ($10000 - 250 \text{ cm}^{-1}$).

Detector fotoconductor: Consisten en una delgada película de un material semiconductor colocada sobre una superficie de vidrio no conductora y sellada en una cámara al vacío para proteger al semiconductor de la atmósfera. La absorción de radiación impulsa electrones de valencia no conductores a estados conductores de mayor energía, disminuyendo así la resistencia eléctrica del semiconductor. Se colocan en serie un fotoconductor, una fuente de voltaje y una resistencia; el descenso de voltaje en la resistencia está relacionado con la intensidad de la radiación electromagnética [37].

3.3.3 Caracterización electroquímica.

Las técnicas electroquímicas convencionales, tales como la voltametría cíclica, la polarización anódica o los pulsos de potencial y de corriente permiten hacer caracterizaciones sobre velocidades y mecanismos de reacción, la estructura de la doble capa, características difusivas, morfología del electrodo o la estructura de la interfase. No obstante, estas técnicas, generalmente, desplazan el sistema lejos del equilibrio, por lo que las velocidades de reacción los parámetros interfaciales pueden ser alterados por el propio método de medición. La impedancia es uno de los valores más importantes que puede ser medido en electroquímica y ciencia de la corrosión. Si se efectúa un muestreo con un ancho de banda infinito, éste contendrá toda la información que puede ser obtenida del sistema mediante medios puramente eléctricos.

3.3.3.1 Espectroscopia de impedancia.

La Espectroscopía de Impedancia (EI) [40], está basada en la posibilidad de separar las diferentes contribuciones a la respuesta de impedancia de un material, mediante la medición de dicha respuesta en un intervalo amplio de frecuencias. A muy bajas frecuencias, en las que todos los procesos de polarización contribuyen a la impedancia, el valor total de ésta corresponde a la suma de todos los procesos. Los cambios en la frecuencia reflejan un cambio en los procesos que contribuyen a la impedancia, ya sean (en el caso de las perovskitas) debidos a la fase intra-granular o inter-granular [41].

A medida que la frecuencia de excitación aumenta, los procesos de polarización más lentos (con una constante de tiempo τ más grande) dejan de ser capaces de seguir al campo, y por tanto, dejan de contribuir al valor total de la impedancia. A altas frecuencias, sólo los procesos de polarización con una dinámica muy rápida subsisten [40]. Cuando un proceso deja de seguir al campo, se dice que ocurre una dispersión, y además de tener una frecuencia característica, puede ocurrir también que tenga un carácter bien definido. Los dos procesos de dispersión más simples son la relajación y la resonancia. Como en muchos otros aspectos de la EI, es muy útil recurrir a la representación de los fenómenos por medio de circuitos equivalentes, para obtener una visión clara. Una relajación se obtiene por

medio de un circuito equivalente RC paralelo. La frecuencia de relajación corresponde a la condición de igualdad de impedancia en ambos brazos del circuito, es decir.

$$R = 1/\omega_x C$$

En donde R y C son los componentes del circuito equivalente y ω_x es la frecuencia angular ($\omega_x = 2\pi f_x$).

Para obtener la impedancia en un circuito o material se utilizan perturbaciones eléctricas de tipo sinusoidales como se observa en la Figura 3.30. Puede ser originada por una corriente o un potencial aplicado a la muestra la cual posee una gama de frecuencias características del material. Al momento de obtener la respuesta se observa otra señal sinusoidal de idéntico periodo y distinta amplitud, desplazada cierto ángulo de fase.

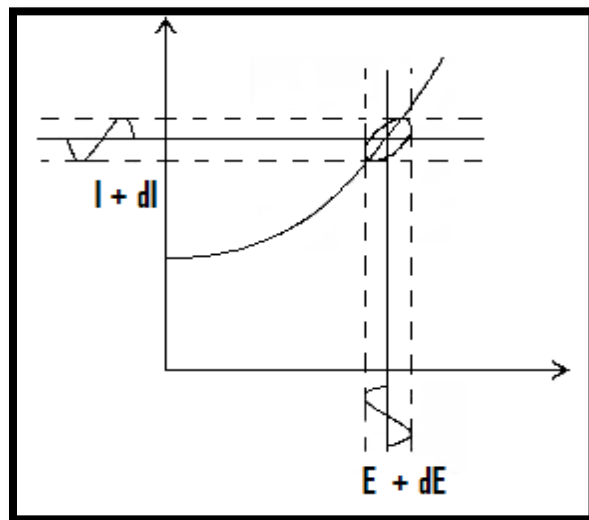


Figura 3.30 Representación de la obtención de Figuras de Lissajous.

La señal y la corriente resultante de un sistema a una perturbación sinusoidal (Ecuaciones 12 y 13) pueden ser usadas para calcular la impedancia en función de la frecuencia de la perturbación. La ecuación 14 muestra la frecuencia única.

$$v(t) = V_m \text{sen}(\omega t)$$

Ecuación 12

$$i(t) = I_m \text{sen}(\omega t + \theta)$$

Ecuación 13

$$v \cong \frac{\omega}{2\pi} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde ω es la frecuencia, v es el voltaje, V_m es el voltaje máximo, t es el tiempo, i es la corriente, I_m es la corriente máxima, y θ es la diferencia de fase entre el voltaje y la corriente. Cuando la frecuencia es cero se tiene un comportamiento puramente resistivo. La magnitud o módulo se pueden encontrar en las ecuaciones 15 y 16. La Figura 3.31 muestra la impedancia representada como un vector en el plano [40].

$$|Z(\omega)| = \frac{V_m}{I_m(\omega)} \quad \text{Ecuación 15}$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad \text{Ecuación 16}$$

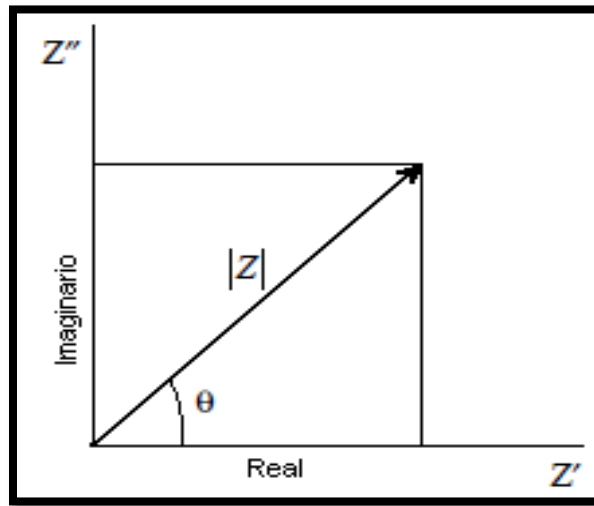


Figura 3.31 Gráfica de la impedancia como un vector planar.

La técnica de espectroscopía de impedancia es frecuentemente aprovechada en la caracterización de propiedades eléctricas de materiales amorfos, monocristalinos y policristalinos. Se emplea para evaluar las propiedades eléctricas de la mayoría de sistemas en estado sólido, tales como electrolitos sólidos, algunas clases de cerámicos y materiales magnéticos [42].

Diagrama de Nyquist (COLE-COLE).

Es también conocido como el plano complejo de impedancia. Es muy usual en la evaluación de datos de impedancia en sólidos. Este nos muestra la curva de la componente imaginaria Z'' contra la componente real de la misma Z' , la Figura 3.32 muestra la respuesta típica de un circuito. Nos permite evaluar los datos de la impedancia, para todo el rango de frecuencias.

La frecuencia alcanza su límite más alto al extremo izquierdo del semicírculo, mostrando el valor de la resistencia óhmica. En los límites más bajos de frecuencias, alcanza el valor de una resistencia pura, con un valor aproximado de $(R_{\Omega} + R_p)$ [41].

En el diagrama de Nyquist la capacitancia de la doble capa se puede calcular con la frecuencia correspondiente al tope máximo del semicírculo, ω ($\theta = \text{máx.}$), y conociendo R_p , así:

$$\omega = \frac{1}{CR_p}, \omega = 2\pi f \quad \text{Ecuación 17}$$

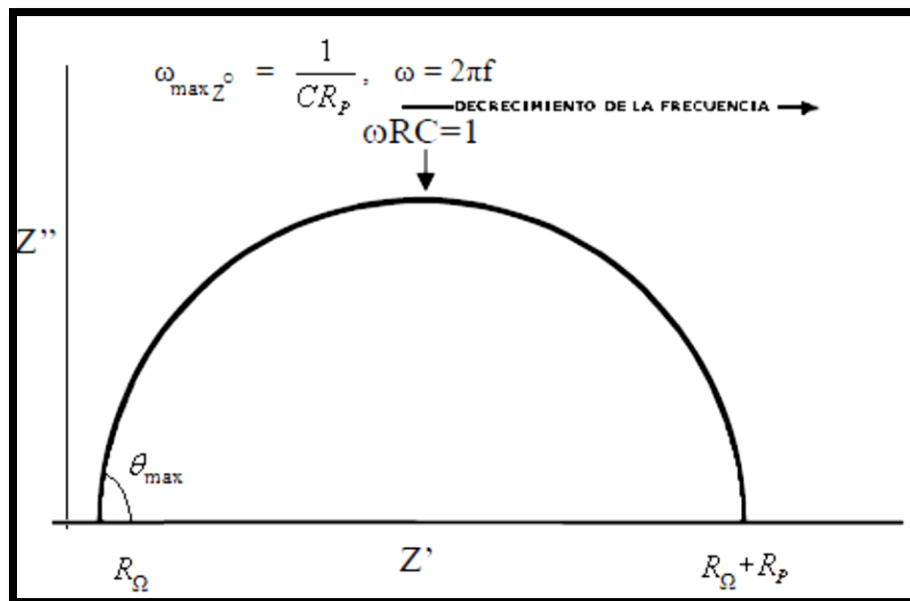


Figura 3.32 Diagrama de Nyquist o cole-cole de un dieléctrico ideal.

Alta frecuencia: $Z'' \longrightarrow 0, Z' \longrightarrow R_{\Omega}$
 Baja frecuencia: $Z'' \longrightarrow 0, Z' \longrightarrow R_{\Omega} + R_p$

Diagrama de Bode.

En estos diagramas mostrados en la Figura 3.33, el logaritmo de la impedancia ($\text{Log } |Z|$) y el desfase (θ) se grafican contra el logaritmo de la frecuencia ($\text{Log } \omega$), permitiendo así ver explícitos los valores de la frecuencia.

Una ventaja de los gráficos de Bode es la posibilidad de detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como $R_{\Omega} + R_p$ en la que se observa una pendiente de cero y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos para los que se observa una pendiente de -1. Este trazo, también permite ver un pico máximo a ω ($\theta = \text{máx.}$), la frecuencia a la que el desfase de la respuesta es máximo, La capacitancia de la doble capa, C_{DL} es:

$$\omega(\theta = \text{máx.}) = \sqrt{\frac{1}{C_{DL}R_p} \cdot 1 + \frac{R_p}{R_{\Omega}}} \quad \text{Ecuación 19}$$

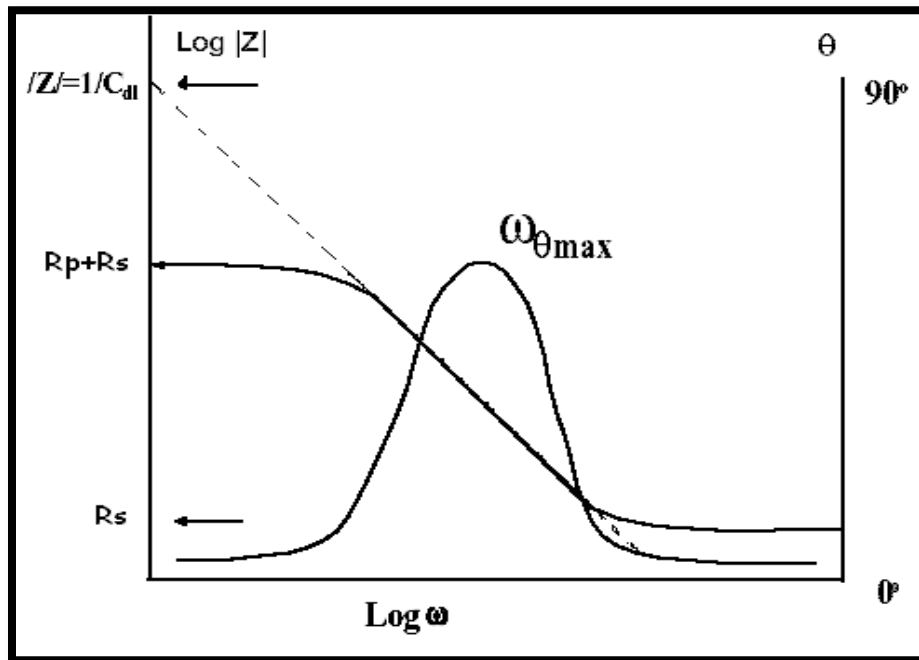


Figura 3.33 Diagrama de Bode.

3.3.4 Caracterización estructural.

Dentro de la caracterización estructural o morfológica se encuentran las técnicas de microscopía electrónica de barrido, microscopía electrónica de transmisión, difracción de rayos X, entre otras.

3.3.4.1 Difracción de rayos X (XRD).

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10⁻⁶ nm hasta 10 nm, sin embargo la espectroscopía de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm. La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una dispersión. Al producirse la dispersión tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción, que da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg. La misma postula que cuando un haz de rayos X incide sobre la superficie de un cristal formando un ángulo θ una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie; la porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y así sucesivamente con cada capa hasta la profundidad de aproximadamente 1000 nm, lo que lo hace una técnica másica. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la Figura 3.34:

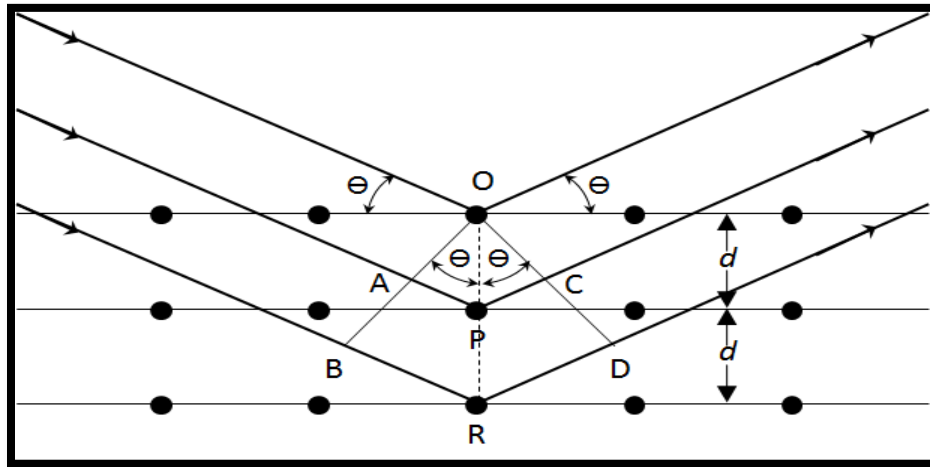


Figura 3.34 Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.

Un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R.

Se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2 d \sin \theta \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde n es un número entero que representa el orden de la difracción y d es la distancia interplanar del cristal. En ésta ecuación llamada Ecuación de Bragg, hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición

$$\theta = \lambda / 2 \quad \text{Ecuación 21}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

Interpretación de los diagramas de difracción.

La identificación de las especies a partir de su diagrama de difracción de polvo cristalino se basa en la posición de líneas y en sus intensidades relativas. El ángulo de difracción 2θ se determina por el espaciado entre un grupo particular de planos, con la ayuda de la ecuación de Bragg, la distancia d se calcula a partir de una longitud de onda de la fuente conocida y del ángulo medido. Las intensidades de las líneas dependen del número y del tipo de centros atómicos de reflexión que existen en cada grupo de planos y las concentraciones relativas de los distintos planos [43].

3.3.4 Caracterización eléctrica.

Caracterización eléctrica se puede utilizar para determinar la resistividad, concentración de portadores, la movilidad, la resistencia de contacto, altura de la barrera, ancho de agotamiento, óxido de carga, estados de interfaz, tiempos de vida del portador, y las impurezas de nivel profundo. Dentro de las técnicas de caracterización eléctrica se encuentran: espectroscopia de electrones Auger, curva capacitancia-voltaje y curva corriente-voltaje, por mencionar algunas.

3.3.4.1 Curva de corriente-voltaje (I-V).

El funcionamiento de una celda solar se puede representar por una curva de corriente-voltaje I-V como la de la Figura 3.35. Cuando la celda no está conectada tenemos un voltaje en circuito abierto V_{oc} , y cuando la celda está en cortocircuito la corriente es I_{sc} . Para un incremento en el voltaje desde 0 hasta V_{oc} la corriente es casi constante hasta un voltaje máximo V_{max} y de allí desciende rápidamente. Como $P=V \times I$, en cualquier punto podemos calcular la potencia P , lo cual se muestra en la curva de segmentos. Lo que nos interesa es obtener la máxima potencia, es decir cuando el área del rectángulo $V \times I$ es máxima. El punto P_{max} se conoce también como punto de máxima potencia (MPP).

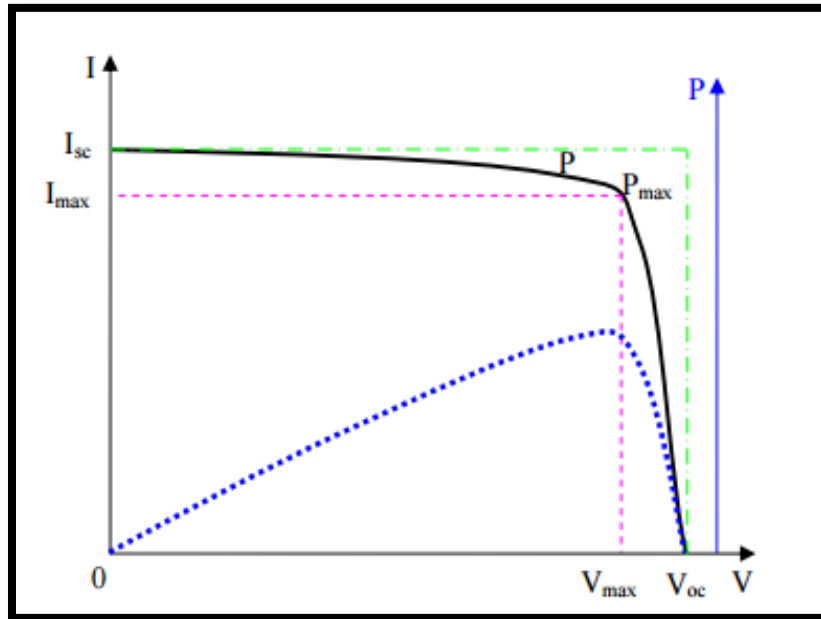


Figura 3.35 Curva corriente-voltaje y potencia de la celda solar.

La calidad de una celda solar se determina por la relación entre el área del rectángulo $V_{oc} \times I_{sc}$ y el área del rectángulo $V_{max} \times I_{max}$ y se conoce como factor de cuadratura (fill factor) [44].

$$FF = \frac{I_{max}V_{max}}{I_{sc}V_{oc}}$$

Ecuación 22

3.4 Conclusión.

Como es bien sabido, los materiales nanoestructurados han atraído la atención de la ciencia debido a que sus propiedades químicas y físicas han resultado tener aplicaciones muy interesantes y novedosas. En el caso de ZnO nanoestructurado no ha sido la excepción, ya que presenta propiedades excepcionales al igual que el TiO₂, por ejemplo, la posición del límite de la banda de conducción permite la inyección de electrones del estado excitado del tinte. Por esto, es imprescindible una evaluación estructural o morfológica del ZnO con el fin de determinar si el producto final es un material nanoestructurado o no; dicho análisis será realizado mediante la difracción de rayos X.



Estudio de una celda solar sensibilizada con colorantes naturales basada en ZnO

Para el presente trabajo de investigación, resulta indispensable una medición de la radiación infrarroja y la determinación de propiedades ópticas; esto antes y después del proceso de sensibilización con el fin de evaluar la absorción del tinte sobre las películas así como la localización de los grupos funcionales de las respectivas moléculas de los colorantes de mangle y tinto. Por esto es necesario realizar una espectroscopia UV-visible en modo absorbancia y una espectroscopia de radiación infrarroja.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LA DSCC Y MATERIALES OBTENIDOS.

4.1 Introducción.

En este capítulo se presentan los resultados de las caracterizaciones de los materiales y las celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales basadas en ZnO, obtenidos experimentalmente en este trabajo. Tales resultados se derivan de las técnicas de caracterización mencionadas en el capítulo anterior.

4.2 Nanopartículas de ZnO por hidrólisis forzada.

4.2.1 Caracterización estructural mediante la difracción de los rayos X (XRD).

Para el estudio de las propiedades cristalinas de las nanopartículas de ZnO se utilizó un difractómetro de rayos X de marca Rigaku IV con ángulo de 2θ en el rango de 20-80 grados.

Esta técnica permite determinar las distancias interatómicas y el ordenamiento de los átomos en redes cristalinas. El acoplamiento de la red cristalina permite la difracción de los rayos X de distintas formas, se puede conocer la naturaleza cristalográfica dependiendo de la respuesta de la materia provocada por los rayos X. El grado de difracción es dependiente de la estructura cristalina del material y de la energía de la radiación incidente.

4.2.1.1 Difractograma de rayos X.

La Figura 4.1 muestra el espectro de difracción de rayos X para el nanopolvo ZnO preparado por hidrólisis forzada de ZnAc_2 y NaOH en etanol. Se observan redes cristalinas en la estructura wurtzita-hexagonal con un predominio en el plano de (101), y de la anchura del pico (102) de la reflexión. Se obtuvo un diámetro medio de nanopartículas de

aproximadamente 16 nm usando la ecuación de Scherrer. El rango de tamaño de las partículas es de 15 a 25 nm, de acuerdo con el tamaño obtenido a partir de XRD.

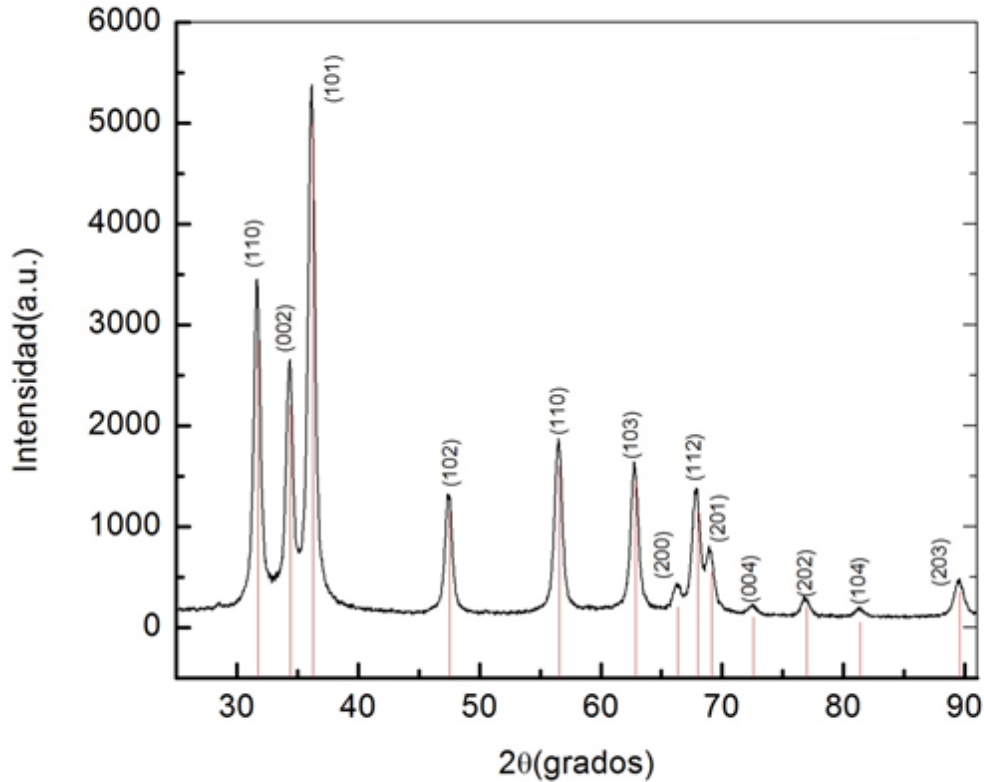


Figura 4.1 Espectro de difracción de rayos X para nanopartículas de ZnO preparadas por el método de hidrólisis forzada.

4.2.1.2 Tamaño de cristal.

Mediante la XRD se puede obtener el tamaño de cristal del ZnO, por consiguiente se realizaron los cálculos utilizando la ecuación de Scherrer como se mencionó anteriormente:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Donde:

θ es el ángulo de Bragg.

$\beta^2 = (\text{FWHM})^2 - b^2$, (FWHM) el ancho del pico a la mitad de su altura total de la muestra analizada.

$$\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$$

K es un factor aproximadamente igual a la unidad.

De acuerdo a la fórmula de Scherrer, se realizaron los cálculos respectivos para obtener el tamaño del cristal, el cual fue de 249 Å con un error del 2 %.

4.2.1.3 Parámetro de red.

A partir de los mismos patrones de difracción, se han obtenido los parámetros de red 'a' y 'c' para la orientación (101), usando las siguientes ecuaciones:

$$a = b = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \text{ sen } \theta} \quad \text{Ecuación 23}$$

$$c = \frac{\lambda}{\text{sen } \theta} \quad \text{Ecuación 24}$$

En el caso de las estructuras cristalinas hexagonales, los parámetros a y b son iguales por lo que únicamente se consideraron a y c. Por lo tanto, $a = 3.2498 \text{ \AA}$ y $c = 5.2066 \text{ \AA}$.

Los parámetros de red del ZnO han sido determinados experimental y teóricamente, en condiciones normales de presión y temperatura, son $a = 3.253 \text{ \AA}$ y $c = 5.213 \text{ \AA}$ [45]. Dado que el ZnO está compuesto de dos elementos con diferente radio iónico, la razón para la celda unitaria es 1.60, que es ligeramente menor que el valor ideal ($c/a = 1.633$). Este resultado significa que a través del método utilizado es posible obtener nanopartículas de ZnO sin tratamiento térmico adicional.

4.3 Colorantes orgánicos de los árboles de tinto y mangle.

4.3.1 Caracterización óptica mediante la espectroscopia infrarroja.

Los espectros de infrarrojo de los colorantes se obtuvieron mediante un equipo FTIR marca SHIMADZU, modelo IRAffinity-1.

La preparación de la muestra se realizó impregnando una gota de cada muestra en las pastillas de KBr (Sigma Aldrich, grado FT-IR), se introdujo en el equipo para realizar el barrido. Esta caracterización se hizo para identificar los grupos funcionales presentes en cada colorante así como la comprobación de grupos carboxilos existentes para el anclaje de las moléculas antraquinona y taninos al semiconductor ZnO.

4.3.1.1 Espectros de IR de los colorantes.

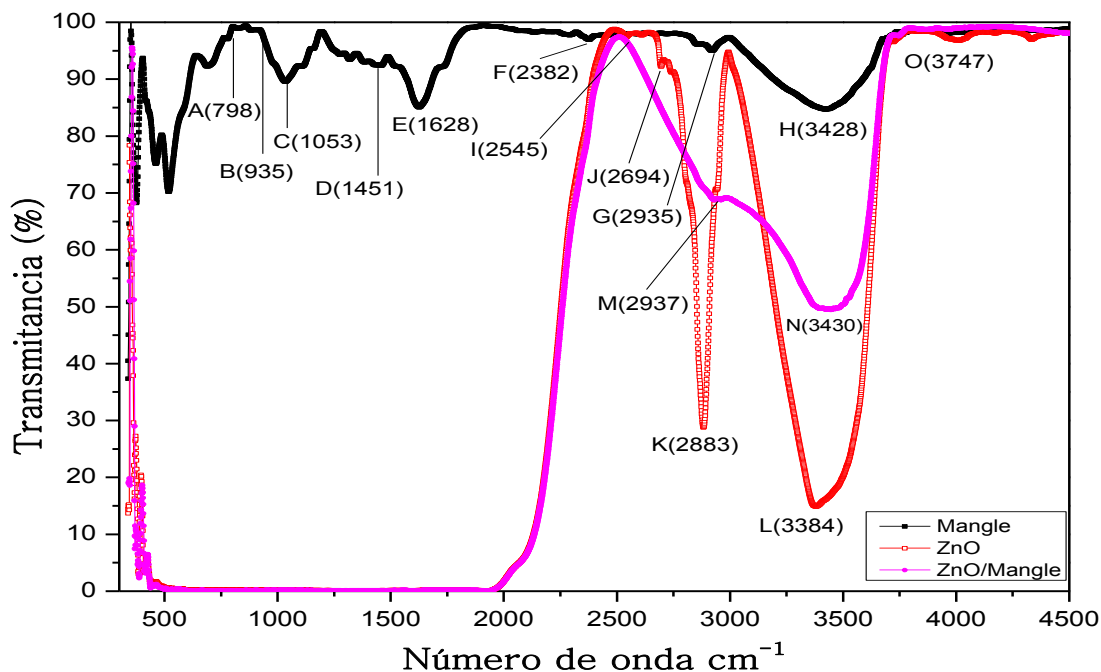


Figura 4.2 Espectro de IR del colorante de mangle, óxido de zinc (ZnO) puro e impregnado con el colorante de mangle.

Tabla 4.1 Bandas características de los espectros del colorante de mangle (puro), ZnO (puro) y ZnO impregnado con colorante de mangle

Banda o pico	λ Teórico (cm ⁻¹)	λ práctico (cm ⁻¹)	Intensidad	Inferencia
A	600-1500	798	Banda mediana	Estiramiento del anillo aromático -C=C-
B	600-1500	935	Bandas débiles	Estiramiento del anillo aromático -C=C-
C	1050-1100	1053	Banda fuerte	Tensión O-H de fenoles
D	1600-1450	1451	Banda fuerte	-C=C- anillo aromático
E	1600-1640	1628	Bandas débiles	Tensión C-O de ácidos carboxílicos
F	2000-2500	2382	Banda mediana	Tensión O-H
G	2500-3600	2935	Bandas débiles	Flexión C- O-H
H	3525-3200	3428	Banda fuerte	O-H estiramiento de alcoholes y fenoles
I	2500-3600	2545	Banda fuerte	Estiramiento del O-H
J	2500-3600	2699	Bandas débiles	Tensión del O-H
K	2700-2900	2883	Bandas débiles	Tensión O -C-H
L	3200-3600	3384	Banda fuerte	Tensión O-H
M	2500-3600	2937	Banda mediana-fuerte	Vibraciones O-H
N	3350-3500	3430	Banda mediana	Vibraciones O-H
O	3610-3750	3747	Banda fuerte	Vibraciones O-H

La Figura 4.2 muestra el espectro de infrarrojo del colorante de mangle, ZnO puro y ZnO impregnado con el colorante de mangle, extraído de la corteza *Rhizophora mangle*. Las bandas A= 798 cm⁻¹, B=935 cm⁻¹ y D=1451 cm⁻¹ corresponden a las bandas simétricas

asociadas con las vibraciones de -C=C- y estiramiento de anillo aromático. La banda C con una $\lambda = 1053 \text{ cm}^{-1}$ y un enlace O-H. La banda E con una $\lambda = 1628 \text{ cm}^{-1}$ se asocia a los enlaces C-O de los ácidos carboxílicos. Las bandas F y G localizadas en la región comprendida de $1400\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$, en donde: la banda F tiene una $\lambda = 2382 \text{ cm}^{-1}$ con un O-H sin enlace de hidrógeno y finalmente la banda G, con una $\lambda = 2935 \text{ cm}^{-1}$ que indica una flexión fuera del plano (oop) del enlace C-O-H que corresponden al grupo de los ácidos carboxílicos. Todas pertenecientes al Mangle. Las bandas I, J, K y L pertenecen al ZnO. La banda L se le atribuyen los enlaces O-H a una $\lambda = 3384 \text{ cm}^{-1}$, confirmándose con la banda I. La banda J tiene una $\lambda = 2699 \text{ cm}^{-1}$ con O-H sin enlace de hidrógeno y la banda K con una $\lambda = 2883 \text{ cm}^{-1}$ perteneciente al grupo funcional de los aldehídos. El tercer espectro mostrado también en la Figura 4.2 corresponde al ZnO-Mangle, a este se le atribuyen las bandas características M, N y O. La banda M tiene una $\lambda = 2937 \text{ cm}^{-1}$ corresponde al grupo funcional de los carboxílicos, lo cual representa una evidencia de la presencia del colorante en el semiconductor; las bandas N y O en $\lambda = 3430 \text{ cm}^{-1}$ y $\lambda = 3747 \text{ cm}^{-1}$ corresponden a vibraciones O-H. La aparición de las bandas de los grupos de FTIR del ZnO impregnado con el colorante de mangle es una evidencia de que ocurre un anclaje del colorante en el semiconductor.

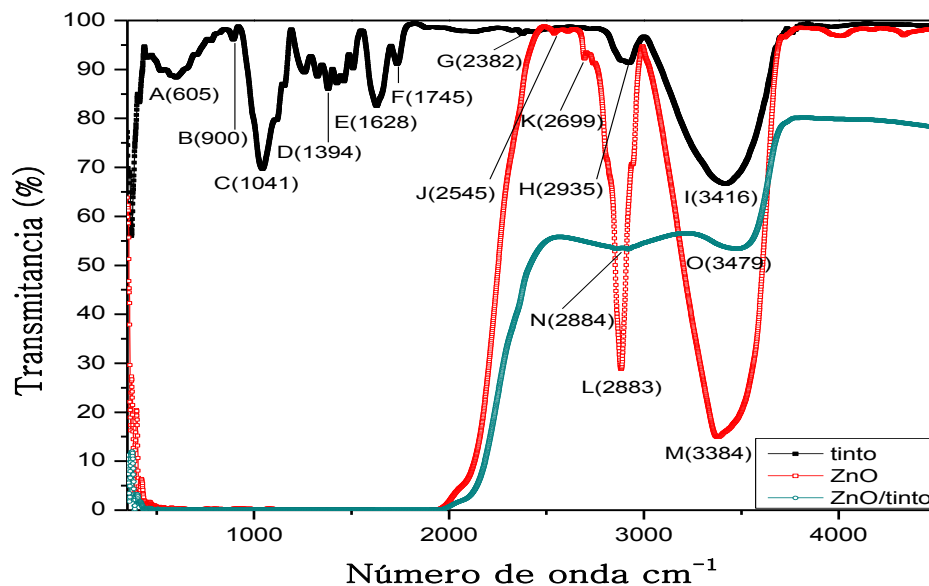


Figura 4.3 Espectro de IR del colorante de tinto puro, óxido de zinc (ZnO) puro e impregnado con el colorante de tinto.

Tabla 4. 2 Bandas características de los espectros del colorante de tinto (puro), ZnO (puro) y ZnO impregnado con el colorante de tinto.

Banda o pico	λ Teórico (cm ⁻¹)	λ práctico (cm ⁻¹)	Intensidad	Inferencia
A	500-750	605	Banda mediana	Tensión C-O
B	900-650	900	Banda mediana	Flexión O-H
C	1035-1070	1041	Banda fuerte	Flexión O-H
D	1250-1400	1394	Bandas débiles	Flexión C-O
E	1620-1680	1628	Banda mediana	Tensión C-O
F	1740-1790	1745	Banda fuerte	Tensión C-O
G	2000-2500	2382	Banda mediana	Tensión O-H
H	2500-3600	2935	Banda mediana	Tensión $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-C-H} \end{array}$
I	3200-3600	3416	Banda fuerte	Tensión O-H
J	2500-3600	2545	Banda fuerte	Estiramiento del O-H
K	2500-3600	2699	Bandas débiles	Tensión O-H
L	2700-2900	2883	Bandas débiles	Tensión $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{-C-H} \end{array}$
M	3200-3600	3384	Banda fuerte	Tensión O-H
N	2500-3600	2884	Banda fuerte	Tensión C-O
O	3500-3600	3479	Banda mediana	Estiramiento C-O

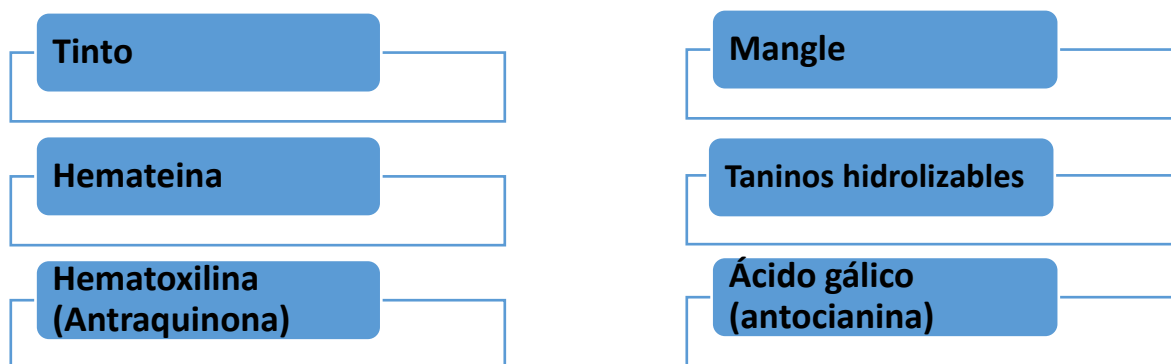
La Figura 4.3 muestra el espectro de infrarrojo del colorante de tinto, ZnO puro y ZnO impregnado con el colorante de tinto, contenido en el corazón del árbol *Haematoxylum campechianum*. En el rango de 1525-1450 cm⁻¹ aparecen picos que corresponden a grupos fenoles y otra banda intensa que lo confirma es la B= 900 cm⁻¹. Las bandas C e I, donde la banda C tiene una $\lambda = 1041$ cm⁻¹ y la I una $\lambda = 3416$ cm⁻¹ corresponden a enlaces O-H. Las bandas A con una $\lambda = 605$ cm⁻¹ y D con una $\lambda = 1394$ cm⁻¹, además de las que aparecen en el rango de 1600 cm⁻¹ a 1700 cm⁻¹, en el caso de la banda E con una $\lambda = 1628$ cm⁻¹ se asocian a los enlaces C-O del grupo carbonilo. La banda F, con una $\lambda = 1745$ cm⁻¹ pertenece al grupo carbonilo; la banda G tiene $\lambda = 2382$ cm⁻¹ pertenece al grupo de los ácidos carboxílicos, y finalmente la banda H, con una $\lambda = 2935$ cm⁻¹ que corresponde al grupo de

los aldehídos. Todos los anteriores asociados a los grupos funcionales pertenecientes al tinto.

Las bandas J y K, pertenecen al grupo de los ácidos carboxílicos. La banda L tiene una $\lambda=2883\text{ cm}^{-1}$ correspondiente al grupo de los aldehídos; y finalmente la banda M, con una $\lambda=3384\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a los fenoles. Todos estos pertenecientes al ZnO. En las bandas de $892\text{-}870\text{ cm}^{-1}$ encontramos Deformación TRANS de enlaces C=C, en 1000 cm^{-1} y en 909 cm^{-1} Deformación C=C terminal de enlaces $\text{CH}_2=\text{C}$ intensas y puede existir un apantallamiento de la vibraciones M-O que pertenecen al ZnO. En el rango de 1600 cm^{-1} - 1700 cm^{-1} del espectro ZnO-Tinto, las bandas N y O se asocian a los enlaces C-O del grupo carbonilo. La aparición de las bandas de los grupos de FTIR del ZnO impregnado con el colorante de mangle es una evidencia de que ocurre un anclaje del colorante en el semiconductor.

4.3.1.2 Determinación de las moléculas teóricas.

En el capítulo anterior se describieron los colorantes sintetizados, los cuales fueron Tinto/etanol, Tinto/etanol y H_2O , Mangle/etanol. Los colorantes mencionados se clasifican de la siguiente manera:



Por lo tanto, las moléculas teóricas del tinto y del mangle son: Hematoxilina (antraquinona), para el caso del tinto; y para el colorante de mangle, la molécula de Taninos (ácido gálico o antocianina).

4.3.2 Caracterización óptica mediante la espectroscopia ultravioleta-visible (UV-vis).

Se realizó espectroscopia UV-Visible en modo absorbancia a las películas de ZnO, con el fin de estudiar sus propiedades ópticas. Los espectros obtenidos se analizaron en un intervalo de 300 a 1100 nm utilizando un espectrómetro Agilent 8453.

4.3.2.1 Espectros de UV-vis.

A continuación se presenta el espectro correspondiente a las películas de ZnO a diferentes tiempos de impregnación.

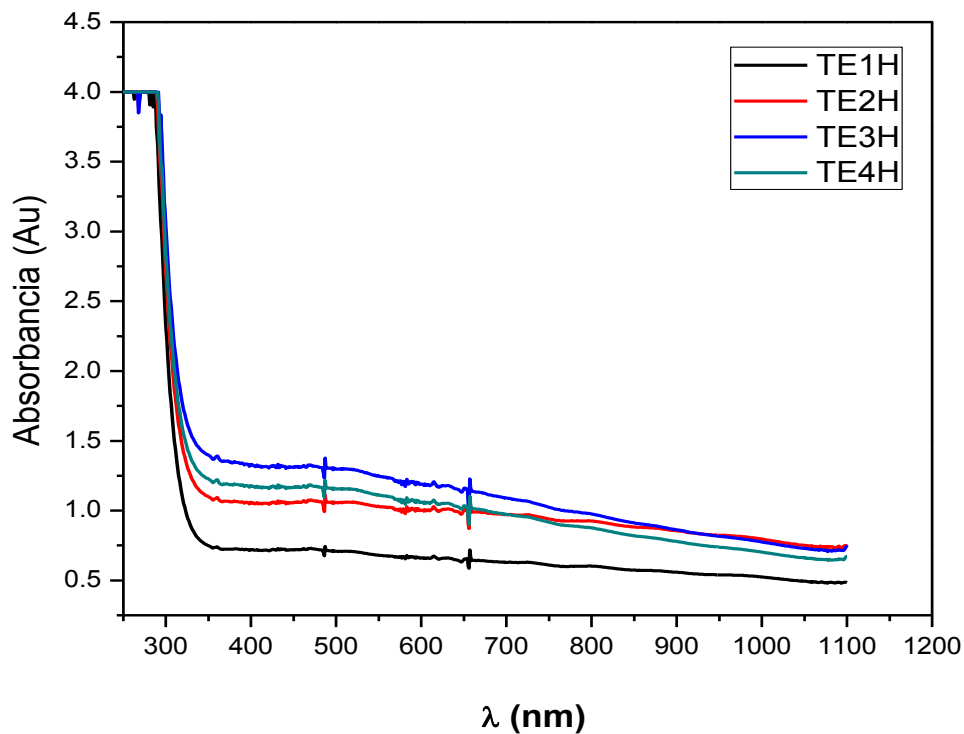


Figura 4.4 Absorbancia del colorante de tinto en etanol a diferentes tiempos de impregnación.

La Figura 4.4 muestra los espectros del colorante de tinto en etanol, a diferentes tiempos de impregnación. Se puede observar de las curvas de la Figura 4.4 que conforme incrementa el tiempo de impregnación el valor de absorbancia incrementa en la región del espectro

visible, alcanzando su máximo valor en esta región en un tiempo de impregnación de 3 horas.

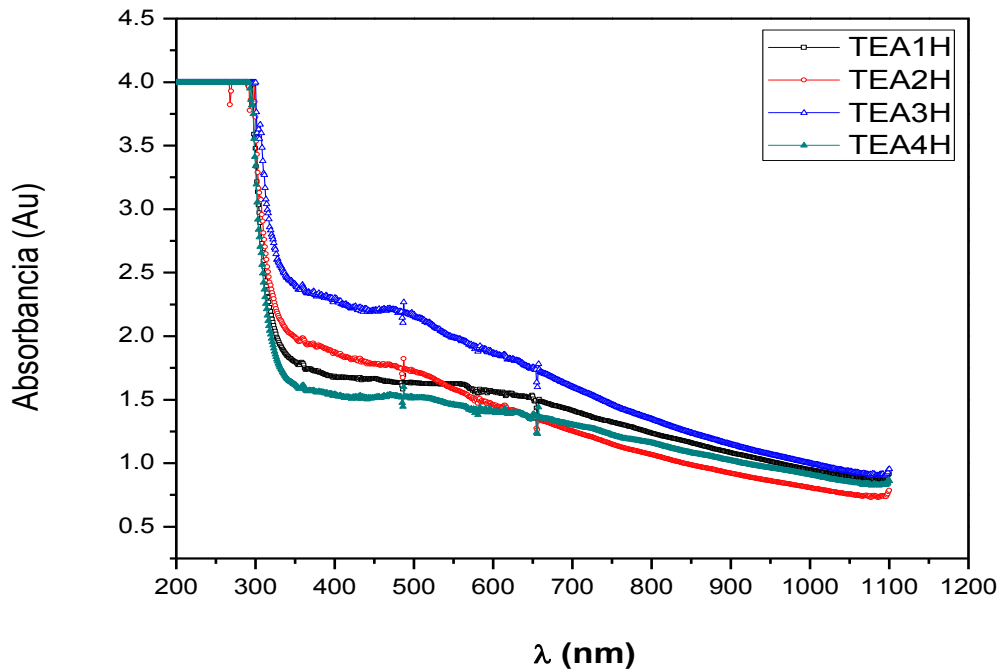


Figura 4.5 Absorbancia del colorante de tinto en etanol y H_2O a diferentes tiempos de impregnación.

La Figura 4.5 muestra los espectros del colorante de tinto en etanol y agua, a diferentes tiempos de impregnación. Se puede observar de las curvas de la Figura 4.5 que conforme incrementa el tiempo de impregnación el valor de absorbancia incrementa en la región del espectro visible, alcanzando su máximo valor en esta región en un tiempo de impregnación de 3 horas.

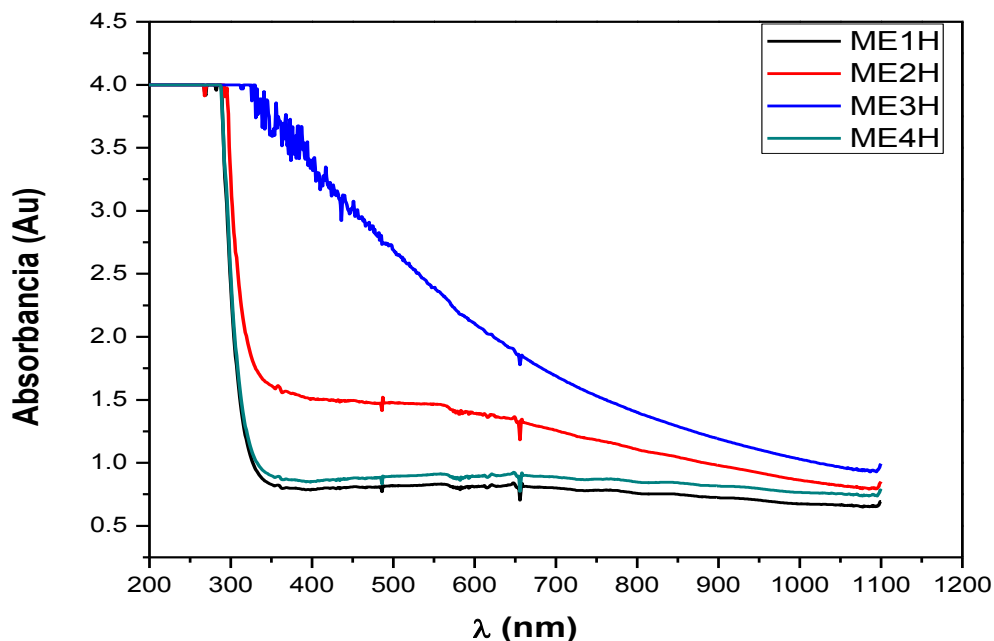


Figura 4.6 Absorbancia del colorante de mangle en etanol a diferentes tiempos de impregnación.

La Figura 4.6 muestra los espectros del colorante de mangle en etanol, a diferentes tiempos de impregnación. Se puede observar de las curvas de la Figura 4.6 que conforme incrementa el tiempo de impregnación el valor de absorbancia incrementa en la región del espectro visible, alcanzando su máximo valor en esta región en un tiempo de impregnación de 2 horas, con mayor estabilidad.

4.4 Celda solar sensibilizada con colorantes orgánicos basada en ZnO.

Las mediciones de la curva corriente-voltaje se realizaron con la ayuda del software Nova 1.1, utilizando un primer filtro de AM 1.5 y un segundo filtro KG5 y una luz con potencia de 100 mW/m^2 .

4.4.1 Caracterización electroquímica mediante espectroscopia de impedancia.

Las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica para las cuatro celdas solares con colorantes naturales fueron realizadas con la ayuda de un potenciostato controlado a través del software Nova 1.1 y una iluminación obtenida de un led rojo con longitud de onda de 650nm; se emplearon cuatro filtros (0.2, 0.3, 0.5 y 0.7) y una medición sin filtro, teniendo en total cinco mediciones, con potenciales aplicados entre 0.120 y 0.270 en condiciones de circuito abierto con una iluminación de 100 mW/m², los datos se muestran en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3 Potencial aplicado a las celdas sensibilizadas con colorantes naturales.

Filtros	Tinto-Etanol (V)	Tinto-Agua-Etanol (V)	Mangle-Etanol (V)	Tinto-Agua-Etanol (V)
Sin filtro	0.265	0.246	0.247	0.195
0.2	0.255	0.223	0.224	0.172
0.3	0.244	0.212	0.213	0.159
0.5	0.229	0.197	0.198	0.143
0.7	0.214	0.180	0.181	0.126

Las Figuras 4.7, 4.8, 4.9 y 4.10 muestran las gráficas de Nyquist con la línea de ajuste o aproximación realizada para las celdas sensibilizadas con los colorantes a partir de tinto-etanol, tinto-agua-etanol, mangle-etanol y mangle-agua etanol para los datos obtenidos a un potencial de 0.244, 0.223, 0.198 y 0.172 V respectivamente. Todas las gráficas muestran el espectro real en color rojo y la línea de ajuste obtenida de la simulación en color verde. El segundo semicírculo y de mayor tamaño es el más importante, ya que representa los procesos que se llevan a cabo entre el electrolito y el semiconductor, sin embargo no se observa el tercer semicírculo que corresponde a la difusión del electrolito, a causa del solvente de la solución electrolítica el cual es acetonitrilo; normalmente no se observa porque la difusión del electrolito es un proceso que se ve favorecido por su composición, al

contener un grupo nitrilo y ser un disolvente polar aprótico, por lo que presenta gran resistividad lo que provoca que no aparezca en el espectro.

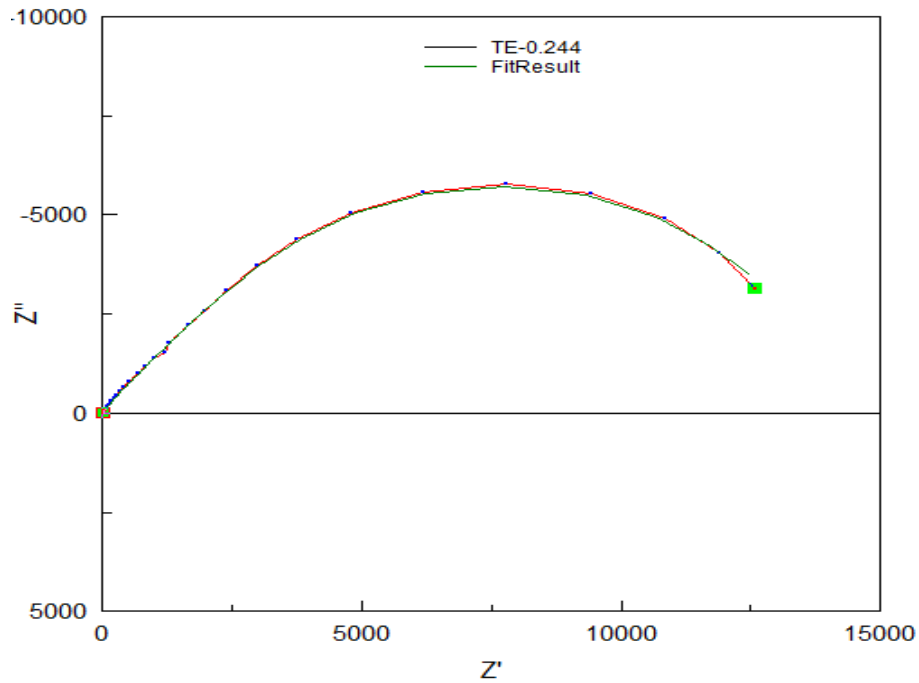


Figura 4.7 Grafica de Nyquist para la celda sensibilizada con colorante de tinto-agua.

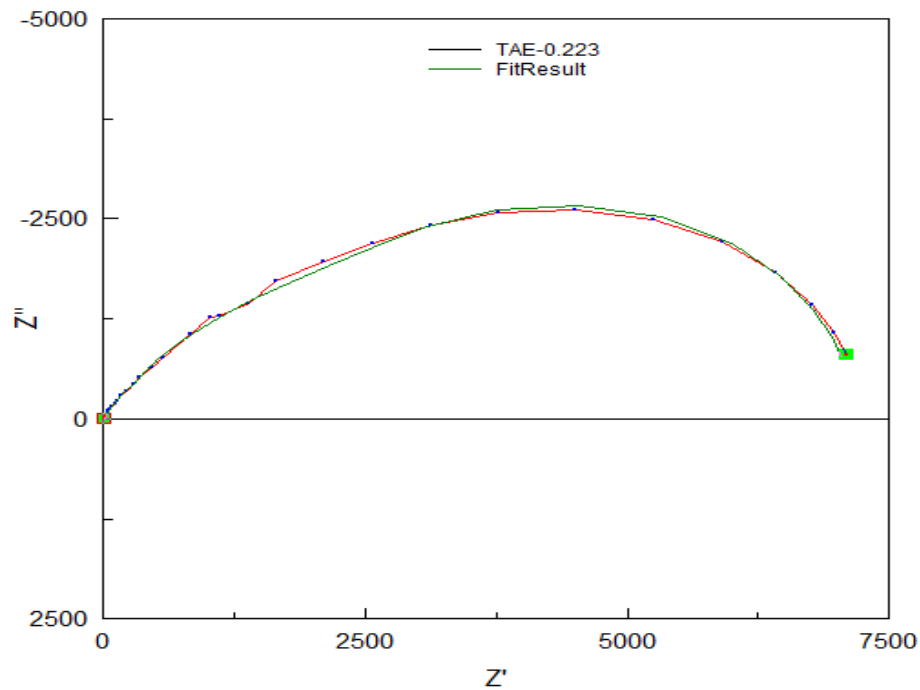


Figura 4.8 Grafica de Nyquist para la celda sensibilizada con colorante de tinto-agua-etanol.

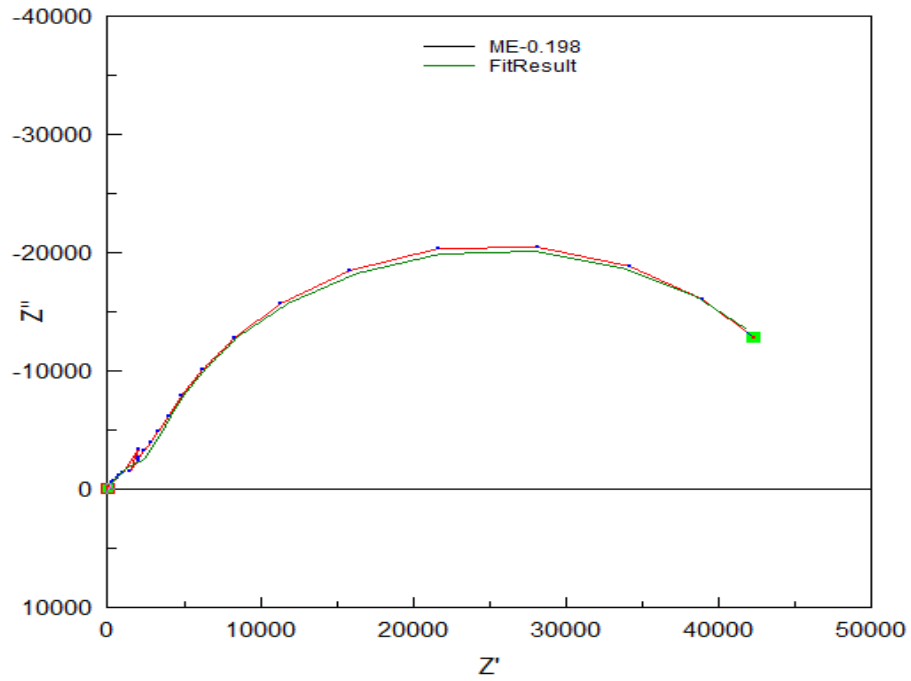


Figura 4.9 Grafica de Nyquist para la celda sensibilizada con colorante de mangle-etanol.

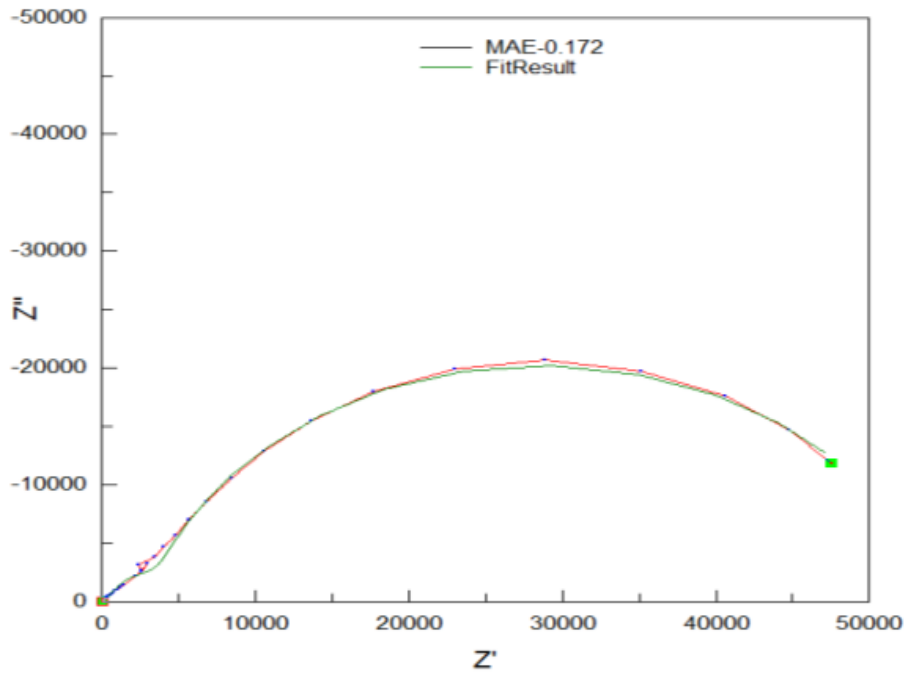
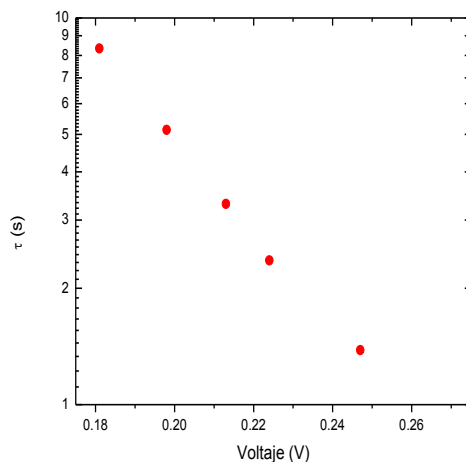
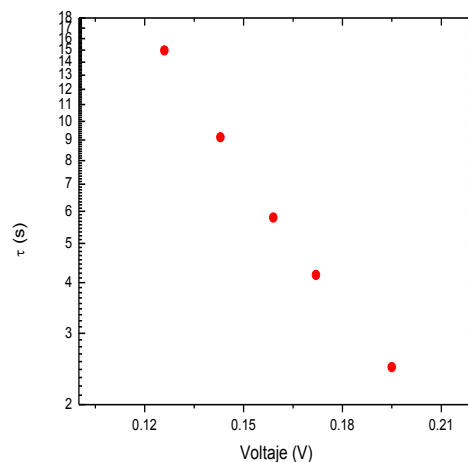


Figura 4.10 Grafica de Nyquist para la celda sensibilizada con mangle-agua-etanol.

A partir de los espectros de impedancia se determina el tiempo de vida media, es decir, el tiempo en que el electrón se mantiene durante el proceso desde que es inyectado por el colorante a la banda de conducción del semiconductor hasta llegar al contraelectrodo; que es el obtenido a partir de la frecuencia máxima del espectro real. En la Figura 4.11, a) se aprecia el tiempo de vida media para la celda tinto-etanol oscila entre 2.224 a 0.474 segundos, para potenciales de 0.214 a 0.265 V. En la figura b) se observa el tiempo de vida media para la celda tinto-agua-etanol que va de 1.789 a 0.321 segundos para potenciales de 0.180 a 0.246 V. La Figura c) muestra el tiempo de vida media para la celda mangle-etanol con valores entre 8.336 y 1.384 segundos para potenciales de 0.181 a 0.247 V. La Figura d) indica el tiempo de vida media para la celda de mangle-agua-etanol de 14.966-2.475 segundos a potenciales aplicados entre 0.126 y 0.195 V. Los valores de tiempo de vida media disminuyen a medida que el potencial se incrementa, es decir a circuito abierto es menor el tiempo de vida del electrón, el nivel de Fermi es más cercano a la banda de conducción y favorece que el electrón se recombine y disminuya así el tiempo de vida media. Aunque es relativamente pequeña la reducción en el tiempo de vida. Sin embargo en la celda mangle-agua-etanol se presenta una reducción de 12.491 segundos, a pesar de esta disminución es la celda con mayor tiempo de vida.



a)



b)

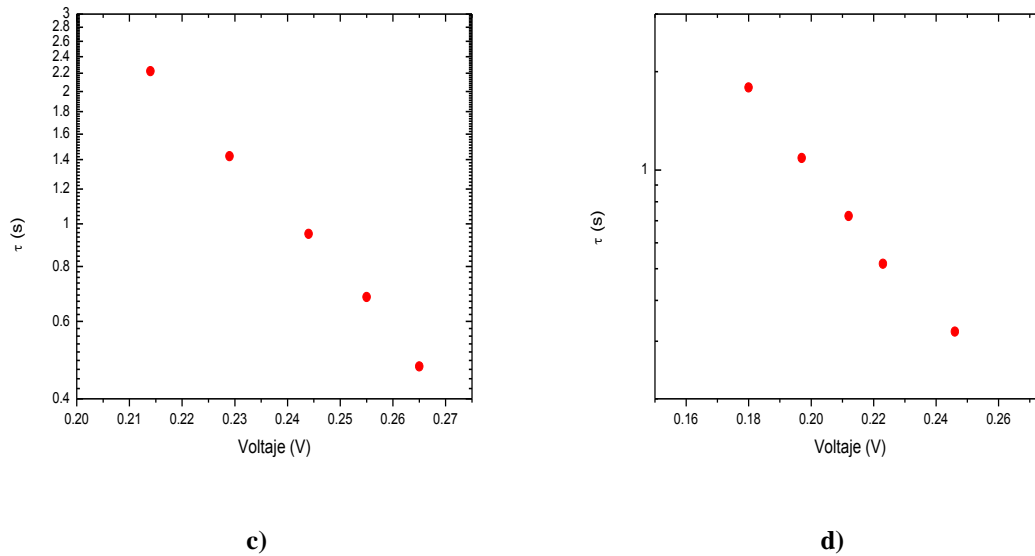


Figura 4.11 Representación del tiempo de vida media: a) Celda Tinto-Etanol, b) Celda Tinto-Agua-Etanol, c) Celda Mangle-Etanol, d) Celda Mangle-Agua-Etanol.

4.4.2 Caracterización eléctrica mediante la curva corriente-voltaje (I-V).

En la Tabla 4.4 se presentan los parámetros obtenidos en la medición de la curva I-V, mostrándose tanto para la celda de referencia elaborada con colorante artificial, como para las cuatro celdas elaboradas con colorantes naturales. Los valores de voltaje de circuito abierto que obtuvieron están entre 0.27 y 0.29, es decir un rango no tan significativo entre una y otra celda; siendo la segunda de mayores valores en los parámetros y la primera de interés la DSSC sensibilizada con tinto-etanol, la cual se encuentra por encima en cuanto a los valores de las otras pigmentadas con colorantes naturales; esto se define al tomar en cuenta como primer parámetro el factor de llenado, el cual fue el valor más alto para esta celda, así mismo los otros valores y se observa una constancia a diferencia de las otras tres celdas sensibilizadas con colorantes naturales, que pueden tener solo un valor elevado de alguno de los parámetros.

Tabla 4.4 Parámetros obtenidos de la curva I-V.

DSSC	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	$P_{m\acute{a}x}$ (mW/cm ²)	FF
Tinto (Etanol)	0.28	0.108	0.01467947	0.488
Tinto (Agua- etanol)	0.27	0.112	0.01482778	0.487
Mangle (Etanol)	0.29	0.094	0.01231502	0.455
Mangle (Agua- Etanol)	0.28	0.072	0.00674984	0.338
Artificial	0.62	4.557	1.41393422	0.498

La Figura 4.12 muestra la curva corriente-voltaje para la DSSC artificial N719, la cual se realizó para tener una referencia de un dispositivo con colorante artificial bajo el mismo procedimiento con el que fueron elaboradas las celdas sensibilizadas con colorantes naturales.

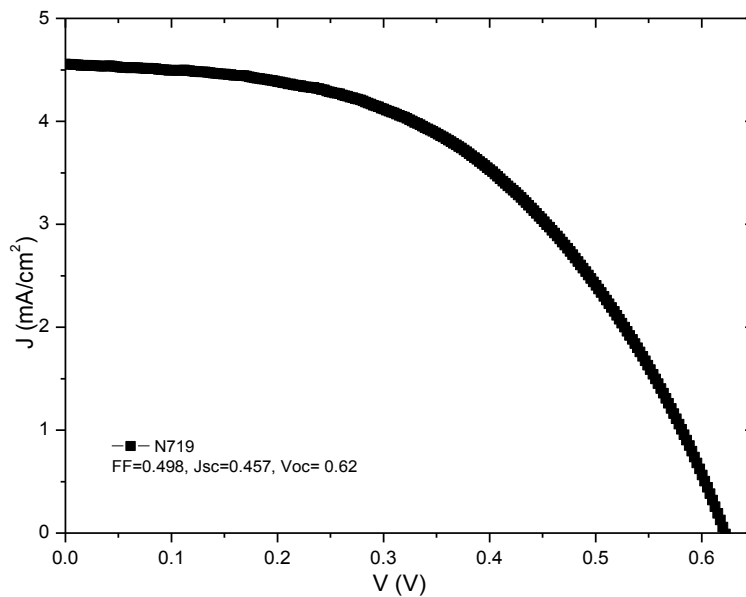


Figura 4.12 Representación de la curva densidad de corriente-voltaje para una celda sensibilizada con colorante artificial.

Es posible observar en la Figura 4.13 las curvas I-V de las cuatro celdas sensibilizadas con colorantes naturales; se distingue mayor fotocorriente en las celdas sensibilizadas con tinto aun con sus diferentes solventes: etanol y agua-etanol, presentando mejores resultados en la de tinto-agua-etanol, que a pesar de tener un voltaje de circuito abierto similar a las otras tres celdas y una corriente de corto circuito aún menor que la celda pigmentada con tinto-etanol, su factor de llenado es relativamente mayor que la de tinto-etanol, por lo que se considera a ésta como la DSSC con mejor desempeño y así mismo son notables las curvas de las celdas sensibilizadas con colorantes elaborados a partir de tinto, que las celdas pigmentadas con mangle, observándose que la celda que proporciona menor corriente de corto circuito y menor voltaje de circuito abierto es la sensibilizada con mangle-agua-etanol.

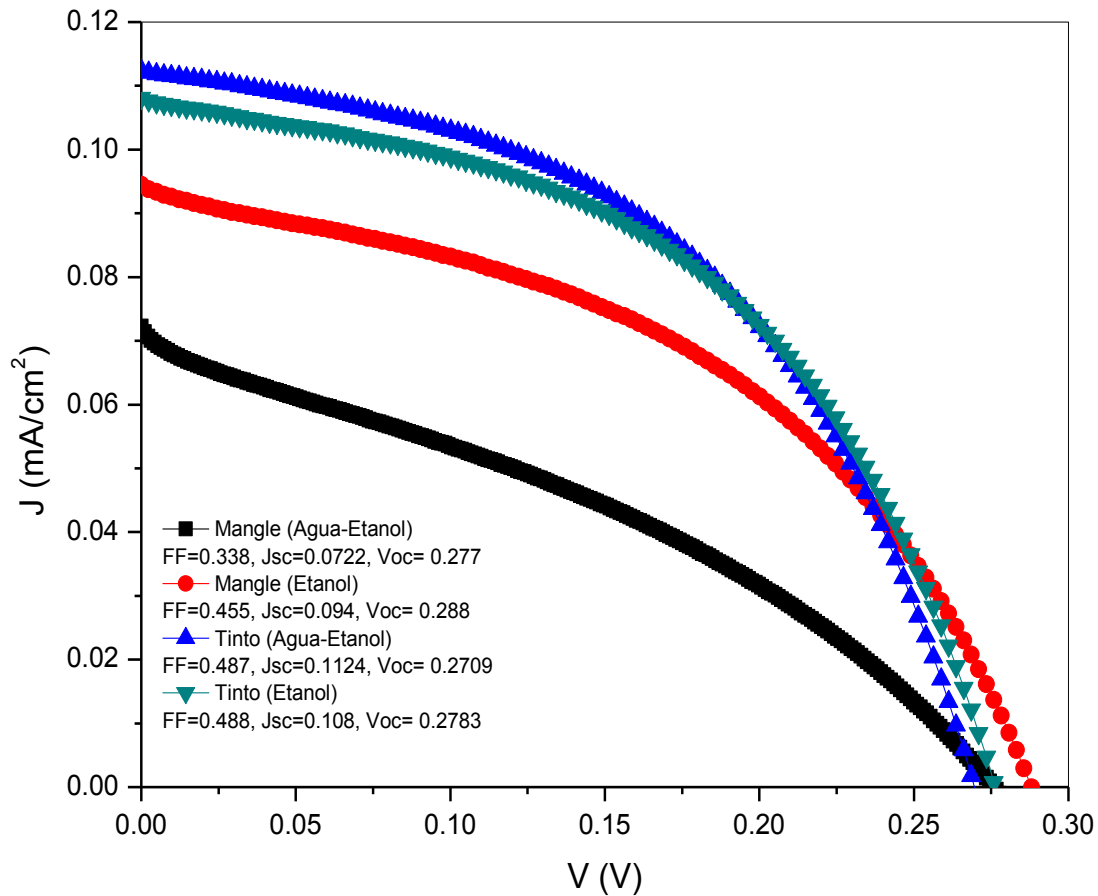


Figura 4.13 Curvas I-V de las cuatro celdas sensibilizadas con los diferentes colorantes.

CONCLUSIÓN.

La optimización del proceso de hidrólisis forzada, la extracción de los colorantes naturales de tinto y mangle, y la determinación del tiempo establecido en la impregnación de los colorantes en esta tesis permitieron llevar a cabo la fabricación de nuevos materiales orgánicos (en el caso de los colorantes) para su aplicación en el desarrollo de DSSC. Los resultados describen:

- a) Se pueden obtener nanopartículas de ZnO mediante el proceso de hidrólisis forzada o sol-gel. El difractograma así como el tamaño de grano muestran que es posible tener una estructura hexagonal tipo wurtzita con un diámetro de la partícula de 16 nm. El rango del tamaño del cristal es de 15 a 25 nm, de acuerdo con el tamaño medio obtenido a partir de XRD.
- b) En la extracción de los colorantes de los árboles de tinto y mangle se obtuvo una metodología para el proceso utilizando H_2O y C_2H_5OH . El procedimiento es realizable y puede ser utilizado para la extracción de diferentes colorantes naturales.
- c) Los espectros de absorción de los colorantes impregnados en un tiempo de 1-4 horas indicaron que los colorantes con mayor absorbancia son los impregnados por 2 y 3 horas, siendo el más estable y con mayor absorbancia en la región de 470 nm el colorante impregnado por 2 horas.
- d) El colorante con mayor absorbancia durante la impregnación de 2 horas fue el colorante de Tinto-Etanol, de acuerdo a los espectros de UV-vis.
- e) Mediante los espectros de IR de los colorantes extraídos, se determinaron las moléculas pertenecientes a cada uno de los colorantes, para el caso del tinto, la molécula antraquinona y para el mangle, la molécula antocianina.
- f) En los espectros de IR se localizaron los grupos funcionales O-H Y C-O-H de acuerdo a las bandas características o picos observados de los colorantes: Tinto-Etanol, Tinto-Etanol-Agua, Mangle-Etanol y Mangle-Etanol-Agua.
- g) La aparición de las bandas de los grupos carboxilo e hidroxilo en el espectro de FTIR del ZnO impregnado con el colorante de mangle, y por aparte, impregnado



Estudio de una celda solar sensibilizada con colorantes naturales basada en ZnO

con el colorante de tinto son una evidencia de que ocurre un anclaje del colorante a la superficie del semiconductor.

TRABAJOS FUTUROS.

1. Estudiar el efecto de absorción de otros colorantes sobre la nanoestructura con la finalidad de incrementar la eficiencia y aumentar la vida útil de tal dispositivo.
2. Aplicar estas estructuras con nuevos colorantes con la finalidad de incrementar el área efectiva de generación de portadores.
3. Realizar la fabricación de un electrolito de estado sólido para ser usado como medio iónico y así incrementar la estabilidad fotoquímica y física de la celda para aumentar la durabilidad de los módulos solares DSSC.
4. Proponer fotosensibilizadores alternativos basados en compuestos orgánicos o de origen natural para la reducción de costos de las celdas DSSC.

REFERENCIAS.

- [1] A.-P. I. P.-J. J. O. A. V. J. G. G. Pérez-Hernández, «Effect of a compact ZnO interlayer on the performance of ZnO-based,» *Solar Energy Materials & Solar Cells*, p. 21–26, 2012.
- [2] J. L. Arvizu, «“Energía de la Basura”,» *Boletín IIE vol. 21*, p. núm. 6, 1997.
- [3] Comisión Nacional para el Ahorro de Energía, «“Recursos de Energía Renovable en México”,» *Memoria de la Reunión para Fomentar las Inversiones en Energías*, 2002.
- [4] J. Huacuz, «“RE in Mexico: Barriers and Strategies”,» *Renewable Energy Focus. The International Renewable Energy Magazine*, 2001.
- [5] E. Lorenzo, «Solar Electricity, Engineering of Photovoltaic Systems.,» *Institute of Solar Energy, Polytechnic University of Madrid, Madrid España.*, 1994.
- [6] K. G. K. A. S. P. K. Tennakone K., *Journal Photochemistry and Photobiology*, p. 217, 1996.
- [7] J. K. Kreith F., «Principles of Solar Engineering,» *Hemisphere Publishing Corporation*, 1988.
- [8] J. P. C. Miranda, «Sistema fotovoltaico para aplicaciones móviles de tracción eléctrica.,» *Tesis Santiago de Chile*, p. 4, 2008.
- [9] F. P. y. H. H. W.H. Bloss, «Photovoltaics: Solar Electricity,» *World Solar Summit, conf. 003/7. UNESCO Paris*, 1993.
- [10] R. M. a. J. N. R. Van Overstraeten, «Progress in Photovoltaic Energy Conversion,» *Reports on progress in Physics*, pp. 45 1041-1112, 2013.
- [11] A. Ricaud, «Thin Film Photovoltaic Technology: From the Laboratory to Mass Production,» *Advanced Technology Assessment System, United Nationd, New York*, 1992.
- [12] R. R. f. G. G. Z. J. A. P. M. Héctor I. Olmos Castillo, «Celdas solares a partir de colorantes de vegetales,» *Revista Universidad, Ciencia y Tecnología Vol. 10 No. 35*, p. Página 120, 2008.
- [13] R. Mertens, «Photovoltaics: Present Reality and Future Prospects.,» *Advanced Technology Assessment System, United Nations, New York*, 2013.
- [14] J. A. Nazeeruddin Md, «Chem. Soc.,» pp. 1613-1624, 2001.
- [15] A. a. H. S. Laque, «Handbook of Photovoltaic Science and Engineering.,» *ISBN*, 2003.
- [16] S. H. A. H. Liu Y., *Chem. Mater 10*, pp. 3825-38-32, 1998.

- [17] S. K. S. I. Equchi K. Koga H., «Ceramic. Soc. Jpn. 108,» pp. 1067-1071, 2000.
- [18] S. H. A. H. Sayama K., «Chem. Mater. 10,» pp. 3825-3832, 1998.
- [19] Burnside S. et al., *J. Phys. Chem. B* 103, pp. 9328-9332, 1999.
- [20] L. H. H. A. L. S. He J., *J. Phys. Chem. B* 103, pp. 8940-8943, 1993.
- [21] F. S. G. B. Zaban A., *J. Phys. Chem. B* 102, pp. 452-460, 1998.
- [22] Wang Z. et al., *Chem. Mater.* 13, pp. 678-682, 2001.
- [23] T. Y. K. D. D. J. Haque S., *J. Phys. Chem. B* 102, pp. 1745-1749, 1998.
- [24] L. W. V. F. E. S. R. Salafsky J., *J. Phys. Chem. B* 102, pp. 766-769.
- [25] W. F. Schwarzburg K., *Appl. Phys. Lett.* 58, pp. 2520-2522, 1991.
- [26] Wahl A. Augustynski J., *J. Phys. Chem. B* 102, pp. 7820-7828, 1998.
- [27] O. G. M. G. S. P. Cao F., *Phys. Chem. B* 100, pp. 17021-17027, 1996.
- [28] Solbrand A. et al., *J. Phys. Chem. B* 101, pp. 2514-2518, 1997.
- [29] B. C. A. R. Smestad G., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 32, pp. 259-288, 1994.
- [30] H. S. C. S. F. D. H. M. R. Bhatt, «Proceedings of the 26th PVSC,» p. 383, 1997.
- [31] R. B. L. Richard Feynman, «Matthew Sands: The Feynman Lectures on Physics,» *Volumen III*.
- [32] B. D. Cullity, «Elements of X-Ray Diffraction,» *Addison-Wesley Publishing Company*, 1978.
- [33] A. D. P. G. S. J. Z. a. Y. L. H. Chen, *Semicon. Sci. and Tech* 23, 2008.
- [34] G. Scherer, *J. Am. Ceram. Soc.* 73, 1990.
- [35] U. Schubert y N. W.-V. Hüsing, «Synthesis of Inorganic Materials,» *Wiley-VCH: Weinheim, Germany*, pp. 192-221, 2005.
- [36] F. Sahagún, «Bernardino de: Historia General de las Cosas de Nueva España,» *Ediciones Porrúa*, 1985.
- [37] D. W. D. Skoog, «Análisis Instrumental,» *Madrid: Mc Graw Hill*, 2001.

- [38] S. E. P. T. E. J. A. Brunauer, «Chem. Soc. Vol. 60,» p. 309, 1938.
- [39] C. Burgess y A. Knowles, «Practical Absorption Spectrometry, Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry: Volume 3,» *Chapman and Hall*, 1984.
- [40] J. M. a. W. Johnson, «"Fundamentals of Impedance Spectroscopy",» *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems.*, pp. pp. 1-35, 1987.
- [41] «Manual,» *Gamry Instruments* © , 1997-2003.
- [42] A. S. MEJIA, «Tesis Magíster Scientie-física: Estudio de propiedades,» 1993.
- [43] S. S. K. Gregg, «Adsorption, Surface Area and Porosity. London : Academic Press, 2ed,» 1982.
- [44] G. B. M. L. G. G. P. M. N. B. J. De la Torre, «"Using silicon nanostructures for the improvement of silicon solar cells efficiency",» *Thin Solid Films*, p. 3, 2006.
- [45] O. Madelung, «"Semiconductors-Basic Data",» 1996.
- [46] Argazzi R. et al., «Inorganic Chemistry,» pp. 269-277, 1994.
- [47] N. M. e. a. Langmuir, pp. 16, 85, 25-8528, 2001.
- [48] F. D. G. M. Redmond G, *Chem. Mater.* 6, pp. 686-691 , 1994.
- [49] J. P. Rensmo H. et al., «Chem. B 101,» pp. 2598-2601, 1997.
- [50] Hara K. et al., «Sol. Energy Mater,» *Sol. Cells* 64, pp. 115-134, 2000.
- [51] K. P. H. S. Nars S., «Phys. Chem. B 102,» pp. 10047-10056, 1998.
- [52] L. H. H. A. L. S. He J., *Phys. Chem. B* 103, pp. 8940-8943, 1993.
- [53] K. G. K. I. P. V. Tennakone K., *Chem. Commun*, pp. 15-16, 1999.
- [54] Tennakone K. et al., *Chem. Mater.* 11, pp. 2474-2477, 1999.
- [55] Z. A. G. B. Ferrere S., *J. Phys. Chem.* 101, pp. 4490-4493, 1997.
- [56] Sayama K. et al., *Chem. Lett.* , pp. 753-754, 1998.
- [57] H. S. D. S. K. P. Khazraji A., *J. Phys. Chem. B* 103, pp. 4693-4700, 1999.
- [58] Tachibana Y. et al., *J. Phys. Chem.* 100, pp. 20056-20062, 1996.

- [59] Rehm J. et al., *J. Phys. Chem.* 100, pp. 9577-9578, 1996.
- [60] Ellingson R. et al., *J. Phys. Chem. B* 102, pp. 6455-6458, 1998.
- [61] M. J. G. M. W. J. Huber R., *J. Phys. Chem. B* 106, pp. 6494-6499, 2002.
- [62] B. B. S. W. W. F. Hannappel T., *P. Phys. Chem. B* 101, pp. 6799-6802, 1997.
- [63] Y. S. C. M. C. J. E. Murakoshi K., «Electron Transfer Dynamics of Photosensitizer Zinc Oxide Nanocluster,» , in *Moskovits M, Ed, Interfacial*, pp. 221-238, 1997.
- [64] W. Y. L. T. Asbury J., *J. Phys. Chem. B* 103, pp. 6643-6647, 1999.
- [65] Asbury J. et al., *J. Phys. Chem. B* 105, pp. 4545-4557, 2001.
- [66] Tachibana et al., *J. Phys. Chem. B* 104, pp. 1198-1205 , 2000.
- [67] Huber R. et al., *J. Phys. Chem. B* 104, pp. 8995-9003, 2000.
- [68] H. S. K. P. Nasr S., *J. Phys. Chem. B* 102, pp. 4944-4951, 1998.
- [69] M. D. Stanley A., *Aust. J. Phys. Chem.* 48, pp. 1293-1300, 1995.
- [70] I. P. G. M. Matthews D., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 44, pp. 119-155, 1996.
- [71] Solbrand A. et al., *J. Phys. Chem. B* 103,, pp. 1078-1083, 1999.
- [72] Sommeling A. et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 62, pp. 399-410, 2000.
- [73] V. D. De Jongh P., *Phys. Chem. Rev. Lett.* 77, pp. 3427-3430, 1996.
- [74] H. R. H. P. Konenkamp R., *J. Phys. Chem. B* 104, pp. 2044-2052 , 2000.
- [75] P. A. Tipler, « Física, Volumen II, cuarta edición.».
- [76] H. M. N. T. T. S. F. 4. Takuya Kawashima.
- [77] X. M. L. L. D. C. Q. Y. J.M. Bian, *Chem. Phys Lett.* 393, p. 256, 2004.
- [78] J. C. I. Akasaki, « Growth. 905,» p. 237, 2002.
- [79] C. C. Y. C. S. C. Y.H. Hsien, *Appl. Catal. B* 31 , p. 241, 2001.
- [80] M. K. K.M. Schindler, *J. Phys. Chem. B* 94, p. 8222, 1990.



- [81] M. D. M.A. Fox, *Chem Rev.* 93 , p. 54, 1993.
- [82] D. William, «Materials Science and Engineering: An Introduction,» 2003..
- [83] R. F. I. M. F. T. Torimoto, *J. Electrochem. Soc.* 143 , p. 3712, 1996.
- [84] M. G. R.F. Howe, *J. Phys. Chem.* 89, p. 4495, 1985.
- [85] K. M. Hidehiro Kumazawa, «Fabrication of barium titanate thin films,» *Thin solid films* 353 , pp. 144-148, 1999.
- [86] Z. Y. M. S. Z. J. Zhang, «Dielectric properties of ferroelectric strained superlattices BaTiO₃/SrTiO₃,» *Thin solid films* 375 , pp. 255-258, 2000.
- [87] H. N. K. S. H. Basantakumar Sharma, «Electrical properties of sol-gel processed barium titanate films.,» *Thin solid films* 330, pp. 178-182, 1998.

ANEXOS.

ANEXO A.

Materiales para la síntesis de ZnO.

❖ Reactivos:

- NaOH marca CIVEQ.
- $\text{Zn}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ marca SIGMA ALDRICH.
- Alcohol etílico marca J. T. Baker.
- H_2O desionizada marca Golden Bell.
- Acetona marca J. T. Baker.

❖ Material de laboratorio:

- 1 Vaso de precipitado de 100 ml para la solución A.
- 1 Vaso de precipitado de 40 ml para la solución B.
- 1 Vaso de precipitado de 40 ml.
- Probeta graduada de 10 ml
- Micropipeta.
- Agitadores magnéticos.
- Parafilm.

ANEXO B.

Materiales para la extracción de los colorantes.

❖ **Materia prima:**

- 0.009 g de tinto (polvo).
- 0.007 g de mangle (polvo).

❖ **Reactivos:**

- Alcohol etílico marca J. T. Baker.
- H₂O desionizada marca HYCEL DE MÉXICO

❖ **Material de laboratorio:**

- 2 Vasos de precipitado de 50 ml.
- 1 Probeta de 50 ml.
- 1 Espátula.
- 2 Vidrios de reloj.
- Agitadores magnéticos.
- Parafilm.

Para obtener las masas de los polvos de tinto y mangle después de la preparación de la materia prima acuerdo a la concentración se realizó lo siguiente:

(P. M) = Peso molecular

P.M del tinto= 375 g/gmol.

P.M del mangle= 285 g/gmol.

V_{Etanol o mezcla}= 50 ml= 0.05 L

De acuerdo a:

$$M = \frac{n}{V} = \frac{m}{\frac{PM}{V}}; \quad m = M \cdot V \cdot PM$$

Concentración	Masas obtenidas
0.0005 M	m (Tinto)= 9.375 mg= 0.009 g m (Mangle)= 7.125 mg= 0.007 g

ANEXO C.

Proceso de lavado de los sustratos.

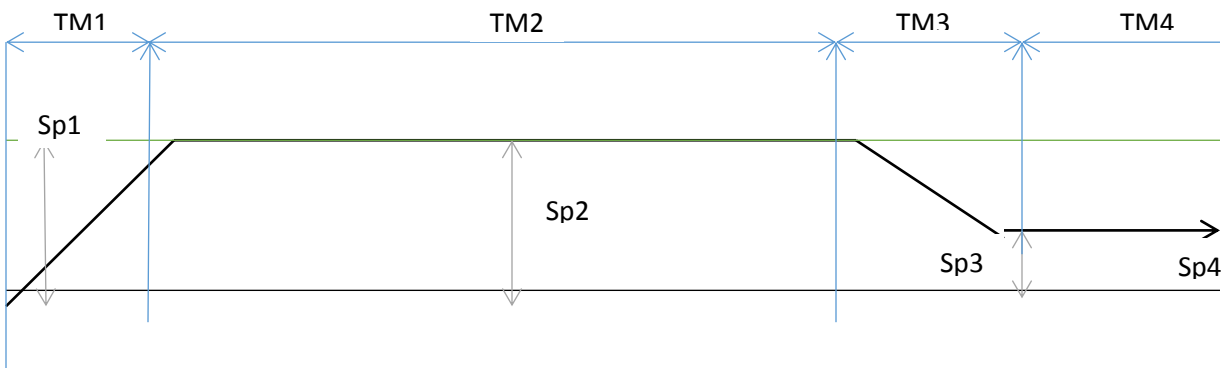
La limpieza de los vidrios conductores o vidrios corney utilizados en este trabajo, es uno de los pasos de mayor cuidado. A continuación se mencionan los pasos a seguir para obtener una mejor limpieza del material.

1. En un vaso de precipitado de 500 ml, agregar H₂O destilada y 5 ml de jabón líquido (alcalino concentrado), se calienta entre una temperatura de 80°C-90°C.
2. Rotular los sustratos.
3. Colocar un sustrato en un vaso de precipitado y agregar H₂O con jabón, se lleva al baño ultrasónico por 5 minutos.
4. Tomar el sustrato con las pinzas y colocarlo en otro vaso con H₂O destilada caliente, se lleva al baño ultrasónico por 5 minutos.
5. Repetir el paso anterior por lo menos 4 veces.
6. En un vaso de precipitado colocar H₂O desionizada (donde se encuentra el sustrato), se lleva a baño ultrasónico por 5 minutos.
7. Tomar el sustrato con las pinzas y secar con N₂.
8. Guardar en el desecador.

ANEXO D.

Activación de los vidrios conductores.

Después del previo lavado, los vidrios conductores se someten a un tratamiento a 450°C en la estufa de calentamiento Thermo Scientific de acuerdo a la siguiente rampa:



PrG=0

SPP=25

SIC=0

-Sp1= 450°C

-TM1=30 min.

-TM2=30 min.

-Sp2=450°C

-Sp3=25°C

-TM3=30 min.

-TM4= 15 min.

Sp4= 25°C

ANEXO E.

Impregnación de los colorantes .

- a. Se sumergieron los sustratos por 1, 2, 3, 4 y 5 horas en colorantes de tinto (etanol), tinto (H₂O) y mangle (etanol) de la siguiente manera:

Primer conjunto

Tinto (Etanol)	Entrada	Salida
1 hora	13:50	14:50
2 horas	13:50	15:50
3 horas	13:51	16:51
4 horas	13:51	17:51
5 horas	13:52	18:52

Tinto (H₂O/etanol)	Entrada	Salida
1 hora	13:52	14:52
2 horas	13:52	15:52
3 horas	13:53	16:53
4 horas	13:53	17:53
5 horas	13:54	18:54

Tinto (Mangle)	Entrada	Salida
1 hora	13:54	14:54
2 horas	13:54	15:54
3 horas	13:55	16:55
4 horas	13:55	17:55
5 horas	13:56	18:56

Segundo conjunto.

colorantes 4 horas	Tinto (Etanol)	Tinto (H ₂ O/etanol)	Mangle (Etanol)
Entrada	12:00	12:02	12:03
Salida	16:00	16:02	16:03

Tercer conjunto.

Tinto (Etanol)	Entrada	Salida
2 horas	11:20	13:20
3 horas	11:20	14:20

Tinto (H ₂ O/etanol)	Entrada	Salida
2 horas	11:30	13:30
3 horas	11:30	14:30

Mangle (Etanol)	Entrada	Salida
2 horas	11:30	13:30
3 horas	11:30	14:30

Cuarto conjunto.

Tinto (Etanol)	Entrada	Salida
1 hora	13:09	14:09
2 horas	13:09	15:09
3 horas	13:09	16:09
4 horas	13:09	17:09



Estudio de una celda solar sensibilizada con colorantes naturales basada en ZnO

Tinto (H ₂ O/etanol)	Entrada	Salida
1 hora	13:03	14:03
2 horas	13:03	15:03
3 horas	13:03	16:03
4 horas	13:03	17:03