



BUAP

*Instituto de Ciencias
Centro de Investigaciones en Dispositivos Semiconductores
Posgrado en Dispositivos Semiconductores*

**Fabricación y Caracterización de Celdas Solares de TiO₂ sensibilizadas
con colorantes orgánicos obtenidos de *Dactylopius Coccus Costa*
(grana cochinilla) y Jamaica**

*Tesis sometida como requisito para obtener el grado de
Maestra en Dispositivos Semiconductores*

Presentada por:

Olga Lucero Illescas Sanchez

Dirigida por:

Dr. Enrique Rosendo Andres
Director

Dr. Crisoforo Morales Ruiz
Codirector

Dr.

Dr. Valentín López Gayou (CIBA-Tlaxcala, IPN)

2020, Puebla Pue.

DEDICATORIA

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla BUAP.

Al Consejo Nacional de ciencia y Tecnología CONACYT por la beca que me otorgó durante mi estancia en la maestría.

Al Posgrado en Dispositivos Semiconductores PDS por apoyarme académicamente.

A la Dra. Laura Elvira Serrano, responsable del Laboratorio Central del Instituto de Física de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (IFUAP) por ayudarme a realizar las mediciones de perfilometría.

A la Dra. Primavera López Salazar técnico del laboratorio de Difracción de Rayos X del CIDS.

Al Dr. Julio Villanueva Cab, responsable del Laboratorio de Fabricación y Caracterización de Celdas Solares Emergentes, del Ecocampus Valsequillo BUAP.

Al Dr. José Alberto Luna, responsable del laboratorio de mediciones fotoeléctricas de CIDS, y a sus estudiantes Zayra Hernández Simón y Gabriel Mendoza Conde.

A la Dra. Reina Isasmendi Galeazzi Isasmendi, por brindarme la facilidad de realizar parte de los procesos químicos en el laboratorio de Materiales Nanoestructurados del CIDS.

RESUMEN

Una de las alternativas más prometedoras desde el punto de vista tecnológicos es la de fabricar celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales ya que han demostrado tener una relativa alta eficiencia a un bajo costo de producción.

Particularmente, la motivación del presente proyecto se basa además de lo antes mencionado, en la constante búsqueda de nuevos materiales y procesos para la fabricación de celdas solares. Particularmente nos interesa desarrollar métodos ecológicos y que sean amigables con el medio ambiente. Es por eso por lo que se propone el desarrollo y fabricación de celdas solares a base de colorantes orgánicos, particularmente, se propone utilizar como colorante al ácido carmínico obtenido de la grana cochinilla y Jamaica.

El presente trabajo se reporta los resultados que se obtuvieron del estudio de la fabricación y caracterización de celdas solares tipo Grätzel o DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells) con TiO_2 sensibilizadas con colorantes orgánicos obtenidos de *Dactylopius Coccus* Costa (grana cochinilla) y Jamaica.

Se construyeron los electrodos con TiO_2 , mediante el depósito del Dr. Blade, mientras que los contraelectrodos de vidrio conductor se recubrieron con grafito de un lápiz común y como electrolito se utilizó yodo comercial.

La extracción de la tinta de grana cochinilla, se realizó mediante extracción alcohólica utilizando carbonato de sodio, mientras que la tinta de Jamaica se obtuvo por maceración. Se realizó la caracterización óptica de ambos colorantes mediante espectroscopía UV-Vis.

En la construcción de los electrodos con TiO_2 se utilizó cintas adhesivas para obtener diferentes espesores y encontrar un espesor óptimo para tener buenas eficiencias.

Los resultados de las caracterizaciones mostraron que las celdas sensibilizadas con Jamaica reportan mejor eficiencia en comparación con las celdas sensibilizadas con grana cochinilla.

Si bien las eficiencias encontradas son bajas para ambas celdas, estas eficiencias comparadas con artículos publicados en la red en cuanto a la eficiencia y voltajes de circuito abierto son similares, lo novedoso de este trabajo es que se obtienen datos similares utilizando materiales de bajo costo.

TABLA DE CONTENIDO

Dedicatoria	
Agradecimientos	
Resumen	
Introducción.....	13
Capítulo 1	
<i>Celdas Solares Sensibilizadas con colorantes</i>	
Descripción de una celda de Grätzel	20
Funcionamiento de una DSSC.....	20
Procesos cinéticos	20
Componentes de una DSSC	24
Sensibilizadores	24
El dióxido de titanio como fotocatalizador.....	24
Estructura del TiO ₂ y sus propiedades electrónicas.....	25
Electrolitos.....	26
Sustratos de cristal recubierto con óxido conductor transparente.....	27
Método Doctor Blade.....	27
Sensibilizador Orgánico.....	28
Grana cochinilla	29
Ácido carmínico	30
Antocianinas	31
Carotenoides.....	32
Jamaica como sensibilizador orgánico para DSSC.....	34
Composición química de la Jamaica	34
Mediciones de eficiencia.....	36
Capítulo 2	
<i>Técnicas de Caracterización</i>	
Difracción de Rayos X.....	38
Espectroscopía Ultravioleta Visible (UV-Vis).....	39
Perfilometría.....	43
Simulador Solar	44
Capítulo 3	
<i>Desarrollo experimental</i>	
Limpieza de materiales.....	45
Elaboración de la pasta de TiO ₂	46
Depósito de las películas de TiO ₂	47
Contraelectrodo de grafito.....	48
Extracción de tintas.....	49
Extracción de ácido carmínico.....	49

Colorante orgánico de jamaica.....	51
Fabricación de celdas sensibilizadas con colorante orgánico.....	51
Capítulo 4	
<i>Resultados y caracterizaciones</i>	
Caracterización óptica de las tintas.....	55
Caracterización estructural.....	59
Perfilometría	61
Mediciones eléctricas con simulador solar	63
Conclusiones	68
<i>Trabajo a futuro</i>	70
<i>Bibliografía</i>	71

INDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** *Componentes principales de una celda DSSC*
- Figura 1.2** *Procesos electroquímicos en una celda solar DSSC*
- Figura 1.4** *Fases cristalinas del dióxido de titanio*
- Figura 1.3** *Placas de vidrio con recubrimiento de FTO*
- Figura 1.5** *Técnica de depósito por el método Dr. Blade, en la figura se observa un rodillo que extiende la pasta de TiO_2 , esta técnica permite manipular el espesor deseado sobre las placas conductoras.*
- Figura 1.6** *Grana cochinilla*
- Figura 1.7** *Estructura química del ácido carmínico*
- Figura 1.8** *Estructura de la antocianina.*
- Figura 1.9** *Estructura química del carotenoide*
- Figura 1.10** *Clasificación de carotenoides*
- Figura 2** *Interacción de los rayos X y la estructura cristalina de un material*
- Figura 2.1** *Muestra de una cubeta de cuarzo a la que se le incide un haz monocromático*
- Figura 2.2** *Equipo de perfilometría del IFUAP.*
- Figura 3** *Limpieza de sustratos de FTO en ultrasonido*
- Figura 3.1** *Mezcla de TiO_2 con solventes*
- Figura 3.2** *Depósito de TiO_2 por medio de la técnica de Dr. Blade*
- Figura 3.3** *Secado de electrodos con pasta de TiO_2 a $500^\circ C$.*
- Figura 3.4** *Contraelectrodos de grafito.*
- Figura 3.5** *Tamizado del polvo de la grana cochinilla*
- Figura 3.6** *Solución alcohólica con carbonato de potasio y grana cochinilla*
- Figura 3.7** *a) Proceso de filtración b) Almacenamiento de la tinta grana cochinilla*
- Figura 3.8** *Electrodos sumergidos en tinta de jamaica*
- Figura 3.9** *Etiquetado de electrodos*
- Figura 3.10** *Celda DSSC armada*
- Figura 3.11** *Celda DSSC puesta en el simulador solar*
- Figura 4** *Transmitancia de la tinta de jamaica y ácido carmínico*
- Figura 4.1** *Gráfica de absorbancia del ácido carmínico y flor de jamaica*
- Figura 4.2** *Gráfica de absorbancia de la tinta de ácido carmínico*
- Figura 4.3** *Patrón de difracción del contraelectrodo que contiene grafito*
- Figura 4.4** *Patrón de difracción del fotoelectrodo que contiene dióxido de titanio en fase anatasa y FTO.*
- Figura 4.5** *Relación de espesores con el número de cintas*
- Figura 4.6** *Curvas I-V de la celda de grana cochinilla con diferentes espesores*
- Figura 4.7** *Curvas I-V de la celda con tinta de jamaica con diferentes espesores*
- Figura 4.8** *Relación de eficiencias con el espesor de las películas de TiO_2*

Índice de tablas

Tabla 1. *Porcentaje de energía que llega del sol hasta la Tierra de cada uno de los segmentos de los espectros señalados.*

Tabla 4.1 *Longitudes de onda con relación al color absorbido y observado. De acuerdo con los máximos de absorción de la Jamaica (520 nm) y del ácido carmínico (520 nm), estas tintas absorben el color verde amarillento y por lo que el color observado en ambas tintas es el color puede estar entre púrpura y violeta.*

Tabla 4.2 *Relación de número de cintas y espesores.*

Tabla 4.3 *Parámetros importantes de la celda solar con tinta de grana.*

Tabla 4.3 *Parámetros importantes de la celda solar con tinta de jamaica.*

Abreviaturas

AM0:	Air Mass Zero
DSSC:	Dye Sensitized Solar Cells
eV:	electroVolt
FDA:	Food and Drug Administration
FF :	Fill Factor
FTO:	Flourine doped tin oxide
I_{sc}:	Corriente en corto circuito
ITO:	Indium Tin Oxide
μm:	micrómetro
ml:	mililitro
Na₂CO₃:	Carbonato de sodio
Nm :	nanómetro
NaOH:	Hidróxido de sodio
SnO₂:F:	Dióxido de estaño dopado con flúor
TCO:	Transparent conducting oxide
TiO₂ :	Dióxido de titanio
V_{oc}:	Voltaje de circuito abierto

OBJETIVO GENERAL

- Fabricación y caracterización de celdas solares a base de TiO_2 , sensibilizadas con colorantes obtenidos de la grana cochinilla y de la flor de jamaica.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Depositar películas de TiO_2 mediante la técnica Dr. Blade.
- Caracterizar óptica y estructuralmente las películas de TiO_2 obtenidas.
- Fabricar celdas solares utilizando los tintes orgánicos obtenidos a partir de la grana cochinilla y de la flor de jamaica.
- Llevar a cabo la caracterización de las celdas solares mediante corriente voltaje.
- Obtener la eficiencia de las celdas solares fabricadas con los tintes obtenidos.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la sociedad se ha preocupado por las cuestiones relacionadas con los problemas ambientales, sobre todo en lo que respecta al uso de los recursos no renovables y en el efecto de las acciones del hombre hacia el medio ambiente. Las fuentes de energía no renovables y renovables constituyen la base del desarrollo sostenible: económico, social y calidad medioambiental. Actualmente el crecimiento económico a nivel mundial conduce inevitablemente al agotamiento paulatino de los recursos naturales no renovables del planeta, lo que conlleva a la degradación ambiental y al aumento de la pobreza.

México posee una gran variedad de recursos naturales renovables que generan energía eléctrica, tales como la energía eólica, térmica, hidráulica, geotérmica solar entre otras.

La fuente de energía solar puede ser transformada en energía eléctrica mediante celdas solares fotovoltaicas, que son capaces de transformar la luz solar en energía eléctrica.

Las celdas solares dependen del efecto fotovoltaico para su operación, este efecto fue reportado a principios de 1839 por Henry Becquerel cuando estaba experimentando con una pila electrolítica con electrodos de platino y comprobó que la corriente circulaba en uno de los electrodos al exponerse al sol y en 1873 el ingeniero eléctrico inglés Willoughby Smith descubrió el efecto fotovoltaico en sólidos, en este caso en Selenio., cinco años más tarde, el inglés William Adams profesor de Filosofía y su alumno Richard Evans, crearon la primera celda fotovoltaica de Selenio. Estos experimentos sugerían que la luz solar podría transformarse en energía eléctrica. En el año de 1953 Gerald Pearson de Bell Laboratories, fabricó una celda fotovoltaica de Silicio, que mostró ser más eficiente que las celdas solares hechas de Selenio [1].

FUENTE FÍSICA DE LA LUZ SOLAR

El espectro solar está conformado por tres segmentos, la radiación visible comprendida entre 400 nm a 700 nm, la radiación ultravioleta que comprende longitudes de onda menores a 400 nm y la radiación infrarroja donde las longitudes de onda mayores a 700 nm. En la siguiente tabla se exponen los porcentajes de energía del espectro solar, que llegan a la superficie terrestre [1]

Tabla 1. Porcentaje de energía que llega del Sol hasta la Tierra de cada uno de los segmentos de los espectros señalados.

Espectros	nm	Energía del sol (%)
Rayos X, rayos gamma y ultravioleta.	10 - 400	9
Radiación visible.	400-700	42
Rayos infrarrojos, microondas y ondas de radio.	700-30000000	49

La constante solar o masa de aire cero (AM0) es la energía que llega del Sol hasta el límite superior de la atmósfera; se refiere a una unidad de superficie que forma un ángulo recto con la dirección de la radiación y tiene un valor de 1368 kW/m².

En la figura 1 se muestra la radiación de cuerpo negro ideal en color amarillo, en color naranja la radiación solar antes de entrar a la atmósfera y la superficie terrestre después de ser modificada por la atmósfera, el área negra representa la luz que no es visible a nuestros ojos [2].

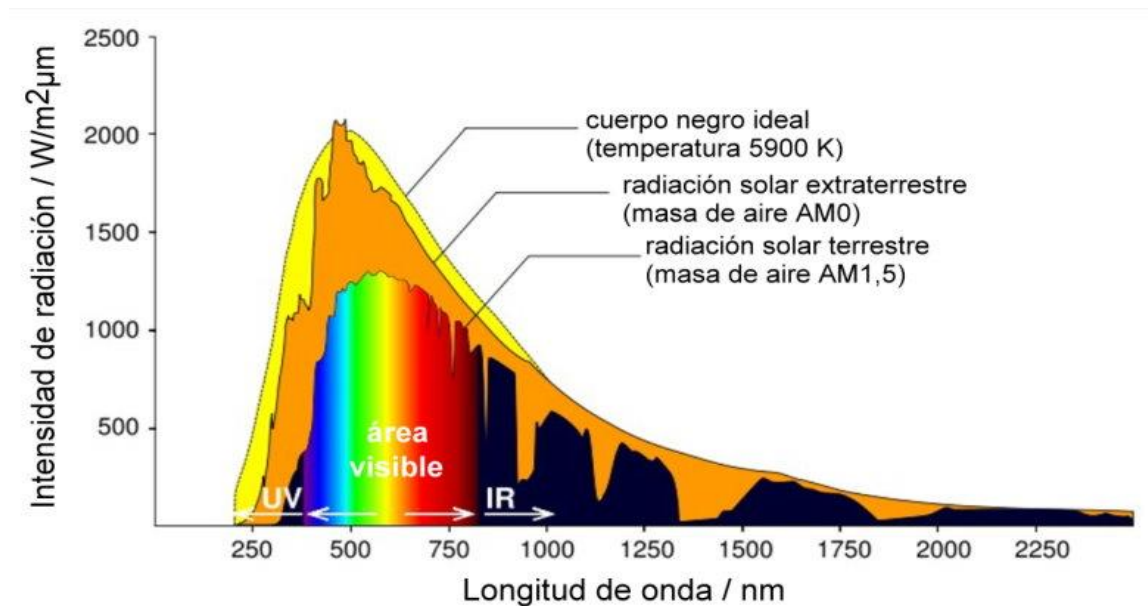


Figura 1. Espectro de radiación solar

Se conocen tres importantes tipos de celdas solares, entre las que destaca la celda solar de primera generación son conocidas como celdas en oblea y en su diseño se emplean obleas delgadas de Silicio, actualmente este tipo de celdas de primera generación se emplean en la producción comercial de paneles fotovoltaicos y se encuentran en sistemas diseñados para autoconsumo.

También se encuentran las celdas solares de segunda generación donde igualmente se emplean obleas de silicio, pero su funcionamiento está basado en depósitos epitaxiales, la fabricación de una celda solar de segunda generación es de alto costo debido a la técnica de depósito y materiales requeridos, la utilización de estas celdas se emplea hacia el espacio exterior.

Finalmente se encuentran las celdas solares sensibilizadas con colorantes o tinte Dye-Sensitized Solar Cells, (DSSC) pertenecen a las celdas solares de tercera generación, estas tratan de imitar el proceso de fotosíntesis, la principal ventaja de estas celdas es su viabilidad económica acompañado de un proceso simple y ecológico de fabricación. Estas celdas solares de tercera generación pretenden disminuir el costo y aumentar la eficiencia. En las DSSC, la absorción de fotones y el transporte de carga se lleva a cabo por separado a través de sensibilizadores y semiconductores y esta es una de las características que las distinguen de las celdas solares de generación anterior.

La estructura básica de una DSSC consiste en un colorante sensibilizador que absorbe los fotones, un óxido metálico para transportar los portadores de carga, un electrolito y un contraelectrodo para regenerar el sensibilizador. Sin embargo, la estabilidad de DSSC es el principal desafío, especialmente debido al uso de electrolito líquido y la calidad del sellado.

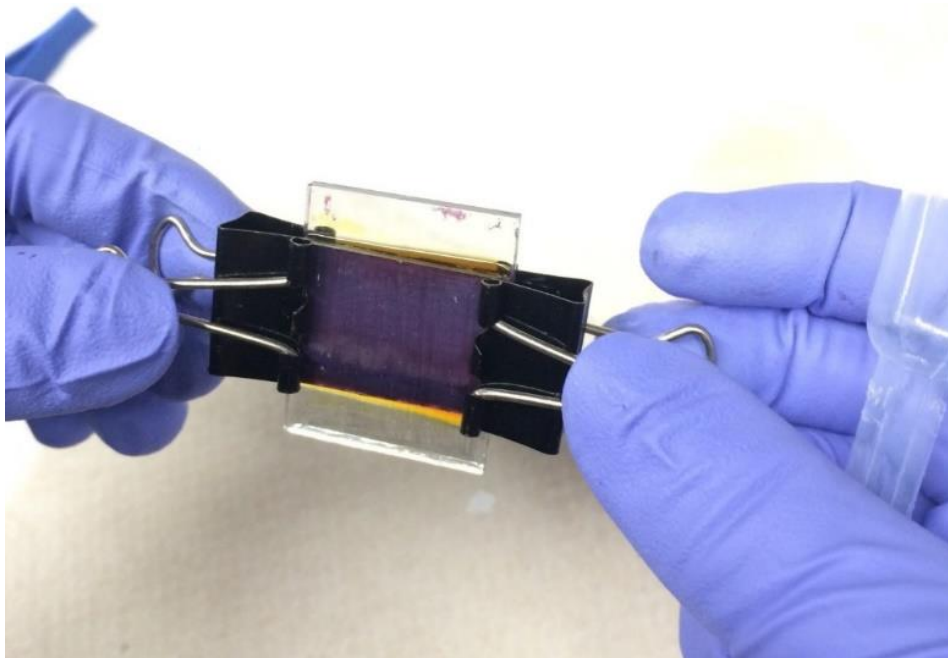


Figura 2. Celda solar de tercera generación.

Al respecto, se han propuesto diversos colorantes como sensibilizadores, por ejemplo, los colorantes fluorescentes, porfirinas, complejos a base de platino, ftalocianinas, etc. Particularmente, el colorante a base de Rutenio que es ampliamente utilizado y ha demostrado una eficiencia de casi 11%, las desventajas de este material incluyen baja disponibilidad, su alto costo y toxicidad. Como alternativa, se han propuesto colorantes naturales (ácido carmínico) que se obtienen a partir de hojas, frutas, flores e insectos como una buena opción debido a la facilidad de síntesis, son biodegradables y tienen bajo costo.

El trabajo inicial en el estudio de las celdas sensibilizadas con tinte empezó en los años 90, en la actualidad se han investigado miles de tintas, así como también se han optimizado muchos electrolitos y diferentes películas mesoporosas con diferentes morfologías y composiciones para el desarrollo de las DSSC. En las tablas oficiales se han reportado las eficiencias récord, por encima del 12% y se basan en un electrolito complejo.

La parte principal del dispositivo es la capa de óxido mesoporoso compuesta por una red de nanopartículas de TiO_2 sinterizado esta capa se deposita sobre un óxido conductor transparente (TCO) formando un contacto óhmico. Típicamente el espesor de la película mesoporosa es de $10\ \mu\text{m}$ y el tamaño de nanopartícula es de 10-30 nm de diámetro, con porosidad de 50-60%. La capa mesoporosa se deposita sobre el óxido conductor transparente o en un substrato de plástico conductor. La fotoexcitación resulta de la inyección de un electrón dentro de la banda de conducción del óxido, dejando al tinte en su estado de estado oxidado. El tinte es restaurado en su estado fundamental por transferencia de electrones desde el electrolito.

En este proyecto se propone fabricar y caracterizar celdas solares sensibilizadas con colorantes utilizando TiO_2 y colorantes orgánicos obtenidos de grana cochinilla (*Dactylopius coccus costa*) y de la flor de Jamaica. Los materiales que se utilizan para las DSSC como el óxido de Titanio, que es de bajo costo, abundantes y amigables con el medio ambiente. Si bien las DSSC se degradan al colocarse directo al sol, estas presentan buen

rendimiento a intensidades bajas de luz, lo que las convierte en una excelente opción para aplicaciones en interiores.

CAPÍTULO 1.

CELDA SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTES

En este capítulo se explicará el funcionamiento de una celda sensibilizada con colorante, ó DSSC (Dye-Sensitized Solar Cells) los materiales y métodos requeridos para la fabricación de este tipo de celda.

Las celdas sensibilizadas con colorante fueron inventadas por Grätzel y O'Reagan en 1991 son también conocidas como celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC: Dye-Sensitized Solar Cells, este tipo de celda reportó una conversión de energía del 10%. La diferencia que existe entre las celdas fotovoltaicas de unión PN y las DSSC, es que en las celdas sensibilizadas los fenómenos de absorción y transporte eléctrico tiene lugar en regiones diferentes de la celda de unión. Se cree que la separación de cargas en este tipo de celdas no se debe a la acción de un campo eléctrico, más bien a la cinética de transferencia de electrones, en las interfaces entre el semiconductor (TiO_2), el sensibilizante y el electrolito. La luz proveniente del Sol es colectada por el colorante metal-orgánico (sensibilizador) y es absorbida sobre la superficie del TiO_2 .

En este tipo de dispositivo se presenta un fenómeno semejante al proceso de fotosíntesis, por ejemplo, en el proceso de fotosíntesis, las plantas utilizan su propio colorante natural, es decir, la clorofila o incluso colores propios de sus hojas o flores. En la actualidad se pretende aumentar la eficiencia y reducir el costo de fabricación, para esto se requiere un amplio conocimiento en los grupos cromóforos, ya que estos maximizan el rendimiento de las DSSC [3].

1.1. DESCRIPCIÓN DE UN CELDA DE GRÄTZEL

El diseño original de la celda Grätzel consta de tres partes primarias. En la parte superior está el ánodo transparente con dióxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) depositados en la parte posterior de la placa de vidrio. En la parte posterior de la placa conductora está una capa delgada de dióxido de titanio (TiO_2), el electrodo es bañado con el sensibilizante o colorante, usualmente rutenio-polipiridina y un contraelectrodo de platino o de algún otro metal [4].

1.2. FUNCIONAMIENTO DE UNA DSSC

El principio de funcionamiento comienza cuando un fotón que atraviesa la celda y llega a la tinta sensibilizadora, la tinta absorbe la energía proveniente del fotón, con esta energía la molécula sensibilizadora pasa a su estado excitado, el cual tiene la capacidad energética para poder inyectar un electrón a la banda de conducción del TiO_2 , el electrón viaja a través de la red nanoestructurada del semiconductor hasta llegar al sustrato donde será colectado para ser transportado hacia el circuito externo donde será recolectado y usado como potencia eléctrica. En este paso la molécula sensibilizadora se encuentra oxidada por haber transferido carga, y para ser regenerada, los iones provenientes del yoduro del electrolito donarán un electrón para regresar a su estado basal y así estar disponible para otro nuevo evento de excitación-inyección [5][6].

1.3. PROCESOS CINÉTICOS

La cinética en las celdas solares sensibilizadas con tinte, se representa en la siguiente figura 1.1 representa el esquema principal de una celda solar, conformada por un fotón electrodo semiconductor, el contraelectrodo y el electrolito. Este tipo de dispositivo contiene un fotosensibilizador o tinte unido a un material semiconductor, el papel del fotosensibilizador es la absorción de luz, mientras que el transporte de carga se lleva a cabo en el semiconductor. El material semiconductor está soportado sobre vidrio conductor (ITO ó FTO). Un electrolito que contiene una o varias moléculas par redox se coloca entre los electrodos. [9]

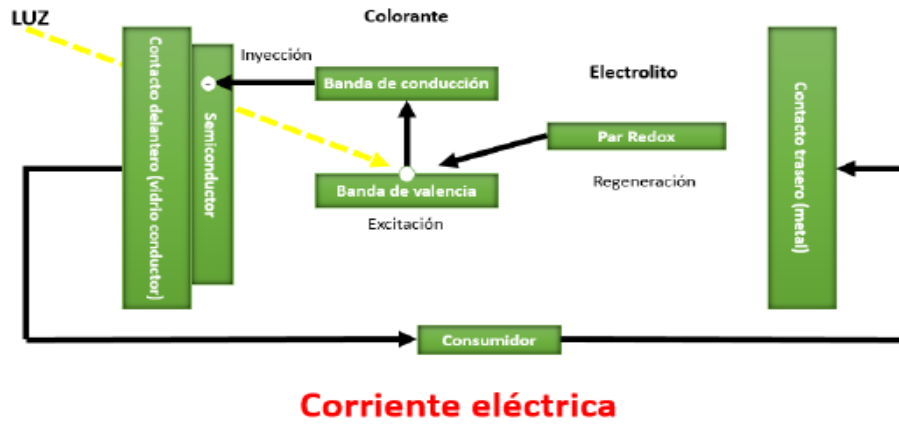


Figura 1.1. Componentes principales de una celda DSSC

La generación de la carga en celdas sensibilizadas por colorante se realiza en la interfaz semiconductor-tinte, cuando un electrón de la banda de valencia de la tinta es promovido a su banda de conducción e inmediatamente inyectado a la banda de conducción del semiconductor.

El transporte de carga se realiza por el semiconductor y el electrolito. Las propiedades de transporte de carga se pueden mejorar mediante la optimización del semiconductor y la composición del electrolito.

En la siguiente figura 1.2 se muestra un diagrama de los procesos electroquímicos que ocurren en la celda DSSC.

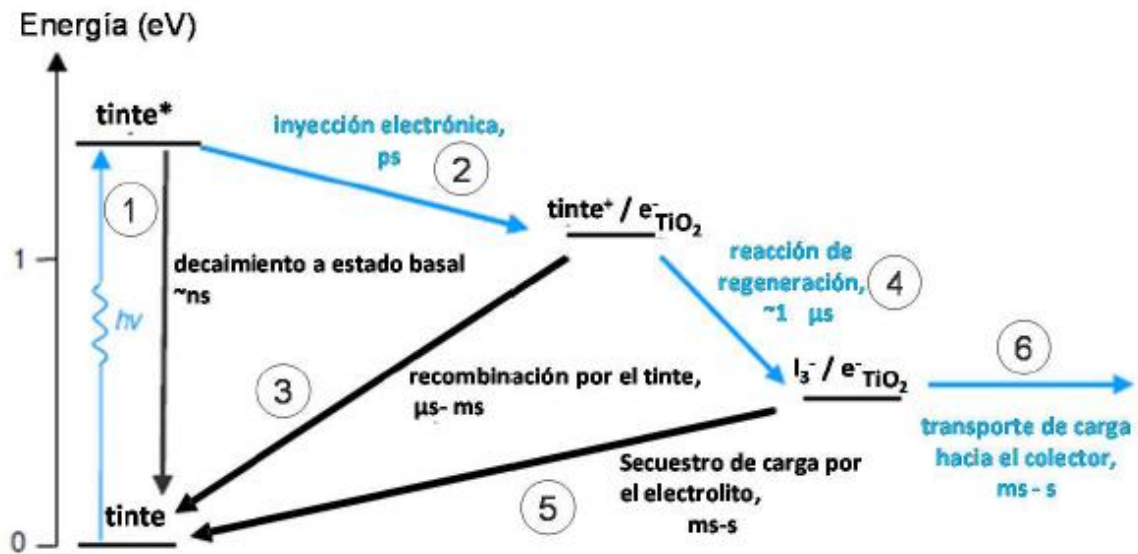


Figura 1.2. Procesos electroquímicos en una celda solar DSSC

Los procesos que se ven involucrados en una DSSC quedan descritos a través de las siguientes ecuaciones:

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

- El compuesto fotosensibilizador (basado en rutenio) adsorbido en la superficie del fotoelectrodo (TiO_2) absorbe el flujo de fotones incidentes.
- Los fotosensibilizadores son excitados desde el estado estacionario (S) hasta el estado de excitación (S^*).
- Los electrones excitados son inyectados en la banda de conducción del fotoelectrodo del TiO_2 , produciendo la excitación del fotosensibilizador (S^+) descrita en la ecuación 1 y 2.
- Los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 son transportados entre las nanopartículas de TiO_2 por difusión hacia el óxido conductor transparente (TCO), que recubre el sustrato de cristal, y en consecuencia alcanza el contraelectrodo a través de los contactos.
- La tinta sensibilizadora neutra (S) es regenerada aceptando electrones del ión redox (I^-) mediador por la reacción de oxidación de las especies redox disueltas en el electrolito, ecuación 4.
- El mediador I_3^- a continuación, se difunde a través del contraelectrodo regenerado por la reacción de reducción ($I_3^- + 2e^-$) de los electrones que circulan a través del circuito externo, ecuaciones 5 y 6.

1.4. COMPONENTES DE UNA DSSC

1.4.1. Sensibilizadores

Los sensibilizadores son parte fundamental para la eficiencia de la celda. Dentro de las características que debe cumplir es el sensibilizador es, tener un alto grado de absorbanza donde la captación de fotones se pretende idealmente captar toda la luz por debajo del límite de 920 nm. Además, esta molécula debe tener grupos que interaccionen el TiO_2 y que bajo iluminación inyecte los electrones con una eficiencia cuántica unitaria (tales como los fosfonatos y carboxilatos). Tras el desarrollo inicial de las celdas DSSC en 1991, la investigación se ha centrado en el estudio de pigmentos sensibilizadores, donde se incluyen complejos de metales de transición como Ru II, Os II, Pt II, Re II, Cu II y Fe II, resultando los de más éxito los basados en el complejo de rutenio bipiridilo dando rendimientos de 9.11 a 11.12% en la eficiencia de conversión de la energía solar en energía eléctrica[8].

1.4.2. El dióxido de titanio como fotocatalizador

Para la construcción de celdas solares sensibilizadas con tintes, se puede aplicar óxido de zinc, aunque la aplicación más usada es el dióxido de titanio (TiO_2) por excelencia, ya que se trata de un material inerte (tanto desde el punto de vista químico como biológico), baja toxicidad, relativamente barato y con una alta eficiencia en un gran número de procesos fotocatalíticos. El TiO_2 tiene una energía de banda (band gap) de 3.0-3.2 eV, lo que permite la absorción de una pequeña fracción del espectro solar, aproximadamente del 5%. El grado de cristalinidad del TiO_2 es un factor importante en la determinación de la fotoactividad del material, puesto que los defectos de la red cristalina pueden actuar como centros de recombinación de los pares hueco-electrón. Este parámetro viene definido como el grado de perfección del ordenamiento de la estructura.

1.5.1. Estructura del TiO₂ y sus propiedades electrónicas

El TiO₂ es un semiconductor de banda grande, con anchos de banda prohibida de 3.2, 3.02 y 2.96 eV para la fase anatasa, rutilo y broquita respectivamente. La banda de valencia del TiO₂ se compone de orbitales 2p de oxígeno hibridado con orbitales 3d de titanio, mientras que la banda de conducción es solo de orbitales 3d de titanio. Cuando el TiO₂ se expone a la luz, los electrones en la banda de valencia se excitan hacia la banda de conducción dejando huecos (h⁺). Se conocen cuatro fases presentes del TiO₂, fase anatasa (tetragonal), broquita (ortorrómbica), rutilo (tetragonal) y TiO₂ (monoclínica).

Broquita: Pertenece al sistema ortorrómbico, esta celda unidad se forma por un octaedro, en el cual el átomo de titanio se encuentra muy cerca del centro, con átomos de oxígeno en los vértices. Las longitudes de los enlaces Ti-O y O-O en el octaedro son todos diferentes, lo que lleva a que el octaedro se vea distorsionado. La longitud del Ti-O varía de 0.183 a 0.230 nm.

Anatasa: Es uno de los polimorfos ampliamente estudiados del TiO₂, tiene una estructura tetragonal. Muscat et al encontró que la fase anatasa es más estable que la rutilo a 0 K, pero la diferencia de energía entre estas dos fases es pequeña (2-10 kJ mol⁻¹).

Rutilo: Tiene una estructura tetragonal y contiene seis átomos por celda unitaria con el octaedro de TiO₆ ligeramente distorsionado. A diferencia de la broquita y la anatasa, la estructura cristalina del rutilo se define al compartir dos bordes y dos vértices del octaedro. Esto conduce a una mayor simetría de la estructura cristalina. La fase rutilo es más estable a presiones y temperaturas hasta 60 kbar.

La estructura anatasa se prefiere sobre otro polimorfos para aplicaciones de celdas solares debido a su mayor movilidad de electrones, baja constante dieléctrica y menor densidad. En la figura 1.4 se muestra las fases cristalinas que presenta el dióxido de titanio [10].

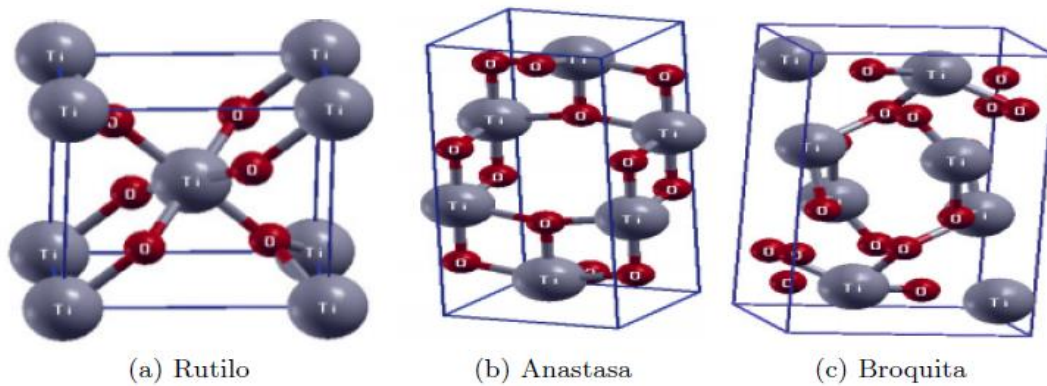


Figura 1.4. Fases cristalinas del dióxido de titanio.

1.4.3. Electrolitos

Los registros de eficiencia arriba del 11% son alcanzados típicamente con electrolitos líquidos. Una de las maneras de mejorar el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) de estas celdas solares, es añadirles a los electrolitos algunos aditivos, para reducir la corriente en la superficie del TiO_2 [8]. Una de las vías empleadas para la prevención de este fenómeno y al mismo tiempo mejorar el contacto entre el TiO_2 y el sustrato conductor, ha sido introducir una capa fina y compacta de TiO_2 , entre el sustrato conductor y la capa más gruesa y porosa que soporta al sensibilizador. Una manera deseable es reemplazar estos electrolitos para que puedan ser aplicadas en áreas más grandes y se está realizando investigación y desarrollo al respecto

El electrolito, que contiene yoduro, transfiere electrones al tinte en contacto con el TiO_2 convirtiéndose en triyoduro, esta secuencia de eventos da origen a una corriente eléctrica a medida que los electrones fluyen desde el electrodo de TiO_2 a través del circuito externo hasta el electrodo que está en contacto con triyoduro. El triyoduro acepta electrones para convertirse en yoduro, completándose así el circuito eléctrico, [10].

1.4.4. Sustratos de cristal recubierto con óxido conductor transparente

Como soporte del fotoelectrodo, se utiliza sustrato de vidrio recubierto de un óxido conductor transparente. Para que la celda tenga un alto rendimiento, el sustrato debe tener baja resistencia laminar y transparencia. Además, la resistencia laminar debe ser casi independiente de la temperatura (al menos entre 450 y 500°C) ya que la sinterización de los electrodos de TiO_2 se lleva a cabo entre 450 y 500°C. Comúnmente se utiliza el óxido de indio estaño (Indium Tin Oxide ó ITO), que a pesar de tener baja resistencia a temperatura ambiente, la resistencia del ITO aumenta significativamente a altas temperaturas. Usualmente se utiliza el SnO_2 dopado con flúor para recubrimiento del sustrato en las celdas DSSC.

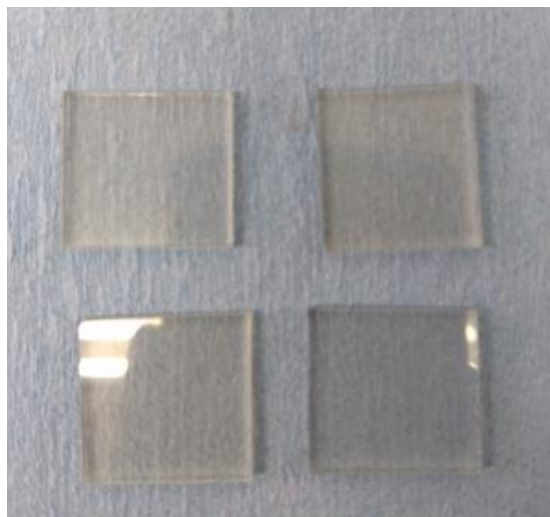


Figura 1.3. Placas de vidrio con recubrimiento de FTO.

1.6 MÉTODO DOCTOR BLADE

Existen diversos métodos para depositar películas delgadas de TiO_2 entre los cuales está el método sol-gel, depósito de laser pulsado, depósito en fase vapor, spray pyrolysis, erosión catódica y Doctor Blade [11].

El depósito de películas por el método de Doctor Blade es la técnica de recubrimiento más común para la preparación de DSSC a escala de laboratorio, su

desarrollo es de bajo costo y de fácil preparación. Con esta técnica se forma una capa de material a partir de una disolución depositada a lo largo de la superficie del sustrato, barriendo el excedente con una espátula o cuchilla de precisión. La capa depositada uniformemente sobre el sustrato se coloca sobre una parrilla a una temperatura determinada el tiempo necesario hasta la evaporación total del solvente.

La figura 1.5 se observa un esquema general de depósito de películas mediante esta técnica [11].

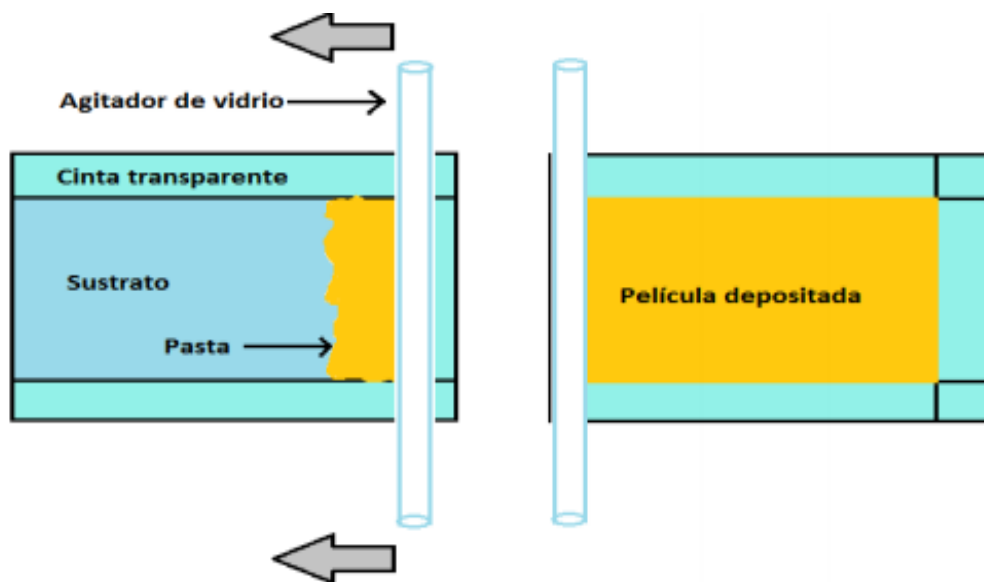


Figura 1.5. Técnica de depósito por el método Doctor Blade, en la imagen se observa un rodillo que extiende la pasta de TiO_2 , esta técnica permite manipular el espesor deseado sobre las placas conductoras.

1.7 SENSIBILIZADOR ORGÁNICO

Para la clasificación de los colorantes, se considera principalmente el grupo cromóforo, éste es el radical que le confiere el color observado. También se puede clasificar de acuerdo con su origen, es decir, los de origen natural o sintéticos. En la clasificación de los colorantes naturales, están los de origen animal (ácido kermésico, ácido carmínico), de origen vegetal (clorofila, carotenoides, flavonoides, betalaínas, antocianinas) y los inorgánicos por ejemplo los óxidos de hierro y óxidos cromo. Por último, los sintéticos que pueden ser orgánicos (antraquinonas) [12].

1.7.1. Grana Cochinilla

La grana cochinilla *Dactylopius Coccus* es originaria de México, es un pequeño insecto fitófago perteneciente al género *Dactylopius*, conocida por su contenido de ácido carmínico que tiene en su cuerpo, la hembra produce una tinta color carmín que se ha usado desde tiempos antiguos para teñir telas o pintar, el insecto hembra contiene un 10% de ácido carmínico, el cual es un glucósido que se deriva de la antraquinona, entre los componentes encontrados en este insecto el 10% son grasas triglicéridas, un 2% de ceras y un 40% de masa proteica, el colorante recibe el nombre de carmín y es una laca lumínica, la cubierta blanca de la cochinilla llega a fundirse a más de 106°C hasta que queda de color negro y calcinado, el ácido carmínico es un polvo rojo brillante que se descompone a 136°C. Este insecto se desarrolla en regiones de clima árido y las temperaturas ideales para ellos va de 20°C a 32°C, en la figura 1.6 se muestra a la grana cochinilla en su hábitat natural [12].



Figura 1.6. Grana cochinilla.

1.7.2. Ácido Carmínico

Su nombre químico es Ácido 7-beta-D-glucopiranosil-3,5,6,8-tetrahidroxil-1-metil-9,10, dioxoantraceno-2-carboxílico (ácido carmínico). El ácido carmínico es un producto no tóxico, se ha utilizado como colorante en diversos alimentos, cosméticos y

medicamentos. Posee la clasificación de la Administración de Drogas y Alimentos (FDA: Food and Drug Administration) de los Estados Unidos y está incluido en la lista de aditivos de la Comunidad Económica Europea bajo los parámetros de toxicidad permitida - Ingesta Diaria Admitida IDA [13].

La determinación del color en los tintes y pigmentos ocasionan una gran cantidad de investigaciones para los químicos y físicos, las primeras investigaciones científicas realizadas fueron para explicar el espectro electromagnético. En 1868 por Graebe y Liebermann, observaron que diversos compuestos colorantes no tenían grupos aromáticos poseían cadenas conjugadas de enlaces dobles y sencillos conjugados.

El ácido carmínico de la grana cochinilla, es un polvo de color rojizo oscuro o rojo brillante, es soluble en agua caliente, alcohol, bases y ácidos, el pH varía la tonalidad en soluciones acuosas, a pH de 4.8 la coloración es rojo-amarilla, en pH neutro se observa rojo-magenta en pH . El UV máximo en agua es de 500 nm, en solución de HCl de 490-500 nm y en NaOH de 540 nm. El ácido carmínico está formado por una antraquinona glicosídica [13].

Las antraquinonas constituyen un grupo numeroso de las quinonas naturales, son la base y fuente de una importante cantidad de colorantes. Son compuestos aromáticos polihidroxilados más o menos metilados y cuando hay sustituyentes en la posición C-2 ó en C-3, el estado de oxidación del átomo de carbono puede variar y ser -CH₃, -CH₂ OH, -CHO, -COOH o formar grupos más complejos. Las antraquinonas son quinonas tricíclicas, poseen uno o más grupos hidroxilo [14]. La figura 1.7 representa la estructura química del ácido carmínico.

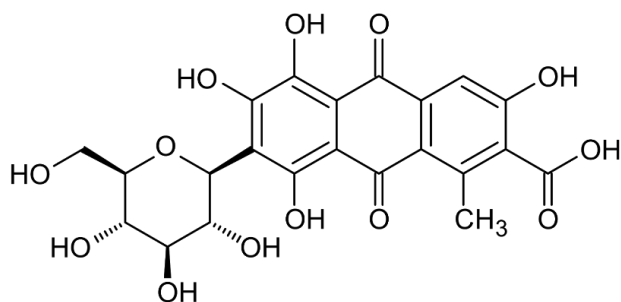


Figura 1.7. Estructura química del ácido carmínico

1.8. ANTOCIANINAS

Las antocianinas se encuentran presentes en los flavonoides que contiene un grupo hidroxilo fenólico, dichos flavonoides a su vez se encuentran en los alimentos que consume el ser humano, particularmente se encuentra en frutas y hortalizas, así como las uvas, rábanos, fresas, frambuesas, chiles, etc. Las antocianinas son las responsables del color rojo de las frutas, flores y hortalizas.

Los flavonoides son compuestos que en su estructura contienen dos anillos de fenilos ligados a través de un anillo pirano, y de acuerdo con sus características estructurales se pueden clasificar en flavanos, flavonoles, flavonas y antocianinas.

Las antocianinas representan al grupo más importante de pigmentos hidrosolubles que se pueden detectar por el ojo humano, en la región visible. Están constituidas por una aglicona (antocianidina) unida a un azúcar por medio de un enlace glucosídico. La estructura química básica de estas agliconas es el ion flavilio, que normalmente funciona como un catión.

Las antocianinas se encuentran en los vegetales y tienen una amplia gama de colores desde el rojo hasta el azul, tienen diversas funciones en la planta como son la atracción de polinizadores y protección de la planta contra los efectos de la radiación ultravioleta, contaminación viral y microbiana. Como se observa en la figura 1.7, las variaciones estructurales del anillo B resultan de seis antocianinas más frecuentes en plantas, estas seis son la malvidina, petudinina, delphinidina, cianidina peonidina y pelargonidina. La pelargonidina tiene dos sustituyentes hidrógeno y es la responsable del color rojo, la cianidina tiene un sustituyente hidroxilo y un hidrógeno, y esta es la responsable del color magenta [15]. La figura 1.7 representa a la estructura de la antocianina.

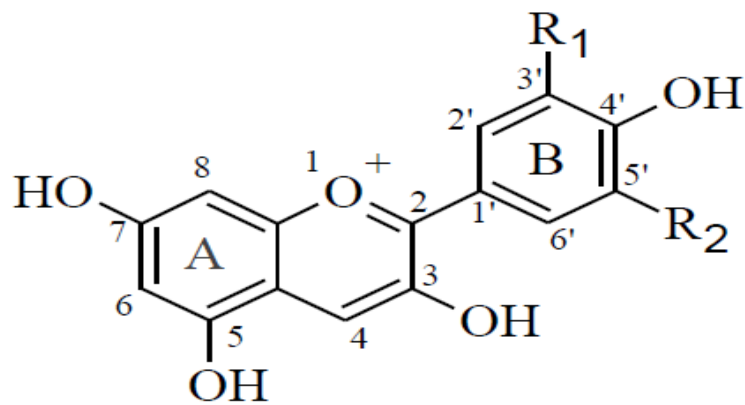


Figura 1.8 Estructura de la antocianina

1.9 CAROTENOIDES

Los carotenoides son compuestos naturales que se encuentran en diversas estructuras de plantas, así como en animales, hongos y bacterias. Son los responsables de la coloración de las flores (caléndula, diente de león, crisantemos, cempasúchil, etc.) y frutas (pimientos, tomates, naranjas, etc.) Estos compuestos son fundamentales debido a las funciones para realizar el proceso de la fotosíntesis. Estudios realizados a los carotenoides indican que son importantes en la protección de macromoléculas biológicas contra el daño oxidativo, debido a esto, el consumo de frutas y verduras ricas en carotenoides disminuye ciertas enfermedades, además son ricas en provitamina A, la cual tiene efecto antioxidante en las células ya que actúan como neutralización de especies reactivas de oxígeno y nitrógeno producidas por el metabolismo celular [15].

1.9.1. Estructura molecular

Los carotenoides son tetra terpenos constituidos por múltiples unidades isoprenoides con un anillo de ciclohexano. Son moléculas lipofílicas, con cierta solubilidad en agua. La propiedad de absorber luz se deriva de la presencia de siete o más enlaces dobles conjugados con posibilidad de absorber luz visible con colores que van del amarillo al rojo. La cadena poliénica de los carotenoides es altamente reactiva y rica en electrones. La figura 1.9 representa a la estructura del carotenoide.

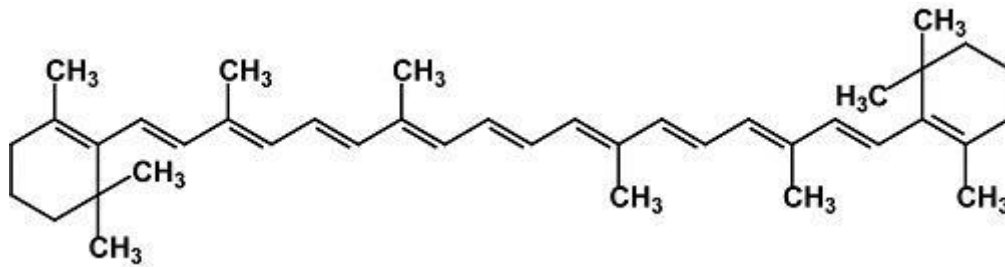


Figura 1.9 Estructura química del carotenoide.

1.9.2. Clasificación

Existen dos tipos de carotenoides: los carotenos, que no contienen oxígeno en sus anillos terminales (betacaroteno, licopeno) y las xantofilas que contienen oxígeno en sus anillos terminales (luteína). La figura 1.9 representa la clasificación de los carotenoides.

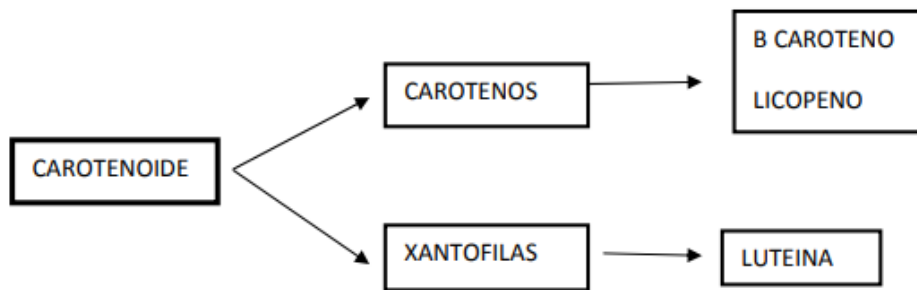


Figura 1.10 Clasificación de carotenoides.

Los factores que influyen en la degradación de carotenoides y que afectan su estabilidad son: estructura del carotenoide, efecto de la temperatura, presencia de oxidantes o antioxidantes, presencia de agentes quelantes, efecto de ácidos orgánicos, etc [23]. Las funciones y acciones de los carotenoides están determinadas por las propiedades físicas y químicas. En presencia de oxígeno los carotenoides se oxidan [15].

La degradación de los carotenoides se debe fundamentalmente a reacciones de oxidación. La oxidación de los carotenoides se acelera por la temperatura, la presencia de metales, luz y enzimas y se reduce por la adición de antioxidantes.

1.10. JAMAICA COMO SENSIBILIZADOR ORGÁNICO PARA DSSC

La Jamaica (*Hibiscus sabdariffa*) es una planta arbustiva semileñosa, alcanza entre uno y tres metros de altura. Se cree que es nativa del continente asiático (India hasta Malasia) o África tropical, actualmente se conocen casi 500 especies de esta planta. En México la producción nacional de Jamaica ha sido de 5300 toneladas al año, la producción de Jamaica se concentra en los estados de Guerrero, Oaxaca, Michoacán, Nayarit y Puebla, en el estado de Puebla la Jamaica se cultiva en la mixteca, principalmente en los municipios de Chiautla de Tapia, Huehuetlán el Chico, Acatlán de Osorio y Tehuiztzingo [16].

1.10.1. Composición química

De acuerdo con el color se encuentran tres tipos de flor de Jamaica: verde, rojo y rojo oscuro, aunque solo la flor roja y roja oscura se utilizan para preparar bebidas. Respecto al contenido de compuestos bioactivos (fenoles y antocianinas), éste varía de acuerdo con la variedad de la flor de Jamaica, así como su extracción. Estudios realizados por Peng-Kong reportó concentración de antocianinas 2520 ± 50 mg/100 g de flor de Jamaica, y análisis realizados por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC), las principales antocianinas presentes son la delfinidina-3-sambubiosido (71.4%) y a la cianidina-3-sambubiosido (26.6%) [16].

Por otra parte, la Jamaica es una fuente rica en magnesio, calcio y oligoelementos. Los oligoelementos que en la actualidad se consideran esenciales para el hombre son: cromo (Cr), cobre (Cu), cobalto (Co), flúor (F), yodo (I), hierro (Fe), magnesio (Mn), molibdeno (Mo), selenio (Se), vanadio (V), zinc (Zn), níquel (Ni), silicio (Si), arsénico (As) y estaño (Sn) [16].

1.11. MEDICIONES DE EFICIENCIA

Las mediciones de corriente-voltaje (I-V), bajo iluminación son usadas para determinar las eficiencias de conversión de energía de una celda solar, que cuenta con una lámpara comparable con el espectro solar y condiciones de AM1.5 con una intensidad de 1000 W/m². Se aplica un voltaje entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo de la celda solar y se mide la salida de fotocorriente generada.

El rango de voltaje debe incluir el voltaje en el cual la corriente es cero (voltaje de circuito abierto) V_{oc} y 0 V, en la cual se mide la densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}). Los resultados de corriente-voltaje usualmente se refiere como curvas I-V. Las mediciones también se pueden realizar en oscuridad y los datos medidos son por consiguiente llamados curva de corriente en oscuridad.

Los resultados de corriente-voltaje usualmente se refiere como curvas IV. Las mediciones también se pueden realizar en oscuridad y en este caso una celda solar muestra un comportamiento típico de un diodo, de tal manera que, cuando se ilumina se obtiene un comportamiento similar al del diodo con una variación en la corriente debido a los fotones que inciden sobre la celda solar.

La eficiencia de conversión de energía de una celda solar es el parámetro utilizado para la caracterización de una celda solar que proporciona información acerca de la cantidad de potencia de incidencia solar que es convertida en potencia eléctrica. El parámetro de eficiencia de una celda solar se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2.7)$$

Donde P_{in} es la intensidad de iluminación de la fuente y P_{max} es la máxima potencia de salida ó la máxima potencia de la celda, cuyas unidades se miden en Watts.

El factor de llenado, otro término para definir la eficiencia de una celda solar es el factor de llenado o fill factor (FF), es un parámetro que, en conjunto con el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) y la corriente en cortocircuito (I_{sc}), determina la potencia máxima de una celda solar, [17].

$$FF = \frac{V_{max} \cdot I_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (2.8)$$

Considerando las ecuaciones 2.7 y 2.8 se puede escribir la eficiencia como

$$\eta = \frac{I_{sc} V_{oc} FF}{P_{in}} \quad (2.9)$$

La eficiencia de conversión de energía de una celda solar se define como el porcentaje de potencia incidente convertida (luz absorbida en energía eléctrica) y colectada cuando la celda solar es conectada a un circuito eléctrico.

CAPÍTULO 2.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización son técnicas experimentales que permiten obtener la mayor información posible del material en estudio y por consiguiente su comportamiento al variar parámetros, a continuación, se presenta un breve repaso de las técnicas requeridas para el desarrollo de esta tesis.

2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta, que se produce 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. El método de difracción de rayos X es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único [18].

La técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre una muestra. 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 tiene lugar interferencias (constructivas y 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, esta ley 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. En la figura 2 se muestra la interacción de la materia con los rayos X [18].

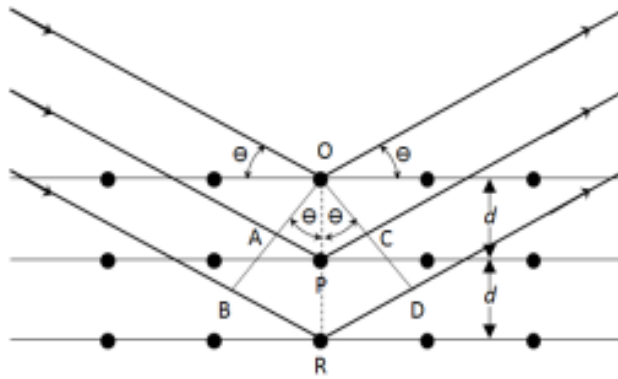


Figura 2. Interacción de los rayos X y la estructura cristalina de un material.

Un haz estrecho de radiación choca con 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:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta. \quad (3.1)$$

Donde,

n es un número entero que representa el orden de la difracción y d la distancia interplanar del cristal. En esta 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

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d} \quad (3.2)$$

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

2.2. DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DEL CRISTAL

En el análisis de estructura cristalina de materiales conductores, semiconductores y aislantes, a parte de la identificación cristalina, parámetros de red, orientación preferencial, surge la necesidad de determinar el tamaño promedio del cristal o cristales bajo estudio. El tamaño del cristal generalmente se determina empleando la ecuación de Debye-Scherrer, en la cual, se debe tener en cuenta que el ensanchamiento del pico de difracción es originado por el tamaño del cristal de la muestra y por la óptica del instrumento de rayos-X. Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra, entonces se estima el tamaño promedio del cristal empleando la fórmula de Debye-Scherrer definida por la ecuación 2.3.

$$\beta = \frac{kx\lambda}{FWHM(S)x \cos \theta} \quad (2.3)$$

Donde β es el tamaño del cristal, k el factor de forma del cristal y su valor es de 1.0, λ longitud de onda de la radiación utilizada, θ es la posición del pico de difracción, $FWHM(S)$ el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra [18].

2.3. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-VIS)

La espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica analítica que permite determinar la concentración de un compuesto en solución. Se basa en que las moléculas absorben las radiaciones electromagnéticas y a su vez que la cantidad de luz absorbida depende de forma lineal de la concentración. Para hacer este tipo de medidas se emplea un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de luz que pasa por una solución y medir la cantidad de luz absorbida por la misma.

En espectroscopía el término luz no solo se aplica a la forma visible de radiación electromagnética, sino también a las formas UV e IR. En espectrofotometría de absorbancias se utilizan las regiones del ultravioleta (UV cercano, de 195-400 nm) y el visible (400-780 nm).

Cuando un haz de radiación UV-Vis atraviesa una disolución contenido en un analito absorbente, la figura 2.1 ilustra la atenuación de un haz de radiación monocromática, antes y después de haber atravesado una capa de solución con un grosor de b en cm y una concentración c .

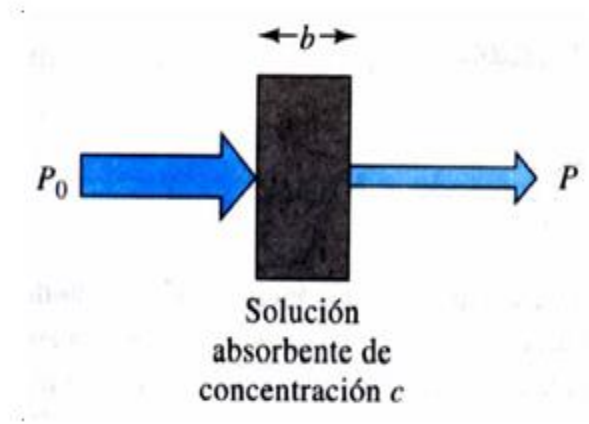


Figura 2.1. Muestra de una cubeta de cuarzo a la que se le incide un haz monocromático.

Para realizar mediciones de absorbancia o transmitancia a una muestra líquida se toman a consideración los siguientes pasos:

1. En general se ocupan cubetas cuadradas de 1 cm de paso. Si la disolución es muy diluida, se ocupa una cubeta más ancha (mayor posibilidad de paso de luz y absorción).
2. Se ocupan cubetas de cuarzo (no absorbe radiación visible ni UV).
3. Los fenómenos ópticos (reflexión, dispersión) causan atenuación del haz que atraviesa la solución que se deben considerar en la medición. Para compensar estos efectos, se coloca una solución blanco que da cuenta de las pérdidas anteriores. Esta se conoce como solución de referencia.

A causa de la interacción entre los fotones y las partículas absorbentes, la potencia del haz disminuye de P_0 y P , se define la transmitancia T de una solución como la fracción de radiación incidente transmitida por la solución:

$$T = \frac{P}{P_0} \quad (2.4)$$

Y el porcentaje de transmitancia como

$$\%T = \frac{P}{P_0} * 100 \quad (2.5)$$

Los valores de transmitancia pueden ir de 0 a 1, cero cuando no ocurre absorbancia y 1 si pasa toda la luz a la muestra. Se define la absorbancia A de una solución como:

$$A = \log \frac{P_0}{P} \quad (2.6)$$

De acuerdo con la ley de Beer, la absorbancia está relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente c y con longitud de la trayectoria b de la radiación con el medio absorbente:

$$A = abc \quad (2.7)$$

Donde A es la absorbancia, a la absortividad, absorbilidad o también conocido como coeficiente de extinción, c concentración [18].

2.5 PERFILOMETRÍA

La perfilometría es una técnica sencilla, sensible y de alta precisión para determinar el espesor de una película delgada. El perfilómetro mide desde 50 Å hasta 100 micras. Para poder medir el espesor se requiere una pequeña área del sustrato sin depósito para tener un escalón que corresponde al paso del sustrato a la película.

El perfilómetro, está compuesto por una punta fina comúnmente de diamante, con un radio de 0.5-2 μm , la cual presiona la superficie a medir. El movimiento vertical de la punta, que es consecuencia de las irregularidades de la superficie, es convertido en una señal eléctrica que es medida y almacenada en un sistema de cómputo. La figura 2.3 representa al equipo de perfilometría ocupado para realizar las mediciones de espesores de las películas de dióxido de titanio [18].

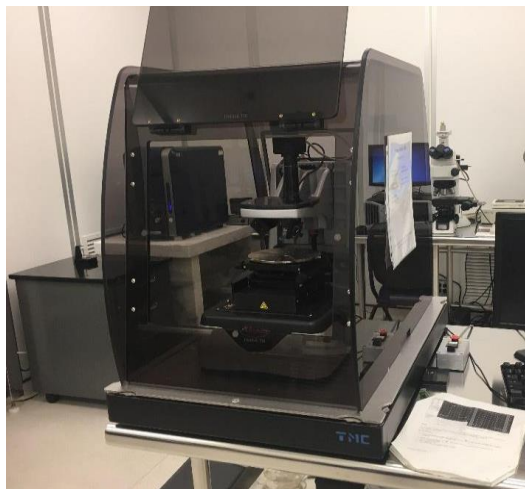


Figura 2.2. Equipo de perfilometría del IFUAP.

2.6. SIMULADOR SOLAR

Un simulador solar es un dispositivo que proporciona iluminación aproximada a la luz solar natural. El propósito del simulador es proporcionar información estandarizada en

condiciones de laboratorio para probar las celdas solares, protectores solares, plásticos, diversos materiales y dispositivos.

Los simuladores solares se pueden dividir en tres categorías amplias: continua, intermitente y pulsada. El primer tipo es una forma familiar de fuente de luz en la que la iluminación es continua en el tiempo. Las mediciones van desde frecuencias mayores a bajas intensidades desde menos de 1 sol hasta varios soles, un sol se define típicamente como la intensidad nominal total de la luz solar en un día claro y brillante en la Tierra, que mide 1000 W/m^2 . Los simuladores solares de luz continua pueden tener varios tipos de lámparas combinadas (por ejemplo, una fuente de arco y una o más lámparas halógenas).

El segundo tipo de simulador solar es el simulador flash, que es cualitativamente similar a la fotografía con flash, utilizando duraciones típicas de varios milisegundos, son posibles intensidades muy altas de hasta varios miles de soles. Este tipo de equipo se usa a menudo para evitar la acumulación innecesaria de calor en el dispositivo bajo prueba.

CAPÍTULO 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el protocolo experimental requerido para la realización de la celda solar sensibilizada con colorante y los materiales utilizados en cada paso de la estructura de la celda.

3.1.LIMPIEZA DE MATERIALES

1.- Limpieza de mortero

En la limpieza del mortero se utilizó solución piraña (ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno) durante 5 minutos y después se somete a ultrasonido durante 15 minutos, se retira el mortero y se enjuaga con alcohol etílico, enseguida se lava con Tritón X-100 y por último se enjuaga con agua desionizada.

2.- Limpieza de sustratos

Los sustratos con óxido de estaño dopado con flúor ó FTO (flourine doped tin oxide) se lavan con extran durante un minuto para cada sustrato y enjuagados con agua desionizada, después se someten a ultrasonido, se utilizó xileno durante diez minutos, acetona durante 10 minutos, posteriormente metanol y se realiza el secado de las películas de FTO con aire comprimido. En la figura 3.1 se muestra el equipo de ultrasonido y dentro de un vaso de precipitado los sustratos.



Figura 3.. Limpieza de sustratos de FTO en ultrasonido.

2. ELABORACIÓN DE LA PASTA DE TiO_2

En un vaso de precipitado se colocan 2.5 gr de TiO_2 de la marca comercial Merck previamente triturado en el mortero, se agregan 2 ml de Tritón X-100, 1.5 ml de ácido acético, 6 ml de agua desionizada y 1 ml de polietilenglicol, estos reactivos se agitan durante 2 horas estos reactivos se agitan durante 2 horas a temperatura ambiente. En la figura 3.1 se muestra la mezcla de pasta de dióxido de titanio sobre una plancha de agitación.



Figura 3.1. Mezcla de TiO_2 con solventes.

3.3. DEPÓSITO DE LAS PELÍCULAS DE TiO₂

Las películas de TiO₂ son depositadas mediante la técnica de Dr. Blade, para esto, se colocan dos gotas de la pasta de TiO₂ se expande la pasta con un agitador de vidrio, como se muestra en la figura 3.3, una vez que se tiene la película de TiO₂ se llevan a una plancha de secado a 500°C (figura 3.3 A) durante 30 minutos, esto para eliminar los solventes orgánicos. Cabe mencionar que dichos depósitos fueron realizados con diferentes espesores, tomando como referencia el espesor de una cinta adhesiva, se realizaron dos muestras con espesores de 1 cinta, 2 cintas, 3 cintas, 4 cintas y 5 cintas, ya que se requiere realizar las caracterizaciones eléctricas y determinar la mejor eficiencia relacionada con los espesores.



Figura 3.2 Depósito de TiO₂ por medio de la técnica de Dr. Blande.



Figura 3.3 Secado de electrodos con pasta de TiO_2 a 500°C

3.4. CONTRAELECTRODO DE GRAFITO

Para hacer el contraelectrodo se utiliza el grafito de un lápiz (mirado #2) se pintó la placa de FTO con el lápiz y se colocó una cinta para hacer la división y dejar libre la parte que será el contacto eléctrico. La figura 3.4 muestra los contraelectrodos de grafito que se utilizan en este trabajo.

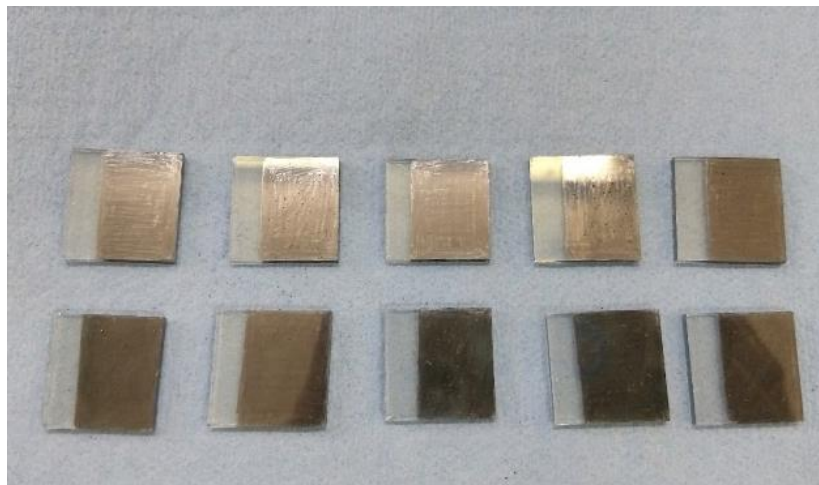


Figura 3.4. Contraelectrodos de grafito

3.5. EXTRACCIÓN DE TINTAS

3.5.1. Tinta de Grana Cochinilla

Para obtener la tinta de la grana cochinilla, se compró polvo de la cochinilla, el cual contenía aún algunas impurezas tales como restos de grana, para retirar estas impurezas, se procedió a realizar un tamizado con una malla metálica, el proceso se realizó tres veces, este proceso se muestra en la figura 3.5



Figura 3.5. Tamizado del polvo de la grana cochinilla.

3.5.2. Extracción del ácido carmínico

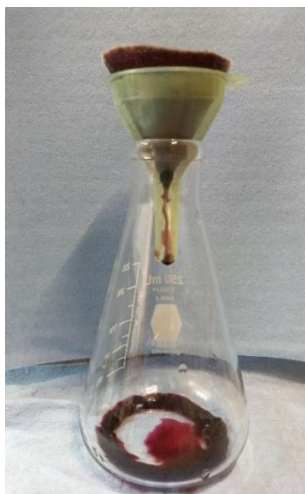
Existen diversos métodos para la extracción del ácido carmínico, entre las que se encuentra la extracción alcohólica, extracción en cristales, extracción de ácido carmínico en carmín (laca concentrada), de éstas, la extracción alcohólica resulta ser más efectiva [24]. En la extracción alcohólica se encuentra la extracción con carbonato de sodio y carbonato de potasio.

En este trabajo se realizó la extracción del ácido carmínico mediante la técnica de extracción alcohólica utilizando carbonato de sodio, para lo cual se utilizaron 5 g de polvo de cochinilla, 125 ml de alcohol etílico, 125 ml de agua desionizada, 0.125 g de carbonato de sodio.

En un vaso precipitado se agrega 5 g de polvo de cochinilla, los 0.125 g de carbonato de sodio y los 125 ml de agua desionizada, esta mezcla se coloca sobre una parrilla eléctrica y se deja hervir durante 20 minutos. Se deja enfriar la mezcla a temperatura ambiente y se decanta el líquido, este líquido se filtra con papel filtro de solución rápida, a este último filtrado se le añade los 125 ml de alcohol etílico y se deja reposar durante una semana, pasada la semana de reposo se vuelve a decantar, este líquido ya es el ácido carmínico. En la figura 3.6, 3.6 a) y b) se muestra uno de los pasos de filtrado y el reposo de la tinta.



Figura 3.6. Solución alcohólica con carbonato de sodio y grana cochinilla.



a)



b)

Figura 3.7 a) Proceso de filtración, **b)** Almacenamiento de la tinta grana cochinilla.

3.5.3. Colorante orgánico de Jamaica

Para obtener la tinta de Jamaica se utilizaron 100 gramos de flor de Jamaica y se maceró en 100 mililitros de agua desionizada a temperatura ambiente durante 24 horas.

3.6. FABRICACIÓN DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTE ORGÁNICO

En la fabricación de celdas son tipo sándwich, se une el electrodo formado por el TiO_2 impregnado con la tinta con el contraelectrodo formado con una película de grafito, entre ambas placas se coloca un par de gotas de yodo comercial y este sandwich se sujeta con dos clips.

A continuación, se describe el ensamble de las celdas solares.

PASO 1:

Las placas de FTO con recubrimiento de TiO_2 se sumergen en la tinta de Jamaica o grana cochinilla durante 24 horas, como se muestran en la figura 3.6. posteriormente se limpian y etiquetan de acuerdo con sus espesores (figura 3.6 A)

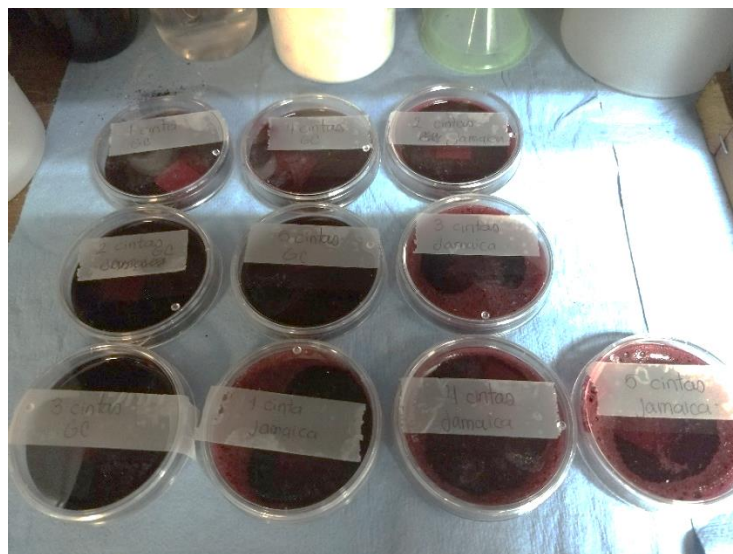


Figura 3.8. Electrodo sumergidos en tinta de Jamaica.

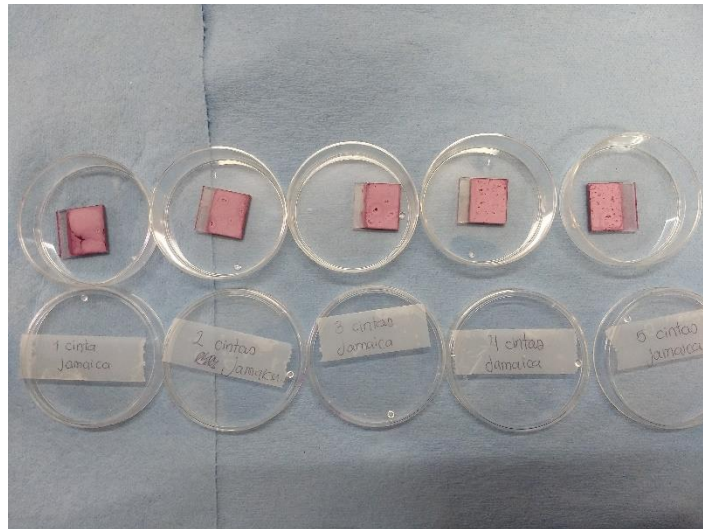


Figura 3.9. Etiquetado de electrodos.

PASO 2:

Se agrega unas gotas de electrolito a las placas fabricadas en el paso 1 y se unen al contraelectrodo con grafito, de tal forma que quede libre los contactos y entonces se sujeta la celda con dos clips, la celda solar debe quedar como se muestra en la figura 3.6 B.

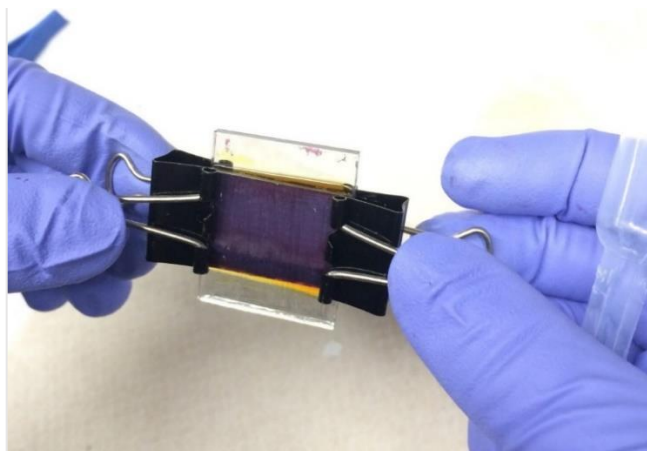


Figura 3.10. Celda DSSC armada.

PASO 3:

Se prosigue con la medición I-V, para ello se monta la celda armada al equipo de un simulador solar, la intensidad de la lámpara es de 1 Sol, en la figura 3.10 se muestra el montado final de la celda en el simulador solar.

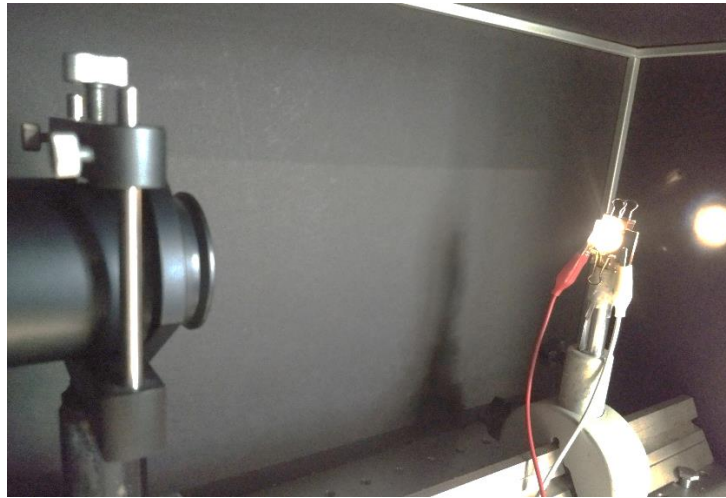


Figura 3.11. celda DSSC puesta en el simulador solar.

En el siguiente capítulo se presentan las caracterizaciones realizadas, así como los resultados obtenidos

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

En este capítulo se presentan las caracterizaciones realizadas a la celda solar sensibilizadas con tinte.

4.1. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA DE LAS TINTAS

Para verificar la región de absorción de las tintas se midió la absorbancia y transmitancia de las tintas en su fase líquida. Las tintas de grana cochinilla y Jamaica fueron analizadas por medio de espectroscopía UV-VIS, estas mediciones se realizaron en la facultad de Química de la BUAP. En la figura 4.1 se muestra la gráfica de transmitancia para las dos tintas, se observa que la transmitancia para ambas tintas está por encima del 80% para longitudes mayores a 600 nm, los mínimos de transmitancia se encuentran en 533 nm para la tinta de Jamaica y en 544 nm para el ácido carmínico (AC).

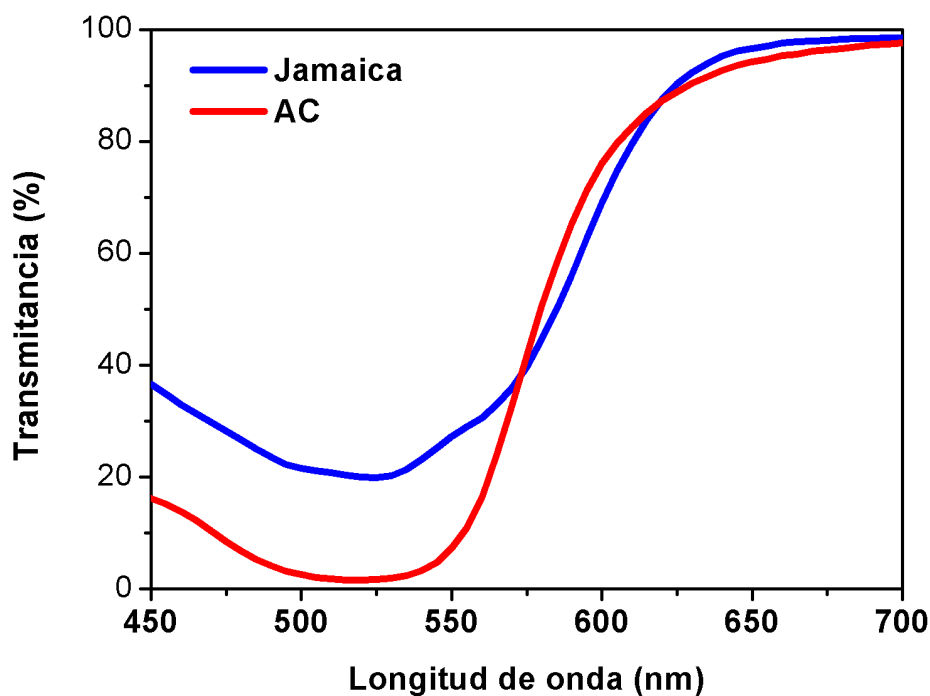


Figura 4. Transmitancia de la tinta de Jamaica y ácido carmínico.

En la figura 4.2 se muestra la absorbancia obtenida de la tinta de Jamaica y grana cochinilla, el máximo de absorción en la tinta de Jamaica se encontró en 520 nm, mientras que para la tinta de grana cochinilla se ubicó en 525 nm,

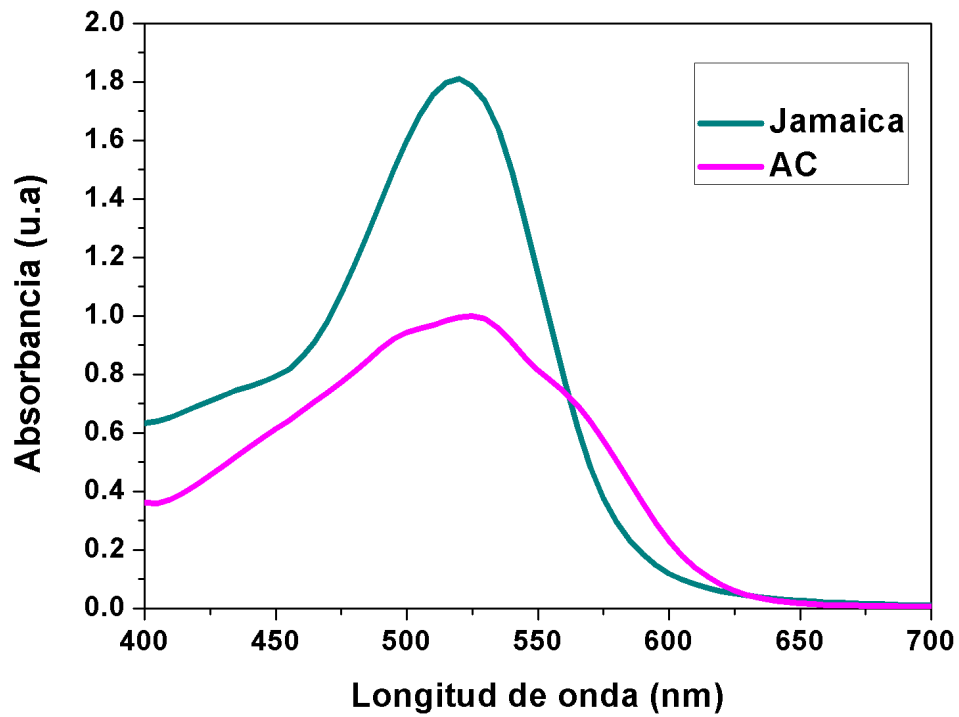


Figura 4.1 Gráfica de absorbancia de ácido carmínico y flor de Jamaica.

Dado que en la figura 4.2 la curva de absorbancia en el ácido carmínico se observa al menos dos máximos, se procede a realizar una deconvolución para atribuir algunos de los subproductos presentes en la tinta. De acuerdo con lo reportado en algunas tesis este máximo de absorción varía de acuerdo con el pH del ácido carmínico entre 530 a 567 nm, por ser producto de extracción general no son productos puros, sino que se obtienen mezclados con otros componentes del material de partida que pueden ser grasas, carbohidratos o proteínas, sin embargo a través de procesos de refinación se puede llegar al aislamiento del producto puro. Comparando la figura 4.2 con los datos reportados en [25] donde se utiliza Na_2CO_3 como solvente de extracción de tinta se presenta la curva muy parecida a la que reporto.

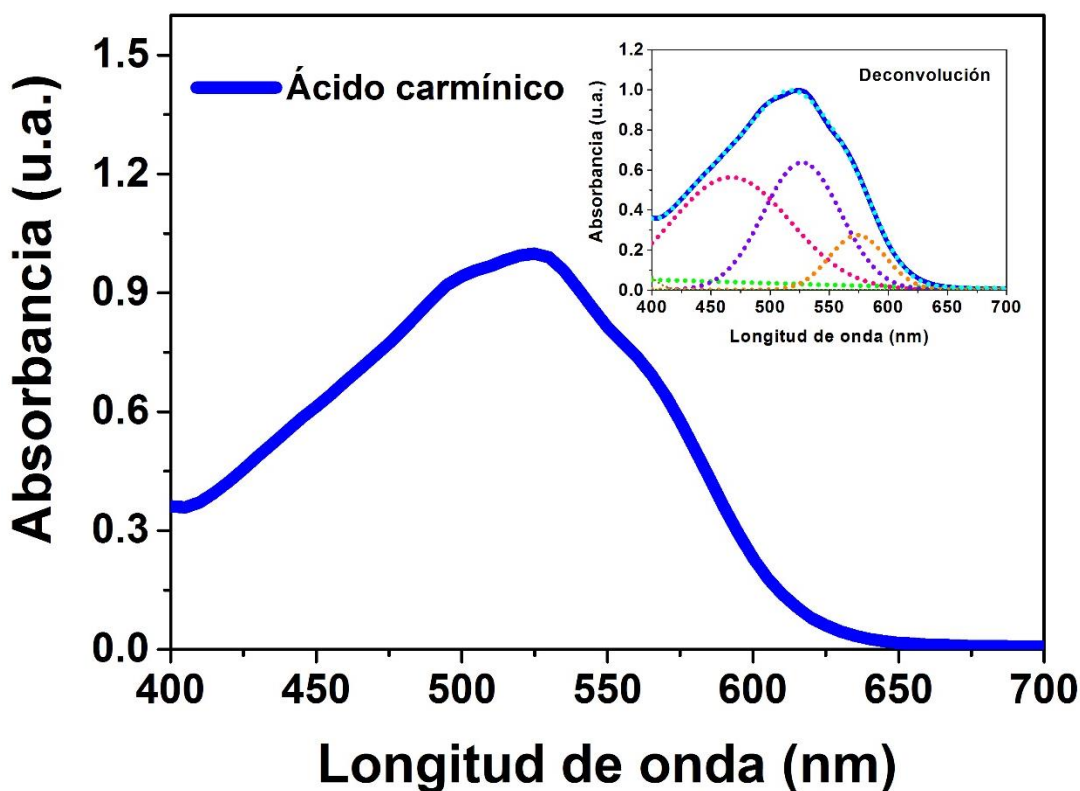


Figura 4.2 Gráfica de absorbancia de la tinta de Jamaica y ácido carmínico.

La parte de una molécula responsable de la absorción de la luz se llama cromóforo, toda sustancia que absorbe la luz visible aparece coloreada cuando transmite o refleja la luz, las sustancias absorben ciertas longitudes de onda de la luz blanca. La sustancia absorbe ciertas longitudes de onda. El color observado se llama el complementario del color absorbido, a continuación, se muestra la tabla 4.1, para describir los colores observados y relacionarlo con la absorbancia de las tintas.

Tabla 4.1 Longitudes de onda con relación al color absorbido y observado. De acuerdo con los máximos de absorción de la Jamaica (520 nm) y del ácido carmínico (520 nm), estas tintas absorben el color verde amarillento y por lo que el color observado en ambas tintas es el color puede estar entre púrpura y violeta.

Longitud de onda de máxima absorbancia (nm)	Color Absorbido	Color observado
440-470	Azul	Naranja
470-500	Verde Azulado	Rojo
500-520	Verde	Púrpura
520-550	Verde amarillento	Violeta
550-580	Amarillo	Azul violáceo
580-620	Naranja	Azul
620-680	Rojo	Verde azulado

Respecto al contenido de compuestos bioactivos en la flor de jamaica principalmente fenoles y antocianinas, la concentración de antocianinas entre 172.58-296.99 mg/100 g de muestra seca y utilizando agua destilada [19], estas presentan dos bandas de absorción, una en la región UV (260-280 nm) y la otra en la región visible (490-550 nm), así el resultado obtenido en el rango de 520 nm, se le atribuye a la concentración de antocianinas presentes en la flor de jamaica. En el caso de la grana cochinilla el compuesto principal es el ácido carmínico y cuyos rangos de absorción varían de acuerdo con el método de extracción, recordando que la extracción realizada fue por carbonato de sodio y para este método de extracción se reporta en la región visible el máximo de absorbancia cerca de 530 nm que correspondería a un pH de 12.5 y puede llegar hasta 567 nm [20], acuerdo a esto se asegura que el espectro de absorción se encuentra cercano a lo reportado.

4.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Se realizaron mediciones de difracción de rayos X a las películas de TiO_2 y grafito mediante haz rasante. La figura 4.3 presenta el patrón de difracción de la muestra de grafito, se observa que el pico más intenso se da en la orientación preferencial está en el plano (002) y este pico corresponde a $2\theta = 26.5^\circ$, de acuerdo con la carta cristalográfica (00-056-0159) [21] esta concuerda con el material de grafito puro. Empleando la ecuación de Scherrer se obtiene el tamaño de cristal de grafito que es de 17 nm, cuya estructura cristalina corresponde a la estructura hexagonal [21].

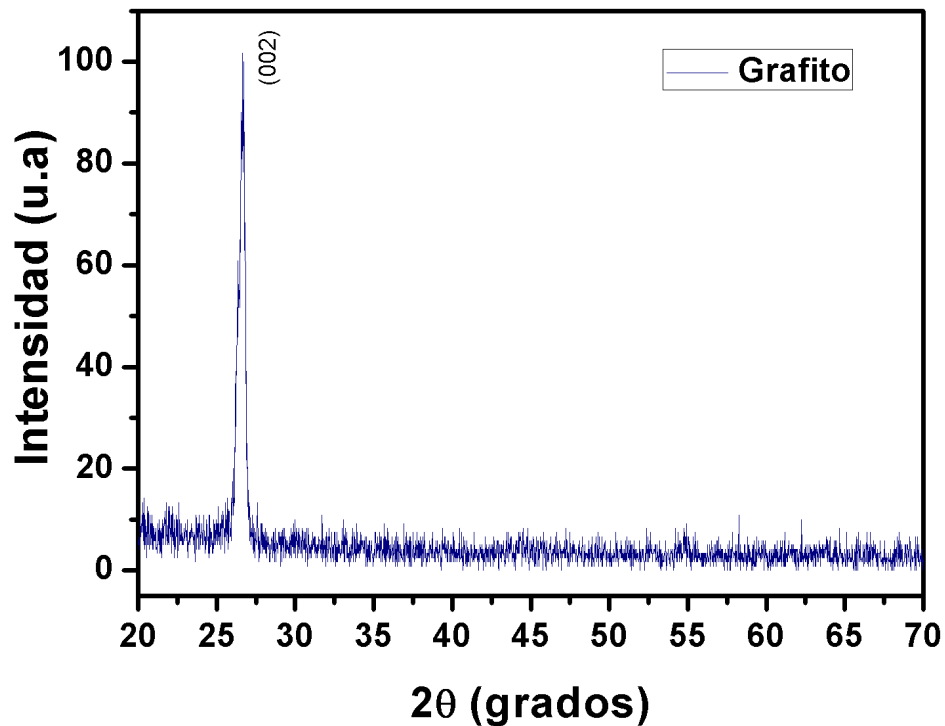
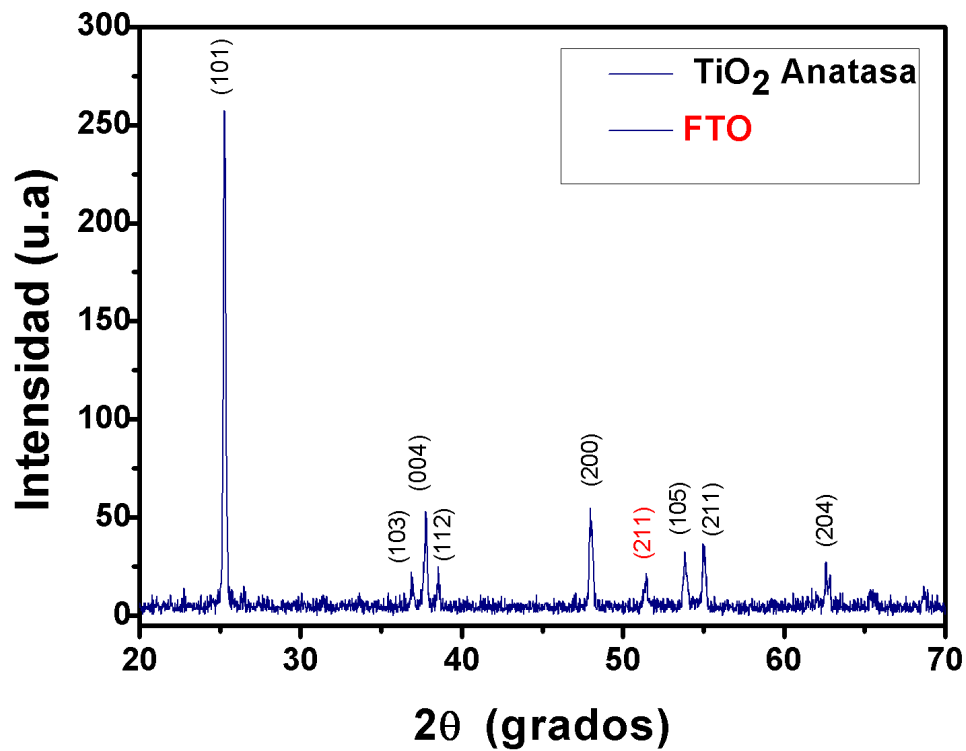


Figura 4.3. Patrón de difracción del contraelectrodo que contiene grafito.

La figura 4.4 representa el patrón de difracción de la muestra de dióxido de titanio, el pico más intenso se presenta en $\theta = 25.28$ grados y su plano correspondiente es el (101), así como cada pico que presenta la fase anatasa, el pico de difracción correspondiente al

plano (211) se identifica con el material FTO debido a que aplicando la técnica del doctor Blade dejaba espacios sin recubrimiento de dióxido de titanio, el dióxido de titanio de mi muestra se realiza con la ficha cristalográfica (00-021-1272) correspondiente a la fase anatasa [22]. Mediante la ecuación de Scherrer se obtuvo un tamaño de cristal del TiO_2 de 20 nm.



Grafica 4.4 Patrón de difracción del fotoelectrodo que contiene dióxido de titanio en fase anatasa y FTO.

4.3. PERFILOMETRÍA

El espesor de las películas de TiO_2 se obtuvo por perfilometría. En la tabla 4.2 se presentan las mediciones realizadas a cinco muestras del foto electrodo que contiene TiO_2 , el incremento de espesores de la capa de TiO_2 incrementa con respecto al el número de cintas, cabe mencionar que el espesor típico de una cinta adhesiva es de $40\ \mu\text{m}$ está compuesta de $25\ \mu\text{m}$ de película plástica y $15\ \mu\text{m}$ de adhesivo, no significa que al aumentar los números de cintas obtengamos un múltiplo de espesor de películas de dióxido de titanio, y observando que los espesores obtenidos por perfilometría son menores esto se debe a que la mayoría de la mezcla de la pasta de dióxido de titanio contiene agua y posterior al recocido estas películas cambian de espesores .

Tabla 4.2. Relación de número de cintas y espesores.

N° de Cintas	Espesor (μm)
1	4.902
2	5.086
3	5.259
4	5.754
5	6.863

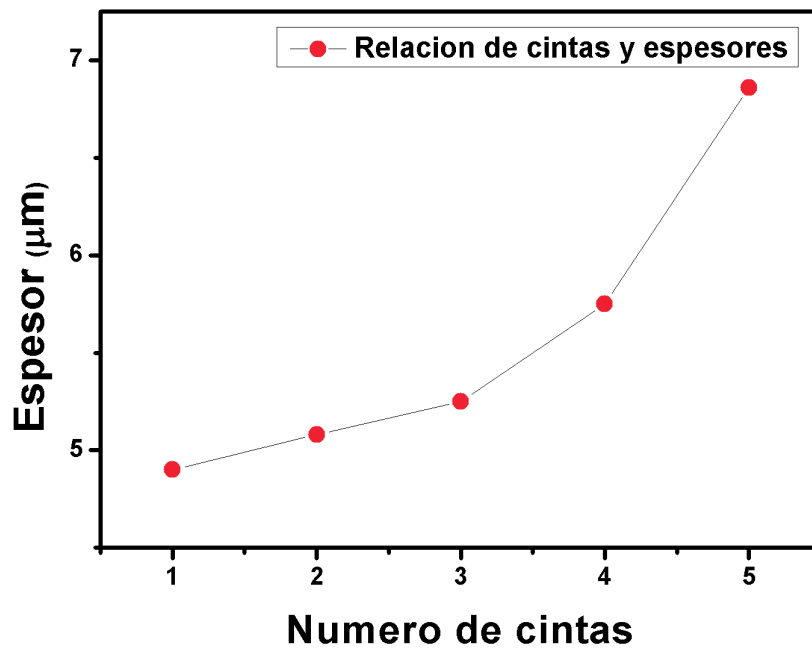


Figura 4.5. Relación de espesores con el número de cintas.

4.5 MEDICIONES ELÉCTRICAS CON SIMULADOR SOLAR

Se realizaron las mediciones I-V usando el simulador solar con potencia de 100 mW/cm². A continuación en la figura 4.6, se muestran estos resultados de las curvas de Corriente- Voltaje (I-V), para las celdas con tinta de grana cochinilla con diferentes espesores (4.9 – 6.8 µm), se observa que la celda con menor V_{oc} corresponde a la celda con espesor de 5.08 µm, cuyo voltaje de corto circuito es de 65.85 mV y una corriente de corto circuito de 12.74 µA, mientras que la celda que reporta mejor V_{oc} es aquella que tiene un espesor de 5.75 µm, para esta celda, el voltaje es de 183.27 mV y su corriente de corto circuito corresponde a 12.74 µA.

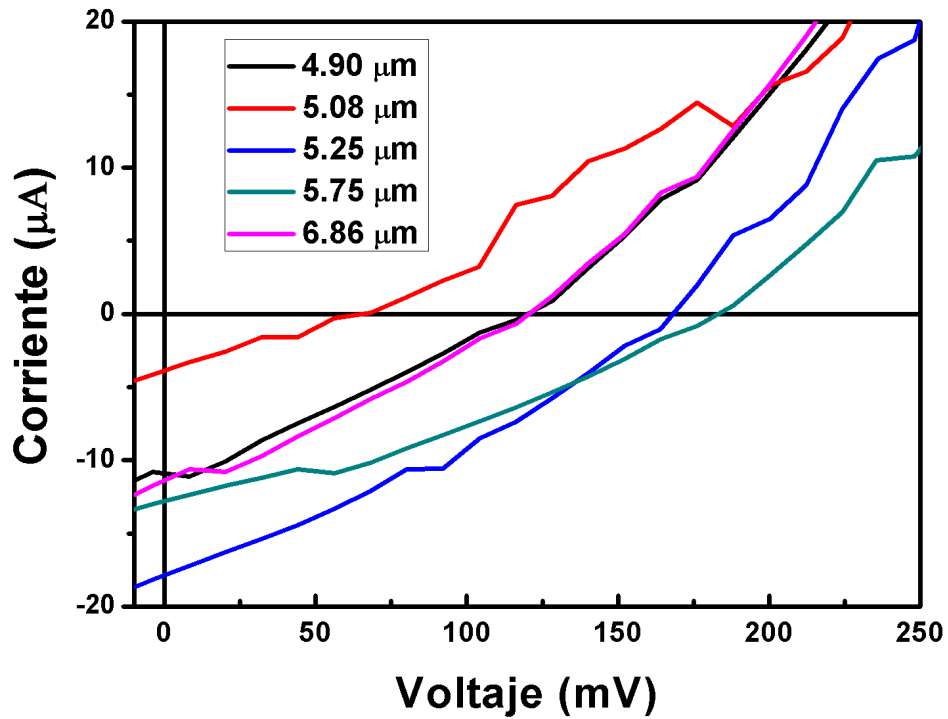


Figura 4.6 Curvas de Corriente-Voltaje (I-V) de la celda de grana cochinilla con diferentes espesores.

En la figura 4.7 se muestra las mediciones (I-V) de la celda con tinta de Jamaica con diferentes espesores (4.90 -6.86 µm). Se observa que la celda de menor V_{oc} es la celda con espesor de 4.90 µm, su voltaje es de 267.64 mV y corriente de corto circuito 18.91 µA, por otra parte, la celda con mejor V_{oc} es la celda con espesor de 5.25 µm, el voltaje correspondiente es de 436.92 mV y corriente de corto circuito es 118.32 µA.

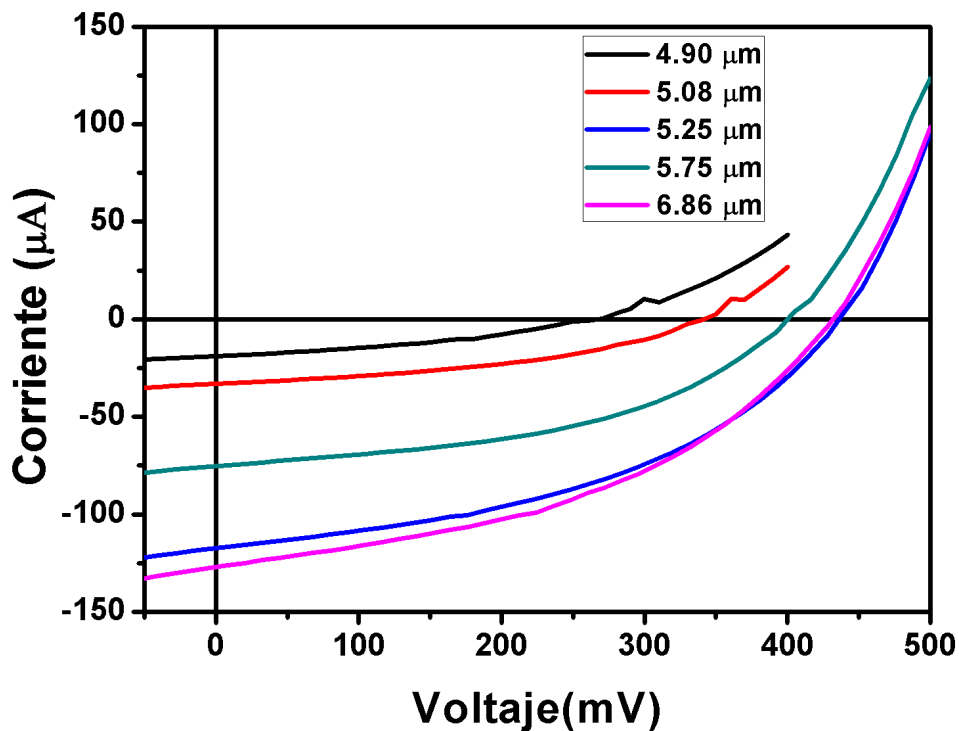


Figura 4.7 Curvas de I-V de la celda con tinta de Jamaica con diferentes espesores.

Como se observa se encuentra un espesor óptimo en el cual se encuentra un máximo de voltaje de circuito abierto, se ve relacionado con la longitud efectiva de portador de carga cuyos valores típicos varían entre 5-20 μm , los cuales son comparables al espesor de la capa de TiO_2 depositada [4].

En la figura 4.8 se muestra la gráfica de las eficiencias de las celdas sensibilizadas con tinta de Jamaica y grana cochinilla en relación con sus espesores. Se observa que la celda sensibilizada con Jamaica tiene mejores eficiencias que la celda sensibilizada con grana cochinilla. La mayor eficiencia con la tinta de Jamaica fue de 0.01 % con la celda de 5.25 μm de espesor de dióxido de titanio y también se observa la eficiencia de 0.01% para el espesor de 6.86 μm , por otra parte la mayor eficiencia con la tinta de grana cochinilla fue de 0.0005 % que corresponde al espesor de 5.75 μm de película con dióxido de titanio.

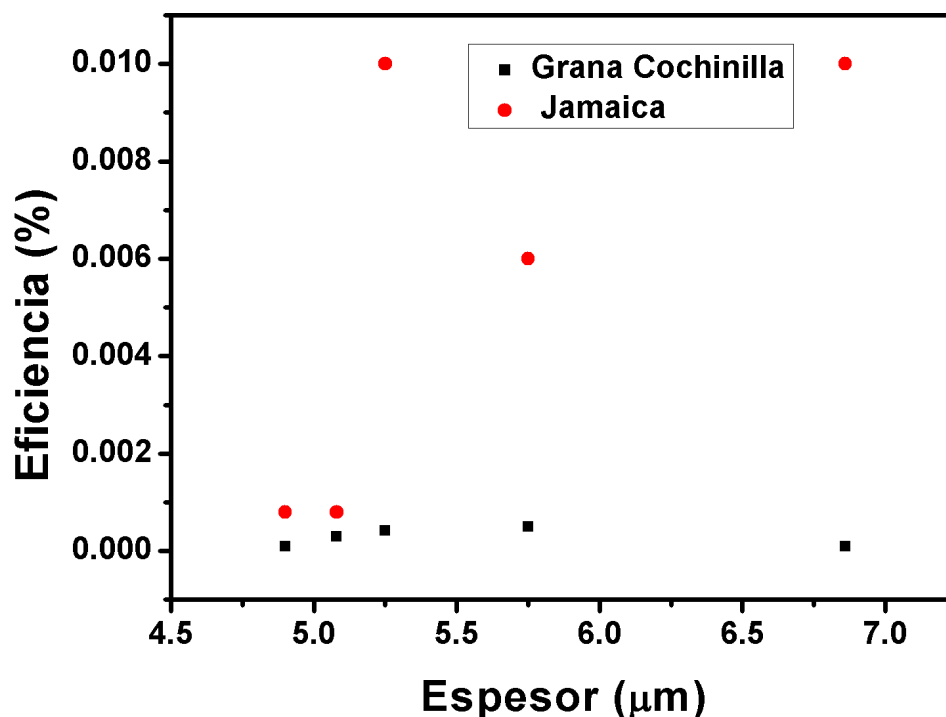


Figura 4.8 Relación de eficiencias con el espesor de las películas de TiO₂.

En la tabla 4.2 se muestra las características propias de la celda solar con tinta de grana cochinilla, donde se muestra las eficiencias de las cinco celdas con diferentes espesores, este es el parámetro más importante para la caracterización de la celda, otro factor mostrado es el factor de forma (ff) que determina la máxima potencia de una celda, el valor más alto está en la celda con espesor de 5.75 μm que corresponde a 32.7 %.

Tabla 4.2 Parámetros importantes de la celda solar con tinta de grana.

Grana/Espesores (μm)	EFF (%)	FF (%)	V _{oc} (mV)	I _{sc} (A)
4.90	0.0001	27.3	120	1.08x10 ⁻⁵
5.08	0.0003	27.9	65	3.86x10 ⁻⁶
5.25	0.00042	32.4	167.38	1.7x10 ⁻⁵
5.75	0.0005	32.7	183.3	2.25x10 ⁻⁵
6.86	0.00017	29.1	120.6	1.13x10 ⁻⁵

En la tabla 4.3 se muestra las características más importantes para la celda sensibilizada con tinta de Jamaica, en cada espesor se reporta su eficiencia, factor de llenado, voltaje de circuito abierto y la corriente de corto circuito, el factor de llenado más alto se da en 46%, que corresponde a la celda sensibilizada con espesor de 5.75 μm .

Tabla 4.3 Parámetros importantes de la celda solar con tinta de Jamaica.

Jamaica/Espesores (μm)	EFF (%)	FF (%)	V _{oc} (mV)	I _{sc} (A)
4.90	0.0008	35.9	267.55	3.31x10 ⁻⁵
5.08	0.0008	41.3	341.6	3.3x10 ⁻⁵
5.25	0.01	43.7	436.1	1.12x10 ⁻⁴
5.75	0.006	46	400.1	7.52x10 ⁻⁵
6.86	0.01	42	432	1.27x10 ⁻⁴

CONCLUSIONES

ESTE TRABAJO DE TESIS, SE LOGRARON LAS SIGUIENTES CONCLUSIONES:

Se estableció una metodología para la fabricación y caracterización de celdas solares sensibilizadas con colorantes orgánicos.

Se obtuvieron tinta orgánica derivada de la grana cochinilla utilizando carbonato de sodio, y tinta de jamaica mediante infusión a temperatura ambiente.

La tinta de jamaica se caracterizó ópticamente observando que en un pico de máximo de absorción de 520 nm corresponde a la absorción de la antocianina de la tinta de jamaica, el cual está en un rango de 450 a 600 nm.

El pico de absorción del ácido carmínico se presentó en 520 nm en el rango de absorción de 530-567 nm.

Para la fabricación de la celda de tinte, se depositó TiO_2 mediante la técnica Dr. Blade, obteniendo espesores entre 4.9 y 6.8 μm , respectivamente.

Se caracterizaron las películas TiO_2 de mediante rayos X, los espectros de difracción, obteniendo la fase anatasa. Se calculó el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer siendo un tamaño promedio de alrededor de 35 nm.

Se encontró que la mayor eficiencia calculada para la celda de tinte usando la grana cochinilla como capa orgánica es de .0005% con un espesor óptimo de 5.75 μm . Con este espesor, se obtuvo el factor de llenado más alto alcanzando el 32.7%

La mayor eficiencia encontrada para las celdas de tinte de Jamaica se obtiene con el espesor del TiO_2 de 5.25 μm y 6.86 μm con eficiencia de 0.01%. El factor de llenado más alto es de 46%.

Trabajo a Futuro

Con mi experiencia en la fabricación y caracterización en celda DSSC se propone como trabajo futuro realizar algunas modificaciones en la estructura de la celda, por ejemplo, cambiar el contraelectrodo por Pt, ya que el platino ha demostrado ser mejor catalizador en comparación al grafito. También se puede modificar los electrolitos, ya que el electrolito que se empleó en este proyecto fue un yodo comercial y esta parte es muy importante para un buen desempeño de la celda, por otra parte, se podría trabajar en conjunto con los compañeros del ecocampus Valsequillo, para realizar una celda de menores dimensiones y mejor calidad de sellado, ya que ellos cuentan con buenos equipos para este propósito.

BIBLIOGRAFÍA

[1] Development of quality FTO films by spray pyrolysis for dye-sensitized solar cell, Edirisinghage, Nilupulee, Shoji KANEKO and Akinori, Electrochemistry, 624-628, 10.5796/electrochemistry.80.624

[2] Flores-Diaz, Natalie and Torres-Castro, Karina and Pineda, Leslie and Torres, Cindy, 2013, Caracterización de celdas solares sensibilizadas con extractos naturales y nanopartículas de germanio.

[3] Ornelas-Soto, 2012, Celdas solares orgánicas como fuente de energía sustentable, Acta Universitaria

[4] Diaz real Jesús Adrian, (2012), Construcción de una celda solar tipo Grätzel empleando electrodos de TiO₂ nanoparticulado entintados con extracto de fruto de garambullo, Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, CIDETEP.

[5] Orellana Contreras Jesús, Estudio teórico de propiedades ópticas, eléctricas, electrónicas y fotocatalíticas de sistemas tipo surfactante (R-X) – (TiO₂) (X = COOH, NH₂). Universidad de Chile.

[6] Joselyn Inguanzo Saucedo, (2016) Caracterización estructural y eléctrica de celdas Fotovoltáicas de doble y triple capa, CIMAV.

[7] Solar Cells: Materials, Manufacture and Operation, McEvoy, A. and Castaner, L., Elsevier Science.

[8] Wolfbauer, G. The Electrochemistry of Dye Sensitized Solar Cells, their Sensitizers and their Redox Shuttles, Department of Chemistry, Monash University, Melbourne, Austria, 1999.

[9] Olmedo Martinez Jorge Luis, (2016) Diseño de celdas solares sensibilizadas con tinta N719 empleando electrolitos en gel de red polimérica interpenetrada, a base de poli(anilina-co-o-fenilendiamina) o polianilina dopados con ι-carragenina, CIMAV.

- [10] Gupta, Shipra and Tripathi, Manoj, 2011, 1639-1657. A review of TiO₂ nanoparticles, Chinese Science Bulletin, 10.1007/s11434-011-4476-1
- [11] Development of Quality FTO Films by Spray Pyrolysis for Dye-Sensitized Solar Cell, Edirisinghage V. A. PREMALAR and Nilupulee DEMATAGE and Shoji KANEKO and Akinori KONNO, Electrochemistry, 2012, 10.5796/electrochemistry.80.624
- [12] Gamboa, Nadia and Leidinger, Walter, 1988, La química del ácido carmínico, Revista de Química de la PUCP.
- [13] Coll-Hurtado, Atlántida, 1998, Oaxaca: geografía histórica de la Grana Cochinilla, 10.14350/rig.59063.
- [14] Educaro Ordoñez-Santos, 2014, Concentración de carotenoides totales en residuos de frutas tropicales, Investigación financiada por la Universidad Nacional de Colombia.
- [15] Geetam Richhariya, Anil Kumar, Perapong Tekasakul, 705-718, 2017. Natural dyes for dye sensitized solar,
- [16] S. Cid-Ortega y J. A. Guerrero-Beltrán, 2012, 47-63, Propiedades funcionales de la jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.)
- [17] Francisco José Entrena Gonzalez, 2016, Concentración de carotenoides totales en residuos de frutas tropicales, Eficiencia energética en las instalaciones de calefacción y ACS en los edificios.
- [18] Revista española de física, Real Sociedad Española de Física, v. 14-15, 2000, Real Sociedad Española de Física.
- [19] S. Cid-Ortega y J. A. Guerrero-Beltrán, (2012) Propiedades funcionales de la Jamaica. Departamento de Ingeniería Química, Alimentos y Ambiental, Universidad de las Américas Puebla.
- [20] . Mónica María Centeno Álvarez. (2003). Extracción, estabilización y evaluaciones analíticas del carmín, Instituto Politécnico Nacional.

[21] Chen,You-Hu, Niu, Yufang, Tian (2017) Microbial reduction of graphene oxide by Azotobacter.

[22] Carta cristalográfica Oct 2016. 00-001-0562 (Deleted), 01-071-1166 (Alternate), 04-001-7641 (Alternate), 04-002-2678.

[23] Estabilidad de los pigmentos carotenoides en los alimentos. *ALAN* . 2004, vol.54, n.2, pp. 209-215. ISSN 0004-0622.

[24] . Belem Gómez Hernández. Extracción y acetilización de los componentes de la grana cochinilla. Universidad Autonoma del Estado de Hidalgo,Hidalgo.

[25] Mónica María Centeno Álvarez, (2003), Extracción, estabilización y evaluaciones analíticas del carmín, Instituto Politécnico Nacional, México.