

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS E INGENIERIA

Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



“Desarrollo de celda solar foto electroquímica de TiO_2 dopado, utilizando colorante orgánico como tinte sensibilizador”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

I.Q. ETHIEL ZAVALA FLORES

Tijuana, Baja California

Noviembre 2015

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 155

Tijuana, B. C., a 15 de septiembre de 2015

C. Ethiel Zavala Flores
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

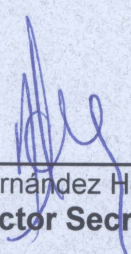
El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por el C. Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

Quien será el responsable de la calidad del trabajo que usted presente, referido al
tema: “Desarrollo de celda solar foto electroquímica de TiO_2 dopado, utilizando
colorante orgánico como tinte sensibilizador”

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

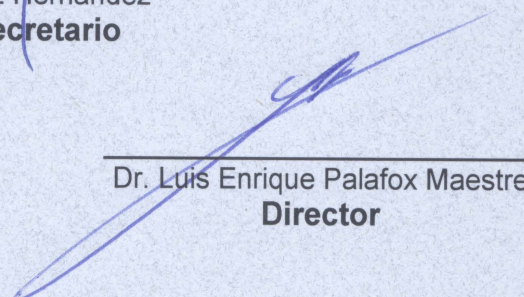
- I.- RESUMEN
- II.- INTRODUCCION
- III.- HIPOTESIS
- IV.- JUSTIFICACION
- V.- OBJETIVOS
- VI.- METAS
- VII.- IMPACTOS
- VIII.- ANTECEDENTES
- IX.- DESARROLLO EXPERIMENTAL
- X.- RESULTADOS Y DISCUSIONES
- XI.- CONCLUSIONES
- XII.- FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION
- XIII.- BIBLIOGRAFIA



Q. Noemí Hernández Hernández
Sub-Director Secretario



Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo
Director de Tesis



Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

Agradecimientos

Es realmente difícil escribir, describir o explicar cada imagen, escena o recuerdo que tengo de todos aquellos momentos en los que ustedes que aquí menciono con mucho aprecio me han enseñado, me han apoyado, aconsejado y orientado de manera incondicional, que de manera directa o indirectamente han influido en mi vida y han hecho por mí, pues siempre han sido y siguen siendo las personas que sin sus consejos, su amor y sabiduría, no sería posible llegar a este punto o a otros en un futuro próximo.

Así que de manera muy $\Delta S > 0$ muy entrópica, agradezco a:

Dios

E.D.R
Q.I. Claudia V.
Lic. Rosalva G.
Dr. Cesar R.
Dra. Isabel A.
A mis padres:
Coralia F. y Ethiel Z.
Dr. Iván C.
I.Q. Gabriela B.
Dr. Cesar D.
Oscar P.
Dra. Eva C.
Dra. Cristina C.
Israel G.
Edith Z.
M.C. Susana F.
Mis primos.
Mis hermanos:
Coralia, Bertha y Kein (Ricardo).
Luis G.
Sria. Rosario S.
Dra. Gabriela C.
Dr. Omar N.
Dra. Ma. Elena V.
Mi abuelita:
Bertha Z.
Jesús G.
Edgar Z.
Ing. Jaime M.
Dra. Brenda A.
M.C. Adriana T.
Ing. Sergio M.
I.Q. Claudia B.
Armando G.
Daniel G.
Onias Z.
Dra. Pilar H.
Dr. Juan C.
A mis compañeros y amigos
Mtro. Manuel B.
Dr. Manuel M.
Ing. Carlos F.
Cesar G.

ÍNDICE

Agradecimientos	3
ÍNDICE DE TABLAS	3
ÍNDICE DE FIGURAS	4
ÍNDICE DE GRAFICAS	6
ÍNDICE DE IMÁGENES	7
ÍNDICE DE DIAGRAMAS	8
ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	9
I.- RESUMEN	10
II.-INTRODUCCIÓN	11
III.-HIPOTESIS	12
IV.-JUSTIFICACION	13
V.-OBJETIVOS	14
5.1 Objetivos específicos	14
5.1.1 Elaboración de vidrios conductores transparentes	14
5.1.2 Síntesis de compuesto semiconductor	14
5.1.3 Tinte sensibilizador de grana cochinilla (Dactylopius coccus Costa)	15
5.1.4 Complejo oxido-reductor	15
5.1.5 Deposición y ensamble de los componentes de la celda	15
5.1.6 Caracterización eléctrica	16
VI.-METAS	17
6.1 Científicas	17
6.2 Cuerpo académico	17
6.3 Formación de recursos humanos	18
6.4 Divulgación	18
VII.-IMPACTOS	19
7.1 Tecnológico	19
7.2 Social	19
7.3 Ambiental	19

VIII.-ANTECEDENTES -----	20
8.1 La Energía -----	20
8.1.1 La luz y el espectro electromagnético -----	21
8.1.2 Radiación solar -----	23
8.1.3 Irradiación solar -----	24
8.2 Tecnología en celdas solares -----	26
8.2.1 Clasificación de las celdas solares -----	27
8.2.2 Eficiencias teóricas de tecnologías fotovoltaicas -----	29
8.2.3 Records de eficiencia alcanzados en celdas solares -----	29
8.3 Celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC) -----	31
8.3.1 Componentes de las celdas sensibilizadas con colorantes (DSSC) -----	31
8.3.2 Funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC) -----	32
8.3.3 Óxidos conductores transparentes (TCO) -----	34
8.3.4 Semiconductores de TiO_2 -----	37
8.3.5 Colorantes utilizados como sensibilizadores en las DSSC -----	39
8.4 Caracterización -----	51
8.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR) -----	51
8.4.2 Difracción de rayos X (XRD) -----	52
8.4.3 Microscopia de fuerza atómica -----	55
8.4.3 Eficiencia eléctrica y curvas I-V (Amperaje-Voltaje) -----	56
IX.-DESARROLLO EXPERIMENTAL -----	59
9.1 Materiales -----	59
9.1.1 Óxido conductor transparente TCO -----	59
9.1.2 Semiconductor de TiO_2 dopado con Pr, Nd, Sm y Eu -----	60
9.1.3 Tinte sensibilizador -----	60
9.1.4 Complejo electrolítico oxido-reductor -----	60
9.1.5 Prototipo de simulación solar -----	61
9.2 Elaboración de celda solar sensibilizada con colorante (DSSC) -----	62
9.2.1 Preparación de vidrios conductores FTO de estequiometría $SnF_{2x}O_{1-x}$ -----	63
9.2.2 Síntesis de semiconductor de TiO_2 dopado con Pr, Nd, Sm, Eu -----	65
9.2.3 Colorante sensibilizador -----	68

9.2.4 Complejo oxido reductor y contra electrodos -----	70
9.2.5 Elaboración y ensamble de la celda solar sensibilizada por colorante -----	71
X.-RESULTADOS Y DISCUSIONES -----	74
10.1 Óxidos conductores transparentes-----	74
10.2 Tinte sensibilizador de grana cochinilla <i>Dactylopius coccus</i> Costa -----	78
10.3 Semiconductores de TiO ₂ dopado con Pr, Nd, Sm y Eu (Ti _{1-3x} M _{4x} O ₂) -----	79
10.4 Caracterización eléctrica de las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC)-----	95
XI.-CONCLUSIONES -----	100
XII.-FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION -----	103
XIII.-BIBLIOGRAFIA -----	104

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1: Arriba se muestra la Irradiación solar en W/m2 que reciben los planetas en promedio al año así como en el punto más cercano (perihelio) y alejado (afelio) del este, tabla tomada de NREL: http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am0/ASTM2000.html.....</i>	26
<i>Tabla 2: Analogías entre los componentes en la fotosíntesis y una celda solar sensibilizada con colorante (DSSC) de acuerdo a Carbó P., 2012.</i>	31
<i>Tabla 3: Relaciones atómicas de dopaje Flúor-Estaño y el efecto que produce en la brecha de energía y resistividad eléctrica del Estaño en el TCO (Yousaf S. et al, 2009 y Zurina W. et al, 2011).</i>	37
<i>Tabla 4: Características y propiedades generales de bulto que presenta el TiO2 en sus diversas fases cristalinas, utilizadas comúnmente como semiconductores dentro de las celdas solares sensibilizadas con colorante (Vallejo W. et al, 2011).....</i>	39
<i>Tabla 5: Colorantes naturales Hug H., Bader M., Mair P y Glatzel T. (2014).....</i>	41
<i>Tabla 6: Colorantes naturales Zhou H. et al (2011).</i>	42
<i>Tabla 7: Colorantes naturales Attanayake C. et al (2011).....</i>	43
<i>Tabla 8: Colorantes naturales Taher E. et al (2014).</i>	43
<i>Tabla 9: Clasificación taxonómica de la grana cochinilla (Portillo L., 2003).....</i>	44
<i>Tabla 10: Lacas de carmín utilizando sales acomplejantes de iones metálicos para la obtención de diversos</i>	

<i>colorantes con tonalidades que van desde el rojo carmín hasta el azul violeta (Llanderal, 2008 y Agreda M., 2009).....</i>	<i>48</i>
<i>Tabla 11: Aplicaciones comunes del carmín en el área de cosméticos, alimentos, fármacos y otros (FONAES, 2012).....</i>	<i>50</i>
<i>Tabla 12: Se presenta en resumen los precursores utilizados por diversos métodos para la extracción de ácido carmínico y producción de lacas de carmín a partir de cochinilla (Agreda M., 2009).....</i>	<i>51</i>
<i>Tabla 13: Relación molar de las soluciones A,B,C,D o E de SnCl₂ en metanol y agua de acuerdo a las relaciones atómicas establecidas de Sn:F que se utilizaran de acuerdo a la literatura.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabla 14: Relación atómica utilizada de las diferentes soluciones en la elaboración del FTO para el sistema SnF_{2x}O_{1-x}.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 15: Cantidad de precursor utilizado en gr y mL para la preparación de las distintas soluciones iniciales.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabla 16: Relación de composiciones molares del sistema Ti_{1-3x}M_{4x}O₂ siendo M: Pr, Nd, Sm o Eu.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabla 17: Cantidad de precursor utilizado para los sistemas de Ti_{1-3x}Pr_{4x}O₂.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabla 18: Cantidad de precursor utilizado para los sistemas de Ti_{1-3x}Nd_{4x}O₂.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 19: Cantidad de precursor utilizado para los sistemas de Ti_{1-3x}Sm_{4x}O₂.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 20: Cantidad de precursor utilizado para los sistemas de Ti_{1-3x}Eu_{4x}O₂.....</i>	<i>68</i>
<i>Tabla 21: Resumen de parámetros principales de salida obtenidos para las celdas elaboradas de TiO₂ y TiO₂ dopado con Pr, Nd, Sm y Europio utilizando colorante orgánico obtenido de la cochinilla como tinte sensibilizador.....</i>	<i>99</i>

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1: Transformación de las principales fuentes de energía utilizadas en el aprovechamiento térmico o mecánico, ya sea para la generación de calor o energía eléctrica, destinadas al consumo humano (Carta J.A., 2009).....</i>	<i>21</i>
<i>Figura 2: Espectro electromagnético que muestra la Longitud de onda y su relación con la energía de un fotón y su frecuencia (ibid.).....</i>	<i>22</i>
<i>Figura 3: Espectros estándar de irradiación solar extraterrestre global AM0 y directo AM1.5, con una</i>	

integración de energía bajo la curva de 1366.1 W/m² para AM0, 1000 W/m² para AM1.5 Global y 900 W/m² para AM1.5 Directo también llamado espectro circumsolar, obtenida de NREL: <http://pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra> y <http://redc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> 24

Figura 4: Máxima eficiencia teórica en celdas solares que utilizan diferentes tecnologías fotovoltaicas (IRENA, 2012)..... 29

Figura 5: Records de eficiencia máxima alcanzada reportada hasta mayo del 2015 con distintos tipos de celdas y tecnologías solares (NREL, 2015)..... 30

Figura 6: Esquema básico que muestra la forma de construcción y los elementos necesarios que debe contener una celda sensibilizada por colorante (DSSC)..... 32

Figura 7: Esquema básico donde se muestra en a) el transporte de electrones y funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC) de acuerdo a las ecuaciones anteriormente mencionadas y b) el efecto de recombinación que pueden sufrir los electrones con el sensibilizador o colorante y el complejo electrolítico oxido-reductor (Vallejo W. et al, 2011)..... 34

Figura 8: Fases cristalinas y geometría atómica principales que presenta el TiO₂ en el cual los átomos de color rojo representan al Ti y los de color blanco al oxígeno (Web mineral, 2014)..... 38

Figura 9: Estructura química del complejo de rutenio utilizado en celdas sensibilizadas por colorante (DSSC). 40

Figura 10: Ciclo biológico de la grana cochinilla (*Dactylopius coccus* Costa), se puede observar que el ciclo de vida del macho es de solo 60 días, pero éste solo vive de 3 a 5 días en su fase adulta, la hembra sin embargo vive hasta los 90 días aproximadamente (Hernandez I., (2014) que cita a Del Rio y D. I., (2006)). 46

Figura 11: Estructura química del ácido carmínico (Arroyo, G., et al, 2010)..... 47

Figura 12: Espectro IR de referencia para el ácido carmínico (Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 2015). 49

Figura 13: Espectro IR de referencia para el carmín (Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 2015). 49

Figura 14: Difracción de rayos X (Skoog D. et al, 2001)..... 53

Figura 15: Circuito utilizado para la medición, obtención de las curvas de Amperaje-Tensión (I-V) y caracterización eléctrica de las celdas elaboradas bajo irradiación solar y simulada. 61

ÍNDICE DE GRAFICAS

<i>Gráfica 1: Tipos y candidatos posibles de óxidos conductores transparentes, que muestra la relación de la brecha de energía y la masa efectiva de los distintos sistemas (Hautier, 2013).</i>	<i>36</i>
<i>Gráfica 2: Patrón de si utilizado para la medición del aporte de error instrumental por el equipo de difracción de rayos X (XRD) Bruker D8000 Advance obteniendo una anchura de pico a mediana altura (FWHM) de 0.16197 grados.....</i>	<i>55</i>
<i>Gráfica 3: Resistencia superficial en MΩ/cm obtenida en función de las películas aplicadas, que muestra el decremento de la resistencia en escala logarítmica par las distintas soluciones utilizadas.....</i>	<i>76</i>
<i>Gráfica 4: Resistencia superficial en kΩ/cm en función del número de películas aplicadas en los vidrios portaobjetos, se muestra además la variación de esa resistencia en función del tratamiento térmico aplicado a las películas obtenidas a partir de la solución D.....</i>	<i>77</i>
<i>Gráfica 5: El siguiente espectro infrarrojo muestra los principales grupos funcionales presentes en el tinte sensibilizador, arriba en rojo se muestra el espectro infrarrojo de la extracción de ácido carmínico y abajo en azul, el espectro infrarrojo del complejo de Cu obtenido a partir del extracto de ácido carmínico.</i>	<i>78</i>
<i>Gráfica 6: Espectro de infrarrojo de los sistemas obtenidos de TiO₂ sin tratamiento térmico, que muestra aun los grupos funcionales del solvente y el grupo NO₃ de las sales metálicas de los elementos de la serie de lantano utilizados.</i>	<i>80</i>
<i>Gráfica 7: El siguiente espectro infrarrojo de los sistemas obtenidos de TiO₂ dopado muestra la desaparición de los grupos funcionales orgánicos después de haber sido sometido durante un tratamiento térmico a 600 °C a una velocidad de 5 °C/min durante 6 horas.</i>	<i>81</i>
<i>Gráfica 8: En el siguiente espectro de difracción de rayos X (DRX) se muestran los diversos sistemas de TiO₂ elaborados, tratados térmicamente a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, durante 6 hrs, además se observa la presencia predominantemente de TiO₂ fase anatasa.</i>	<i>83</i>
<i>Gráfica 9: Señal de mayor intensidad de una muestra de silicio patrón, para la obtención del error instrumental en el equipo Bruker D8 Advance, utilizado para la determinación del tamaño del cristalito de las muestras analizadas por difracción de rayos X de TiO₂.</i>	<i>84</i>
<i>Gráfica 10: Señal de mayor intensidad del espectro de difracción de rayos X, para el semiconductor de Ti_{0.97}Pr_{0.04}O₂ obtenido por el método de sol-gel, que muestra una aproximada distribución de tipo gaussiana, se obtiene un tamaño promedio de cristalito de 12.37 nm.....</i>	<i>85</i>
<i>Gráfica 11: Señal de mayor intensidad del espectro de difracción de rayos X, para el semiconductor de Ti_{0.97}Nd_{0.04}O₂ obtenido por el método de sol-gel, que muestra una aproximada distribución no muy definida de tipo lorentziana, se obtiene un tamaño promedio de cristalito de 14.22 nm.....</i>	<i>86</i>

Gráfica 12: Señal de mayor intensidad del espectro de difracción de rayos X en un ángulo de 25.45 grados, para el semiconductor de $Ti_{0.97}Sm_{0.04}O_2$ obtenido por el método de sol-gel, que muestra una distribución aproximada de tipo gaussiana, se determinó un tamaño promedio de cristalito de 13.32 nm. 86

Gráfica 13: Circuito utilizado bajo irradiación solar directa para la medición y obtención de las curvas de Amperaje-Tensión (I-V) a fin de realizar la caracterización eléctrica de las celdas elaboradas. 96

Gráfica 14: Prototipo elaborado para simular las condiciones de irradiación solar directa para la caracterización eléctrica de las celdas elaboradas y obtención de las curvas I-V, el cual cuenta con medición de temperatura (Termopar tipo K), intensidad luminosa (Luxómetro), control manual de temperatura mediante sopladores tipo turbina, fuente regulada de 300 w, voltímetro y amperímetro. 96

Gráfica 15: Curvas de Amperaje-Voltaje obtenidas para las distintas celdas de TiO_2 dopado y sin dopar. 97

Gráfica 16: Curva de Voltaje-Potencia para las diferentes celdas de TiO_2 elaboradas 98

ÍNDICE DE IMÁGENES

Imagen 1: Solarímetro utilizado para la estimación de la irradiación solar por la fuente natural o simulada utilizada para la caracterización eléctrica de las celdas. 25

Imagen 2: Paneles solares de silicio policristalino utilizadas para investigación en el centro de investigación en energía de la unam (CIE-UNAM) en Temixco, Morelos. 27

Imagen 3: Se muestra en la imagen de arriba a la izquierda A) la película de TiO_2 y a la derecha, B) la absorción del tinte sensibilizador de la grana cochinilla, abajo a la izquierda C) se puede observar la adición del complejo de iodo y por ultimo abajo a la derecha D) la conformación final tipo sándwich de la celda solar sensibilizada con colorante. 63

Imagen 4: Proceso general para la obtención de tinte sensibilizador a partir de la grana cochinilla *Dactylopius coccus* Costa basado en el método Alemán descrito por Agreda M. (2009). 69

Imagen 5: Se muestra de forma general las etapas de selección (A), cribado (B), molienda (C) y extracción (D) para la obtención del tinte sensibilizador a partir de grana cochinilla *Dactylopius coccus* Costa. 70

Imagen 6: Se puede observar la capa de catalizador depositada a base de carbón obtenida por la combustión directa de acetona como fuente combustible y de carbono sobre un vidrio FTO con dimensiones de Largo \times Ancho \times Alto= 100 mm \times 100 mm \times 3 mm. 71

Imagen 7: Se muestran los elementos necesarios para la deposición de las películas de TiO_2 mediante la técnica de Dr. Blade, además se puede apreciar la incorporación de un sello en forma de anillo el cual es utilizado para evitar el contacto entre los electrodos. 72

<i>Imagen 8: Se muestran algunas de las celdas elaboradas ya terminadas y ensambladas (ya con el complejo de yodo y el colorante de cochinilla, pero aun sin el sello de plastilina) de TiO₂ dopado.....</i>	<i>73</i>
<i>Imagen 9: Película de SnF_{0,025}O_{0,9875} obtenida por el método de inmersión en vidrio boro silicato.....</i>	<i>75</i>
<i>Imagen 10: Micrografía por microscopia electrónica de barrido (SEM) de los diferentes sistemas de TiO₂ fase anatasa a un aumento de x 10,000 veces, se puede apreciar una distribución uniforme de los tamaños y partículas presentes en la superficie.</i>	<i>88</i>
<i>Imagen 11: Microfotografía de los diferentes sistemas de TiO₂ fase anatasa a un aumento de x 25,000 veces, al igual que la anterior imagen, se aprecia una distribución uniforme aleatoria en la superficie de las partículas, sin embargo es posible también observar la diferencia de tamaños en las partículas de los distintos materiales obtenidos.</i>	<i>89</i>
<i>Imagen 12: Imágenes de SEM a un aumento de x 50,000 veces de los materiales de TiO₂ obtenidos, en las cuales ya es posible observar partículas con dimensiones manométricas.</i>	<i>90</i>
<i>Imagen 13: Micrografía por microscopia electrónica de barrido (SEM) a un aumento de x 100,000 veces, con una escala de 100 nm, en la imagen del Ti_{0,97}Sm_{0,04}O₂ se observan partículas o aglomerados mayores a los 100nm.</i>	<i>91</i>
<i>Imagen 14: Se muestra la superficie de la película de TiO₂ obtenida por la técnica de Dr. Blade mediante microscopia electrónica de barrido</i>	<i>92</i>
<i>Imagen 15: Superficie de la película de TiO₂ sin dopar obtenida por la técnica de Dr. Blade visto mediante microscopia de fuerza atómica, con una superficie analizada de 1.07 × 1.08 μm con una altura aproximada en su máximo punto de 654 nm.</i>	<i>94</i>
<i>Imagen 16: Perfil topográfico obtenido para la película de TiO₂ sin dopar, siendo una longitud de 0.699 μm en partícula con la línea roja, 316 nm de longitud para la partícula marcada con línea verde, 703 nm aproximadamente la partícula con línea color cian y 152 nm para la azul.</i>	<i>94</i>
<i>Imagen 17: Circuito elaborado en UABC-ECITEC para la estimación de la irradiancia solar emitida por la fuente con iluminación direccional de halógeno de cuarzo de 75 W tipo H3, siendo de ≈1000.2 W/m² a una distancia de 32 cm.....</i>	<i>95</i>

ÍNDICE DE DIAGRAMAS

<i>Diagrama 1: Clasificación general de las celdas solares en dos grandes grupos de celdas rígidas y flexibles, propuesta por Kumar M. (2011).</i>	<i>28</i>
<i>Diagrama 2: Proceso general para la obtención de vidrios tipo FTO mediante el método de inmersión.</i>	<i>65</i>

Diagrama 3: Se muestra el proceso general a seguir para la elaboración de los sistemas semiconductores a base de TiO₂ dopado con elementos del grupo del lantánido mediante la técnica de sol-gel. 67

Diagrama 4: Proceso general para la elaboración de una celda solar sensibilizada por colorante (DSSC) tipo graetzel..... 73

Diagrama 5: Perfil topográfico de la película de TiO₂ obtenida por la técnica de Dr. Blade, la cual muestra partículas y aglomerados de tamaño y distribución muy variado, también es posible observar las fronteras de grano existente entre las partículas y agregados..... 93

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1: Partes principales del microscopio de fuerza atómica (AFM) el cual se basa en utilizar una punta o cantiléver, un láser, un arreglo de fotodiodos como detector piezoeléctrico entre otros. 56

I.- RESUMEN

En el presente trabajo se elaboraron celdas solares fotoelectroquímicas de TiO_2 dopado con Pr, Nd, Sm y Europio en su forma de nitratos hidratados y utilizando isopropóxido de titanio como fuente de TiO_2 . Las películas de TiO_2 dopado fueron sensibilizadas con un tinte orgánico obtenido de la cochinilla *Dactylopius coccus* Costa por el método alemán. Se depositaron películas de TiO_2 sobre vidrio conductor tipo FTO mediante la técnica de Dr. Blade, obteniendo películas densas y de distribución uniforme. Los contraelectrodos con catalizador de carbón se prepararon mediante la deposición a la llama sobre vidrio conductor tipo FTO de una fina capa de carbón utilizando acetona como fuente de carbón, los materiales obtenidos fueron caracterizados por microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos x (XRD), espectroscopía de infrarrojo (F-TIR) y microscopía de fuerza atómica (AFM) esto con el fin de estudiar sus propiedades químicas, morfológicas y estructurales, finalmente las celdas obtenidas se caracterizaron eléctricamente mediante el armado de un prototipo de simulación de luz solar y un circuito eléctrico para obtener así las curvas de amperaje-voltaje (IV) y sus principales características como el factor de forma (ff), intensidad en cortocircuito (I_{sc}) y circuito abierto (I_{oc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y eficiencia entre otras.

II.-INTRODUCCIÓN

Todo es energía, todo requiere energía, y el consumo de energía mundial se está incrementando de forma acelerada, se estima que la producción mundial de energía en el 2012 fue de 13,461.15 millones de toneladas equivalentes de petróleo (MMtep), siendo solo el 13.4 % producida a partir de fuentes de energía renovable. El consumo mundial de energía se estima en 8,979.86 MMtep, para satisfacer esta demanda se han utilizado principalmente combustibles y fuentes convencionales de energía como lo son el petróleo, el carbón y el gas natural entre otras, si no se encuentran formas de reemplazar la energía producida a partir de esas fuentes, la escases mundial de energía seria catastrófica, por lo que es necesario buscar alternativas mediante la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías para el aprovechamiento de la energía, la investigación en celdas solares puede ofrecer una gran alternativa para la producción de energía, ya que estas convierten la luz solar que es irradiada a la tierra directamente en energía eléctrica.

El siguiente trabajo se distribuye de la siguiente manera:

Primeramente se expresa la hipótesis, justificación, objetivos, metas e impactos en los apartados del III al VII,

Seguidamente de los antecedentes el apartado VIII que habla sobre la energía y la luz, la tecnología de las celdas solares y su clasificación, las eficiencias teóricas y los records de eficiencia alcanzados actualmente, además de describir como son, su principio de funcionamiento y los componentes principales de las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC) y por último las técnicas de caracterización que se utilizaron.

En el apartado IX (Desarrollo experimental), se presentan los materiales requeridos y las técnicas y métodos de elaboración utilizadas para la preparación de las celdas solares.

Los resultados se encuentran en el apartado X, contiene los espectros de difracción de rayos X (XRD) de los materiales de TiO_2 dopados con Pr, Nd, Sm y Eu, imágenes de microscopia electrónica de barrido (SEM) y fuerza atómica (AFM) de las películas de TiO_2 , espectros de infrarrojo (F-TIR) para los grupos funcionales presentes de los colorantes obtenidos a partir de cochinilla *Dactylopius coccus* Costa y las curvas de amperaje-voltaje (IV) de las celdas elaboradas entre otros resultados, que servirán para la caracterización química, morfológica, estructural y eléctrica de los materiales y las celdas elaboradas en el presente trabajo y por último se presentan en el apartado XI las conclusiones, futuras líneas de investigación en el apartado XII y la bibliografía consultada en el apartado XIII.

III.-HIPOTESIS

Es posible desarrollar una celda solar foto electroquímica de TiO_2 dopado con elementos del grupo de lantánido (Pr, Nd, Sm y Eu) sensibilizando al TiO_2 con un colorante orgánico extraído a partir de la grana cochinilla, mediante la síntesis y diseño de cada componente individual de la celda, utilizando técnicas de síntesis y deposición como sol-gel y doctor blade sobre vidrio conductor de estaño flúor (FTO).

IV.-JUSTIFICACION

En el área de materiales, no es sencillo determinar los parámetros y condiciones de diseño para desarrollar y obtener cada uno de los componentes contenidos en una celda solar que resulte con la mayor eficiencia de conversión, estabilidad y al menor costo posible, esto debido a los diversos factores y variables que directa o indirectamente limitan su aplicación, a pesar de esto, mediante la continua investigación y desarrollo de diversos materiales, arreglos, metodologías, etc., es posible que se puedan elaborar celdas que presenten buenas características de eficiencia, estabilidad, con reactivos y procesos de menor impacto ambiental (comparada con celdas tradicionales como las de SiO_2), de diseño más variable, mayor facilidad de preparación y obtención, con posibilidad de regeneración o reutilización y económicamente viables que compitan o se conviertan en una gran alternativa de las energías convencionales o aplicaciones específicas.

Además, es importante contribuir al proceso de investigación que se realiza actualmente en el área de energía, utilizando diversas metodologías de síntesis y deposición de materiales y películas mediante técnicas y procesos que puedan ser de menor costo ambiental y económico, que ayuden al proceso de encontrar la forma más viable y eficiente de elaborar celdas y dispositivos fotoeléctricos para diversas áreas y aplicaciones, que ayuden a reducir la velocidad con la que estamos degradando los recursos finitos de la tierra, ya que todo es *“materia y energía”*, si fuera posible encontrar una solución a la baja eficiencia (real) que presenta todo sistema, ayudaríamos a reducir la generación de entropía que crece aceleradamente (¡muy! de manera exponencial) y así tener una mejor calidad de vida para el planeta y los que vivimos en él.

V.-OBJETIVOS

Desarrollar y caracterizar química, morfológica, óptica y electrónicamente una celda solar foto electroquímica de TiO_2 dopado con elementos del grupo Lantánido (Pr, Nd, Sm, Eu), sensibilizando al TiO_2 mediante colorantes orgánicos y complejos obtenidos a partir de la grana cochinilla (*Dactylopius coccus* Costa), utilizando un complejo de iodo como electrolito oxido-reductor, realizando la deposición sobre un sustrato de vidrio conductor transparente estaño-flúor (FTO) y utilizando rutas de síntesis y deposición como sol-gel y evaporación química.

5.1 Objetivos específicos

5.1.1 Elaboración de vidrios conductores transparentes

- 1.- Preparar diferentes soluciones molares de $\text{SnF}_{2x}\text{O}_{1-x}$ en metanol anhidro
- 2.- Depositar las soluciones sobre vidrios porta objetos mediante técnicas de inmersión, rocío pirolítico y evaporación química
- 3.- Determinar tratamiento térmico adecuado para la obtención de la película conductora transparente con baja resistividad.
- 4.- Caracterizar óptica y eléctricamente las películas depositadas mediante barrido, espectrometría de infrarrojo, ultravioleta visible y método de 2 puntas.

5.1.2 Síntesis de compuesto semiconductor

- 1.- Sintetizar sistemas nanoparticulados de TiO_2 fase anatasa dopado con elementos del grupo lantánido, de composición: $\text{Ti}_{1-3x}\text{M}_{4x}\text{O}_2$ siendo M: Pr, Nd, Sm y Eu en su forma de Nitratos, mediante la técnica de Sol-gel.
- 2.- Elegir la mejor ruta de tratamiento térmico de los sistemas $\text{Ti}_{1-3x}\text{M}_{4x}\text{O}_2$ sintetizados para obtener el TiO_2 fase anatasa.
- 3.- Caracterizar semiconductor obtenido mediante Difracción de Rayos X, Microscopia

Electrónica de Barrido, Ultravioleta-Visible e infrarrojo.

5.1.3 Tinte sensibilizador de grana cochinilla (*Dactylopius coccus* Costa)

- 1.- Seleccionar la metodología adecuada para obtener el extracto de colorante orgánico contenido en la grana cochinilla mediante la maceración con solventes.
- 2.- Preparar varias soluciones a diferente concentración del colorante orgánico.
- 3.- Identificar grupos funcionales principales presentes en el colorante orgánico mediante un estudio espectroscópico por IR y UV-VIS.

5.1.4 Complejo oxido-reductor

- 1.- Determinar el electrolito adecuado que permita la eficiente oxido-reducción del colorante sensibilizador y posea una rápida regeneración del mismo.
- 2.- Preparar una serie de soluciones electrolíticas del complejo oxido-reductor en solventes adecuados a diferente concentración molar.

5.1.5 Deposición y ensamble de los componentes de la celda

5.1.5.1 Semiconductor

- 1.- Realizar la deposición de películas semiconductoras de los sistemas $Ti_{1-3x}M_{4x}O_2$ obtenidos, utilizando técnicas de aerografía, inmersión y doctor blade sobre vidrio conductor transparente.
- 2.- Determinar y seleccionar el tratamiento térmico adecuado para la fijación del material semiconductor.
- 3.- Determinar el espesor de la película mediante perfilometría de superficie, espectroscopia de infrarrojo y microscopia electrónica de barrido.
- 4.- Caracterizar la película depositada aplicando Difracción de Rayos X, Microscopia

Electrónica de Barrido, Infrarrojo, Ultravioleta-Visible.

5.1.5.2 Tinte sensibilizador

- 1.- Por medio de inmersión y goteo agregar el colorante sensibilizador a la película semiconductora para su absorción
- 2.- Determinar las condiciones y el tiempo suficiente para la absorción del tinte sensibilizador por la película semiconductora de TiO_2

5.1.5.3 Contra electrodo

- 1.- Depositar catalizador de carbono sobre vidrio conductor transparente, mediante la oxidación en llama de una fuente de carbono.

5.1.5.4 Celda solar sensibilizada por colorante (DSSC)

- 1.-Ensamblar los componentes de la celda
- 2.-Agregar por capilaridad el complejo oxido-reductor a la película con colorante
- 3.-Realizar el completo sellado de la celda

5.1.6 Caracterización eléctrica

- 1.-Determinar metodología adecuada para la caracterización eléctrica
- 2.-Fabricar prototipo y circuito eléctrico para obtener las curvas características de I-V de las celdas
- 3.-Caracterizar eléctricamente la celda bajo irradiación solar y simulada, calculando sus parámetros principales y la eficiencia global obtenida, generando curvas de I-V (amperaje-tensión) mediante el armado de un circuito eléctrico.

VI.-METAS

6.1 Científicas

- 1.-Obtener una serie de celdas foto electroquímicas sensibilizadas con colorantes orgánicos mediante el diseño elemento de la celda, a base de TiO_2 dopado con elementos del grupo de lantánidos como Pr, Nd, Sm y Europio, elaboradas principalmente en UABC con el apoyo de instituciones colaboradoras externas
- 2.-Elaborar vidrios conductores transparentes mediante técnicas sencillas y escalables a nivel industrial para su aplicación como electrodos en celdas solares y para dispositivos fotovoltaicos
- 3.-Obtener sistemas semiconductores a base de TiO_2 con formulación; $\text{Ti}_{1-3x}\text{M}_{4x}\text{O}_2$ siendo M elementos de la serie de Lantánidos, por el método de sol-gel
- 4.-Obtener una celda que presente conversión de la luz solar a energía eléctrica, que iguale o supere los valores de eficiencia reportados en la actualidad para este tipo de celdas, mediante técnicas más simples que demanden menor energía en su producción

6.2 Cuerpo académico

- 1.- Continuar con la línea de investigación que a partir de 1988 la Universidad Autónoma de Baja California ha realizado en el área de materiales cerámicos a través del cuerpo académico de química aplicada dentro de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería
- 2.-Mediante convenios oficiales, fortalecer y dar continuidad a la colaboración nacional e internacional entre las diferentes instituciones participantes como el Instituto de Investigación en Materiales (UNAM), Instituto de Cerámica y Vidrio (CSIC), Fenómenos Ópticos (USON), y Dpto. de Física (CINVESTAV – Unidad Zacatenco)
- 3.-Abrir nuevas líneas de investigación dentro del campo de la energía, óptica y electrónica del cuerpo académico de química aplicada dentro de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería

6.3 Formación de recursos humanos

- 1.- Fortalecer la investigación que realiza el programa de la Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería, la cual se ha orientado a partir de 1996 al desarrollo de materiales utilizando rutas alternas de síntesis y procesos en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería
- 2.-Mediante este estudio promover la investigación en el área de materiales cerámicos
- 3.-Terminar la tesis con calidad, en tiempo y forma
- 4.-Obtener el grado de Maestría en Ciencias

6.4 Divulgación

- 1.-Difundir la investigación que se ha realizado mediante la publicación o participación en congresos, presentando al menos un trabajo dentro de un congreso internacional, en la cual sean involucrados al menos dos integrantes del Cuerpo Académico
- 2.-Dar a conocer lo que se realiza en el campo de la energía y dispositivos fotovoltaicos para el aprovechamiento de la energía solar, por el cuerpo académico de química aplicada dentro de la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería mediante seminarios, talleres dentro y fuera de la universidad

VII.-IMPACTOS

7.1 Tecnológico

1.-Contribuir la presente investigación en el área celdas solares y dispositivos para el aprovechamiento de la energía solar, con el desarrollo de celdas foto electroquímicas sensibilizadas con colorantes.

2.-Aportar información y conocimientos a la investigación actual en el área de celdas sensibilizadas, la cual puede ser utilizada como una alternativa de referencia para la producción o elaboración de dispositivos fotovoltaicos que pudieran ser utilizados en diversas aplicaciones a escala de laboratorio o a nivel industrial

7.2 Social

1.-Ayudar a la producción de alternativas de menor costo, utilizando rutas de síntesis y procesos de elaboración más sencillos, siendo así accesibles a la población que pudiesen ser utilizadas para la generación de energía eléctrica en casas habitación, edificios e industrias, además de contribuir en la utilización de tecnologías más limpias para la generación de energía.

2.-Contribuir a satisfacer la demanda global de energía que va incrementándose aceleradamente mediante la utilización de celdas solares de fácil construcción y bajo costo.

7.3 Ambiental

1.-Ayudar a la reducción de emisiones contaminantes que se utilizan en los procesos convencionales para la producción de celdas solares comerciales de primera y segunda generación, mediante el desarrollo de celdas sensibilizadas que en su elaboración, puedan utilizar procesos más limpios y de menor demanda energética, minimizando así la emisión de gases responsables del efecto invernadero y de la lluvia ácida.

2.-Utilizar componentes orgánicos o naturales en la elaboración de celdas solares.

VIII.-ANTECEDENTES

8.1 La Energía

Desde el inicio, para el desarrollo de la era humana, se han estado utilizando y aprovechado los distintos tipos de recursos energéticos que provienen del sol en sus diversas formas, la velocidad, el crecimiento y el desarrollo económico y social de una población ha sido en gran medida gracias a la cantidad y calidad de recursos que se encuentran disponibles en los alrededores para su utilización (Carta J.A., Calero R., Colmenar A., Castro M., 2009).

La energía es la capacidad que posee una porción limitada de materia o un cuerpo para realizar un trabajo (Schallenberg J., Piernavieja G., Hernández C., Unamunzaga P., et al, 2008), el trabajo al igual que la energía se mide generalmente en julios, siendo 1 julio igual a la fuerza de 1 newton que se desplaza 1 metro en una misma dirección y sentido (Carta J.A., et al 2009). Esta energía se puede manifestar de forma cinética, potencial (gravitacional), electrostática, magnética, eléctrica, química, nuclear y radiante entre muchas otras, además no solo puede manifestarse de distintas formas, sino que pueden ser transmutadas entre sí, existiendo siempre un balance de energía entre ellas, conservando de esta forma la energía (Schallenberg J., et al, 2008).

Además, la energía se puede aprovechar de distintas formas según su fuente, esta puede ser energía primaria o energía secundaria, la energía primaria *“comprende aquellos productos energéticos que se extraen o captan directamente de los recursos naturales”* (SENER, 2014) y la energía secundaria es la que *“se obtiene en los centros de transformación, con características específicas para su consumo final”* (ibíd.).

De todas estas fuentes de energía, la energía solar, es la fuente más limpia que existe, durante 1 hora llegan 4.3×10^{20} J de energía solar a la tierra, lo que sería proporcional a toda la energía que se consume en el planeta durante un año (García, D. et al, 2010).

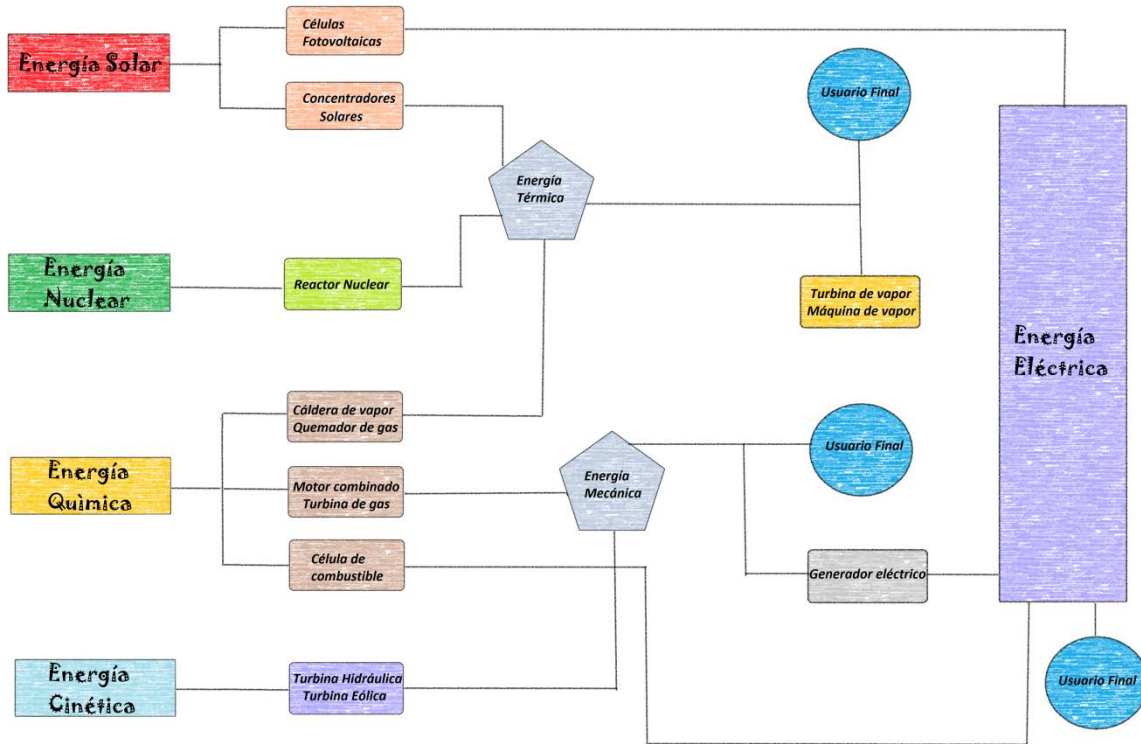


Figura 1: Transformación de las principales fuentes de energía utilizadas en el aprovechamiento térmico o mecánico, ya sea para la generación de calor o energía eléctrica, destinadas al consumo humano (Carta J.A., 2009).

En acuerdo con Fontal B., 2005 donde menciona al físico A. Einstein, todo el universo contiene materia y energía, la cual se puede describir con la ecuación $E=mc^2$ donde la E es la energía, m la masa y c la velocidad de la luz, si bien la luz es una forma de cómo se manifiesta la energía, la materia contiene electrones en movimiento que estos a su vez son energía, por lo que cada porción limitada de materia irradiara energía electromagnética relacionada por estos dos componentes (Carta J.A., et al 2009).

8.1.1 La luz y el espectro electromagnético

La luz y radiación electromagnética se puede describir como un campo electromagnético de forma ondulatoria o corpuscular, desplazándose así fotones y ondas por el espacio a velocidad luz (Fontal B., 2005), clasificándose de acuerdo a su longitud de onda (λ), frecuencia y energía (Suaste E. y Rodríguez Ma., 2007). Este conjunto de radiaciones están agrupadas dentro de un rango muy amplio que no tiene fronteras o límites llamado espectro electromagnético el cual está dividido a su vez en varias regiones con limites no muy bien definidos (Fontal B., 2005) pero si en función de su la longitud de la onda

portadora frecuencia y energía ya antes mencionado, algunos ejemplos son las ondas de radio, microondas, infrarrojo, luz visible, ultravioleta y rayos X entre otros (Rojas K., 2009 y Carta J.A., et al 2009). A continuación la Figura #: muestra la relación que existe entre la energía de un fotón con la frecuencia y longitud de onda, así como algunas de las regiones en las que se ha dividido el espectro electromagnético (Rojas K., 2009).

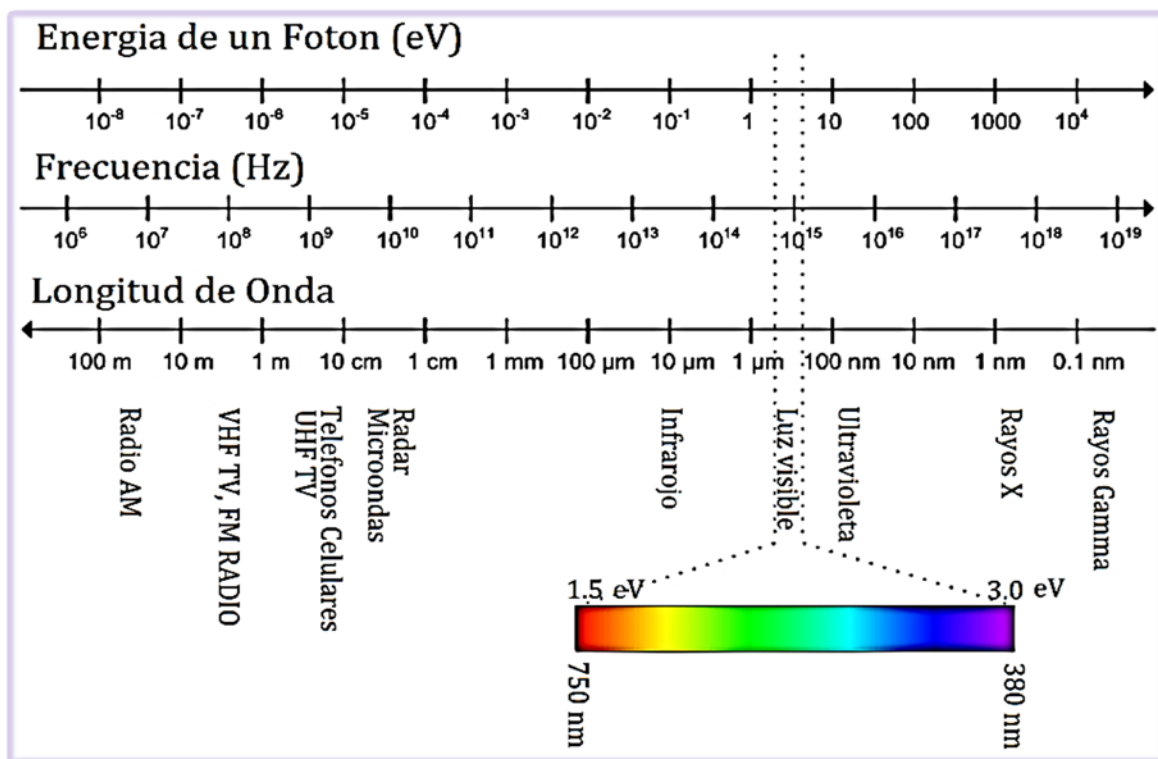


Figura 2: Espectro electromagnético que muestra la Longitud de onda y su relación con la energía de un fotón y su frecuencia (ibid.).

Entre menor sea la longitud de onda, estas serán de más alta frecuencia y energía como lo es la luz ultravioleta que hace posible la fotosíntesis, a su vez entre mayor longitud de onda menor frecuencia y energía tendrá como lo es la sección de infrarrojo las cuales son ondas de baja frecuencia y energía, estas se propagan en forma de calor, entre estos dos puntos se encuentra la región visible, o luz visible, en esta región el color de la luz va a depender del conjunto de frecuencias que la componen ya sea luz solar natural o artificial (Gasquet H., 2004 y Suaste E., et al, 2007) que van desde el color azul con λ de entre 450 y 500 nm, pasando por el verde con λ de entre 500 y 570 nm hasta el rojo con λ de entre 610 y 830 nm (Carta J.A., et al 2009), la variación entre las diversas λ son lo que permite percibir y obtener todos los colores como el amarillo, naranja, verde, púrpura, café etc. (Suaste E. et al, 2007).

8.1.2 Radiación solar

Como menciona Arenas D. y Zapata H., (2011), la radiación solar se entiende como el conjunto de las radiaciones electromagnéticas distribuidas desde la región infrarroja hasta el ultravioleta provenientes del Sol, el cual se comporta emitiendo energía según la Ley de Planck como un cuerpo negro a 6000 K, pero según Carta J.A., et al 2009 no toda la radiación solar alcanza la superficie terrestre, esta sufre alteraciones al atravesar la atmosfera debido a los fenómenos de absorción, reflexión y dispersión que suceden dentro de ella (Gasquet H., 2004), como por ejemplo la absorción de las ondas en la región ultravioletas por los gases de la atmosfera, principalmente el ozono (Carta J.A., et al 2009).

Si se realizara un balance sobre la energía solar que incide en la tierra, en un año la energía solar que llega es de 1,559,280 TWh, de la cual el 50% (779,640 TWh) es absorbida por la superficie terrestre la cual se calienta, un 30% (467.784 TWh) se refleja al espacio sin tocar la superficie, otro 19.76 % (296.263 TWh) lo absorben los cuerpos de agua, estos se evaporan y generan así el ciclo hidrológico del agua, el 0.18% (2800 TWh) genera los vientos y las olas producidos por estos, y el 0.06% restante (935.5 TWh) la fotosíntesis (ibid.). La radiación que incide en la tierra está compuesta por un 9% de luz ultravioleta, 42% luz visible y un 49% infrarroja (Castells E. y Bordas S., 2012).

La Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (ASTM) brinda espectros de referencia de la radiación extraterrestre, global y directa que incide sobre la tierra utilizada como referencia para el cálculo de eficiencia en dispositivos fotovoltaicos y el comportamiento de la luz solar, obtenido a partir del programa SMARTS versión 2.9.2 disponible y publicado por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL, 2015).

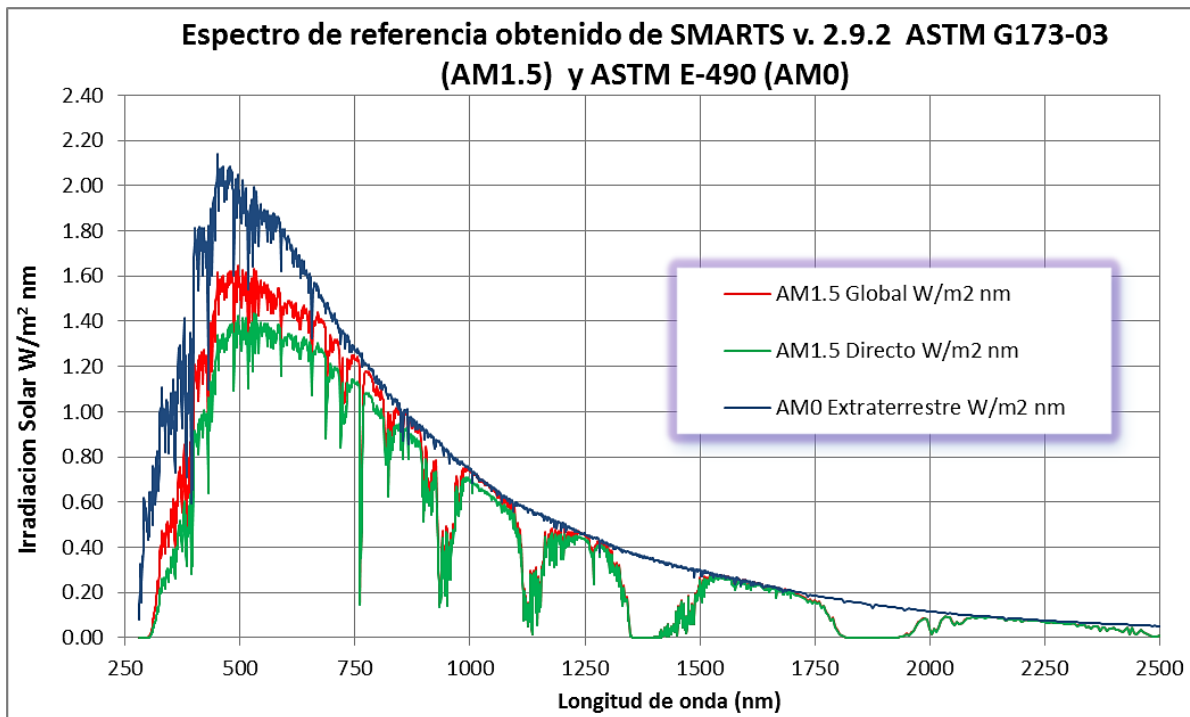


Figura 3: Espectros estándar de irradiación solar extraterrestre global AM0 y directo AM1.5, con una integración de energía bajo la curva de 1366.1 W/m² para AM0, 1000 W/m² para AM1.5 Global y 900 W/m² para AM1.5 Directo también llamado espectro circumsolar, obtenida de NREL: <http://pveducation.org/pvcdrom/appendices/standard-solar-spectra> y <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/>

8.1.3 Irradiación solar

La irradiación solar se define como la cantidad de energía (comúnmente medida en Watts) que incide en una superficie por unidad de área W/m², según como los objetos situados en la superficie de la tierra reciban la radiación solar, esta se clasifica en varios tipos de acuerdo a Arenas D. et al, 2011 y Castells E. et al, 2012 como:

Radiación directa: es cuando la incidencia de la radiación solar llega directamente sobre el objeto sin sufrir cambios en dirección y proyecta además una sombra muy bien definida sobre este.

Radiación difusa: se da por fenómenos de reflexión y absorción al chocar sobre las partículas y objetos a su paso, como la luz que se absorbe en las nubes o el polvo, rebotando así en todas las direcciones posibles, además sin generar sombras al chocar con objetos opacos.

Radiación reflejada: es la porción de radiación que es reflejada por la superficie de un objeto, esta cantidad reflejada depende del coeficiente de albedo o reflexión y el ángulo de incidencia sobre este.

Radiación global: Es la suma de todas las radiaciones incidentes.

Estos tipos de radiación se pueden medir mediante un solarímetro o también llamado pirómetro, estos se basan en el principio de absorción por cuerpo negro de la radiación solar incidente, esta señal de radiación solar es convertida a una señal eléctrica la cual es proporcional a la intensidad de radiación (Guevara S., 2003).

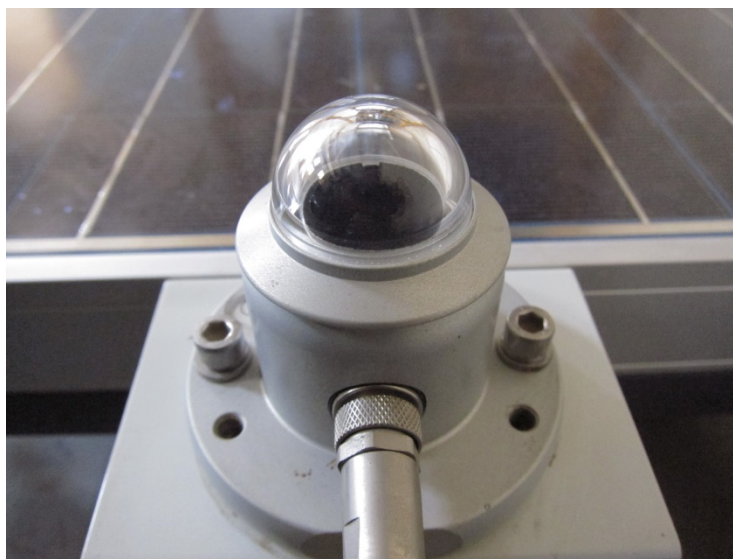


Imagen 1: Solarímetro utilizado para la estimación de la irradiación solar por la fuente natural o simulada utilizada para la caracterización eléctrica de las celdas.

La cantidad de irradiación solar promedio en la tierra es de 1366.1 W/m^2 , sin embargo cuando esta está lo más alejada del sol en su punto de afelio, es de 1321.7 W/m^2 , a continuación se presenta una tabla que muestra la irradiación solar promedio en los planetas y en sus puntos más cercanos (Perihelio) y alejados (Afelio) del sol proporcionada por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL).

Irradiación Solar en los Planetas			
Planeta	Irradiación Solar en W/m^2		
	Promedio	Perihelio	Afelio
Mercurio	9116.4	14447.5	6271.1
Venus	2611	2646.4	2575.7

Tierra	1366.1	1412.5	1321.7
Marte	588.6	715.9	491.7
Júpiter	50.5	55.7	45.9
Saturno	15.04	16.76	13.53
Urano	3.72	4.11	3.37
Neptuno	1.51	1.515	1.507
Plutón	0.878	1.571	0.56

Tabla 1: Arriba se muestra la Irradiación solar en W/m² que reciben los planetas en promedio al año así como en el punto más cercano (perihelio) y alejado (afelio) del este, tabla tomada de NREL: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am0/ASTM2000.html>

De acuerdo a Gratzel, M. (2007) las celdas solares podrían satisfacer la demanda mundial de energía si solo se utilizara el 0.1 % de la superficie de la tierra con celdas del 10 % de eficiencia, pero en la tierra solo el 0.1 % de la energía eléctrica que se produce actualmente es mediante el uso de células fotovoltaicas (García, D. et al, 2010).

8.2 Tecnología en celdas solares

La energía que proviene del sol se puede transformar directamente en electricidad mediante células fotovoltaicas. Estos dispositivos convierten la energía del espectro electromagnético del sol directamente a energía eléctrica aprovechando el efecto fotoeléctrico que puede generarse en los materiales semiconductores, ya que la energía de los fotones que inciden sobre él buscan la excitación de sus electrones para romper una brecha de energía la cual impide a los electrones pasar de la banda de valencia a la banda de conducción y generar de esta forma una diferencia de potencial o flujo eléctrico (García D. et al, 2010 y Sala G., Alonso J., Fernandez A., Jimenez C., 2002).



Imagen 2: Paneles solares de silicio policristalino utilizadas para investigación en el centro de investigación en energía de la unam (CIE-UNAM) en Temixco, Morelos.

De acuerdo a la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA), los sistemas fotovoltaicos son parte de las tecnologías renovables más democráticas que existen, teniendo diversos beneficios ya que estas no utilizan para su funcionamiento combustibles nucleares, carbón, gas o diesel, además pueden ser utilizadas desde pequeños dispositivos hasta módulos a gran escala, pueden estar prácticamente en cualquier lugar para la generación de electricidad a diferencia de otras energías, el fluido de trabajo que requiere (Luz solar) es un recurso renovable que está disponible en todo el mundo, dada su simplicidad, requieren poco mantenimiento y procesos de fabricación, por mencionar algunos (IRENA, 2012).

8.2.1 Clasificación de las celdas solares

Las celdas fotovoltaicas son generalmente clasificadas en tres grandes grupos, estos

grupos se han seleccionado de acuerdo a los materiales y composiciones básicas utilizadas, además del nivel de alcance comercial que se ha logrado obtener (ibid.).

1.- **La primera generación** de sistemas fotovoltaicos que utilizan obleas basadas en Silicio mono cristalino (sc-Si) o Silicio poli cristalino (mc-Si) para su fabricación, éstas han sido completamente comercializadas

2.- **La segunda generación** de sistemas fotovoltaicos, contempla a las tecnologías basadas en sistemas de película delgada, dividiéndose en tres subgrupos o familias, primeramente están el Silicio amorfo (a-Si) y el Silicio micro amorfo (μ c-Si), después las películas de Teluro de Cadmio (CdTe) y por ultimo las películas de Seleniuro de Indio-Cobre (CIS) y Di seleniuro de Galio (CIGS), estas celdas se han estado introduciendo últimamente en el mercado

3.- **La tercera generación** la componen las celdas que han utilizado tecnologías de concentración fotovoltaica (CPV), celdas híbridas, de puntos cuánticos y orgánicas entre otras, las cuales aún están en demostración e investigación y no han sido verdaderamente comercializadas ya que la eficiencia actual que presentan, están por debajo de las celdas de 1ra o 2da generación (ibid.).

Kumar M. (2011) clasifica las celdas solares disponibles actualmente de otra forma, en celdas Rígidas y Flexibles, estas a su vez las clasifica en celdas solares orgánicas e inorgánicas, a continuación se presenta el diagrama de clasificación propuesta por Kumar M. (2011).

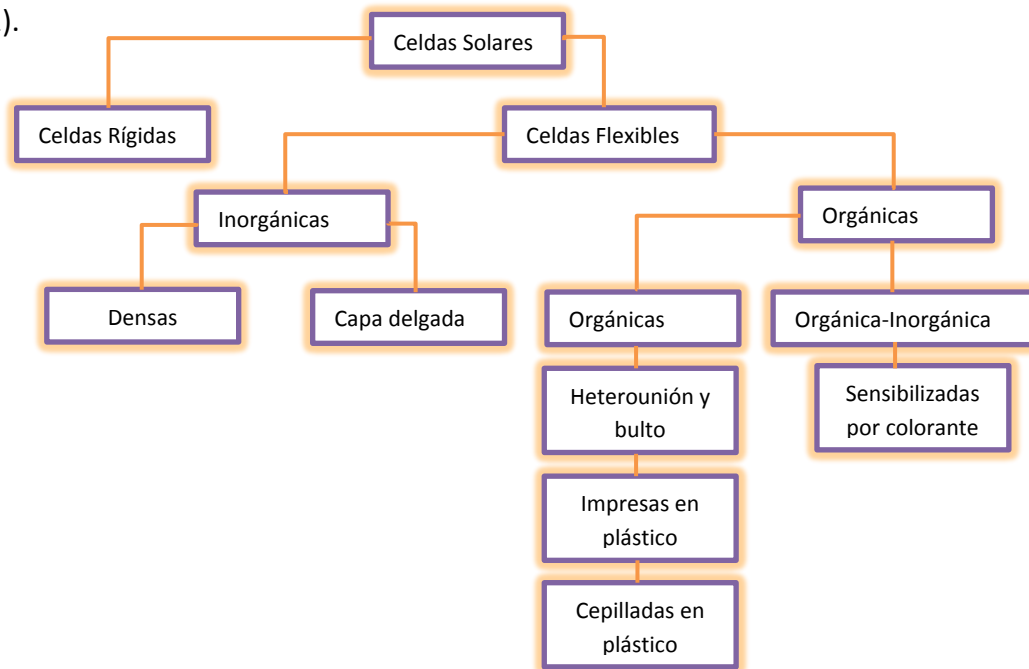


Diagrama 1: Clasificación general de las celdas solares en dos grandes grupos de celdas rígidas y flexibles, propuesta por Kumar M. (2011).

8.2.2 Eficiencias teóricas de tecnologías fotovoltaicas

Se han realizado diversos estudios termodinámicos para obtener de manera teórica los valores máximos de eficiencia que se pudieran lograr en sistemas fotovoltaicos, a continuación se presenta una tabla reportada por la Agencia Internacional de Energías Renovables (IRENA, 2012) que muestra las eficiencias máximas teóricas que pueden alcanzar diversas tecnologías fotovoltaicas.

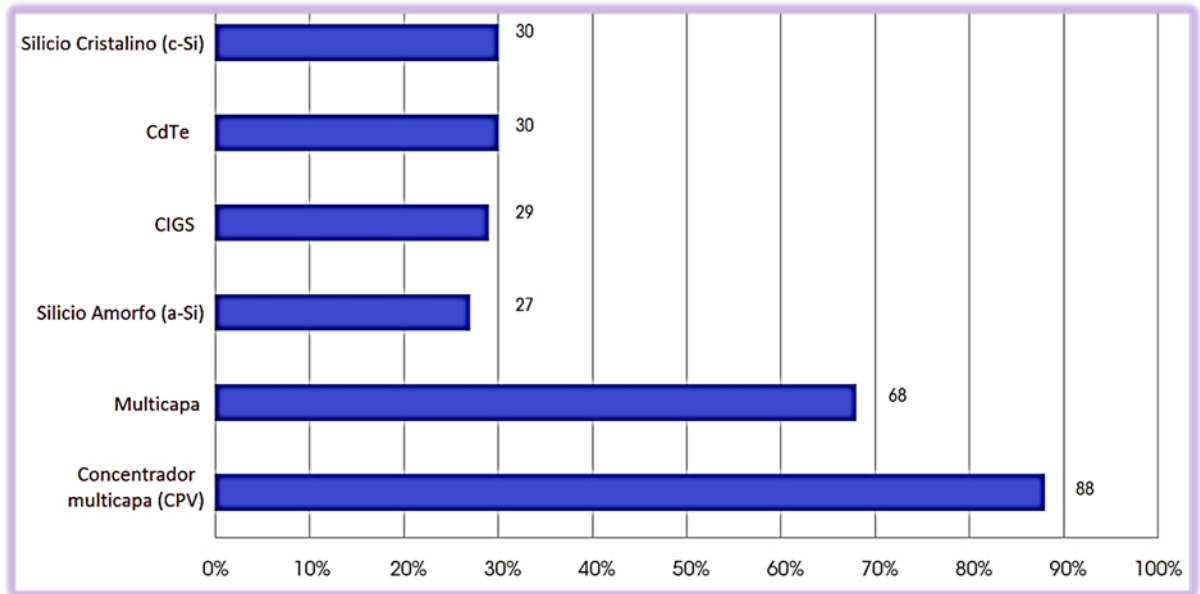


Figura 4: Máxima eficiencia teórica en celdas solares que utilizan diferentes tecnologías fotovoltaicas (IRENA, 2012).

8.2.3 Records de eficiencia alcanzados en celdas solares

El Centro Nacional Fotovoltaico (NCPV) que pertenece al Laboratorio Nacional en Energías Renovables (NREL) del Departamento de Energía de E.U.A compila, revisa, publica y actualiza los records de eficiencia alcanzados en las celdas solares investigadas a nivel internacional, mostrando una gráfica constantemente actualizada que contiene el tipo de celda, el organismo o grupo de investigación que la obtuvo y la eficiencia de la celda, además se presentan todas las tecnologías investigadas que presentan resultados debidamente reportados en una línea de tiempo, así como una clasificación de las celdas en 4 grupos principales, siendo:

- 1.-El primer grupo celdas multicapa y de Arseniuro de Galio, las cuales pueden contener un concentrador

2.-En el segundo grupo de color azul se muestran las tecnologías a partir de Silicio el cual puede ser mono cristalino, poli cristalino, etc.,

3.-Seguidamente el tercer grupo de color verde, se muestran las tecnologías de películas delgadas a partir de Seleniuro de Indio Galio Cobre (CIGS), Teluro de Cadmio (CdTe), Silicio amorfo (a-Si) entre otros.

4.-Y por último el cuarto grupo de sistemas fotovoltaicos emergentes, ya que son de estudio muy reciente, este grupo se conforma de las celdas sensibilizadas con colorantes (DSSC) o también llamadas de celdas grätzel, celdas orgánicas, inorgánicas, de perovskitas y de puntos cuánticos(NREL, 2014).

A continuación se muestran los records de las máximas eficiencias alcanzadas en la investigación de celdas solares reportadas por el Laboratorio Nacional de Energías Renovables (NREL).

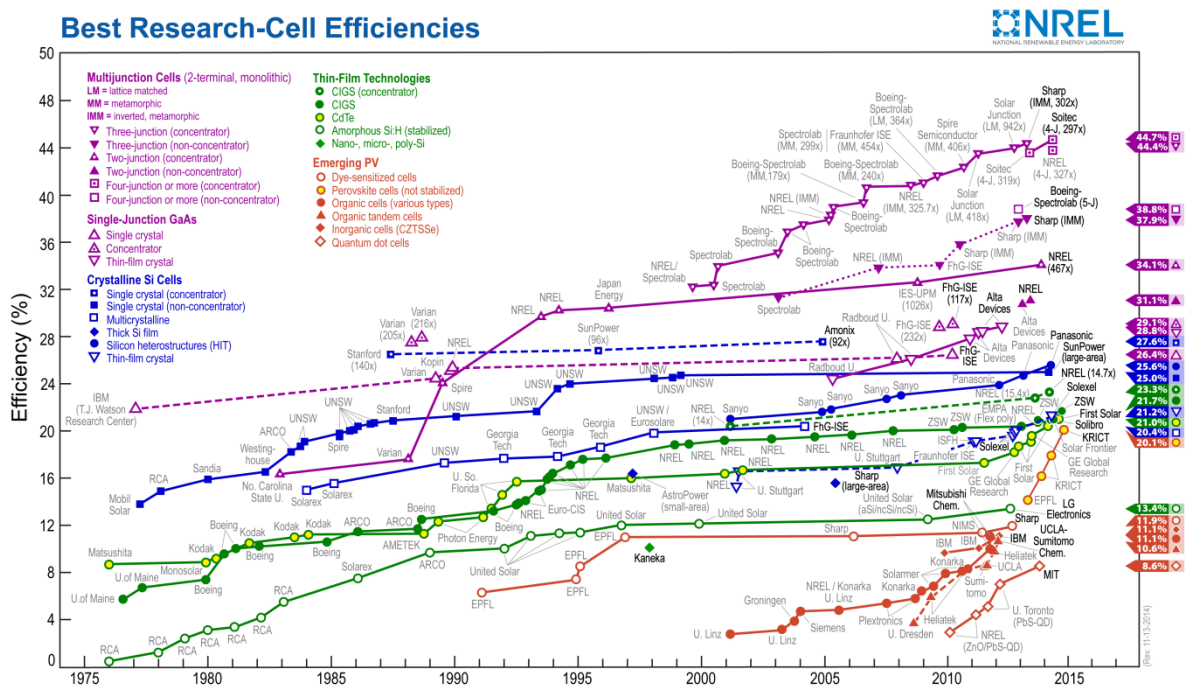


Figura 5: Records de eficiencia máxima alcanzada reportada hasta mayo del 2015 con distintos tipos de celdas y tecnologías solares (NREL, 2015).

Para la caracterización de los módulos y las celdas solares, se utilizan patrones y condiciones estándar de radiación solar de 1000 W/m² a 25 °C de temperatura (Schallenberg J. et al, 2008).

8.3 Celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC)

Carbó P. (2012) menciona que el mecanismo de funcionamiento de una celda solar sensibilizada con colorante ha sido tema de discusión ya que esta es muy similar al proceso de fotosíntesis que utilizan las plantas, en la siguiente tabla se mencionan algunos de los subsistemas generales y analogías en los que son similares las celdas solares y la fotosíntesis.

Subsistema	Fotosíntesis	Celda solar sensibilizada (DSSC)
Absorbedor de fotones	Clorofila	Colorante natural
Aceptor de electrones	Dióxido de carbono CO ₂	Nano partículas de TiO ₂
Donante de electrones	Agua	Electrolito oxido-reductor (Iodo)

Tabla 2: Analogías entre los componentes de la fotosíntesis y el principio de una celda solar sensibilizada con colorante (DSSC) de acuerdo a Carbó P., 2012.

8.3.1 Componentes de las celdas sensibilizadas con colorantes (DSSC)

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC, por sus siglas en inglés), se componen básicamente de 2 electrodos de vidrio a los cuales se les deposita un óxido conductor transparente (TCO) también llamadas ventanas conductoras transparentes las cuales son comúnmente utilizadas como los electrodos o “cables de la celda”, siendo uno de los electrodos recubierto por una capa de catalizador, principalmente Platino o Carbono utilizado como contra electrodo, un semiconductor que posea una brecha de energía fuera del espectro visible, cuya brecha es medida en electrón-Volts (eV), por lo general se utilizan semiconductores a base de TiO₂ o ZnO, un colorante o tinte el cual funcionara como sensibilizador del semiconductor, puede ser orgánico como la clorofila o inorgánico como un complejo de rutenio, el contra electrodo comúnmente es recubierto con platino de aproximadamente 200 nm de espesor o carbón el cual se utiliza como catalizador para la oxidación-reducción del electrolito y por último el complejo electrolítico oxidante-reductor, principalmente se ha utilizado un complejo de Iodo preparado a partir de una solución 0.5 M de Ioduro de potasio con 0.05 M de Iodo elemental utilizando etilenglicol como disolvente (Montesinos F., 2010 y Garcia D., 2013).

A continuación en la Figura #: se presenta un esquema físico que representa a los distintos elementos que componen una celda DSSC.

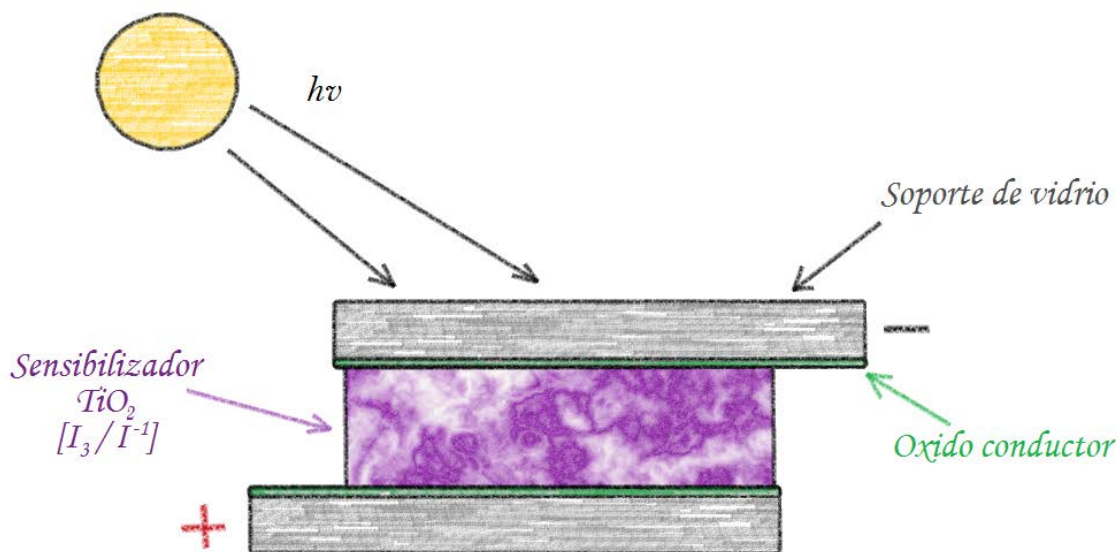


Figura 6: Esquema básico que muestra la forma de construcción y los elementos necesarios que debe contener una celda sensibilizada por colorante (DSSC).

8.3.2 Funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC)

Quiñones C. et al (2012) y Vallejo W. et al (2011) expresan los principios de la foto excitación de los colorantes y un esquema básico de las reacciones involucradas en el proceso.

A continuación se presenta las ecuaciones generales de las reacciones involucradas en el proceso de conversión de la energía solar a energía eléctrica, así como los mecanismos de recombinación que pueden suceder.

1.- De acuerdo a Vallejo W. et al (2011) y Quiñones C. et al (2012), primero los electrones en el colorante sensibilizador son excitados por acción de la luz solar para pasar a los electrones que ocupan los orbitales de mayor energía hacia orbitales de menor energía, estos sensibilizadores generalmente parten de un complejo organometálico a base de metales de transición que presenten propiedades específicas para transferir electrones hacia el semiconductor de TiO_2 por inyección.

2.- Seguidamente se inyectan los electrones excitados del colorante orgánico en la banda de conducción del semiconductor de TiO_2 los cuales pasaran a través de esta red hacia el electrodo posterior de TCO, de acuerdo a Vallejo W. et al (2011), el fenómeno físico de la

transferencia de electrones está dominado por una carga localizada, la cual genera un efecto de polarización del medio y una relajación de los iones moleculares, debido a esto, se tienen interacciones moleculares muy débiles, lo que facilita que estos materiales presenten los portadores muy fuertemente localizados en la molécula.

3.- El electrolito transporta los huecos con cargas positivas hacia el contra electrodo, reduciéndose el electrolito oxido-reductor en la superficie.

4.- Al mismo tiempo que el electrolito se reduce, este reduce al colorante que fue oxidado mediante el desprendimiento de sus electrones por acción de la luz solar, regenerando así al colorante sensibilizador.

5.- Los electrones excitados en el colorante pueden sufrir procesos de recombinación dentro de la celda, lo que impedirá su llegada hacia la banda de conducción del semiconductor de TiO_2 y por lo tanto al contra electrodo, disminuyendo así su eficiencia, estos procesos de recombinación están representados en las ecuaciones 5 y 6.

Siendo:

$h\nu$ = Energía solar

S= Colorante sensibilizador

S^* =Tinte sensibilizador con electrones excitados (Colorante a punto de oxidarse por pérdida del electrón)

S^+ = Colorante oxidado (a falta de electrón)

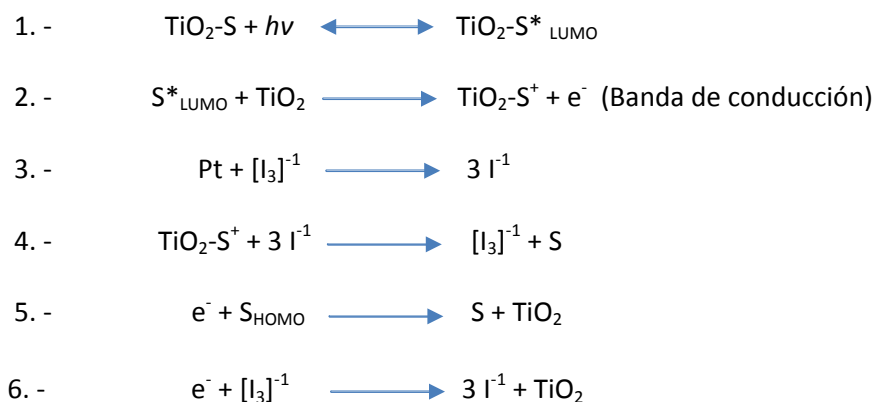
TiO_2 = Semiconductor de óxido de Titanio

$[\text{I}_3]^{-1}$ = Iodo molecular (Complejo oxido-reductor de Iodo $[\text{I}_3 / \text{I}^{-1}]$)

HOMO= Orbital molecular ocupado de mayor energía, conocido como HOMO por sus siglas en ingles.

LUMO= Orbital molecular ocupado de menor energía, también llamado LUMO.

Las reacciones involucradas se plantean como sigue:



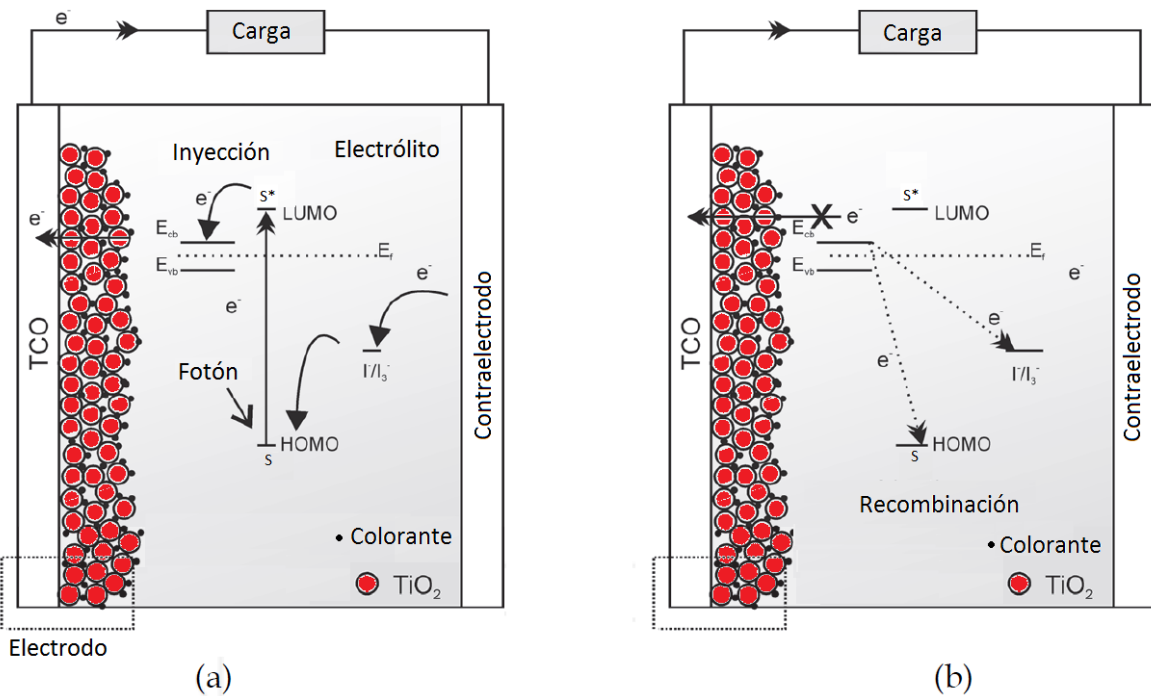


Figura 7: Esquema básico donde se muestra en **a)** el transporte de electrones y funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC) de acuerdo a las ecuaciones anteriormente mencionadas y **b)** el efecto de recombinación que pueden sufrir los electrones con el sensibilizador o colorante y el complejo electrolítico oxidoreductor (Vallejo W. et al, 2011).

8.3.3 Óxidos conductores transparentes (TCO)

De acuerdo a Moure F. et al (2013), los materiales que presentan elevada conductividad eléctrica debido a su alto coeficiente de absorción y reflectividad de la región visible del espectro electromagnético solar son principalmente metales y éstos son opacos, mientras que generalmente los materiales transparentes como el vidrio son aislantes o semiconductores si presentan huecos o portadores de carga.

Los óxidos conductores transparentes pueden presentar alta transparencia y gran conductividad eléctrica mediante la adecuada selección de un semiconductor que posea una ancha banda prohibida o brecha de energía, y modificando la estructura del semiconductor con agentes dopantes, como en las películas fabricadas a base de Óxido de Estaño dopado con Flúor o también llamadas FTO (ibid.).

Se ha realizado mucha investigación en el desarrollo y aplicación industrial de óxidos

conductores transparentes o comúnmente llamados TCO, ya que estos óxidos pueden ser depositados en forma de películas delgadas sobre sustratos generalmente de vidrio para ser utilizados en diversas aplicaciones como en los electrodos conductores transparentes de las celdas solares (Yousaf S. et al, 2009), aparatos electrónicos, monitores, vidrios automotrices, sensores de gas y pantallas electro crómicas, entre otras (Zurina W. et al, 2011).

Estas películas poseen alta conductividad eléctrica, además de una elevada transmitancia y transparencia óptica en la región visible del espectro electromagnético del Sol (Yousaf S. et al, 2009).

Estos materiales además presentan efectos de reflexión a la región infrarroja lo que disminuye en gran medida la absorción de calor y el aumento de temperatura, ya que estos factores son los que impactan significativamente a la eficiencia global de la celda por haber absorbido electrones de baja energía que pertenecen a la región de infrarrojo (Moure F. et al, 2013).

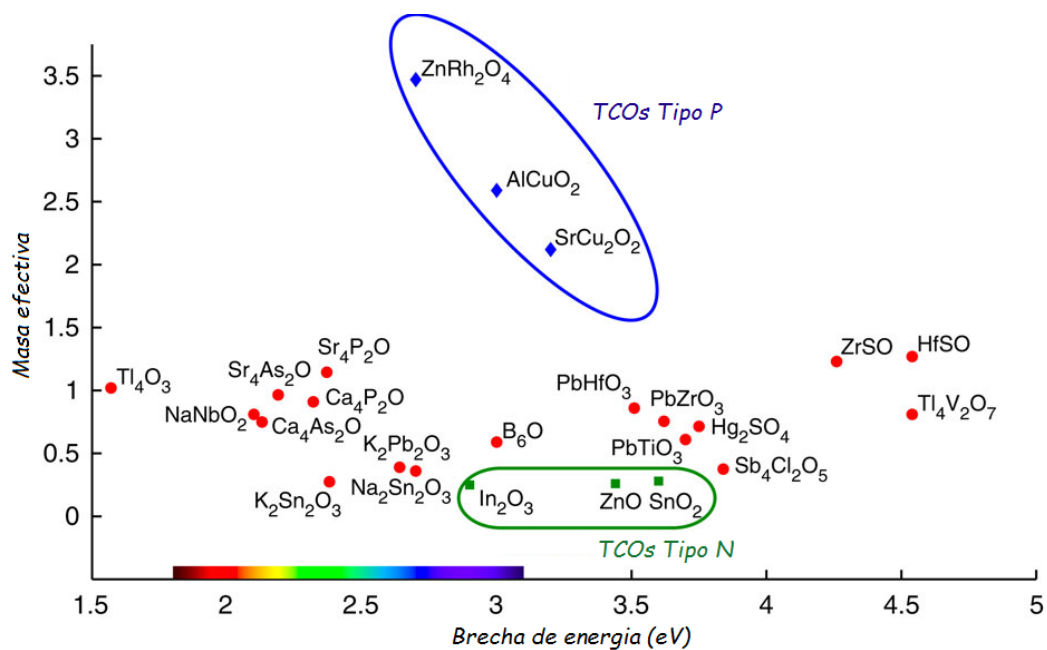
El objetivo de usar óxidos conductores transparentes o TCO, es que funcionen como contactos eléctricos mediante la generación de pares electrón-hueco y además utilizarlos como una ventana que facilite la movilidad de los fotones absorbidos del espectro visible a través del semiconductor contenido hacia el exterior de la celda (Yousaf S. et al, 2009 y Quiñones C. et al, 2012), estos materiales son ofrecen la posibilidad de fabricar celdas solares a bajo costo (Moure F. et al, 2013).

Por más de 30 a 40 años a nivel industrial, los TCOs que han dominado el mercado y la investigación han sido fabricados principalmente a partir de óxido de estaño (SnO_2), de Indio (In_2O_3) y de Zinc (ZnO) dopados con Fluor, Aluminio y Estaño como lo son el óxido de Indio Estaño (ITO), óxido de Estaño flúor (FTO) y el óxido de Zinc Aluminio (AZO) (Coutts T. et al, 1999).

Yousaf S. et al (2009) expresan que las películas de óxidos conductores sin dopar con alguna impureza presentaban baja estabilidad a temperaturas altas, por lo que desde entonces los óxidos metálicos sin dopaje no tienen viabilidad probada para ser utilizados como electrodos transparentes, una ventaja de usar materiales dopados con impurezas es que además de mejorar la estabilidad, ambos materiales utilizados como el óxido y dopante, son donadores.

Se han estudiado diversas impurezas que pueden ser utilizadas como dopado y fabricación de los TCO por ejemplo el F, Cl, Sb, Br, Ni y Cu entre otros (Yousaf S. et al, 2009).

A continuación de acuerdo a Hautier G. et al, 2013 se presenta una gráfica en la cual se muestran los diversos y posibles candidatos teóricos para la fabricación de diversos óxidos conductores transparentes, principalmente estos TCO se han dividido en dos grandes grupos, los óxidos conductores transparentes de tipo P y los de tipo N.



Gráfica 1: Tipos y candidatos posibles de óxidos conductores transparentes, que muestra la relación de la brecha de energía y la masa efectiva de los distintos sistemas (Hautier, 2013).

Zurina W. et al, (2011) menciona que actualmente el material más usado como electrodos conductores para diversas aplicaciones, ha sido el sistema de Indio dopado con Estaño o también llamado ITO por sus siglas en inglés, el cual presenta excelentes propiedades como una muy baja resistividad de $\approx 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ siendo prácticamente conductor, y alta transmitancia óptica en la región visible del 80 al 90 %, el ITO es un semiconductor tipo N que posee una brecha de energía de 3.7 eV (Quiñones C. et al, 2012).

A pesar de las múltiples ventajas y excelentes propiedades químicas, ópticas y eléctricas que poseen las películas de ITO, tiene la desventaja de que el Indio como precursor es un material muy escaso, altamente toxico, y costoso por lo que es necesario buscar alternativas que puedan utilizarse en la fabricación de películas conductoras a bajo costo (Moure F. et al, 2013 y Zurina W, et al, 2011).

Una alternativa al ITO es el de utilizar un óxido de estaño dopado con flúor, también llamado FTO por sus siglas en inglés, Yousaf S. et al (2009) mencionan que es conocido el efecto de dopar al Estaño con Flúor el cual modifica su brecha de energía, incrementando así la concentración de portadores, también menciona que el incremento en la concentración de portadores puede ser debido al efecto de cambio Burstein-Moss.

Se presenta a continuación una tabla que muestra las relaciones atómicas experimentales para conseguir electrodos de FTO y el efecto que se produce al incrementar la relación de dopaje de estaño con flúor, así como la brecha de energía en electrón-volts (eV) y la resistividad mínima alcanzada mediante la técnica de sol-gel e inmersión.

Numero	Relación F:Sn	Brecha de energía (eV)	Resistividad eléctrica ($\Omega\cdot m$)
1	Sin dopar	3.23	1.2
2	1:60	3.28	6.41×10^{-1}
3	1:40	3.4	3.58×10^{-1}
4	1:35	3.42	4.60×10^{-1}

Tabla 3: Relaciones atómicas de dopaje Flúor-Estaño y el efecto que produce en la brecha de energía y resistividad eléctrica del Estaño en el TCO (Yousaf S. et al, 2009 y Zurina W. et al, 2011).

Para la deposición de las películas de óxidos conductores transparentes o TCO, se han utilizado diversas técnicas como la deposición química de vapor, sol-gel, spin-coat, evaporación reactiva, erosión catódica (sputtering), rocío pirolítico y la impresión por chorro de tinta, entre otras (Zurina W. et al, 2011 y Quiñones C. et al, 2012).

8.3.4 Semiconductores de TiO_2

Una gran variedad de materiales semiconductores han sido utilizados en las tecnologías fotovoltaicas, en las celdas sensibilizadas con colorantes se ha utilizado principalmente Nb_2O_5 , ZnO y TiO_2 (Grätzel M., 2003)

Los fotones que presenten una energía en (eV) menor que la energía de brecha o banda prohibida de un material, no podrán ser absorbidos por este, resultando así en un material transparente, pero al contrario los fotones que choquen y posean una energía mayor que la brecha o banda prohibida del material en el que inciden, podrán interactuar con los electrones de los enlaces covalentes que unen al material, rompiendo o excitando así a

estos enlaces para formar pares electrón-hueco o bien pasar electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, las brechas de energía de los elementos más comunes en aplicaciones fotovoltaicas son de 1.1 eV para el silicio, 1.43 eV para el arseniuro de galio y 1.7 eV para el galio-aluminio (Castells X., 2009).

El TiO_2 presenta principalmente 3 fases cristalinas, anatasa, rutilo y brookita, de las cuales mayoritariamente se utiliza el TiO_2 en fase anatasa como fotocatalizador, debido a su alta estabilidad química y baja corrosión, excelentes propiedades ópticas y eléctricas, baja toxicidad, relativamente de muy bajo costo, posee una brecha de energía fuera del espectro visible pero cercano a este (≈ 3 eV), se ha logrado obtener TiO_2 mediante diversas técnicas y métodos de síntesis como sol-gel, hidrotérmal, hidrólisis controlada, inmersión y mezcla física en estado sólido por mencionar algunos (Yasser O. et al, 2010 y Favilla P. et al 2007).

A continuación en la Figura # se muestran las principales fases cristalinas que presenta el TiO_2 y su estructura atómica, la cual fue extraída de la base de datos mineralógicos de la fuente en línea de webmineral.org.

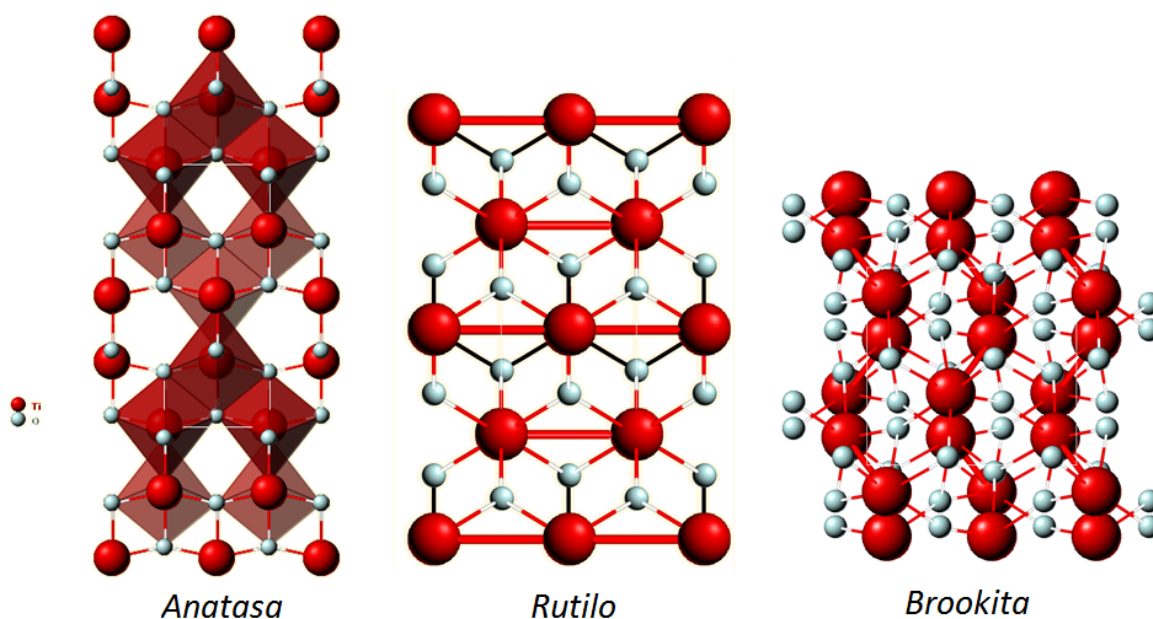


Figura 8: Fases cristalinas y geometría atómica principales que presenta el TiO_2 en el cual los átomos de color rojo representan al Ti y los de color blanco al oxígeno (Web mineral, 2014).

De acuerdo a Vallejo W. et al, 2011, únicamente la fase cristalina de rutilo y de anatasa pueden utilizarse o funcionar en las celdas sensibilizadas con colorante, ya que tienen propiedades de bulto muy similares entre sí, además menciona que en esas dos estructuras los átomos de titanio están rodeados de 6 átomos de oxígeno aproximándose a un arreglo octaédrico que presentan poca distorsión en los parámetros de red, en la siguiente tabla se expresan las propiedades de bulto generales para el TiO₂ en sus principales fases cristalinas utilizadas.

<i>Estructura cristalina</i>	<i>Sistema</i>	<i>Banda prohibida</i>	<i>Densidad (kg/m³)</i>	<i>Capacidad calorífica estándar (J/mol °C)</i>	<i>Parámetros de red (nm)</i>			
					<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>C/A</i>
Rutilo	Tetragonal	3	4240	55.06	0.4584	-----	0.2953	0.644
Anatasa	Tetragonal	3.2	3830	55.52	0.3733	-----	0.937	2.51
Brookita	Ortorrómbica	-----	4170	298.15	0.5436	0.9166	0.5135	0.944

Tabla 4: Características y propiedades generales de bulto que presenta el TiO₂ en sus diversas fases cristalinas, utilizadas comúnmente como semiconductores dentro de las celdas solares sensibilizadas con colorante (Vallejo W. et al, 2011)

Vallejo W. et al, 2011 además expresa que es importante saber y tener en consideración que las estructuras cristalinas obtenidas dependen muy fuertemente en el método de síntesis y deposición, así como las condiciones utilizadas para obtener las películas delgadas.

8.3.5 Colorantes utilizados como sensibilizadores en las DSSC

Se han utilizado diferentes colorantes tanto orgánicos como complejos inorgánicos en la sensibilización del TiO₂ para ampliar así la cantidad de absorción en el espectro electromagnético de la luz visible ya que el TiO₂ solo presenta absorción en parte de la región ultravioleta, el mayormente y más común tinte sensibilizador utilizado es el complejo de Rutenio (II), el cual presenta hasta ahora las mejores características de eficiencia (Sofyan A., Taher M. et al, 2013) y absorción de la luz visible (400 a 900 nm) y la región infrarroja del el espectro electromagnético y conversión a energía eléctrica en las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) hasta ahora (Duval J., 2010).

Los complejos de rutenio a pesar de ser excelentes sensibilizadores gracias a su anclaje del grupo carbonilo en la superficie del TiO₂ presentan la desventaja de ser colorantes de muy alto costo (ibíd.).

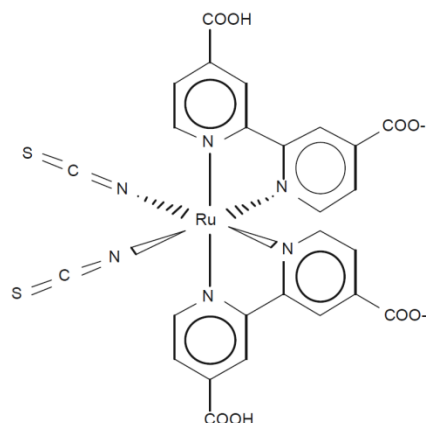


Figura 9: Estructura química del complejo de rutenio utilizado en celdas sensibilizadas por colorante (DSSC).

Sin embargo se ha estado investigando alternativas al uso del complejo de rutenio como los colorantes orgánicos naturales provenientes de la extracción de hojas, semillas, frutas, verduras entre otros, ya que poseen una mayor disponibilidad que el complejo de rutenio, son materiales naturales de menor impacto ambiental y bajo costo (Soyfan A. et al, 2013).

A continuación se presenta una recopilación de una amplia variedad de colorantes que han sido investigados y utilizados en la sensibilización del TiO_2 y su aplicación en la fabricación de celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC).

En las tablas se presenta además las características principales que presentaron las celdas desarrolladas con estos tintes como el factor de forma (ff), la densidad de corriente en cortocircuito (I_{sc}), voltaje de circuito abierto (V_{oc}) y eficiencia (η) entre otras.

<i>Continua</i>	<i>Grupo colorante</i>	J_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	V_{oc} [V]	ff [%]	η (%)
Arroz negro ⁵	Antocianina	1.142	551	52	N/A
Erythrina Variegata ⁵	Carotenoide	0.776	484	55	N/A
Rosa xanthina ⁵	Antocianina	0.637	492	52	N/A
Algas Phaeophyceae (Kelp) ⁵	Clorofila	0.433	441	62	N/A
Pimenton ⁵	Carotenoide	0.225	412	63	N/A
Begonia ⁶	N/A	0.63	537	72	0.24
Rhododendron ⁶	N/A	1.61	585	61	0.57
Perilla ⁶	N/A	1.36	522	70	0.5
Garcinia mangostana ⁶ (Pericarpio)	N/A	2.69	686	63	1.17
Garcinia mangostana ⁵ (Pericarpio)	Rutin	2.92	611	63	1.12
Jamaica ² (Hibiscus sabdariffa L.)	Cianidina-Delfinidina	1.63	404	57	0.37
Remolacha ² (Beta vulgaris rubra)	Betalainas	9.5	425	37	1.7

Tradescantia ^{1,2} (Rhoeo spathacea S.)	N/A	10.9	496	27	1.5
Achiote ⁵ (Bixa orellana L.)	Bixina	1.1	570	59	0.37
Espinaca ⁷	Clorofila-Neoxantina	11.8	550	60	3.9
Espinaca ⁷	Clorofila-Violaxantina	11.4	540	61	3.7
Espinaca ⁷	Clorofila-Luteina	12.5	540	59	4
Sauce gatillo ⁶ (Vitex agnus-castus)	N/A	1.06x	390	48	N/A
Moras ⁶	N/A	0.86x	422	43	N/A
Palma Sabal ⁶ (Fruta)	N/A	0.37x	442	61	N/A
Calafate ² (Berberis microphylla)	Delfinidina	0.96	520	56	N/A
Guapurú ¹ (Myrciaria cauliflora)	Peonidina	2.6	660	62	N/A
Gardenia jazmín ⁷ (Fruta)	Crocetina	2.84	430	46	0.56
Gardenia jazmín ⁷ (Fruta)	Crocina	0.45	580	60	0.16
Naraja roja siciliana ⁶ (Moro)	Cianina	3.84	340	50	0.66
Berenjena ¹ (Piel)	Nasunina	3.4	350	40	0.48
Tuna de nopal (Opuntia)	Betaxantina	8.8	389	60	2.06
Tradescantia ¹ Zebrina	Antocianina	0.63	350	55	0.23
Pochote ¹ (Kapok, Ceiba pentandra)	Antocianina-carotenoide	0.87	360	49	0.3
Pitaya ²	N/A	0.5	330	52	0.17
Mangostán dabai ¹ (Canarium O.)	Antocianina	2.45	385	62	0.59
Geranio de la jungla ¹ (Ixora coccinea)	Antocianina	6.26	351	44	0.96
Malay ¹ (C. odontophyllum) + Ixora	Antocianina	6.26	384	47	1.13
C. odontophyllum ¹ + Ixora sp.	Antocianina	9.8	343	46	1.55
Rhododendron ¹	Antocianina	0.85	544	72	0.33

Tabla 5: Colorantes naturales Hug H., Bader M., Mair P y Glatzel T. (2014).

Hug H., Bader M., Mair P. y Glatzel T. (2014) muestran además el grupo funcional principal que conforma el colorante, presentan algunos grupos cromóforos como las antocianinas, la clorofila, los carotenoides entre otros, el subíndice en los colorantes indica el solvente o el método de extracción utilizado donde ¹Etanol ²Agua ³0.1 M HCl-Etanol ⁴Acetonitrilo-Terbutanol ⁵Extracción fraccionada ⁶Extracto ⁷Aislado. En la tabla la espinaca es el que mayor eficiencia alcanzo siendo del 4% y el de menor eficiencia la gardenia jazmín con un 0.16 %.

Colorante natural	λ_{max} [nm]	J_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	V_{oc} [V]	ff [%]	η (%)
Begonia ¹	540	0.63	537	72.2	0.240
Cascara de mandarina ¹	446	0.74	592	63.1	0.280
Rhododendron ¹	540	1.61	585	60.9	0.570
Baya Goji ¹	447	0.53	689	46.6	0.170
Cempasúchil ¹	487	0.51	542	83.1	0.230

Perilla frutescens ¹	665	1.36	522	69.6	0.500
Artemisa scoparia ¹	669	1.03	484	68.2	0.340
Loropetalum china ¹	665	0.84	518	62.6	0.270
Rosa amarilla ¹	487	0.74	609	57.1	0.260
Fallopia japonica ¹	435	0.6	554	62.7	0.210
Bauhinia ¹	665	0.96	572	66	0.360
Petunia ¹	665	0.85	616	60.5	0.320
Lithospermum ¹	520	0.14	337	58.5	0.030
Violeta ³	546	1.02	498	64.5	0.330
Rosa china ³	516	0.9	483	61.9	0.270
Garcinia mangostana ¹ (Pericarpio)	N/A	2.69	686	63.3	1.170
Rosa ²	N/A	0.97	595	65.9	0.380
Lirio ²	N/A	0.51	498	66.7	0.170
Café ²	N/A	0.85	559	68.7	0.330
Kuding ligustrum ² (hojas)	N/A	1.19	607	65.4	0.470
N-719 ⁴ (Rutenio)	515	13.74	773	57.6	6.110

Tabla 6: Colorantes naturales Zhou H. et al (2011).

En la tabla presentada por Zhou H. y colaboradores (2011) se compararon diferentes colorantes con la respuesta obtenida por el complejo de rutenio N-719 el cual alcanza un 6.11% de eficiencia, un voltaje de circuito abierto de 773 mV un factor de forma del 57.6% y una densidad de corriente de 13.75 mA/cm², este es por mucho más eficiente que el máximo colorante natural reportado por Zhou H. y colaboradores del colorante de garcinia mangostana el cual presenta una eficiencia del 1.17 %, un voltaje de circuito abierto de 686 mV, un factor de forma del 63.3 % y una densidad de corriente de 2.69 mA/cm².

<i>Continua</i>	λ_{max} [nm]	J_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	V_{oc} [V]	ff [%]	η (%)
Garcinia mangostana¹	N/A	2.56	685.3	60.02	1.053
Oxalisi hedyscaroides ³	N/A	4.128	405.1	47.97	0.802
Ekkiriya ¹	N/A	2.32	414.2	56.86	0.547
Berenjena ¹	N/A	2.096	410.4	56.42	0.485
Oxalis hedysaroides ¹	N/A	2.336	365.7	51.77	0.442
Karawala kabilla ¹ (B. Ceylonious)	N/A	1.395	443.5	58.58	0.362
Flor de banano ¹ (inflorescencia)	N/A	0.763	414	45.2	0.357
Oxalis hedysaroides ¹ + Ac. Acetico	N/A	1.332	442.2	55.03	0.325
Remolacha ¹	N/A	1.312	441.2	55.36	0.320
Oxalis hedysaroides ¹	N/A	1.836	335.6	50.13	0.309
Curcuma longa ¹	N/A	0.64	601.9	68.31	0.264
Curcuma longa ¹	N/A	1.04	542.6	45.61	0.257
Garcinia mangostana¹	N/A	0.527	609.2	72.98	0.234

Oxalis hedysaroides ¹	N/A	0.44	606	64.33	0.171
Garcinia mangostana¹	N/A	0.352	600.7	70.08	0.147
Uva negra ¹ (vitis vinifera)	N/A	0.644	416.5	54.87	0.147
Codiaeum pictum ¹ (Croton pictum)	N/A	0.548	416.3	56.62	0.130
Begonia de terciopelo negro ¹	N/A	0.5	442.8	57.66	0.128
Walmadata ¹	N/A	0.336	520.7	68.54	0.120
Fruta purpura ¹	N/A	0.352	479.1	65.51	0.111
Red Hart ¹	N/A	0.028	500.7	64.81	0.106
Begonia de terciopelo negro ¹	N/A	0.232	608	68.9	0.098
Venivel ¹	N/A	0.316	529.9	57.59	0.097
Naranja ¹	N/A	0.2	627.5	73.1	0.091

Tabla 7: Colorantes naturales Attanayake C. et al (2011).

Asimismo Attanayake C. y colaboradores (2011) exponen una tabla en la cual la garcinia mangostana supera a los otros colorantes con una eficiencia del 1.053%, siendo el colorante de naranja el que menor eficiencia logro (0.091%), cabe mencionar que además se reportan otros dos extractos de garcinia mangostana de mucho menor eficiencia (0.234 y 0.147 %) ambos de igual forma utilizando etanol como solvente, pero sin hacer comentarios o discusión sobre a que se deben las diferencias de las eficiencias.

<i>Continua</i>	λ_{max} [nm]	J_{sc} [$\frac{mA}{cm^2}$]	V_{oc} [V]	ff [%]	η (%)
Eosina Y	520	1.02	0.671	58.1	0.399
Azul de anilina	625	0.505	0.63	56.4	0.117
Azul de bromofenol	426	0.513	0.549	47.9	0.12
Azul alcían	624	0.47	0.6	55.6	0.156
Naranja de metilo	651	0.5	0.549	42.4	0.115
Violeta de metilo (Cristal violeta)	588	0.839	0.566	52.6	0.249
Verde rapido (E-143)	620	0.374	0.6	53.3	0.117
Carbol fucsina	550	0.841	0.608	59.6	0.303
Complejo de Rutenio	N/A	12.5	0.6	46	2.58

Tabla 8: Colorantes naturales Taher E. et al (2014).

Por último la tabla anterior presentada por Taher E. y colaboradores (2014) resulta muy interesante, ya que se presentan unos colorantes muy conocidos en el área química utilizadas mayormente como indicadores para las titulaciones ácido-base, se presenta desde el Azul de anilina, el conocido naranja de metilo hasta el carbol fucsina (ya solo falto la fenolftaleína), pero además se contrasta los valores de eficiencia alcanzados con el complejo de rutenio más ampliamente usado (casi como patrón de referencia), el que mayor eficiencia alcanzo además del rutenio 2.58% fue la Eosina Y 0.399 % seguida por el carbol fucsina 0.303%.

8.3.5.1 Sensibilizadores orgánicos de grana cochinilla (*Dactylopius coccus Costa*)

Ferris en 1955 ubico a la cochinilla en la familia Dactylopiidae, el género Dactylopius consta de 8 especies silvestres y una cultivada, distribuidas mundialmente, de acuerdo a Zimmermann (1948 citado en Flores, 2006), este insecto es considerado como uno de los más difíciles de clasificar taxonómicamente, en la siguiente tabla se muestra la clasificación taxonómica que se la ha dado a la grana cochinilla.

Clasificación taxonómica de la grana cochinilla:	
Reino:	Animal
Clase:	Insecto
Orden:	Homóptera
Suborden:	Sternorrhyncha
Superfamilia:	Coccoidea
Familia:	Dactylopiidae
Subfamilia	Coccinaes
Género:	Dactylopius
Especie:	Dactylopius coccus Costa

Tabla 9: Clasificación taxonómica de la grana cochinilla (Portillo L., 2003).

En la época prehispánica, la grana cochinilla era conocida como nocheztli en lengua náhuatl por los aztecas (Molero S., 2009), siendo su traducción a “Sangre de nopal”, en México los indígenas reconocieron dos especies de grana cochinilla, la grana fina (*Dactylopius coccus Costa*) y la grana silvestre (*Dactylopius opuntiae*), el término “grana fina” se utiliza para diferenciar a la grana que es cultivada de la que no lo es (silvestre)(Flores, A. et al 2006, que cita a Ferris, 1955).

De acuerdo a Flores A. et al 2006, la especie cultivada se ha utilizado desde tiempos atrás para la obtención del carmín, mientras que la grana silvestre se utiliza solo de forma intermitente, pero se sabe que puede ser utilizada para mejorar genéticamente a la grana fina, ya que diversos factores ambientales como la temperatura, el viento, la humedad y luz afectan el ciclo biológico de la grana fina (*Dactylopius coccus Costa*).

Se ha tomado importancia al cultivo de la grana fina para utilizarlas nuevamente como la fuente principal para la obtención del colorante natural de carmín, ya que se ha descubierto que los colorantes artificiales o sintéticos contienen o son agentes cancerígenos (Pérez S. et al 2001).

Es muy fácilmente afectado el ciclo biológico y reproductor de la cochinilla por factores

ambientales como la temperatura, la humedad relativa y la luz, como menciona Hernandez I., 2014, se deben controlar las condiciones de luminosidad de un 40 a 60 %, una humedad relativa de entre el 60 al 70 %, y una temperatura de 21 a 27 °C, todo esto para mejorar y optimizar el desarrollo de la grana cochinilla.

Existen diversos métodos para el cultivo de la grana cochinilla como lo son el tapexco, microtunel, invernadero, penca en pie y nopaloteca entre otros, y también para la infestación de las pencas de nopal con la grana cochinilla llamados comúnmente, tenate, nido de carrizo, ricci, penca en pie, bolsa de tul, bandeja con malla y popote, nido de carrizo y paño de algodón entre otros (Aldama C. et al, 2003 que cita a Flores F. y Tekelenburg, 1995. y Hernandez I. et al, 2014).

Una vez se termine el periodo de reproducción, se procede al manejo de la postcosecha o sacrificio de la grana cochinilla mediante la inmersión de esta en agua caliente, asfixia por hexano, criogenia, asfixia utilizando una bolsa de plástico al sol durante 3 horas, o a la estufa a 38 °C 3 hrs el secado, tamizado y empaque de esta, (Hernandez I., 2014).

En la grana cochinilla es muy fácil distinguir a la hembra del macho ya que son morfológicamente muy diferentes entre sí, presentan dimorfismo sexual (Portillo L. y Vigeras A., 2013 citado en Nazareno M., 2013), los machos a diferencia de las hembras poseen alas en su forma adulta, pero de menor tamaño y pueden moverse, las hembras son inmóviles de forma elíptica y cubiertas de cera en forma de polvillo fino, la hembra y el macho presentan dos estados ninfales muy parecidos previos a su forma adulta, ambos inician en la etapa conocida como ninfa estacionaria, ya que no se puede mover o se mueve muy lentamente, pasando a los 15 días de su nacimiento pasa a ser la denominada ninfa migrante, la cual posee ya una movilidad mayor, durante este periodo se conoce que las ninfas son fotófilas, a los 20 días en el periodo de Ninfa I introduce en la capa vegetal de los vegetales del nopal sus estiletes que sirven como su vía de alimento, por lo que dejan de ser migrantes y se establecen permanentemente, a los 30 días la ninfa procede a su primera muda liberando el exoesqueleto para obtener uno nuevo el cual poco a poco se va cubriendo de cera fina, poco después en un intervalo de 10 días la hembra adulta aparece de una segunda muda, es de morfología irregular, cubierta de cera blanca, con vientre plano y circular, a los 60 días aproximadamente la hembra se reproduce para llegar a la fase oviplena o llena de huevos que contienen ninfas nuevas, en el caso de los machos en lugar de una segunda muda se llega al estado de capullo, pasando por el estado de prepupa y pupa para llegar a ser un macho adulto, este al emerger pierde su aparato bucal el cual se queda pegado al capullo, por lo que no puede obtener alimento y solo vive de 3 a 5 días aproximadamente, se estima que una hembra fecundada puede

poner hasta 150 huevos (Tovar A., 2000).

A continuación se presenta una imagen que representa el ciclo biológico y las etapas por las que pasa la grana cochinilla *Dactylopius coccus* Costa.

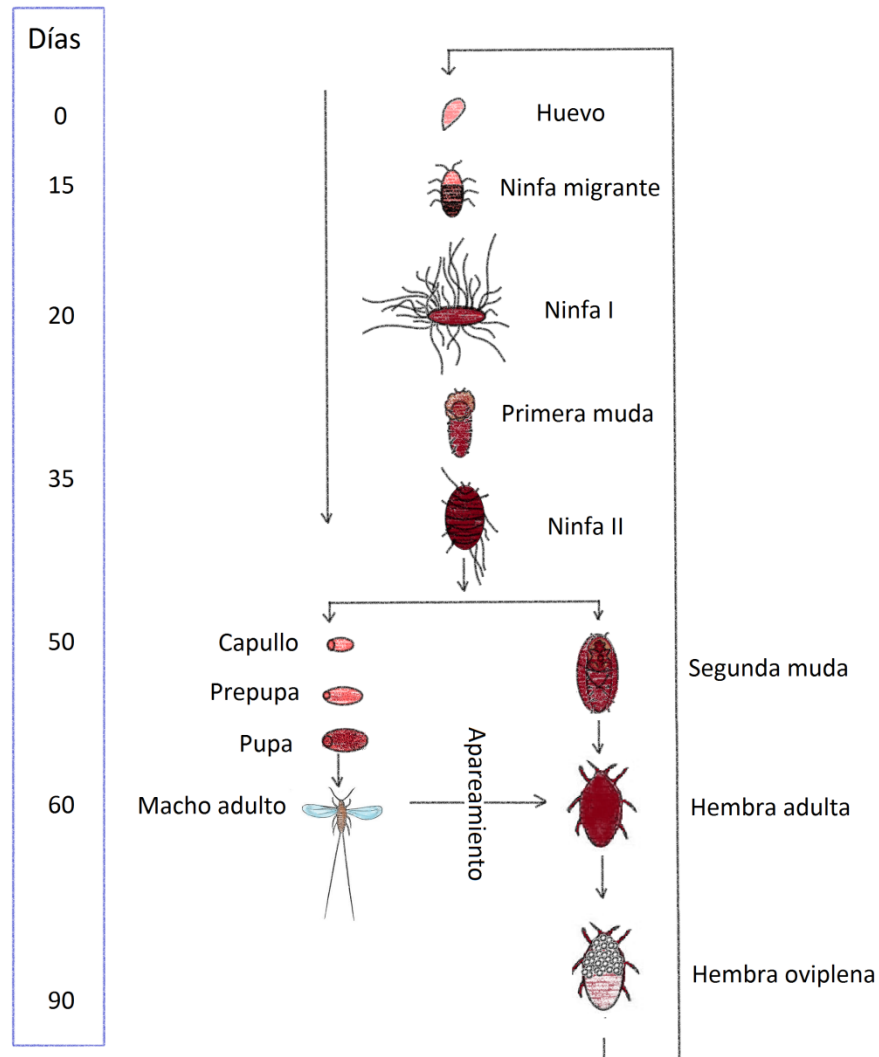


Figura 10: Ciclo biológico de la grana cochinilla (*Dactylopius coccus* Costa), se puede observar que el ciclo de vida del macho es de solo 60 días, pero éste solo vive de 3 a 5 días en su fase adulta, la hembra sin embargo vive hasta los 90 días aproximadamente (Hernandez I., (2014) que cita a Del Rio y D. I., (2006)).

8.3.5.2 Ácido carmínico

El ácido carmínico es hidrofílico, su fórmula química molecular condensada es $C_{22}H_{20}O_{13}$ este ácido cristaliza en forma de prismas rojos, contiene un grupo carboxílico y 4 grupos OH unidos a compuestos aromáticos como el fenol, estos grupos son desprotonables fácilmente por el cambio de pH, que va desde el naranja pH=3 pasando por los rojos a pH=5.5 y hasta el púrpura pH ≥ 7 (ibid.).

Este ácido pertenece al grupo de las quinonas, siendo una hidroxiantraquinona llamada más formalmente como Ácido antraquinon-7-glucopiranosil-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-2-carboxílico como menciona Arroyo G., et al 2010 donde cita a Marmion 1984, Landeros, 1989 y Gibaja, 1998.

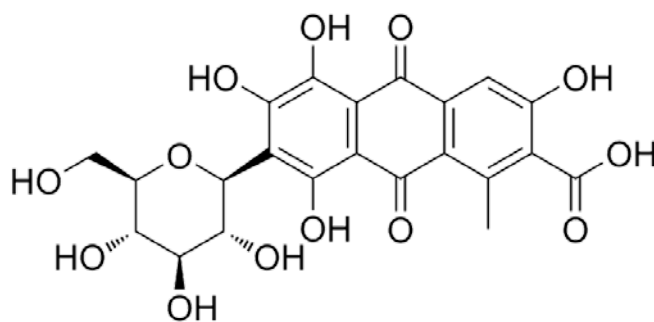


Figura 11: Estructura química del ácido carmínico (Arroyo, G., et al, 2010)

Los carmines o las lacas de carmín, son los complejos elaborados a partir del extracto de cochinilla tratada con diferentes sales metálicas, estas sales pueden otorgar diferentes colores dependiendo el ion metálico utilizado, la gama de colores puede ser desde colores cercanos al ultravioleta hasta colores cercanos al infrarrojo (de púrpura-azul a rojo-carmín) como menciona Agreda M., 2009.

Ion metálico	Color obtenido
Aluminio	Rojo-violáceo
Aluminio-calcio	Rojo escarlata
Aluminio-magnesio	Rojo-rosa
Aluminio-calcio-estaño	Rojo intenso
Aluminio-mercurio	Rojo escarlata
Bario	Violeta
Berilio	Rosa fluorescente
Calcio	Negro
Circonio	Púrpura
Cobre	Café, Violeta
Cromo	Púrpura
Estaño	(estannoso) Rojo
Estaño	(estánnico) Violeta
Estroncio	Rojo
Galio	Rojo cereza
Hierro	(ferroso) Violeta
Hierro	(férrico) Café-negro
Indio	Púrpura
Magnesio	Negro-violeta
Mercurio	Rojo escarlata
Potasio	Rojo
Plata	Anaranjado
Plomo	Púrpura
Sodio	Violeta
Torio	Púrpura
Uranio	Verde esmeralda

Tabla 10: Lacas de carmín utilizando sales acomplejantes de iones metálicos para la obtención de diversos colorantes con tonalidades que van desde el rojo carmín hasta el azul violeta (Llenderal, 2008 y Agreda M., 2009)

Para la identificación por espectroscopia de infrarrojo del ácido carmínico y los extractos acuosos del carmín, se pueden obtener los patrones de espectroscopia de infrarrojo de la página Spectral database for Organic Compounds (SDBS), proporcionada por el Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología Industrial Avanzada (AIST), el cual es un organismo encargado de recopilar y sostener una base de espectros patrón de compuestos químicos puros, se brindan espectros de IR, NMR ^{13}C , Raman, ^1H NMR, ESR y MS. A continuación se presentan los espectros patrón del ácido carmínico y carmín.

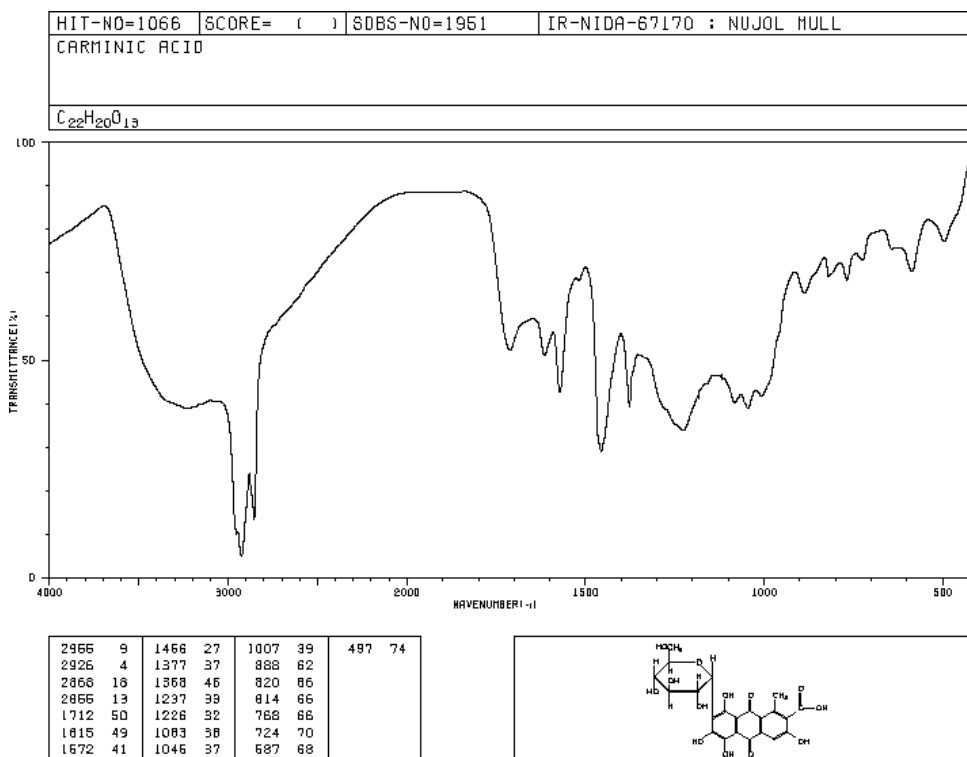


Figura 12: Espectro IR de referencia para el ácido carminico (Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 2015).

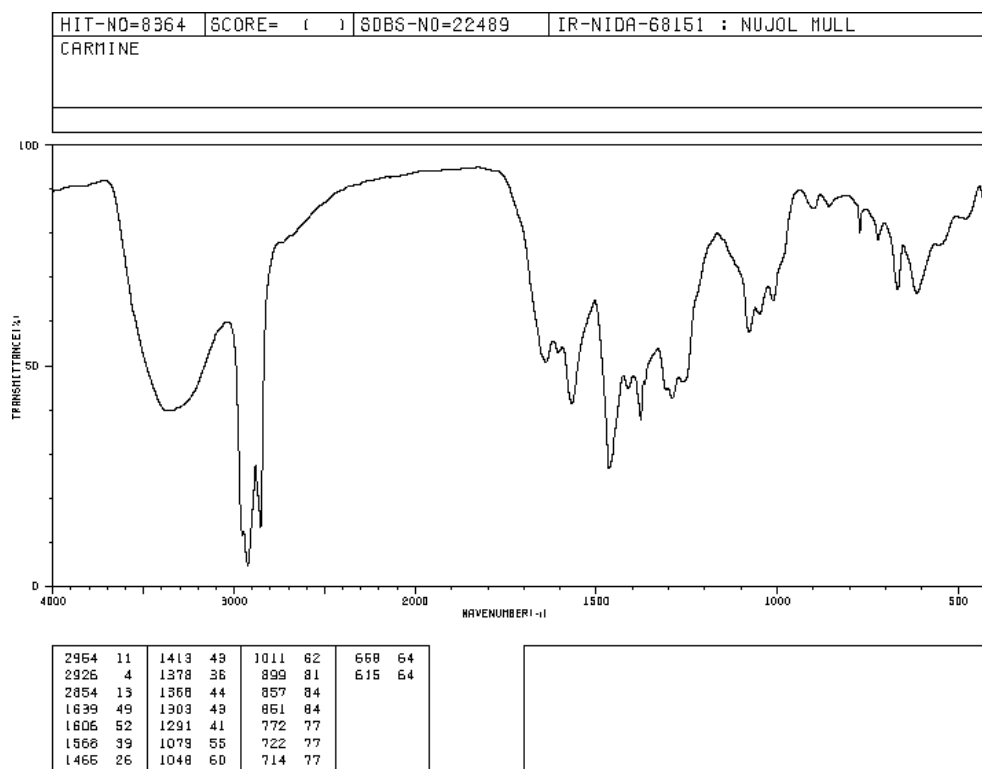


Figura 13: Espectro IR de referencia para el carmín (Spectral Database for Organic Compounds SDBS, 2015).

8.3.5.3 Aplicaciones de la grana cochinilla

La grana cochinilla es comercializada en diferentes presentaciones, dependiendo del producto en cuestión y la industria que lo procesa, en el cuadro siguiente se presentan las diversas formas en que se comercializan y las aplicaciones del carmín en diversas industrias como la textil, cosmética, farmacéutica y alimentaria (Diodato L., 2009).

Cosméticos	Alimentos	Fármacos	Otros
Lápiz labial	Caramelos	Medicamentos	Cambios de temperatura
Perfumería	Mermeladas	Dentífricos	Cerámica
Rubor	Confituras	Determinación de volumetría de fosfatos	Tinción
Sombras para ojos	Chicles	Comprimidos	Citología (frotis no fijados)
	Helados	Analgésicos	Histología
	Salchichas	Jarabes	Acuarelas
	Vinagres	Recubrimiento de tabletas	Oleo
	Mieles	Soluciones nasales	Litografía
	Licores	Suspensiones orales	Imprenta
	Surimi	Sedantes	Tintes
	Leches		Papel coloreado
	Bebidas en polvo		Teñido de flores artificiales
	Condimentos y salsas		

Tabla 11: Aplicaciones comunes del carmín en el área de cosméticos, alimentos, fármacos y otros (FONAES, 2012)

8.3.5.4 Métodos de obtención y extracción del ácido carmínico de la grana cochinilla

Como menciona Agreda M. (2009) el cual cita a Nony y Bouman (1983) para el proceso de obtención y extracción del ácido carmínico se utilizan y conocen los siguientes métodos: Alemán, Cenette, Francés, Carre, Inglés, Thorpe, Japonés y otros; todos ellos tienen la misma fase primaria de preparación de la cochinilla para extraer el ácido carmínico como el secado de la grana cochinilla, la separación mecánica o el tamizado, la molienda, pero cada método varía en la forma de extracción de grasas y ceras además del proceso de extracción del ácido carmínico que es la siguiente etapa y luego su continuación con la precipitación del carmín, un reposo, un filtrado y secado de este (Agreda M., 2009).

Así mismo Agreda M. (2009) describe los métodos más comunes para la extracción de ácido carmínico y carmín, así como las cantidades utilizadas de cada precursor, los cuales se resumen a continuación.

Método	Japonés	Alemán	Carré	Inglés	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃
Agua mL	97.75	93.75	93.75	93.75	125	15.62
Cochinilla gr	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12	3.12
Alcohol Etílico mL	----	----	----	----	125	9.37
Na ₂ CO ₃ gr	----	----	1.5	0.25	0.125	----
K ₂ CO ₃ gr	----	----		----	----	0.17
Solución de Laqueado:	----				----	----
mL H ₂ O		343.75	343.75	343.75		
gr KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O		1	2	0.62		
Otros	Ácido tartárico 0.06 gr Gelatina 0.2 gr		Ácido cítrico 1.75 gr	Gelatina	----	(Jarabe) Azúcar 14.37 gr Agua 16.88 gr

Tabla 12: Se presenta en resumen los precursores utilizados por diversos métodos para la extracción de ácido carmínico y producción de lacas de carmín a partir de cochinilla (Agreda M., 2009).

8.4 Caracterización

Para la caracterización química, estructural y eléctrica de los materiales, componentes y la celda solar sensibilizada con colorante (DSSC) se utilizaron diversas técnicas, algunas de las cuales se muestran a continuación:

8.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo (IR)

Si se quiere conocer el número de onda $\bar{\nu}$ teórico aproximado en se observaría dentro de un espectro infrarrojo el pico de absorción fundamental o pico de absorción debido a la transición del estado basal al primer estado excitado en los diferentes tipos de enlaces para un compuesto analizado, se puede utilizar la siguiente ecuación (Skoog D., Holler F., Nieman T., 2001):

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

Siendo:

$$\begin{aligned}k &= \text{constante de fuerza de enlace [N/m]} \\c &= \text{Velocidad de la luz [cm/s]} \\ \mu &= \text{Masa reducida [Kg]}\end{aligned}$$

La masa reducida sirve para describir el comportamiento de un sistema tipo resorte en el cual actúan dos masas m_1 y m_2 como un sistema armónico simple, determinando así la frecuencia de la vibración molecular, esta se calcula de la siguiente manera (ibíd.):

$$\mu = \frac{m_1 \times m_2}{m_1 + m_2}$$

Siendo:

$$\begin{aligned}\mu &= \text{Masa reducida [Kg]} \\m_1 &= \text{Masa del primer atomo en el enlace [Kg]} \\m_2 &= \text{Masa del segundo atomo en el enlace [Kg]}\end{aligned}$$

De acuerdo a Skoog D. et al, 2001, se han determinado las constantes de fuerza k para distintos tipos de enlace de forma experimental en el espectro infrarrojo, pero de manera general y aproximada, se le asigna un valor de entre 300 a 800 N/m a enlaces sencillos, tomándose 550 N/m como valor promedio aceptable, 1000 N/m a un enlace doble y 1500 a un triple enlace.

8.4.2 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos x (XRD) es una técnica no destructiva muy utilizada para la caracterización estructural de un material como la composición, fases presentes, orientación preferencial, parámetros de red y tamaño de grano entre otros (Rodas A., Chapetón V., Escobedo R., et al, 2010), por lo general de materiales cristalinos (Petrick S. y Castillo R., 2004), ya que estos presentan fases cristalinas y estructuras muy bien definidas que pueden ser estudiadas de manera cualitativa y cuantitativa (Milanova M., Vitanov P., 2011), esto se logra mediante la interacción incidente de un vector eléctrico de una fuente de radiación X y los electrones de la materia que atraviesa, dando lugar a una dispersión de los rayos X incidentes (Skoog D., Holler F., Nieman T., 2001). Cuando esta dispersión se da en un entorno ordenado (como un material cristalino), los centros de

dispersión son de igual magnitud que la λ de la fuente de radiación, por lo que se generan interferencias destructivas o constructivas de los rayos X, generando así el fenómeno de difracción (ibid., 2001), el cual puede representarse mediante la ecuación de Bragg descrita por Melgarejo J., Proenza J. y colaboradores (2010), presentada a continuación:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

Dónde:

$n =$ Orden de difracción

$\lambda =$ Longitud de onda de una radiación determinada (fuente)

$d =$ Espaciado reticular de un plano cristalino (hkl)

$\theta =$ Ángulo de incidencia del vector de radiación de rayos X

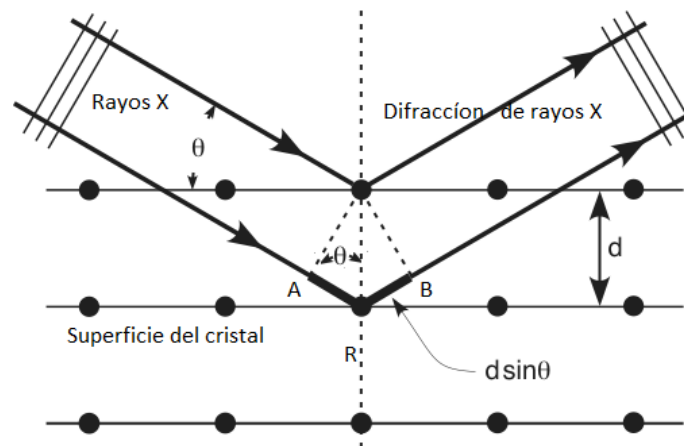


Figura 14: Difracción de rayos X (Skoog D. et al, 2001).

Cada mineral se caracteriza por poseer valores distintos de espaciado reticular d (hkl) los cuales se conocen y compilan en una base de datos con muestras patrón, que sirven para comparar estos valores con los obtenidos experimentalmente y determinar así las fases cristalinas o identificar el mineral, pero de acuerdo a Melgarejo J. et al, (2010) puede pasar que algunos minerales tengan parámetros de celda muy parecidos entre sí, por lo que resultaría difícil diferenciar los espacios reticulares d (hkl), por lo que además de la difracción, se cuenta con la intensidad de reflexión de rayos X que genera cada átomo de la celda y su distribución, logrando así mediante la difracción e intensidad, identificar el

mineral en estudio (Melgarejo J. et al, 2010).

De acuerdo a Amigó J., 2002 no siempre es posible obtener monocristales para analizar con técnicas cristalográficas convencionales a pesar de que la mayoría de los sólidos son cristalinos, por lo que se utilizan técnicas como el método de polvo para la identificación de mezclas policristalinas, este método se ha utilizado ampliamente y mejorado a partir del método de Rietveld, el cual ayuda al refinamiento de las estructuras cristalinas y composiciones químicas para conocer las proporciones de cada mineral presentes en la mezcla si se conocen los datos estructurales del mineral (Melgarejo J. et al, 2010).

8.4.2.1 Tamaño de cristalito

Para determinar el tamaño del cristalito mediante la ecuación de Scherrer (Garnica I., Perez S., Gochi-Ponce Y., 2013), se utiliza información a partir del análisis del perfil de los picos de difracción experimental sin distorsión reticular significativa, siendo estos cristalitos equidimensionales, mediante la medición de la anchura integral del pico, siendo $\beta = \text{tamaño promedio del cristalito}$, obtenido mediante la ecuación:

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

En la cual:

$K = \text{Constante aproximadamente de } 0.9$

$D = \text{Anchura de pico a media altura del cristalito (FWHM) en radianes}$

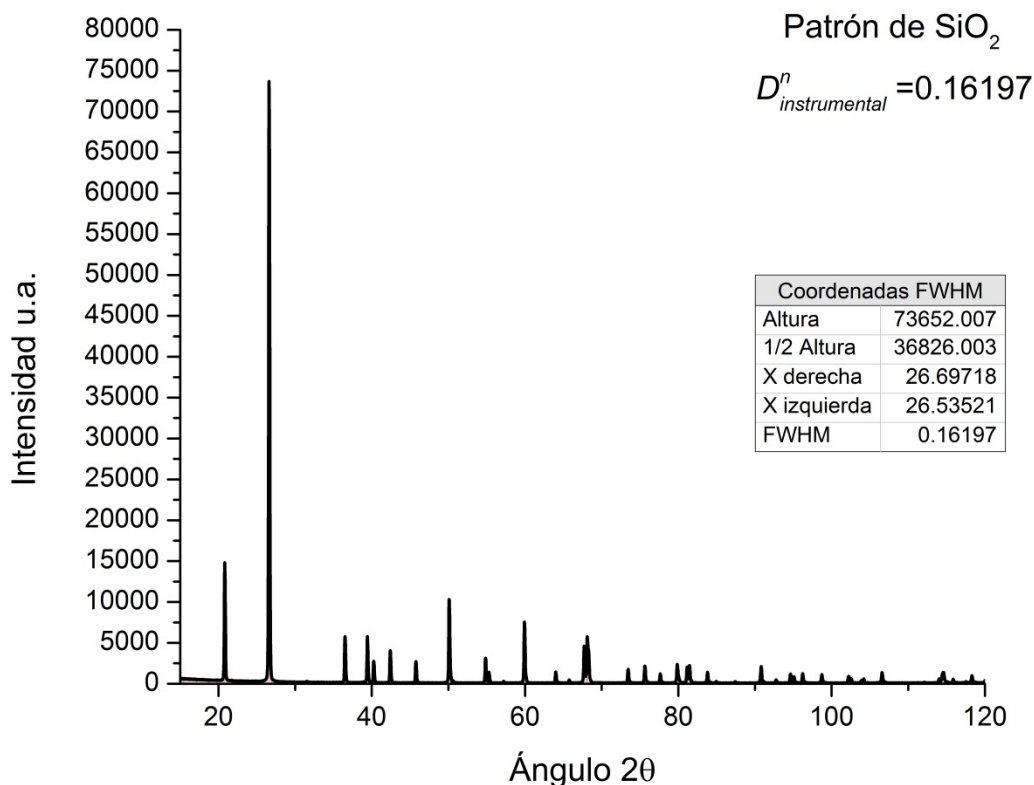
$\theta = \text{Angulo de difraccion en el pico de cristalito}$

De acuerdo a Amigó J., 2002 la anchura de pico a media altura del cristalito (FWHM) se obtiene a partir de la resta de la anchura instrumental a la anchura experimental observada, esta relación va a tomar diferentes valores de n dependiendo del tipo de perfil que presente el pico de difracción, perfiles Lorentzianos tendrán un valor de $n=1$ y perfiles Gaussianos $n=2$ (Ramón Ma., 2007), la ecuación se presenta a continuación:

$$D^n = D_{\text{experimental}}^n - D_{\text{instrumental}}^n$$

Esta ecuación es válida para tamaños homogéneos y geometrías equidistantes, cuando se

tienen distribuciones heterogéneas o cristalitas tubulares y alargados deberán utilizarse otros métodos más elaborados (Amigó J., 2002).



Gráfica 2: Patrón de si utilizado para la medición del aporte de error instrumental por el equipo de difracción de rayos X (XRD) Bruker D8000 Advance obteniendo una anchura de pico a mediana altura (FWHM) de 0.16197 grados.

8.4.3 Microscopia de fuerza atómica

La microscopia de fuerza atómica se utilizó para obtener información morfológica de la superficie de las películas de TiO₂ sobre vidrio FTO, esta técnica utiliza una sonda en forma de palanca con una punta de forma piramidal o cónica también llamado cantiléver para barrer la superficie de un material, desplazándose sobre la muestra siguiendo líneas paralelas, sobre el cantiléver se enfoca un haz laser el cual refleja en un fotodetector las variaciones de altura ya sea que el microscopio de fuerza atómica sea manejado en modo de fuerza constante o altura constante, estas alteraciones producidas por la distancia que

existe entre el cantiléver y la muestra forman la imagen de la superficie en el material analizado (Sánchez J., 2006).

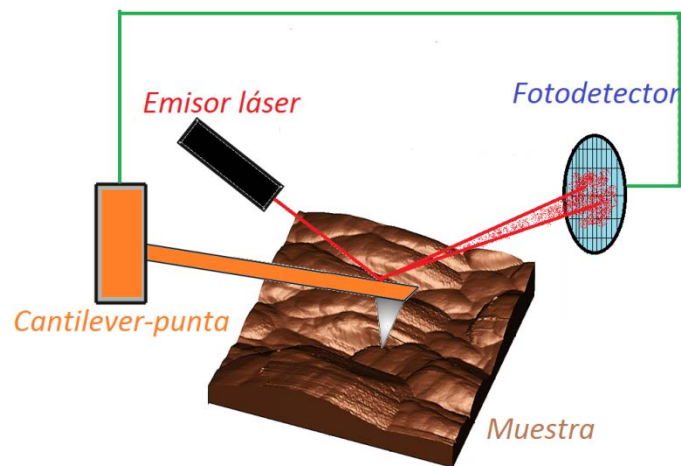


Ilustración 1: Partes principales del microscopio de fuerza atómica (AFM) el cual se basa en utilizar una punta o cantiléver, un láser, un arreglo de fotodiodos como detector piezoeléctrico entre otros.

El microscopio de fuerza atómica se basa en el principio físico de la ley de Hooke según Hernández E. (2012) donde al acercar el cantiléver a la superficie de la muestra se utilizan las fuerzas mecánicas que existen entre la punta y la muestra para formar la imagen por la deformación o vibración del cantiléver, con fuerzas tan pequeñas (piconewtons) las cuales se detectan mediante un sistema mecano-óptico.

8.4.3 Eficiencia eléctrica y curvas I-V (Amperaje-Voltaje)

La eficiencia de conversión energética de los fotones a fotocorriente (IPCE) de una longitud de onda λ determinada que incide sobre un material fotosensible a una intensidad de luz monocromática ϕ , puede describirse mediante la siguiente ecuación descrita por Montesinos F., 2010 como:

$$IPCE [\%] = \frac{1240[eV \cdot nm] \times J_{sc}[\mu A/cm^2]}{\lambda[nm] \times \phi[\mu W/cm^2]} \times 100$$

Dónde:

$$J_{sc} = \text{Densidad de fotocorriente en cortocircuito monocromatica } [\mu A/cm^2]$$

$\lambda = \text{Longitud de onda [nm]}$

$\phi = \text{Intensidad de luz monocromatica } [\mu\text{W/cm}^2]$

Así mismo, es posible determinar la eficiencia global que presenta una celda solar sensibilizada con colorante (DSSC) al convertir la energía solar a energía eléctrica, de acuerdo a las ecuaciones utilizadas por Gratzel, 2003, 2005 y 2007, Montesinos F., 2010 y Valenzuela M., 2009, los cuales coinciden en que la eficiencia global depende de la corriente que atraviesa la celda solar en corto circuito, el voltaje máximo de la celda sin aplicar una carga, el factor de forma de la curva amperaje-voltaje (I-V) y la intensidad de la fuente luminosa, generalmente un patrón de radiación global AM1.5= 1000 W/cm², la eficiencia es calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{global} = J_{sc} \times V_{oc} \times \frac{ff}{I_o} \times 100$$

Siendo:

$J_{sc} = \text{Densidad de fotocorriente en cortocircuito [mA/cm}^2]$

$V_{oc} = \text{Voltaje en circuito abierto [V]}$

$ff = \text{factor de forma}$

$I_o = \text{Intensidad [mW/cm}^2]$

Se le conoce como factor de llenado o de forma, a la relación que existe entre el punto de potencia máxima que pudo obtenerse de forma experimental y la potencia originada por el producto del amperaje en corto circuito y el voltaje en circuito abierto (Valenzuela M., 2009) expresado como:

$$ff = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

Siendo:

$ff = \text{factor de forma [adimensional]}$

$I_{mp} = \text{Amperaje experimental en el punto maximo de la curva [mA/cm}^2]$

$V_{mp} = \text{Voltaje experimental en el punto maximo de la curva [Volts]}$

$I_{sc} = \text{Intensidad en corto circuito [mA/cm}^2]$

$V_{oc} = \text{Voltaje en circuito abierto [Volts]}$

Ya que por definición la potencia de una celda puede calcularse mediante la relación $P = I \times V$, el voltaje a circuito abierto y la corriente en cortocircuito son los valores máximos que se pueden obtener en una celda solar, sin embargo en la practica la relación directa de estos dos puntos en operación da cero, pero es posible encontrar el punto máximo de potencia que puede obtenerse en una celda variando la carga a un determinado voltaje, graficando en el eje de las abscisas al voltaje V_{mp} y en el eje de las ordenadas al amperaje I_{mp} obtenido en las mediciones, esta grafica es comúnmente conocida como curvas I-V (ibíd.).

IX.-DESARROLLO EXPERIMENTAL

Este capítulo contiene la metodología utilizada para la elaboración y preparación de cada uno de los componentes en las celdas solares sensibilizadas obtenidas, así mismo se muestran los precursores utilizados en la síntesis y materiales para el circuito prototipo armado de simulación solar utilizado para la evaluación de la potencia y eficiencia.

9.1 Materiales

A continuación se describen los precursores químicos utilizados para la síntesis de los componentes y materiales de la celda solar sensibilizada con colorante, así como los elementos necesarios para la elaboración de un circuito prototipo que servirá para la caracterización eléctrica de las celdas bajo irradiación solar simulada.

9.1.1 Óxido conductor transparente TCO

Se utilizaron vidrios de estaño dopado con flúor (FTO) con dimensiones de Largo × Ancho × Alto= 100 mm × 100 mm × 3 mm, con una resistividad superficial de $\sim 10 \Omega/\square$, y una transmitancia en la región visible del 83 %, marca Sigma-Aldrich, SKU: 735183

Además, vidrios con película de indio dopado con estaño (ITO), con dimensiones de LxAxA= 10 mm x 10 mm x 0.7 mm, con resistividad superficial de $\sim 15 \Omega/\square$, y espesor de película de 180 nm

También se utilizaron vidrios porta objetos sin película conductora, con dimensiones de LxAxA= 75 mm × 25 mm × 1 mm

Cloruro de estaño penta-hidratado $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ marca Sigma-Aldrich, CAS: 7772-99-8

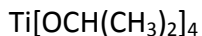
Fluoruro de Amonio NH_4F , marca Sigma-Aldrich CAS: 12125-01-8

Etanol absoluto $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ marca Sigma-Aldrich, CAS: 64-17-15

Agua destilada

9.1.2 Semiconductor de TiO₂ dopado con Pr, Nd, Sm y Eu

Se utilizó tetraisopropóxido de titanio (IV) como fuente precursora de TiO₂ Sigma-Aldrich, con numero de CAS: 546-68-9 PM 282.22 gr/mol



Para dopar el TiO₂ se utilizaron las sales metálicas en forma de nitratos de Praseodimio, Neodimio, Samario y Europio, marca Sigma-Aldrich que a continuación se describen como:

Nitrato hexa-hidratado de Praseodimio (III), CAS: 15878-770 PM: 435.01 gr/mol
 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Nitrato hexa-hidratado de Neodimio (III), CAS: 16454-60-7 PM: 438.35 gr/mol
 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Nitrato hexa-hidratado de Samario (III), CAS: 13759-83-6 PM: 444.47 gr/mol
 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Nitrato penta-hidratado de Europio (III), CAS: 63026-01-7 PM: 428.06 gr/mol
 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Metanol anhidro como solvente marca Sigma-Aldrich.

9.1.3 Tinte sensibilizador

Extracto de ácido carmínico contenido en la grana cochinilla *Dactylopius coccus* Costa mediante el método alemán descrito anteriormente.

Sulfato de cobre penta-hidratado, CAS: 2228-120 PM: 255.01 gr/mol $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Sulfato doble de aluminio y potasio, CAS: 15448-740 PM: 182.01 gr/mol $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$

9.1.4 Complejo electrolítico oxido-reductor

Se prepararon soluciones del complejo electrolítico a partir de una solución 0.5 M de yoduro de potasio marca con 0.05 M de iodo molecular marca, ambas preparadas

utilizando etilenglicol como disolvente marca Sigma-Aldrich.

9.1.5 Prototipo de simulación solar

Para la caracterización eléctrica de la celda solar sensibilizada con colorante bajo irradiación solar y radiación simulada, se armó el siguiente circuito eléctrico de acuerdo a la siguiente figura:

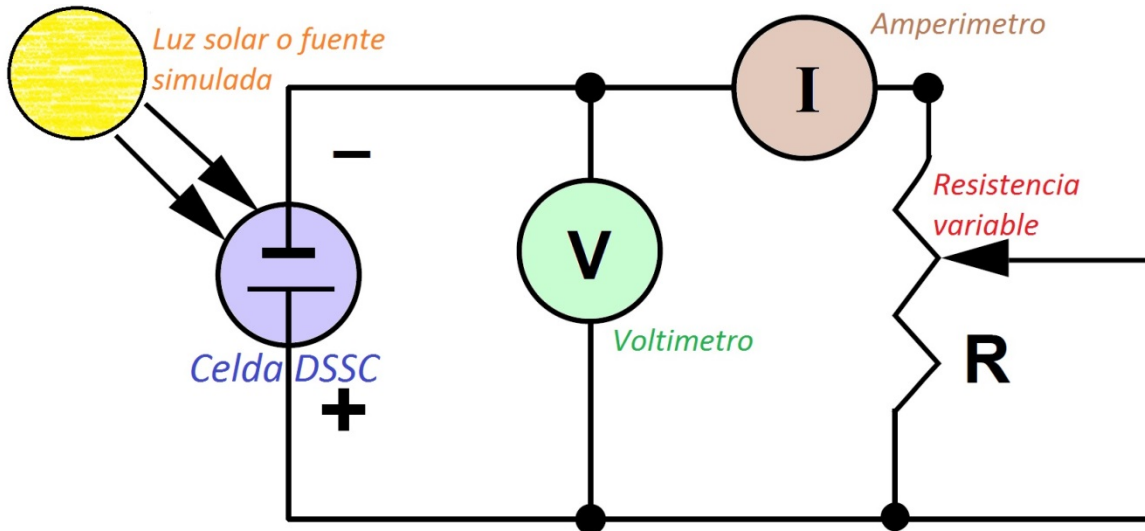


Figura 15: Circuito utilizado para la medición, obtención de las curvas de Amperaje-Tensión (I-V) y caracterización eléctrica de las celdas elaboradas bajo irradiación solar y simulada.

Así mismo para el armado de este circuito se utilizó el siguiente material:

- 1.- Multímetro digital marca Fluke true Rms
- 2.- Potenciómetros variables de 100 y 50 k Ω
- 3.- Fuente de alimentación de 300 w con tensión de salida de 3, 5 y 12 Volts
- 4.- Fuente con iluminación direccional de halógeno de cuarzo, tensión de 12 Volts, 75 W, tipo H3
- 5.- Ventiladores de 5 y 12 Volts
- 6.- Apagadores y puntas de tipo caimán

7.- Luxómetro Extech Modelo HD450, hasta 40,000 Fc o 400 kLux

8.- Termopar tipo K y 2 fotorresistencias

9.2 Elaboración de celda solar sensibilizada con colorante (DSSC)

En el proceso general para la elaboración de la celda se utilizan sustratos de vidrios conductores de SnO₂ dopados con Flúor, también conocidos como FTO, los cuales se preparan mediante la deposición de películas de SnO₂ dopado con Flúor sobre vidrios portaobjetos utilizando técnicas de evaporación química e inmersión, posteriormente se someten los vidrios a un tratamiento térmico intermitente de 400 a 500 °C, después se deposita TiO₂ sobre el sustrato conductor mediante la técnica de doctor blade para obtener las capas del espesor deseado, las películas depositadas de TiO₂ se dejan secar al aire, posteriormente se somete la muestra a un tratamiento térmico de 450 °C durante 15 minutos, luego los vidrios con TiO₂ depositado se sumergen en la solución de tinte sensibilizador durante 30 minutos.

El sensibilizador se obtuvo primeramente con la molienda de cochinilla, después con el polvo obtenido se prepara una solución acuosa la cual se calienta con H₂O a 90 °C para obtener el colorante en solución y por último este se acompleja con sales como el Sulfato de Cobre o Aluminio para obtener diferentes colores de tinte, una vez absorbido el colorante sobre la superficie de TiO₂ se deja secar al aire durante 30 minutos, posteriormente se recubre el contra electrodo de una fina capa de catalizador proveniente de una fuente de carbono a la llama, posteriormente se ensamblan los elementos de la celda y por capilaridad se introduce la solución de Iodo oxido-reductor entre las placas que contiene a la superficie del TiO₂ sensibilizado y el contra electrodo, cubriendo todo el área para finalmente sellar el conjunto y sujetarlo con clips, a continuación se presenta una imagen de las etapas o vistas finales de la celda elaborada.

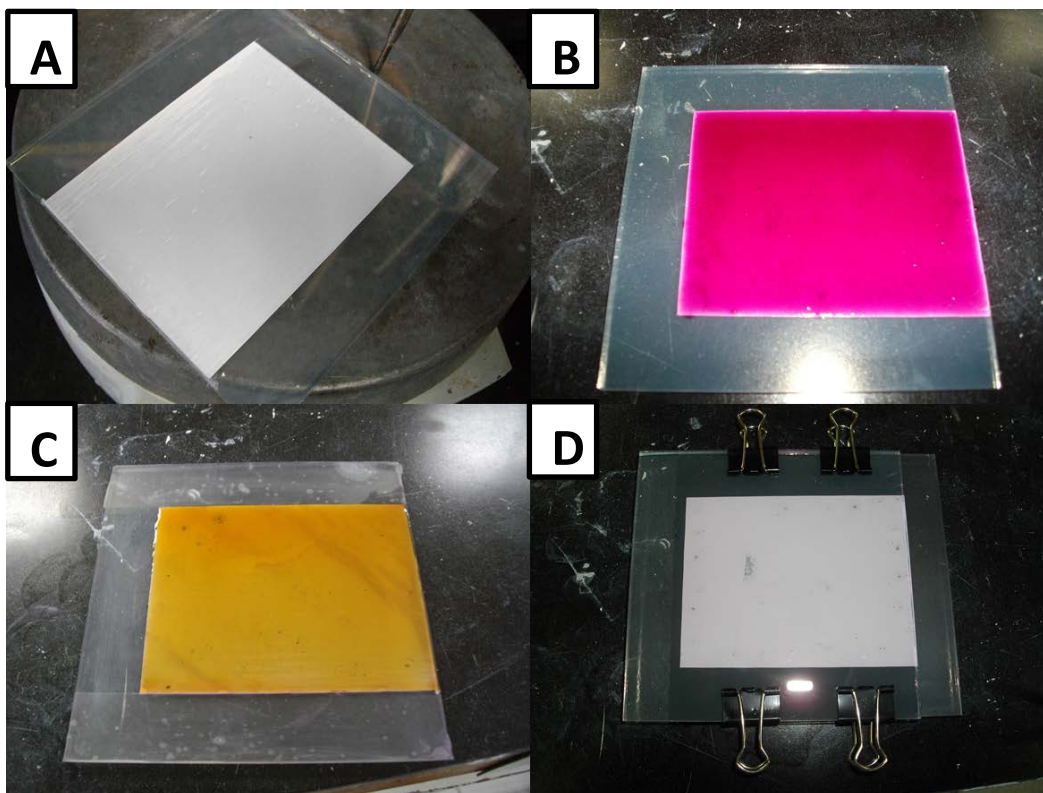


Imagen 3: Se muestra en la imagen de arriba a la izquierda **A)** la película de TiO_2 y a la derecha, **B)** la absorción del tinte sensibilizador de la grana cochinilla, abajo a la izquierda **C)** se puede observar la adición del complejo de yodo y por ultimo abajo a la derecha **D)** la conformación final tipo sándwich de la celda solar sensibilizada con colorante.

9.2.1 Preparación de vidrios conductores FTO de estequiometria $\text{SnF}_{2x}\text{O}_{1-x}$

Para la obtención de los vidrios FTO del sistema $\text{SnF}_{2x}\text{O}_{1-x}$ se utilizó $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y HF como precursores y MeOH anhidro como solvente para preparar diferentes soluciones llamadas A,B,C,D o E, éstas con relación molar 1:60 de SnCl_2 :MeOH.

Se utilizaron cubreobjetos de vidrio para laboratorio como soporte, los cuales antes de ser utilizados para la deposición de las películas conductoras, se limpiaron con jabón líquido, después con acetona y finalmente con agua destilada, para remover las partículas y contaminantes de la superficie.

Relación Molar SnCl_2 : Metanol : H_2O
1:60:30

Tabla 13: Relación molar de las soluciones A,B,C,D o E de SnCl_2 en metanol y agua de acuerdo a las relaciones atómicas establecidas de Sn:F que se utilizaran de acuerdo a la literatura.

Primero se disuelve la cantidad requerida por cada sistema de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en MeOH presentados en la tabla #: y se deja en agitación durante 15 min, a la vez se prepara una solución de HF al 16 % V/V requerido, junto con la cantidad de H_2O requerida para completar la relación 1:30 $\text{SnCl}_2:\text{H}_2\text{O}$ y se deja en agitación 15 min, después se agrega esta solución de HF a la solución de Sn en MeOH gota a gota en continua agitación durante 30 minutos a 70 °C y finalmente la solución se deja envejecer durante 2 hrs.

Solución	X	Sn	F	O	Relación F/Sn
A	0.005	1	0.01	0.995	1:100
B	0.0125	1	0.025	0.9875	1:40
C	0.025	1	0.05	0.975	1:20
D	0.05	1	0.1	0.95	1:10
E	0.5	1	1	0.5	1:1

Tabla 14: Relación atómica utilizada de las diferentes soluciones en la elaboración del FTO para el sistema $\text{SnF}_{2x}\text{O}_{1-x}$

Solución	X	SnCl_2 (gr)	NH_4F (gr)	Metanol (mL)	Agua (mL)
A	0.005	0.703	0.001	9.013	2.003
B	0.0125	0.702	0.003	9.002	2.000
C	0.025	0.701	0.007	8.984	1.996
D	0.05	0.698	0.014	8.948	1.988
E	0.5	0.651	0.127	8.340	1.853

Tabla 15: Cantidad de precursor utilizado en gr y mL para la preparación de las distintas soluciones iniciales.

Segundo, una vez limpio el substrato de vidrio, estos son sumergidos en la solución mediante la técnica de inmersión 2 o más veces de forma intermitente hasta obtener la película deseada, se utilizó una velocidad de inmersión de 22 cm/min, después de cada inmersión la película depositada se dejó secar al aire completamente, posteriormente se trató a 90 °C durante 5 min en una mufla y finalmente el TCO fue sometido a diversos tratamientos térmicos de 400, 450 y 500 °C durante 15 min, a fin de encontrar la mejor ruta de sinterizado. A continuación se presenta un diagrama general del proceso para la obtención de vidrios FTO utilizando la técnica de inmersión.

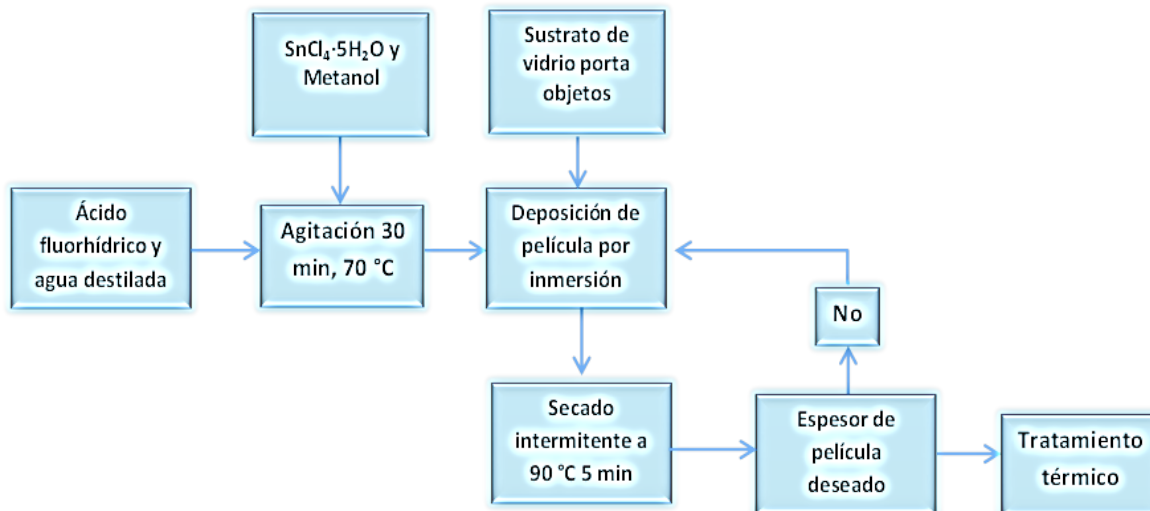


Diagrama 2: Proceso general para la obtención de vidrios tipo FTO mediante el método de inmersión.

También se utilizaron vidrios de estaño dopado con flúor (FTO) comerciales con dimensiones de Largo × Ancho × Alto= 100 mm × 100 mm × 3 mm, con una resistividad superficial de $\sim 10 \Omega/\square$, y una transmitancia en la región visible del 83 %, marca Sigma-Aldrich, SKU: 735183 los cuales fueron cortados primeramente en tiras lo más uniformemente posible de 6 cm de ancho × 10 cm de largo, esto con el fin de obtener electrodos de menor tamaño, a su vez estos electrodos obtenidos se cortaron mediante una cortadora con disco de diamante en piezas más pequeñas con tamaño aproximado de 6 cm de largo x 4 cm de ancho.

9.2.2 Síntesis de semiconductor de TiO_2 dopado con Pr, Nd, Sm, Eu

Partículas de TiO_2 dopadas fueron sintetizadas vía sol gel, utilizando tetraisopropóxido de titanio (TTIP) como fuente de TiO_2 y nitratos metálicos como dopantes en metanol anhidro como solvente y siguiendo la formulación base de $\text{Ti}_{1-3x}\text{M}_{4x}\text{O}_2$ siendo M: Pr, Nd, Sm y Eu en su forma de nitratos hidratados

Primero se disuelve la cantidad estequiometría de la sal metálica (Pr, Nd, Sm o Eu) requerida para cada sistema en la cantidad de Metanol (MeOH) requerido agitando la solución durante 10 minutos.

La relación molar de las soluciones fueron:	TTIP	Metanol	Ácido nítrico	Agua
$Ti_{1-3x}M_{4x}O_2$	1	10	1	1

Siguiendo la metodología sol-gel y las relaciones molares de 1:10:1:1 TTIP-MeOH-HNO₃-H₂O de acuerdo a la literatura encontrada, se preparan las soluciones pero sin agregar fuentes de H₂O.

Se prepararon 5 soluciones llamadas A, B, C, D o E para cada compuesto, eligiendo las relaciones atómicas de M:Ti desde 1:1.75 hasta 1:24.25 mostradas en la siguiente tabla.

Solución	X	Ti	M	O	Relación M/Ti
A	0	1	0	2	0
B	0.01	0.97	0.04	2	1: 24.25
C	0.05	0.85	0.2	2	1: 4.25
D	0.083	0.75	0.333	2	1: 2.25
E	0.1	0.7	0.4	2	1: 1.75

Tabla 16: Relación de composiciones molares del sistema $Ti_{1-3x}M_{4x}O_2$ siendo M: Pr, Nd, Sm o Eu

Segundo se agrega la cantidad estequiométrica del tetraisopropóxido de titanio, evitando la hidrólisis mediante un ambiente libre de humedad utilizando una jeringa, y sacando directamente del frasco el reactivo a utilizar dentro de un desecador, depositando el contenido de la jeringa en un tubo de ensayo seco, libre de humedad y puesto en un desecador, ahí mismo se pone el vaso de precipitado que contiene la solución metanol-sal metálica y se le agrega el Isopropóxido de Titanio de manera medianamente rápida en agitación constante durante 30 minutos.

Tercero, las soluciones obtenidas se dejan envejecer durante 4 días, tiempo necesario para la evaporación y gelación de cada sistema según lo requiera, los productos obtenidos se someten posteriormente a un secado de 80 °C durante 2 horas

Finalmente el material obtenido es sometido a tratamiento térmico de 600°C utilizando una rampa de calentamiento de 5 °C/minuto durante 6 hrs para la formación del material, proceso resumido en el siguiente diagrama.

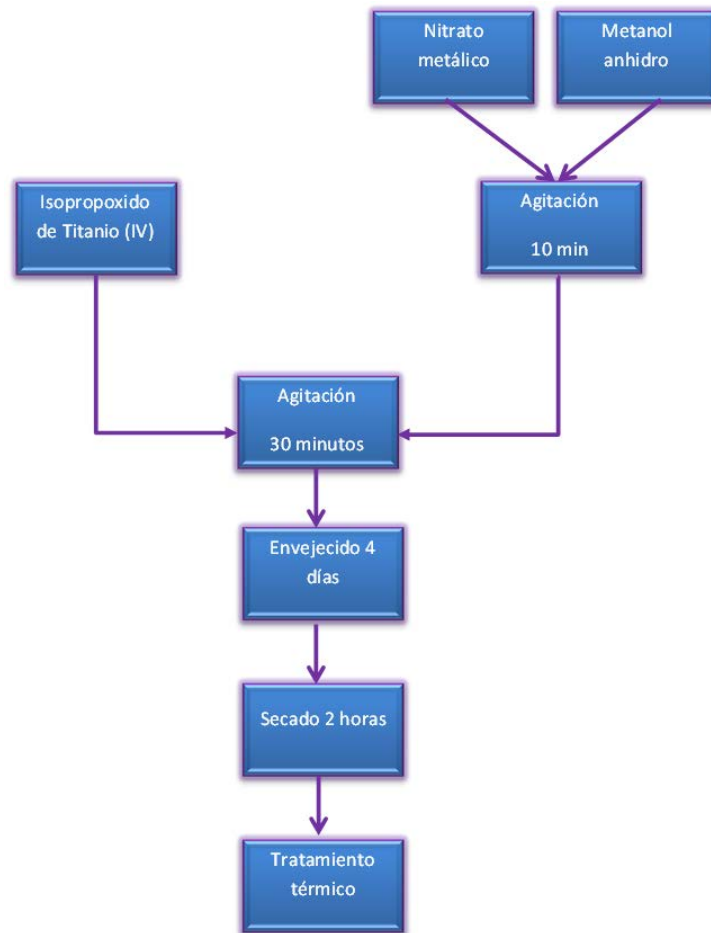


Diagrama 3: Se muestra el proceso general a seguir para la elaboración de los sistemas semiconductores a base de TiO_2 dopado con elementos del grupo del lantánido mediante la técnica de sol-gel.

A continuación se presentan los cálculos de las cantidades estequiométricas requeridas y utilizadas para cada formulación, siendo X la cantidad molar utilizada como dopante del TiO_2 considerando una relación molar de tetraisopropóxido de titanio (IV) + Metal: en metanol de 1:10 para producir 1 gramo del compuesto.

Para el praseodimio $\text{Ti}_{1-3x}\text{Pr}_{4x}\text{O}_2$:

Solución	X	Tetraisopropóxido de titanio (mL)	Nitrato de Praseodimio (gr)	Metanol (mL)
A	0	3.7070	0	5.0718
B	0.01	3.4175	0.2071	4.8685
C	0.05	2.4991	0.8640	4.2236
D	0.083	1.9427	1.2619	3.8329
E	0.1	1.7052	1.4317	3.6662

Tabla 17: Cantidad de precursor utilizado para los sistemas de $\text{Ti}_{1-3x}\text{Pr}_{4x}\text{O}_2$

Para el sistema con neodimio $Ti_{1-3x}Nd_{4x}O_2$ los cálculos fueron los siguientes:

Solución	X	Tetraisopropóxido de titanio (mL)	Nitrato de Neodimio (gr)	Metanol (mL)
A	0	3.7070	0	5.0718
B	0.01	3.4108	0.2082	4.8588
C	0.05	2.4785	0.8635	4.1889
D	0.083	1.9195	1.2564	3.7871
E	0.1	1.6822	1.4232	3.6165

Tabla 18: Cantidad de precursor utilizado para los sistemas de $Ti_{1-3x}Nd_{4x}O_2$

Así mismo para el Samario con estequiometría $Ti_{1-3x}Sm_{4x}O_2$ se utilizó:

Solución	X	Tetraisopropóxido de titanio (mL)	Nitrato de Samario (gr)	Metanol (mL)
A	0	3.5588	0	5.0718
B	0.01	3.4009	0.2105	4.8448
C	0.05	2.4491	0.8651	4.1391
D	0.083	1.8865	1.2520	3.7219
E	0.1	1.6494	1.4150	3.5462

Tabla 19: Cantidad de precursor utilizado para los sistemas de $Ti_{1-3x}Sm_{4x}O_2$

Por último para el europio $Ti_{1-3x}Eu_{4x}O_2$ la cantidad en gramos de precursor y mililitros de metanol de las distintas soluciones fueron:

Solución	X	Tetraisopropóxido de titanio (mL)	Nitrato de Europio (gr)	Metanol (mL)
A	0	3.7070	0	5.0718
B	0.01	3.3983	0.2026	4.8411
C	0.05	2.4414	0.8306	4.1261
D	0.083	1.8779	1.2003	3.7051
E	0.1	1.6410	1.3558	3.5281

Tabla 20: Cantidad de precursor utilizado para los sistemas de $Ti_{1-3x}Eu_{4x}O_2$

9.2.3 Colorante sensibilizador

Se utilizó el Método Alemán descrito por Agreda M. (2009) para la obtención del complejo de la especie cultivada *Dactylopius coccus* Costa, la cual se obtiene ya seca, ésta se somete a un tamizado y una separación previa en una corriente de aire a fin de quitar la capa superior cerosa, luego se remoja y agita suavemente en agua para quitar residuos como polvo, cera y otros contaminantes que pudiese tener, esto para seleccionar así la cochinilla más limpia posible, posteriormente se realiza una molienda de la grana

cochinilla en mortero de ágata para obtener un fino polvo el cual contiene ácido carmínico, siguiendo el método alemán pero a menor volumen (1/10 veces la cantidad utilizada en la bibliografía citada) y mayor tiempo de ebullición se utilizaron 9.375 mL de agua destilada, 0.312 g de cochinilla molida, 34.375 mL de de agua y 0.1 g de sulfato doble de aluminio y potasio o más conocido como Alumbre para preparar así la solución acomplejante o de laqueado. A continuación se presenta un diagrama del proceso general de extracción utilizado.

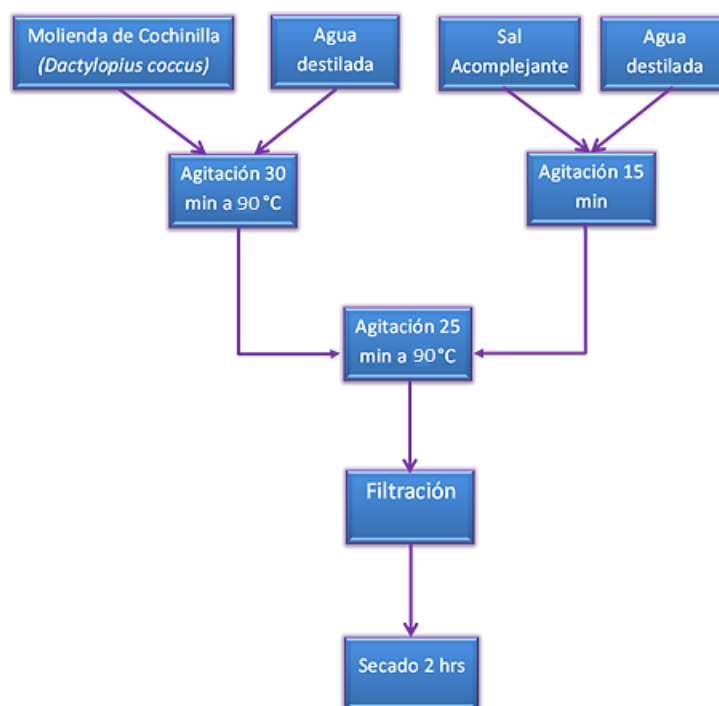


Imagen 4: Proceso general para la obtención de tinte sensibilizador a partir de la grana cochinilla *Dactylopius coccus* Costa basado en el método Alemán descrito por Agreda M. (2009).

De acuerdo al método alemán descrito por Agreda M. (2009) se agregaron 0.312 gr del polvo de cochinilla obtenido se le agregan 9.375 mL de agua destilada y se deja en agitación durante 30 minutos a 90 °C, casi a ebullición, posteriormente se deja reposar la solución por 10 minutos, se le agregan 34.375 mL solo de agua destilada o acompañada de la sal acomplejante de sulfato de cobre o sulfato doble de aluminio y potasio previamente disuelta en agua y de nuevo a 90 °C durante 25 min, pasado este tiempo se deja en reposo el colorante obtenido, finalmente la solución es filtrada en caliente de 48°C – 50°C y se deja decantar durante 1 día a fin de sedimentar la laca precipitada, esta laca se separa y se deja secar a una temperatura de 35°C – 40°C en estufa 2 horas, en este caso se utilizó 0.1 gr de Sulfato doble de aluminio y potasio (Alumbre).

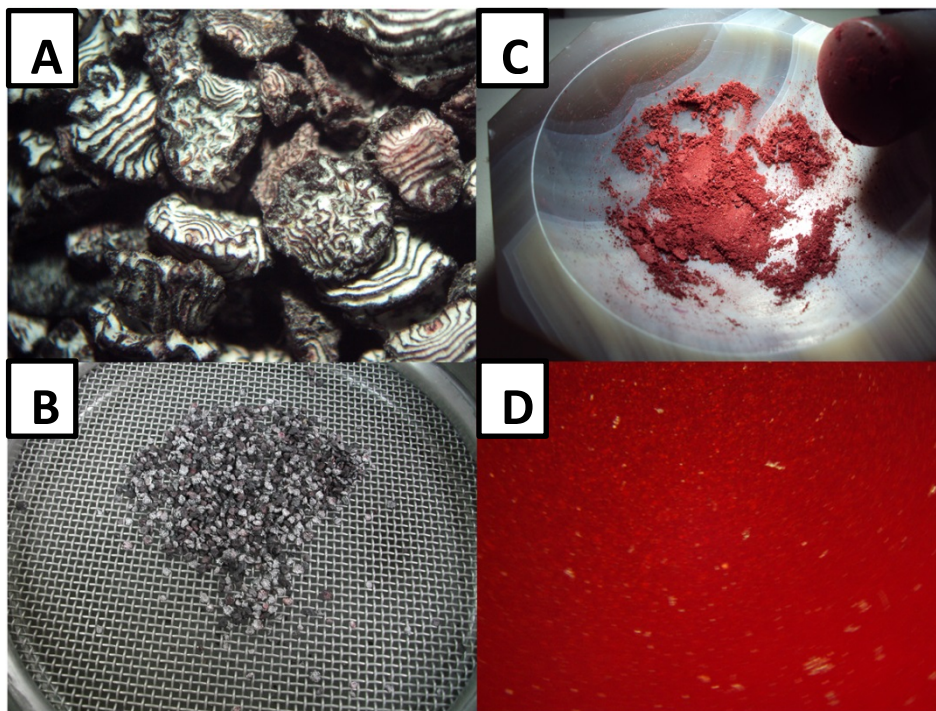


Imagen 5: Se muestra de forma general las etapas de selección (A), cribado (B), molienda (C) y extracción (D) para la obtención del tinte sensibilizador a partir de grana cochinilla *Dactylopius coccus* Costa.

9.2.4 Complejo oxido reductor y contra electrodos

Se seleccionó como el mejor electrolito oxido-reductor un complejo de iodo, el cual se preparó de acuerdo a la literatura encontrada, utilizando como disolvente etilenglicol, preparando así 100 mL de una solución que contenía una concentración 0.5 M de ioduro de potasio y 0.05 M de iodo elemental.

El contra electrodo se preparó mediante la deposición a la llama, de carbono, el cual funcionará como catalizador, controlando el espesor de la película mediante la transmitancia de luz visible a través del vidrio, utilizando acetona como combustible y fuente carbono.

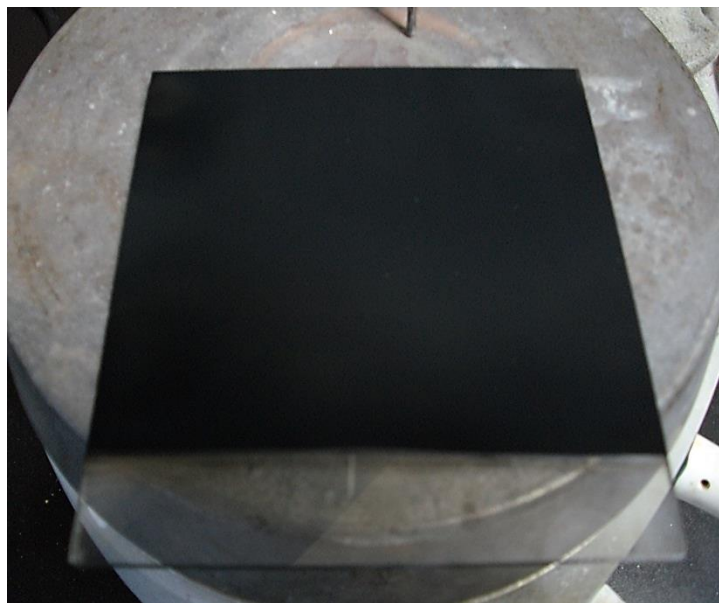


Imagen 6: Se puede observar la capa de catalizador depositada a base de carbón obtenida por la combustión directa de acetona como fuente combustible y de carbono sobre un vidrio FTO con dimensiones de Largo \times Ancho \times Alto= 100 mm \times 100 mm \times 3 mm.

9.2.5 Elaboración y ensamble de la celda solar sensibilizada por colorante

Una vez elaborados todos los elementos de la celda, se procede a depositar y unir cada uno de ellos en forma de sándwich, primero se limpia muy bien los vidrios conductores transparentes con agua destilada y acetona para remover cualquier mancha de grasa o suciedad que pudiese tener y se identifica el lado conductor con un multímetro, este vidrio se fija a una superficie lisa y sólida con cinta adhesiva de baja adherencia sobre 4 de los lados del vidrio conductor a fin de formar el área deseada de TiO_2 , seguidamente se realiza una emulsión de 0.5 gr del TiO_2 obtenido en 10 mL de etanol, agitando y mezclando en un mortero el tiempo necesario, a fin de formar una pasta muy líquida, de baja densidad y sin grumos, la cual es depositada sobre el lado conductor del vidrio conductor transparente mediante la técnica de Doctor Blade en la cual se utiliza un rodillo o varilla de vidrio para dispersar la solución rápidamente sobre el área expuesta del TCO antes de que se evapore el solvente, presionando firmemente el rodillo sobre el vidrio hasta obtener una fina capa de TiO_2 del espesor de la cinta adhesiva, posteriormente se deja evaporar el solvente y el vidrio con TiO_2 se somete a un tratamiento térmico de 15 min a 450 °C con una rampa de 5 °C/min.

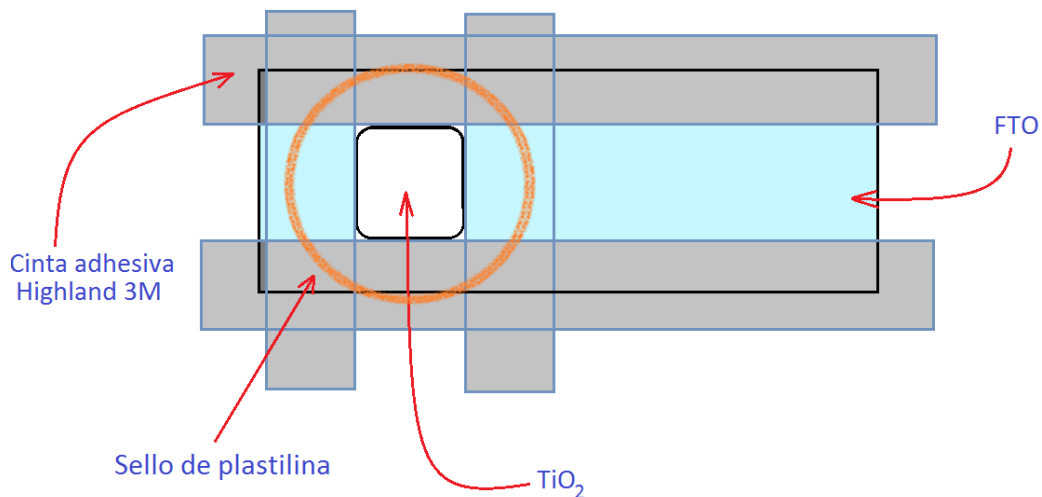


Imagen 7: Se muestran los elementos necesarios para la deposición de las películas de TiO₂ mediante la técnica de Dr. Blade, además se puede apreciar la incorporación de un sello en forma de anillo el cual es utilizado para evitar el contacto entre los electrodos.

Una vez elaborado el electrodo, este se sumerge en la solución que contiene el tinte sensibilizador muy lentamente y se deja en reposo durante 30 min, esto para la completa absorción del colorante sobre la película de TiO₂ por procesos de difusión molecular.

Seguidamente se retira el vidrio de TiO₂ con el colorante absorbido y este se lava muy cuidadosamente por goteo, primeramente se lava con la misma solución que contiene el colorante, después se utiliza alcohol etílico y por último se limpia con acetona para remover la humedad de la celda.

Una vez conseguido el electrodo de TiO₂ con el colorante en su superficie este se sella utilizando un anillo de plastilina.

Finalmente el electrodo obtenido de TiO₂ se une con el contra electrodo recubierto de carbono en forma de sándwich y se unen mediante clips cuidando de no romper el vidrio con la presión del clip para finalmente introducir el electrolito oxido-reductor de Iodo capilaridad e inyección entre las placas.



Imagen 8: Se muestran algunas de las celdas elaboradas ya terminadas y ensambladas (ya con el complejo de iodo y el colorante de cochinilla, pero aun sin el sello de plastilina) de TiO_2 dopado.

A continuación se presenta un diagrama general que muestra en resumen el proceso seguido para el ensamble y la elaboración de las celdas solares.

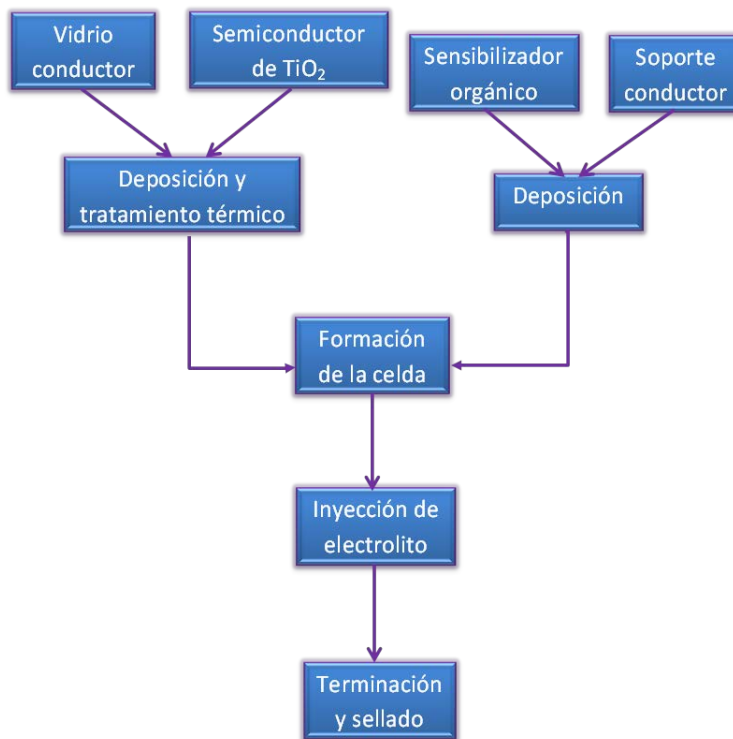


Diagrama 4: Proceso general para la elaboración de una celda solar sensibilizada por colorante (DSSC) tipo graetzel.

X.-RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se presentan a continuación los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de los diversos componentes de las celdas solares sensibilizadas por colorantes elaboradas en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, en primer lugar se presentan los resultados obtenidos para la síntesis de óxidos conductores transparentes o TCO sobre vidrio porta objetos y boro silicato.

Posteriormente se aborda la síntesis y caracterización de los colorantes y complejos obtenidos a partir de la grana cochinilla *Dactylopius coccus* Costa determinados por espectroscopia de infrarrojo (F-TIR) a fin de determinar los principales grupos funcionales presentes, seguidamente se muestra la caracterización mineralógica de los semiconductores de TiO_2 dopados con elementos del grupo del lantánido mediante las técnicas de difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM) para determinar las fases cristalinas presentes, el tamaño de partícula utilizando la ecuación de Debye Scherrer, la distribución y superficie del material, además se muestran las condiciones óptimas de síntesis y tratamiento térmico para la obtención de TiO_2 nano cristalino fase anatasa en esta investigación mediante espectroscopia de infrarrojo (F-TIR) y difracción de rayos X (DRX).

Finalmente se abordaran los resultados de la caracterización eléctrica de la celda mediante el método de 4 puntas bajo irradiación solar directa y condiciones simuladas de iluminación a partir de un bombillo halógeno de cuarzo tipo H3, generando así el grupo de curvas típicas de amperaje voltaje I-V y potencia característica de las celdas elaboradas.

10.1 Óxidos conductores transparentes

A partir de las soluciones preparadas llamadas A, B, C, D o E se obtuvieron películas de TCO tipo $\text{SnF}_{2x}\text{O}_{1-x}$, en la siguiente imagen se presenta la película de menor resistencia superficial obtenida a partir de la solución D.

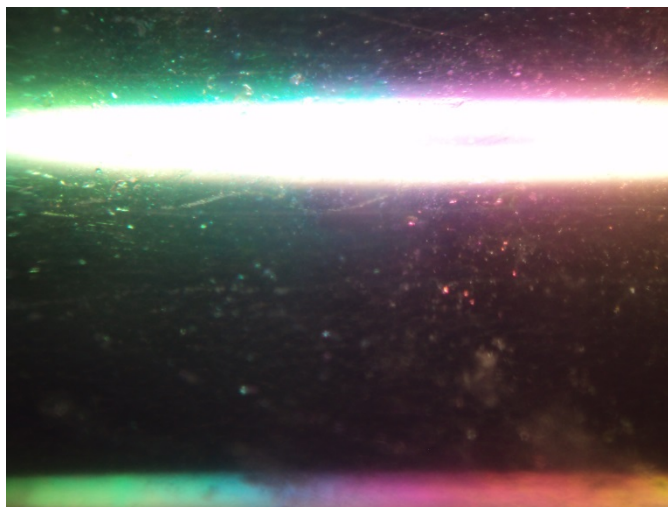
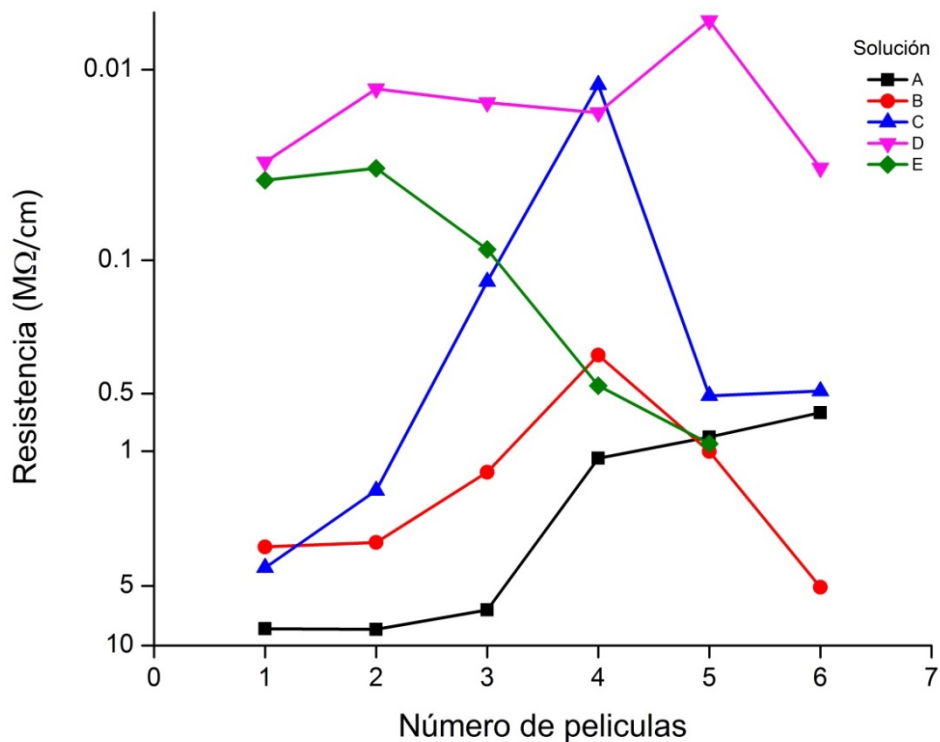


Imagen 9: Película de $\text{SnF}_{0.025}\text{O}_{0.9875}$ obtenida por el método de inmersión en vidrio boro silicato.

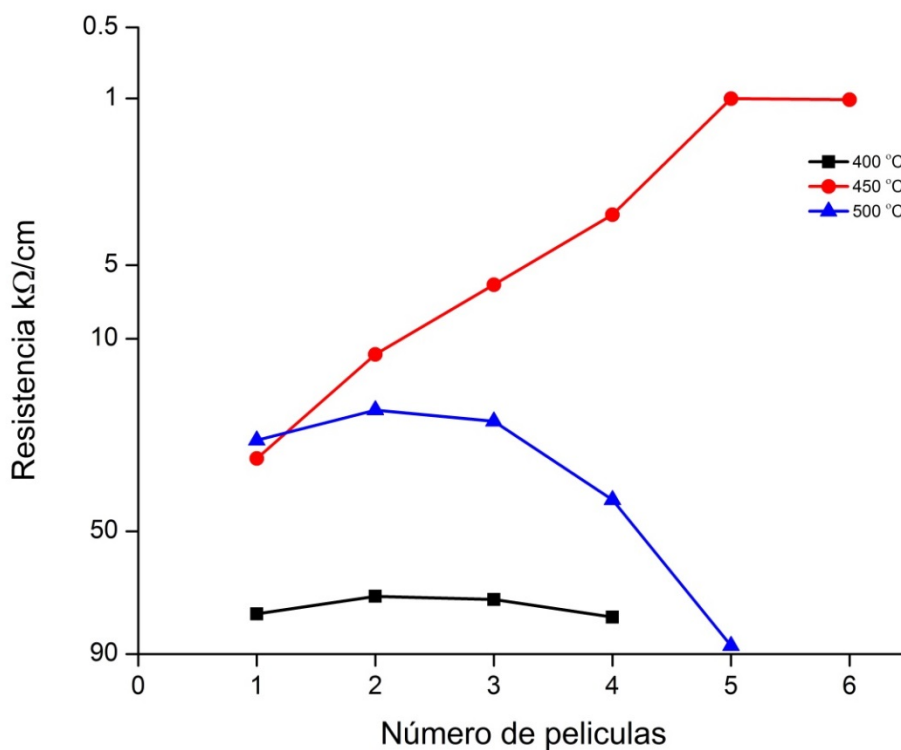
En la siguiente grafica se muestra en escala logarítmica el cambio de resistencia superficial medida en $\text{M}\Omega/\text{cm}$ en función de las películas aplicadas por la metodología anteriormente mencionada, se puede apreciar que la concentración y características de la solución de partida influyen en la resistencia superficial obtenida para la primera película, además se puede observar la tendencia a decrecer la resistencia superficial al aumentar el número de películas depositadas hasta cierto número de deposiciones, después es marcada la tendencia a aumentar su resistencia superficial con la aplicación de más películas, la primera solución llamada A no presento un incremento en la conductividad en las 3 primeras películas depositadas, a partir de la 4ta película esta resistencia disminuyo hasta alcanzar $\approx 0.4 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ en la 6ta película, sin embargo a diferencia de las otras soluciones utilizadas, se esperaría que la resistencia continúe disminuyendo al aumentar el número de películas depositadas, esta tendencia puede deberse a que la solución de partida es de muy baja concentración, por lo que puede o no depositarse la cantidad suficiente en cada película como para notar un gran cambio en la resistencia como se puede observar al utilizar soluciones de mayor concentración, en la parte experimental al sinterizar el óxido sobre el substrato de vidrio mediante tratamiento térmico, es posible observar que parte de los precursores utilizados se subliman, en especial el Flúor.



Gráfica 3: Resistencia superficial en MΩ/cm obtenida en función de las películas aplicadas, que muestra el decremento de la resistencia en escala logarítmica por las distintas soluciones utilizadas.

En los primeros ensayos, se descartaron las soluciones que daban como resultado películas no conductoras o con una elevada resistencia superficial, se dedujo que las soluciones de partida A, B y C las cuales tenían menor cantidad de Flúor, dan como resultado películas de mayor resistencia, como se mencionó antes, visualmente se puede observar durante el tratamiento térmico la volatilidad del flúor y el estaño, dado la baja concentración y alta volatilidad del flúor, puede ser que este no se haya depositado sobre el sustrato de vidrio y se hubiese perdido por evaporación, o que la concentración de flúor no sea suficiente agente dopante (dada la concentración inicial) para reducir la alta resistencia que presenta el óxido de estaño, se puede observar además, que las películas de menor resistencia C, D y E provienen de soluciones de mayor concentración de Flúor, a pesar de que la película obtenida de la solución C presenta en su cuarta película una resistencia cercana a 0.01 MΩ/cm, en la primera película presenta una muy alta resistencia cercana a los 5 MΩ/cm y después de la 4ta película una caída de resistencia muy grande, llegando hasta los 0.5 MΩ/cm aproximadamente, se puede concluir que entre la 3ra y 5ta película existe un cambio tan grande que en igual o diferente condiciones de concentración, tratamiento térmico, velocidad de deposición etc., se puede lograr una menor o mayor resistencia superficial con cambios muy pequeños, al parecer con un poco de mayor concentración como lo presenta la solución D y E, es posible reducir sustancialmente la resistencia superficial desde la primera película, si se

incrementa aún más la concentración inicial como en el caso de la solución D, la probabilidad de aumentar la resistencia superficial se hace notable y además al incrementar el número de películas, no disminuye su resistencia al contrario parece ir en aumento, la solución D es la que menor resistencia presenta en la primera película de los ensayos a 450 °C.



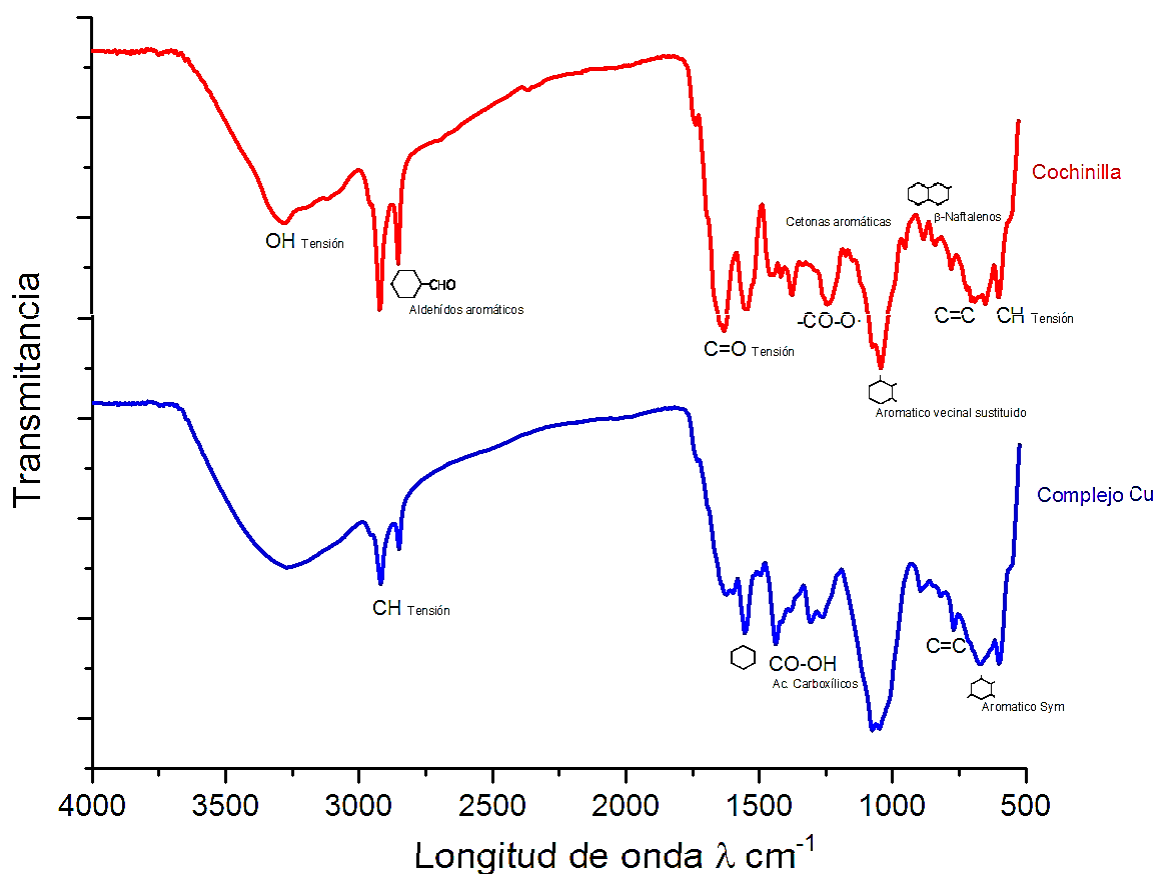
Gráfica 4: Resistencia superficial en kΩ/cm en función del número de películas aplicadas en los vidrios portaobjetos, se muestra además la variación de esa resistencia en función del tratamiento térmico aplicado a las películas obtenidas a partir de la solución D.

En la figura anterior se muestra el tratamiento térmico aplicado a la solución D, la cual es la que menor resistencia superficial presenta durante los ensayos, se estudió la resistencia superficial obtenida a 400°C, 450°C y 500 °C durante 15 min después de cada película donde es posible observar que al someter las películas a 400 °C no parece disminuir su resistencia superficial posiblemente por la falta de temperatura para la completa oxidación de la película, al someter las películas a un tratamiento térmico de 500 °C la resistencia parece disminuir en la segunda película pero aumenta en las películas siguientes, por lo tanto, se determinó que el mejor tratamiento térmico para la obtención del TCO bajo las condiciones descritas anteriormente en la metodología se encuentran en un intervalo de entre los 400 a 500 °C, también se realizaron ensayos por encima de los 500 °C y por debajo de los 400 °C en los cuales no se observaron cambios visibles en la conductividad o superficie, pero en el caso de las altas temperaturas >500 °C el vidrio se

reblandecía y comenzaba a fundir, además la superficie se observaba opaca y aumentaba en gran cantidad la resistencia superficial $>20 \text{ M}\Omega/\text{cm}$, en común acuerdo con la literatura, esto se debe probablemente a la emigración por difusión del Sodio contenido en el vidrio portaobjeto a la superficie, esto no se observó en los sustratos de vidrio borosilicato.

10.2 Tinte sensibilizador de grana cochinilla *Dactylopius coccus* Costa

Mediante el cálculo del número de onda, espectros patrón y la identificación de los picos utilizando las tablas de referencia fue posible caracterizar por espectroscopia de infrarrojo los colorantes obtenidos, los enlaces y su número de onda presentes se muestran en la siguiente tabla, se encontraron grupos aromáticos en la región de los 700 cm^{-1} , grupos carboxílicos a los 1450 cm^{-1} , el grupo presente de Naftaleno a 870 cm^{-1} , las sustituciones de O-H a 3330 cm^{-1} , además el espectro de referencia para el ácido carmínico obtenido de la base de datos del NIST, presenta la misma aparición característica de los picos del ácido carmínico obtenido a partir de la cochinilla.



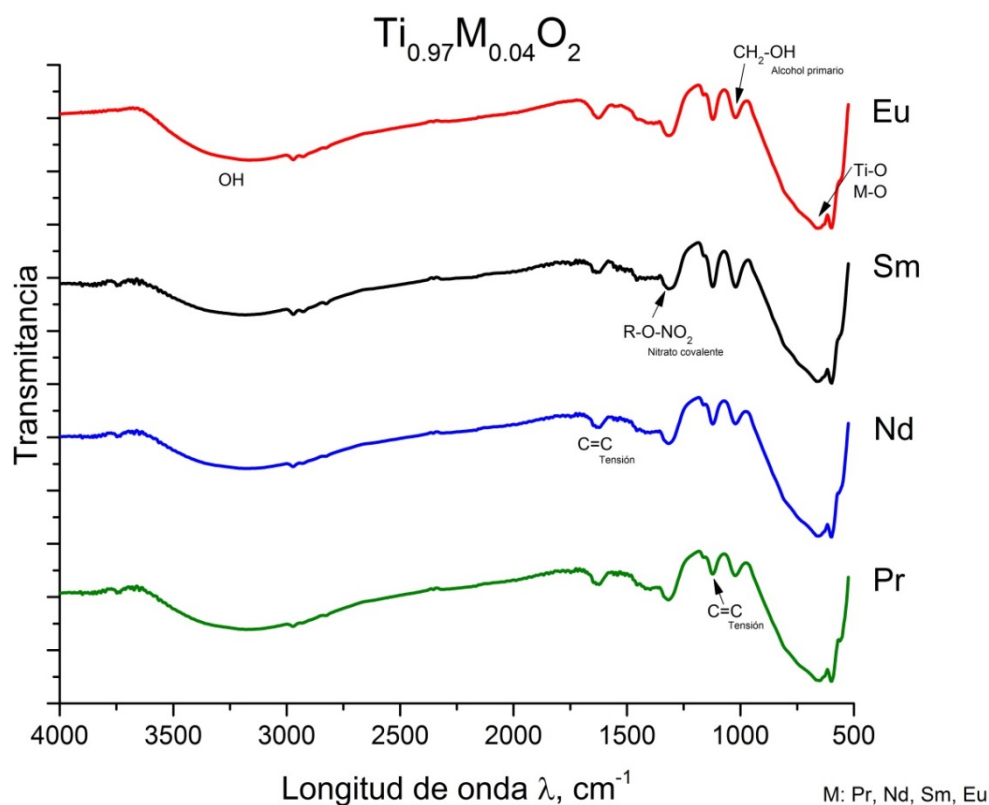
Gráfica 5: El siguiente espectro infrarrojo muestra los principales grupos funcionales presentes en el tinte sensibilizador, arriba en rojo se muestra el espectro infrarrojo de la extracción de ácido carmínico y abajo en azul, el espectro infrarrojo del complejo de Cu obtenido a partir del extracto de ácido carmínico.

10.3 Semiconductores de TiO₂ dopado con Pr, Nd, Sm y Eu (Ti_{1-3x}M_{4x}O₂)

Durante la experimentación fueron descartadas las soluciones B,C,D y E ya que al mezclar el isopropoxido de titanio con la solución que contenía al metanol y el nitrato metálico, este hidrolizaba precipitando el TiO₂ en el instante, o minutos después, quedando el TiO₂ aparentemente libre del ion metálico, ya que podía apreciarse la coloración de la solución característica del nitrato utilizado, al secar estos materiales y someterlos a tratamiento térmico era posible visualizar las dos fases presentes de distinta mezcla de materiales, siendo estos para nada uniformes, esto puede deberse a que al utilizar una solución con alto contenido de humedad (por la hidratación de los nitratos) realiza una rápida hidrolisis del isopropoxido de titanio, esto podría solucionarse con una adición de ácido acético glacial, pero se quería obtener los materiales sin otras fuentes de carbono y agua, aun sabiendo que en otras metodologías usan acetil acetona, ácido acético o incluso ácido nítrico para el control de la hidrolisis del sol.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de los semiconductores de TiO₂ dopado con los nitratos metálicos de Pr, Nd, Sm y Eu mediante las técnicas de espectroscopia de infrarrojo (F-TIR), difracción de rayos X (DRX), microscopia electrónica de barrido (SEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM).

Una vez obtenido el gel ya envejecido y seco, este se caracterizó primeramente por espectroscopia de infrarrojo (F-TIR) a fin de ver la evolución de los grupos funcionales presentes de los precursores utilizadas antes y después del tratamiento térmico.



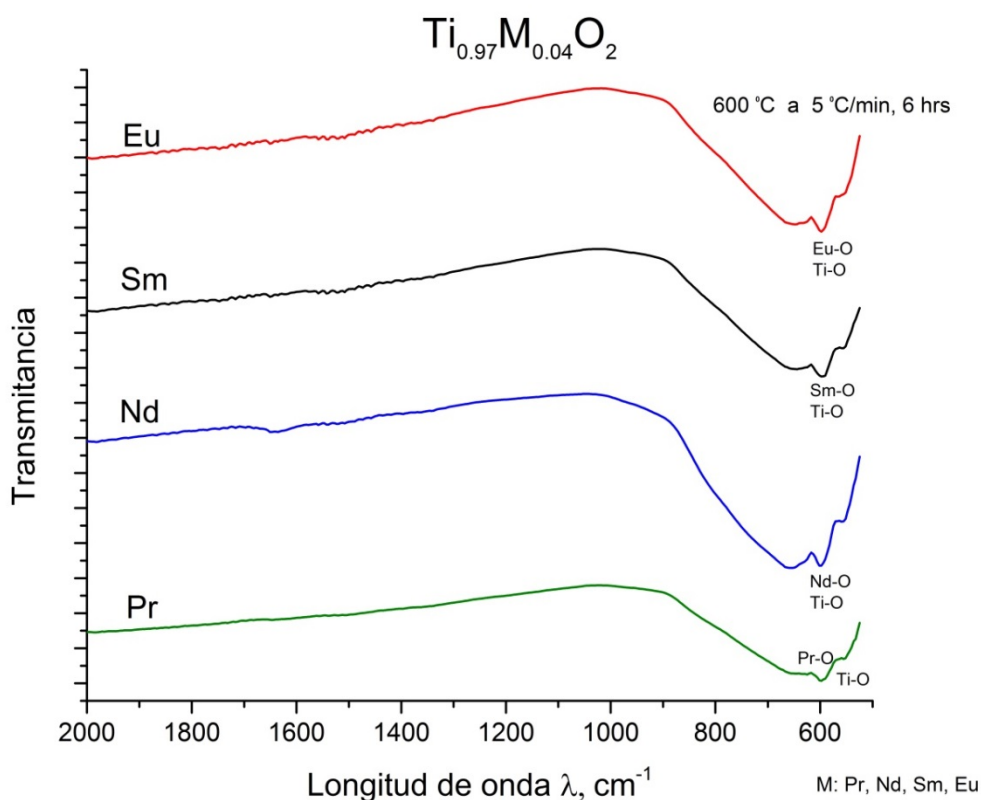
Gráfica 6: Espectro de infrarrojo de los sistemas obtenidos de TiO_2 sin tratamiento térmico, que muestra a los grupos funcionales del solvente y el grupo NO_3 de las sales metálicas de los elementos de la serie de lantano utilizados.

En la gráfica anterior se puede observar los grupos funcionales del alcohol O-H aun presente del isopropoxido de titanio utilizado o del agua de los nitratos hidratados en la región de los 3250 cm^{-1} , además de los enlaces C=C y CH_2-OH pertenecientes al isopropoxido y al alcohol primario (Metanol) aun presentes antes de la sinterización pero después del secado, aún es posible identificar además el grupo NO_2 presente a los 1250 cm^{-1} de los nitratos metálicos. En la tabla siguiente se presentan los principales enlaces y su número de onda calculado que pudiera estar presente o que sirva para descartar su presencia en el espectro infrarrojo de los materiales obtenidos, recordando que la constante de fuerza de enlace k [N/m] se tomó como el valor promedio del rango en el cual pudiese aparecer dicho enlace.

Tipo de enlace	Número de onda $\lambda\text{ cm}^{-1}$	Tipo de Enlace	Número de onda $\lambda\text{ cm}^{-1}$
O-O	796.46	O=O	1454.12
C-O	860.27	C=O	1570.63

N-O	824.41	N=O	1505.16
C-C	919.67	C=C	1679.08
N-C	886.21	N=C	1618.00
N-H	2331.78	C-H	2344.70

En la siguiente grafica es posible observar la desaparición de todo grupo orgánico, esto debido al tratamiento térmico de 600 °C durante 6 horas al que fue sometido el material, además en la región de los 600 cm^{-1} es posible observar la presencia de un par de picos, en esta región solo es posible creer que se debe a los enlaces M-O (metal-oxígeno) o de los enlaces Ti-O (titanio-oxígeno) ya que el número de onda calculado cae en esa región, pero ya que además es la región limite detectable por el infrarrojo, no puede ser posible asegurar dicho argumento, faltaría comprobar la presencia de estos enlaces por otras técnicas espectroscópicas como Raman o XPS, esto con la finalidad de determinar el tipo de enlace y su estado de oxidación.

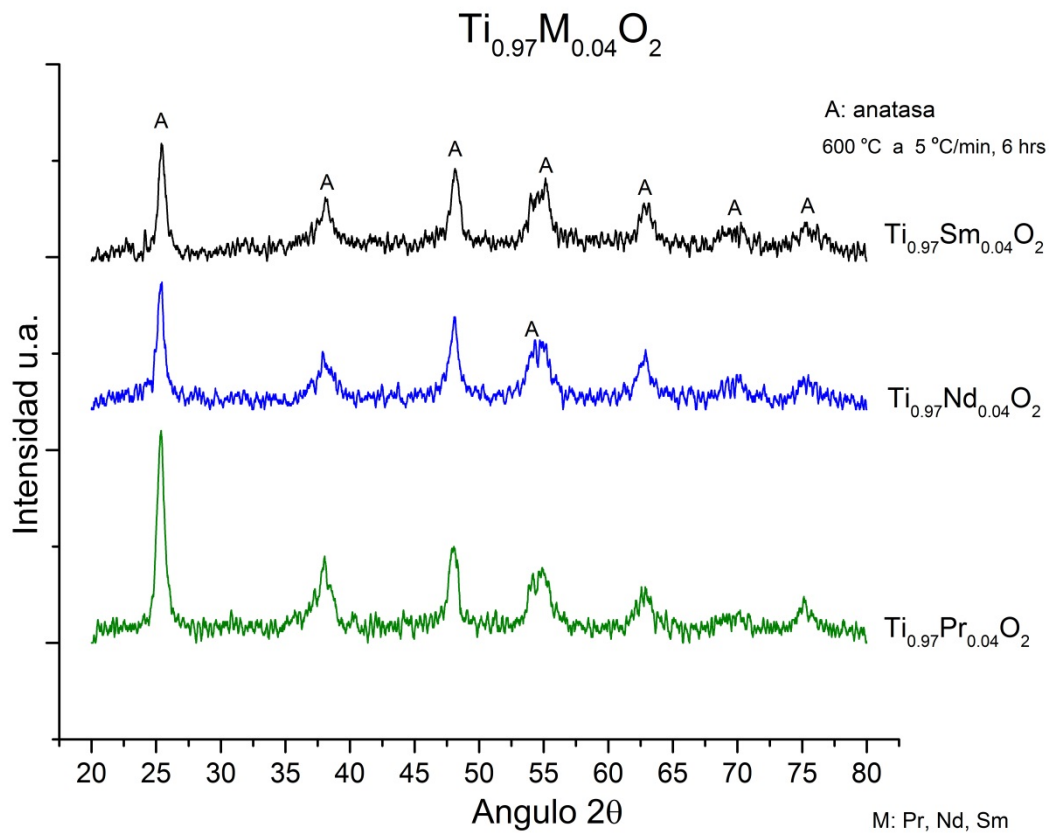


Gráfica 7: El siguiente espectro infrarrojo de los sistemas obtenidos de TiO_2 dopado muestra la desaparición de los grupos funcionales orgánicos después de haber sido sometido durante un tratamiento térmico a 600 °C a una velocidad de 5 °C/min durante 6 horas.

Si se observa en los espectros de infrarrojo del colorante y de los semiconductores obtenidos la región que comienza desde los 500 cm^{-1} no es posible distinguir ya que están en la región del límite inferior de detección en el espectro infrarrojo, en la tabla a continuación se presentan los posibles enlaces metálicos y su número de onda calculado para determinar si es posible observar su presencia o no mediante espectroscopia de infrarrojo.

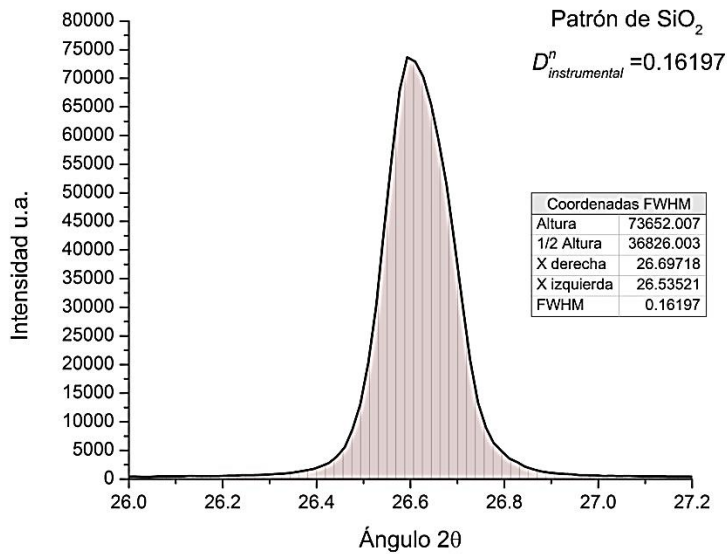
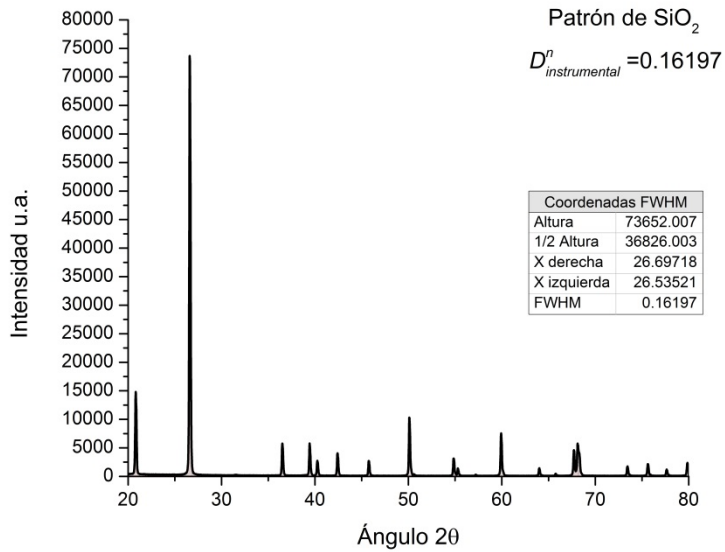
<i>Tipo de enlace</i>	<i>Número de onda $\lambda\text{ cm}^{-1}$</i>	<i>Tipo de Enlace</i>	<i>Número de onda $\lambda\text{ cm}^{-1}$</i>
Pr-O	594.29	Pr=O	1085.03
Nd-O	593.59	Nd=O	1083.75
Sm-O	592.39	Sm=O	1081.55
Eu-O	592.09	Eu=O	1081.00
Ti-O	650.47	Ti=O	1187.60
Ti-Pr	376.77	Ti=Pr	687.89
Ti-Nd	375.67	Ti=Nd	685.87

Se obtuvieron los espectros de los semiconductores de TiO_2 dopado mediante difracción de rayos X determinando la fase anatasa como única fase presente, falta un refinamiento para determinar la presencia de mezcla de fases u óxidos metálicos de Pr, Nd, Sm y Europio utilizados como agentes dopantes, en todos los espectros no fue posible la identificación de fases cristalinas presentes de brookita o rutilo, a pesar de dopar al TiO_2 con diferentes elementos, parece no presentar cambios significativos en la intensidad de las señales o desplazamiento de las mismas, esto se debe tal vez principalmente a la cantidad de agente dopante utilizado y al tratamiento térmico aplicado.



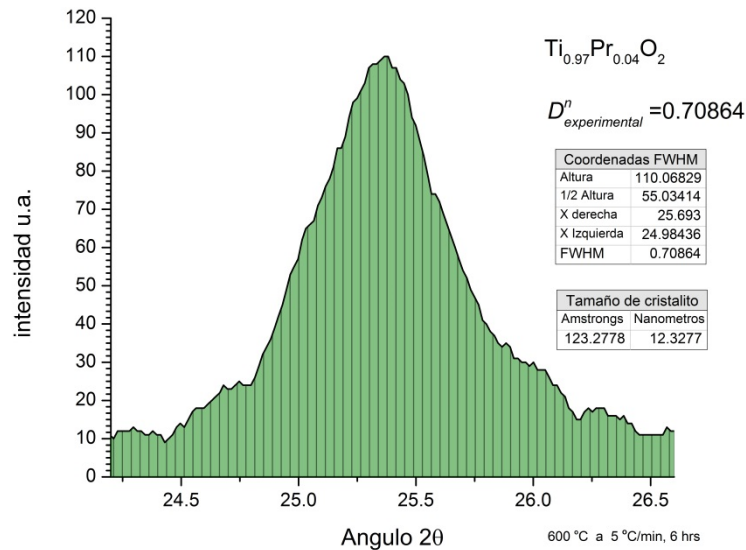
Gráfica 8: En el siguiente espectro de difracción de rayos X (DRX) se muestran los diversos sistemas de TiO_2 elaborados, tratados térmicamente a 600 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, durante 6 hrs, además se observa la presencia predominantemente de TiO_2 fase anatasa.

Para obtener el tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer se utilizó una muestra patrón de Si utilizado como referencia para la obtención del error instrumental propia del difractómetro Bruker advance D8 utilizado en la caracterización. En la gráfica siguiente se muestra el pico de mayor intensidad de la muestra patrón de SiO_2 para obtener el error instrumental $D_{instrumental}^n$ obteniendo una anchura de pico a mediana altura de 0.16197 como 2θ ., dentro de la figura se muestra además una tabla con las coordenadas que se utilizaron como medición para el error instrumental.



Gráfica 9: Señal de mayor intensidad de una muestra de silicio patrón, para la obtención del error instrumental en el equipo Bruker D8 Advance, utilizado para la determinación del tamaño del cristalito de las muestras analizadas por difracción de rayos X de TiO₂.

Por la ecuación de Scherrer se obtuvo un tamaño de cristalito promedio para el TiO₂ que contenía praseodimio de 12.32 nm aproximadamente, para los ensayos en los que se utilizó Nd fue de 14.22 nm y en Sm de 13.32 nm, se espera que para la muestra de Europio presente un tamaño promedio a las anteriores muestras.

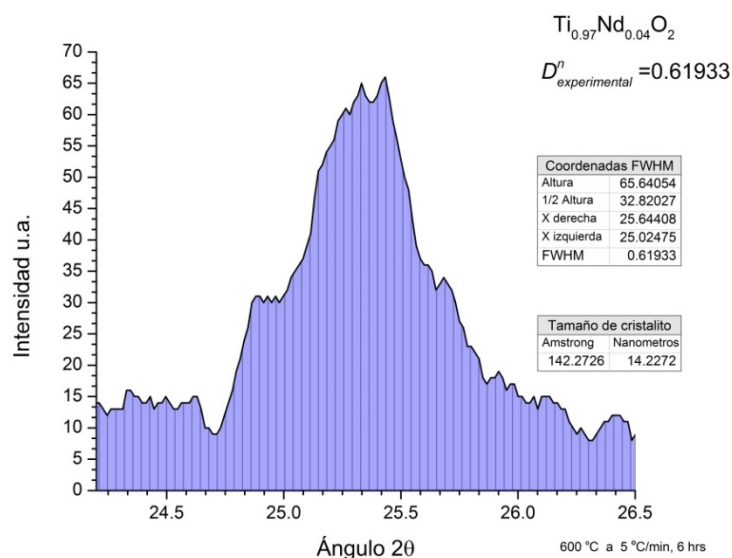


Gráfica 10: Señal de mayor intensidad del espectro de difracción de rayos X, para el semiconductor de $\text{Ti}_{0.97}\text{Pr}_{0.04}\text{O}_2$ obtenido por el método de sol-gel, que muestra una aproximada distribución de tipo gaussiana, se obtiene un tamaño promedio de cristalito de 12.37 nm.

En la gráfica anterior se muestra el pico de mayor intensidad para el semiconductor de $\text{Ti}_{0.97}\text{Pr}_{0.04}\text{O}_2$ obtenido por el método de sol-gel después del tratamiento térmico a 600 °C durante 6 hrs a 5 °C/min, la señal muestra una distribución de tipo gaussiana, de la cual se obtuvo un tamaño promedio de cristalito de 12.37 nm.

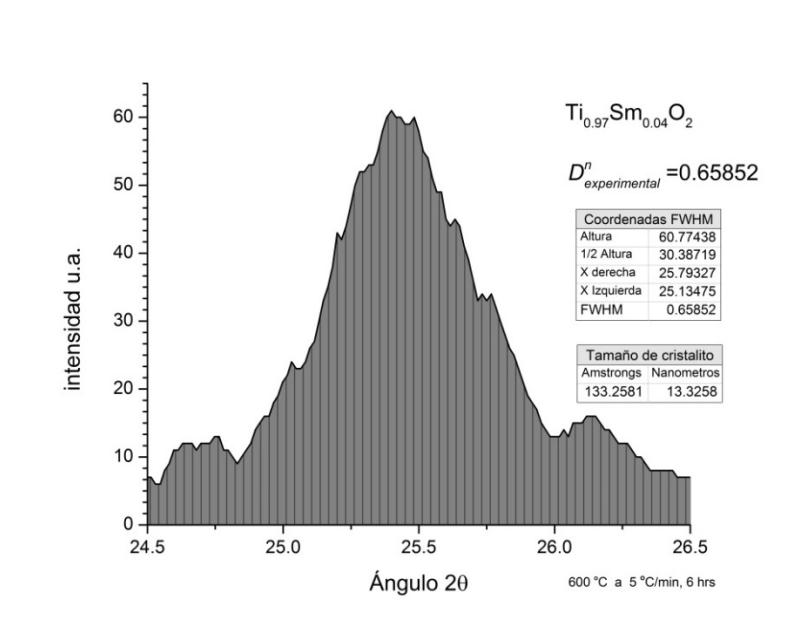
Asimismo en la siguiente grafica se muestra el pico de mayor intensidad para el semiconductor de $\text{Ti}_{0.97}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_2$ en la cual es posible observar una aproximada distribución aproximadamente de tipo lorentziana, se obtuvo a su vez un tamaño promedio de cristalito de 14.22 nm.

En los espectros de difracción de rayos X obtenidos para los semiconductores de TiO_2 se observa la tendencia a disminuir la intensidad de las señales obtenidas para la fase anatasa al utilizar los distintos elementos dopantes (Pr, Nd, Sm y Eu), esto se cree que sucede debido al aumento del peso molecular o tal vez del radio iónico del elemento utilizado, cabe mencionar que el tamaño promedio de los cristalitas se mantienen en un rango de los 12 a los 15 nm en todos los materiales obtenidos, por lo que el agente dopante utilizado no parece ser influyente sobre el tamaño de cristalito obtenido, esto no significa que utilizar diferentes agentes dopantes no pueden generar o influir en la agregación de cristalitas para formar partículas o aglomerados de mayor tamaño o que influyan en la estructura misma del material y sus propiedades.



Gráfica 11: Señal de mayor intensidad del espectro de difracción de rayos X, para el semiconductor de $Ti_{0.97}Nd_{0.04}O_2$ obtenido por el método de sol-gel, que muestra una aproximada distribución no muy definida de tipo lorentziana, se obtiene un tamaño promedio de cristalito de 14.22 nm.

De la misma forma se obtuvo un tamaño promedio de cristalito de 13.32 nm para el semiconductor de $Ti_{0.97}Sm_{0.04}O_2$ el cual muestra una distribución de tipo gaussiana en la señal de mayor intensidad, mostrado en la siguiente gráfica:



Gráfica 12: Señal de mayor intensidad del espectro de difracción de rayos X en un ángulo de 25.45 grados, para el semiconductor de $Ti_{0.97}Sm_{0.04}O_2$ obtenido por el método de sol-gel, que muestra una distribución aproximada de tipo gaussiana, se determinó un tamaño promedio de cristalito de 13.32 nm.

En la siguiente micrografía a un aumento de $\times 10,000$ veces a un voltaje de 10 kV y una escala de $1 \mu\text{m}$ es posible observar la distribución uniforme de las partículas posiblemente de TiO_2 , zonas de cristalización o tal vez una mezcla de Ti con el óxido metálico utilizado, en común a lo observado se cree también que posiblemente a mayor número de peso molecular esas zonas de cristalización presentes son por lo tanto de mayor tamaño, ya que con el incremento del número atómico, la distribución es igualmente uniforme pero de menor concentración por unidad de área (mayor separación entre partículas), obteniendo partículas de características esféricas especialmente en la muestra que contiene samario y aparentemente como los óxidos metálicos van emigrando a la superficie y creciendo en ella, aglomerándose como partícula individual, esto puede deberse a la difusión molecular y convectiva de los óxidos metálicos que emergen a la superficie por el tratamiento térmico aplicado, ya que de acuerdo a las tablas de Shannon y Prewitt el radio molecular de los elementos que se intentan dopar son muy diferentes al del Ti, siendo casi hasta del doble, por lo que es de esperarse que no entren en la red de formación y que queden en forma de óxidos sobre la superficie.

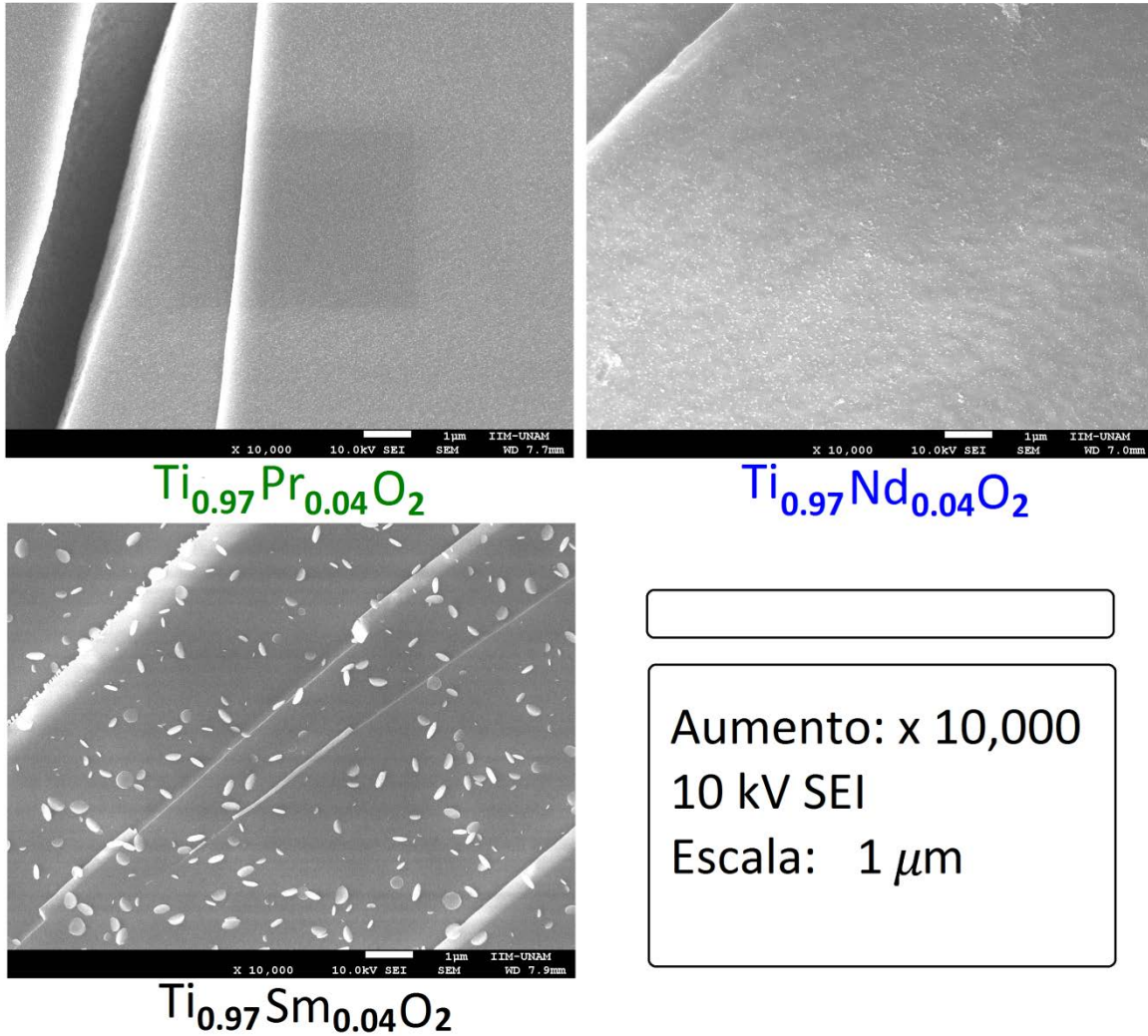


Imagen 10: Micrografía por microscopía electrónica de barrido (SEM) de los diferentes sistemas de TiO_2 fase anatasa a un aumento de x 10,000 veces, se puede apreciar una distribución uniforme de los tamaños y partículas presentes en la superficie.

Todas las imágenes están bajo las mismas condiciones de preparación de la muestra, aumento, voltaje y escala, esto con el fin de realizar un análisis comparativo de la superficie del material obtenido, en las cuales pueda ser más fácilmente visible los cambios morfológicos por la adición de agentes dopantes al TiO_2 .

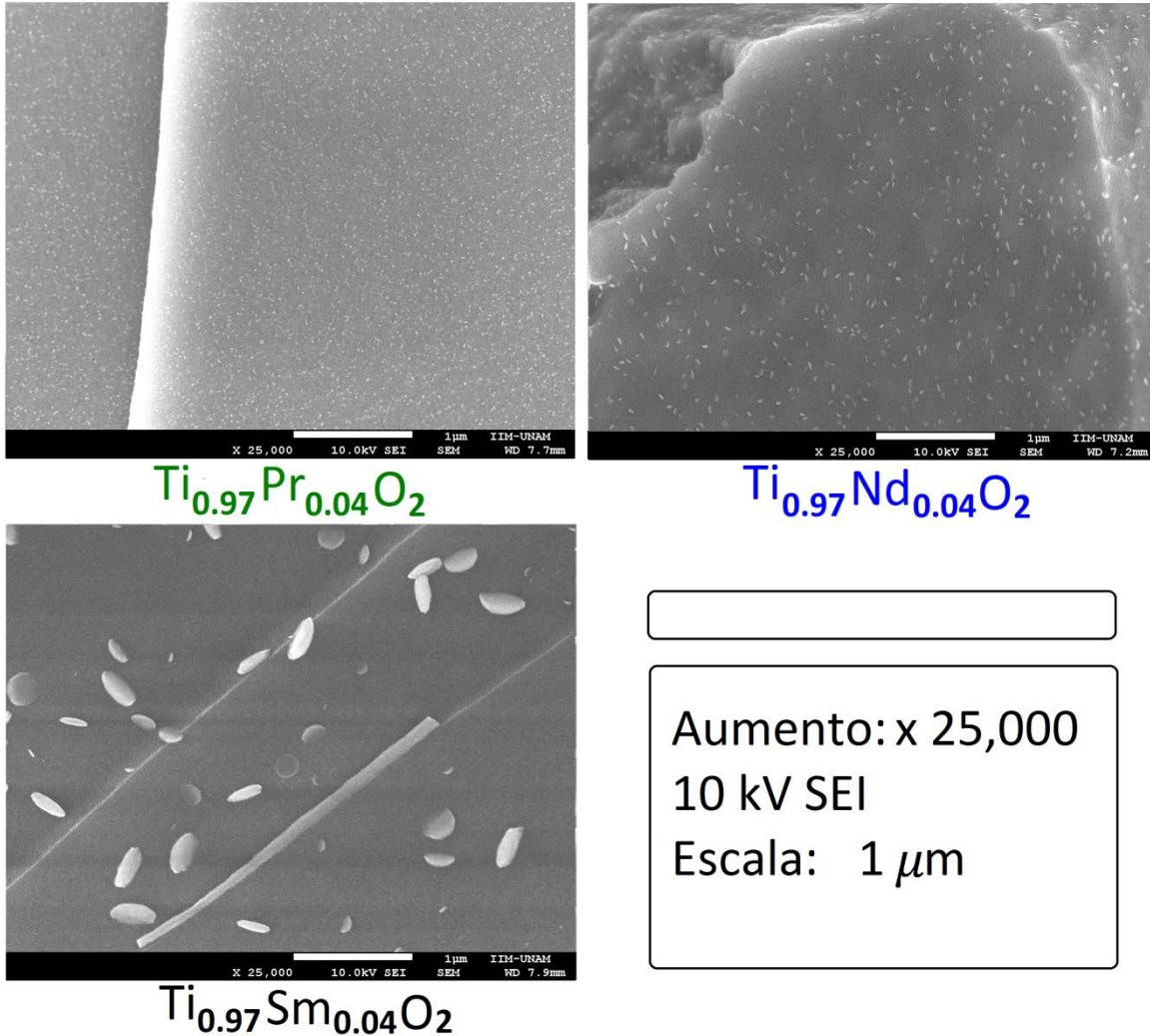


Imagen 11: Microfotografía de los diferentes sistemas de TiO_2 fase anatasa a un aumento de x 25,000 veces, al igual que la anterior imagen, se aprecia una distribución uniforme aleatoria en la superficie de las partículas, sin embargo es posible también observar la diferencia de tamaños en las partículas de los distintos materiales obtenidos.

A un aumento de $\times 25,000$ veces, un voltaje de 10 kV y una escala de 1 μm es posible observar la diferencia de tamaño de las partículas de TiO_2 y unas partículas esféricas que se cree son del óxido metálico, especialmente en la muestra de Samario, la cual presenta solo unas cuantas partículas aleatoriamente distribuidas sobre la superficie del TiO_2 pero de mucho mayor tamaño que las partículas presentes en las muestras anteriores, ya a esta escala es muy fácilmente visible la tendencia a disminuir la densidad poblacional de las partículas sobre la superficie con el incremento del número atómico y peso molecular bajo las mismas condiciones de síntesis y tratamiento térmico.

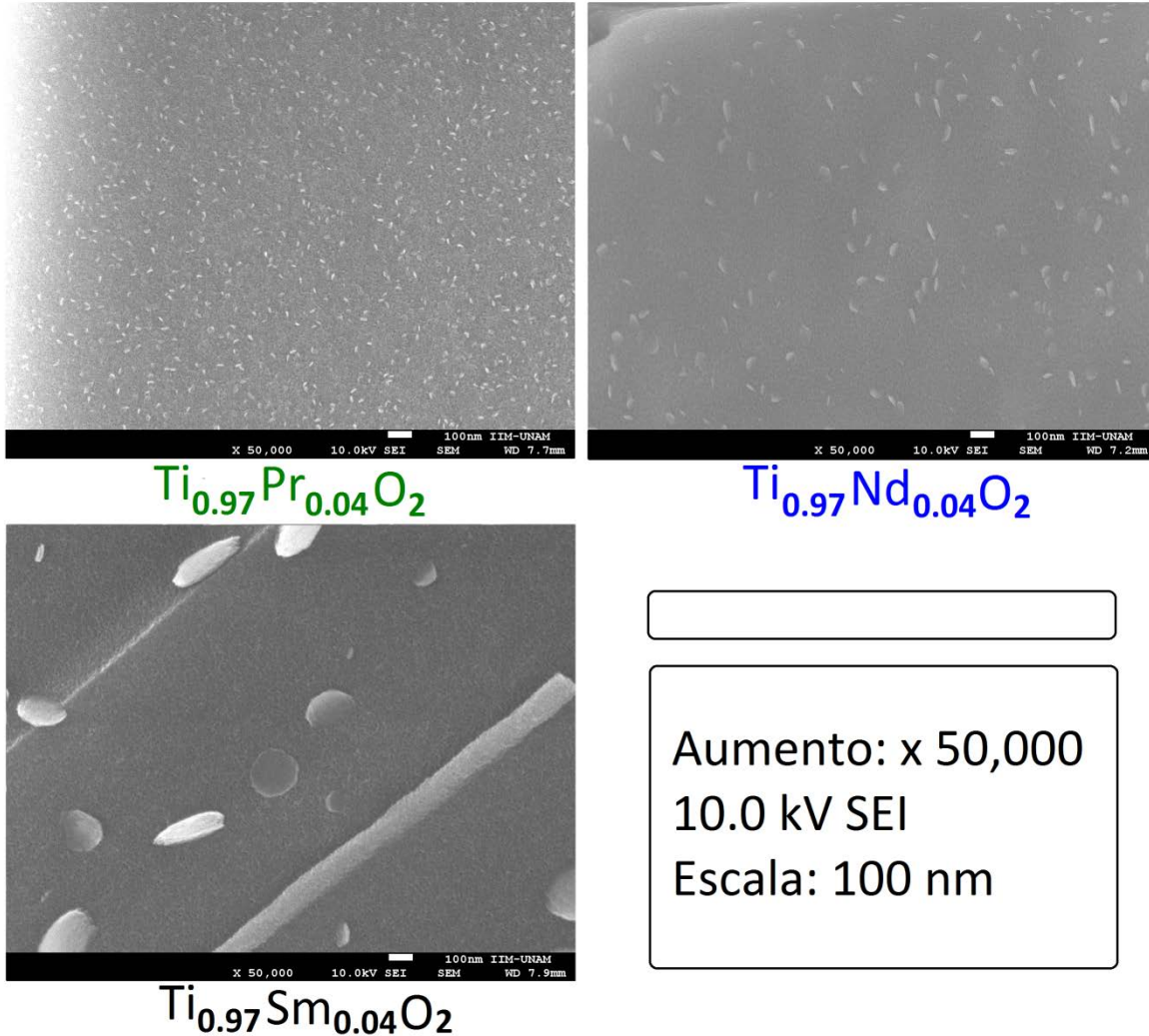


Imagen 12: Imágenes de SEM a un aumento de x 50,000 veces de los materiales de TiO_2 obtenidos, en las cuales ya es posible observar partículas con dimensiones manométricas.

En la imagen anterior se muestran las micrografías obtenidas de los materiales de TiO_2 a un aumento de $\times 50,000$ veces, con un voltaje de 10 kV y una escala de 100 nm, las muestras analizadas que contienen praseodimio y neodimio presentan partículas mayormente esféricas de tamaño uniforme, distribuidas de forma aleatoria por toda la superficie analizada y menores a 100 nm, por lo que es posible asegurar que los materiales obtenidos de praseodimio y neodimio son nanomateriales o materiales nanoparticulados, a diferencia de la muestra de samario, ésta presenta partículas en forma de disco u hojuela mayores a 100 nm, pero además es posible observar un conjunto de partículas muy uniformemente distribuida sobre toda la superficie de mucho menor tamaño (<100 nm).

A continuación la gráfica muestra las micrografías de TiO_2 a un aumento de $\times 100,000$ veces, con un voltaje de 10 kV y una escala igual de 100 nm, a esta magnificación ya es

posible observar la diferencia de las muestras de samario en comparación de los materiales de TiO_2 dopado con praseodimio o neodimio, las cuales presentan partículas menores a los 100 nm a diferencia del samario en la cual sus partículas son conglomerados de hasta 600 nm.

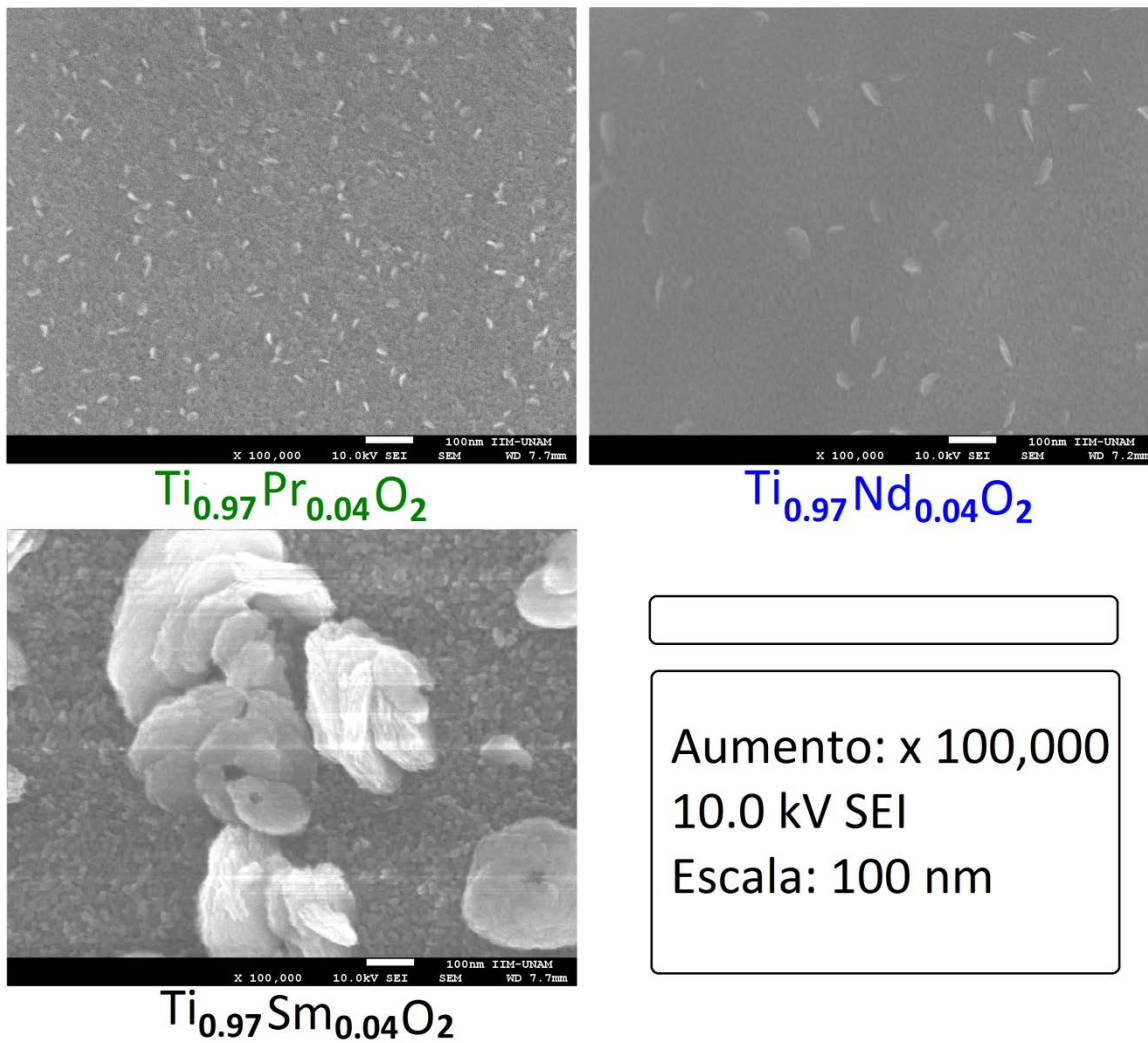


Imagen 13: Micrografía por microscopia electrónica de barrido (SEM) a un aumento de x 100,000 veces, con una escala de 100 nm, en la imagen del $\text{Ti}_{0.97}\text{Sm}_{0.04}\text{O}_2$ se observan partículas o aglomerados mayores a los 100nm.

En las imágenes de fuerza atómica es posible observar la rugosidad de la película existiendo aglomeraciones de partículas de entre 650 y 280 nm de longitud, estas partículas pueden estar constituidas por cristalitas de menor tamaño (12-15 nm) pero por el tratamiento térmico aplicado, posiblemente estas se fusionan y difunden entre sí para formar estos granos de mayor tamaño, por lo que si se requiere partículas o aglomerados de menor tamaño, debería darse menos tiempo de tratamiento térmico para que no obtengan aglomerados de un mayor tamaño, pero solo siempre y cuando sea posible la obtención de la fase cristalina o el material deseado bajo esas condiciones, pues es posible que bajo diferentes condiciones de tratamiento térmico, existan diferentes fases cristalinas o mezcla de ellas. El espesor de la película sobre los sustratos conductores de FTO fue medido por un medidor de espesor de inductancia magnética obteniendo películas por la técnica de Dr. Blade de entre 30 y 36 micrómetros de espesor de acuerdo a las diferentes celdas obtenidas.

La siguiente imagen muestra la topografía general de la película de TiO_2 depositada sobre vidrio FTO, es posible ver las fronteras de grano entre los aglomerados, en las cuales es probable que pueda introducirse por difusión, absorción o gravedad las moléculas del complejo electrolítico oxido-reductor y parte del colorante, disminuyendo así la eficiencia global de la celda por efectos de recombinación y corto circuito (químico).

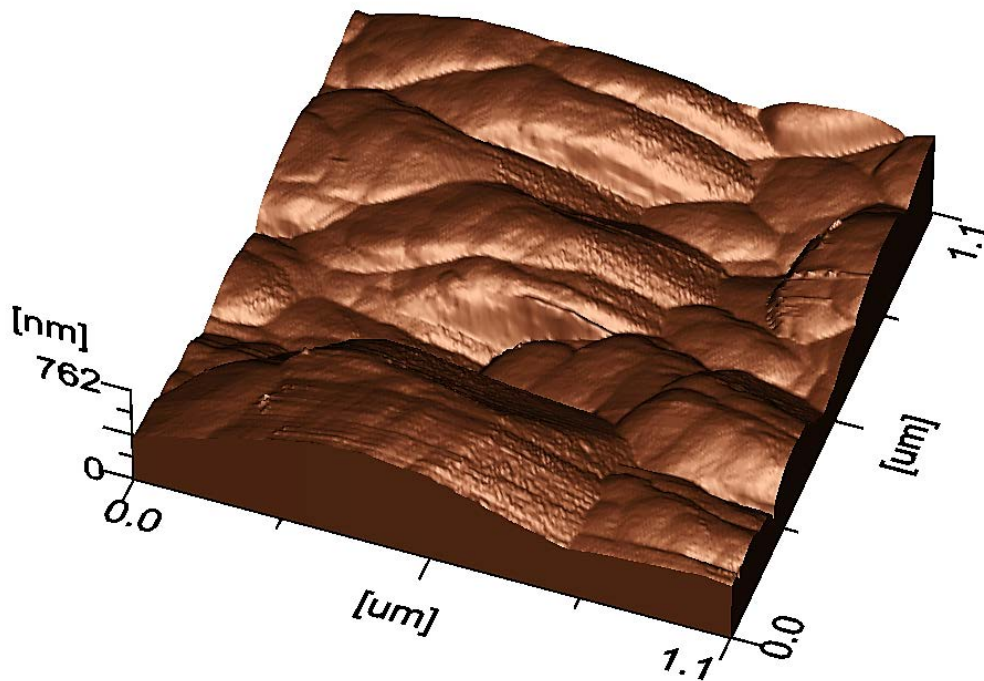


Imagen 14: Se muestra la superficie de la película de TiO_2 obtenida por la técnica de Dr. Blade mediante microscopia electrónica de barrido

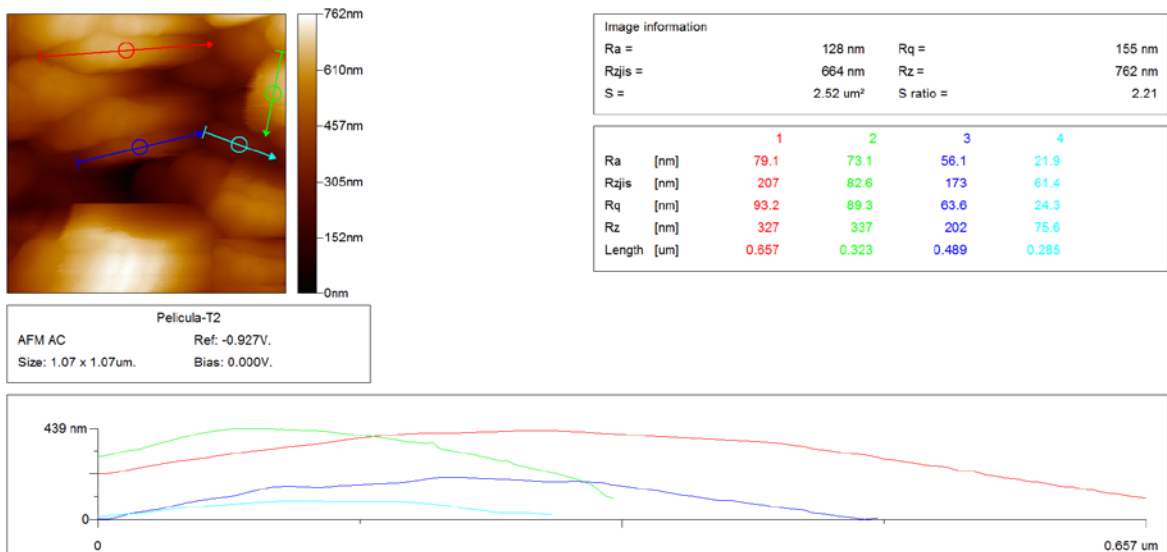


Diagrama 5: Perfil topográfico de la película de TiO_2 obtenida por la técnica de Dr. Blade, la cual muestra partículas y aglomerados de tamaño y distribución muy variado, también es posible observar las fronteras de grano existente entre las partículas y agregados.

En la gráfica anterior se muestran la medición de los perfiles de rugosidad de la película de TiO_2 sobre el sustrato de vidrio conductor transparente, se obtuvieron partículas micrométricas con un tamaño muy variado que van desde $<0.100 \mu\text{m}$ hasta partículas $>0.700 \mu\text{m}$, se muestra en rojo una partícula con una longitud de $0.657 \mu\text{m}$ o 657 nm , en azul $0.489 \mu\text{m}$, en verde $0.323 \mu\text{m}$ y en color cian $0.285 \mu\text{m}$, es posible además observar las fronteras de grano que separan a los aglomerados

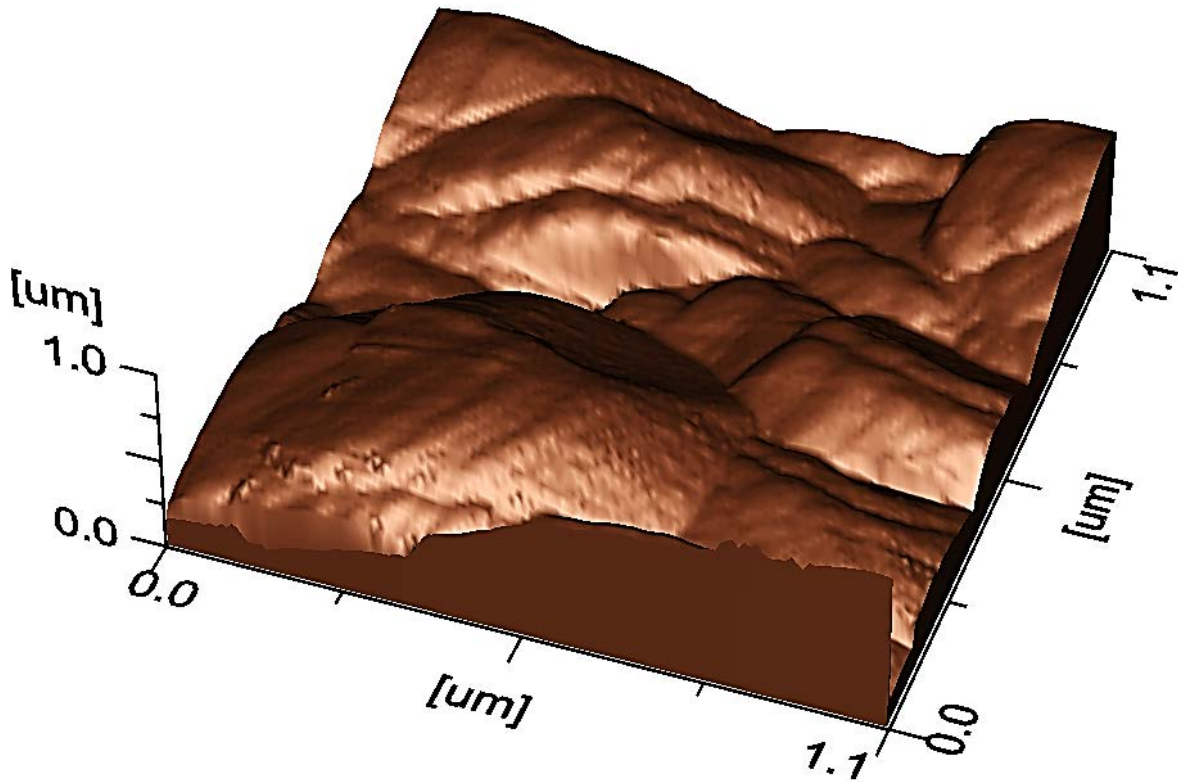


Imagen 15: Superficie de la película de TiO_2 sin dopar obtenida por la técnica de Dr. Blade visto mediante microscopia de fuerza atómica, con una superficie analizada de $1.07 \times 1.08 \mu\text{m}$ con una altura aproximada en su máximo punto de 654 nm.

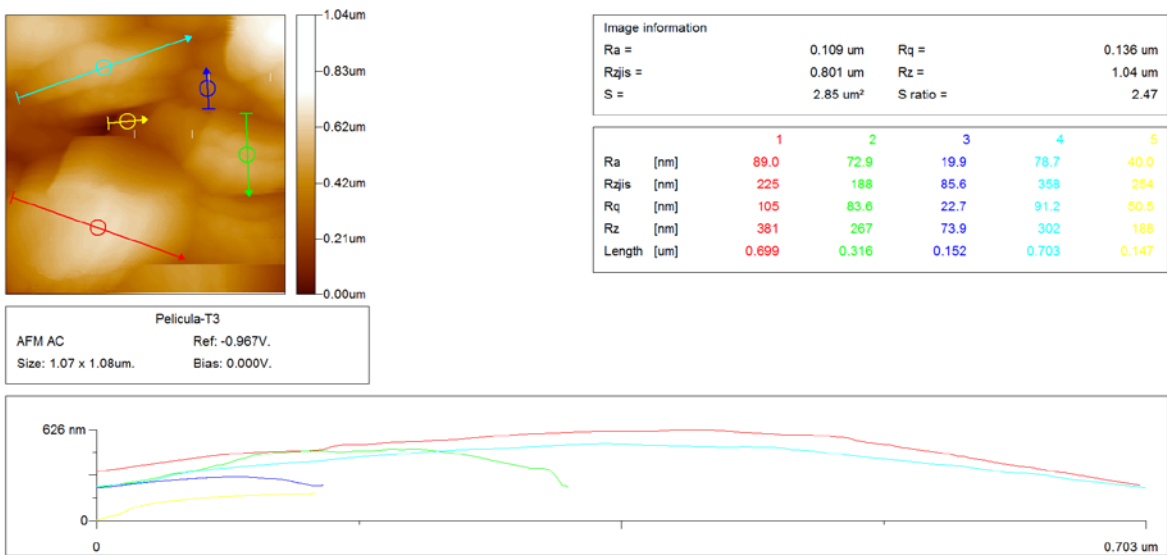


Imagen 16: Perfil topográfico obtenido para la película de TiO_2 sin dopar, siendo una longitud de 0.699 μm en partícula con la línea roja, 316 nm de longitud para la partícula marcada con línea verde, 703 nm aproximadamente la partícula con línea color cian y 152 nm para la azul.

La imagen anterior muestra el perfil topográfico de la película de TiO_2 la cual muestra el

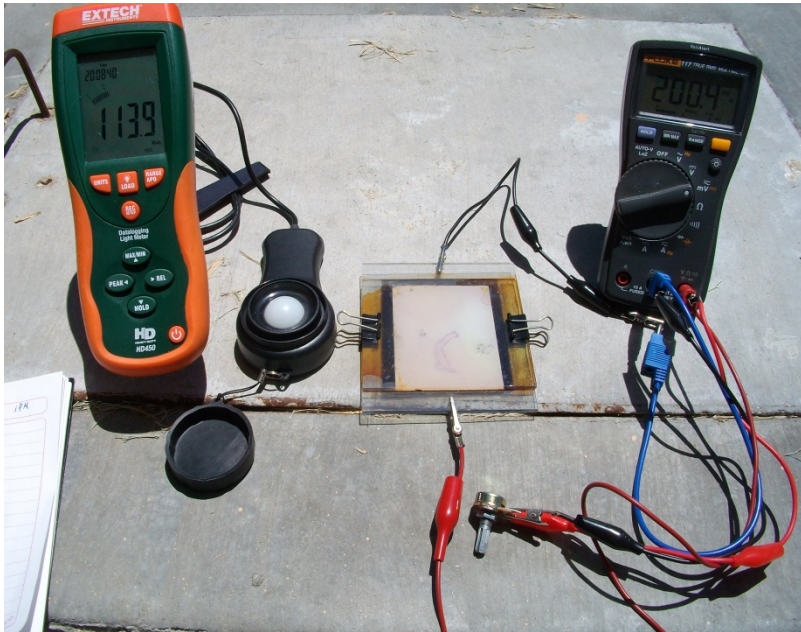
perfil, la distribución y los diferentes tamaños de partículas obtenidos, siendo una longitud de $0.699 \mu\text{m}$ en partícula con la línea roja, 316 nm de longitud para la partícula marcada con línea verde, 703 nm aproximadamente la partícula con línea color cian y 152 nm para la azul, es posible observar la variada distribución de tamaños y formas que se presentan en la película.

10.4 Caracterización eléctrica de las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC)

Se caracterizaron una serie de celdas mediante el prototipo elaborado de simulación solar con una irradiancia efectiva de $\text{AM}1.5 \approx 1000.2 \text{ W/m}^2$, se elaboró además un circuito para estimar y corroborar la radiación solar emitida por la fuente con iluminación direccional de halógeno de cuarzo de 75 W tipo H3, el cual se muestra a continuación:



Imagen 17: Circuito elaborado en UABC-ECITEC para la estimación de la irradiancia solar emitida por la fuente con iluminación direccional de halógeno de cuarzo de 75 W tipo H3, siendo de $\approx 1000.2 \text{ W/m}^2$ a una distancia de 32 cm .



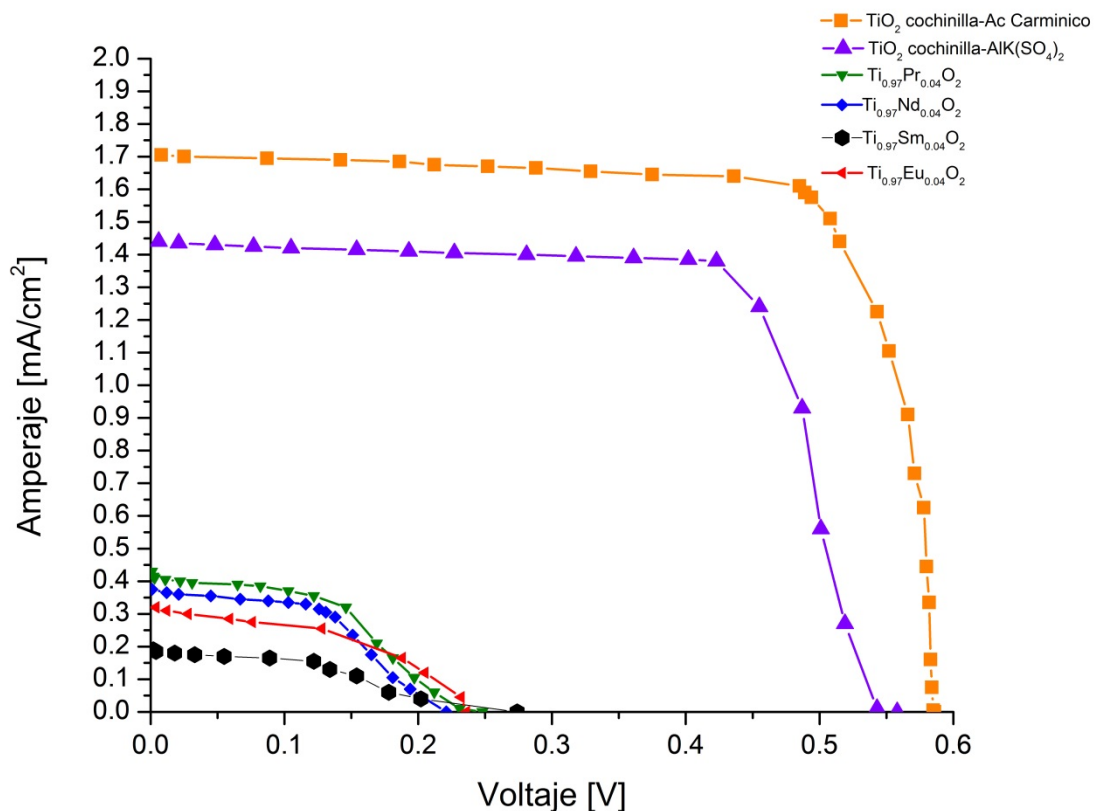
Gráfica 13: Circuito utilizado bajo irradiación solar directa para la medición y obtención de las curvas de Amperaje-Tensión (I-V) a fin de realizar la caracterización eléctrica de las celdas elaboradas.



Gráfica 14: Prototipo elaborado para simular las condiciones de irradiación solar directa para la caracterización eléctrica de las celdas elaboradas y obtención de las curvas I-V, el cual cuenta con medición de temperatura (Termopar tipo K), intensidad luminosa (Luxómetro), control manual de temperatura mediante soplores tipo turbina, fuente regulada de 300 w, voltímetro y amperímetro.

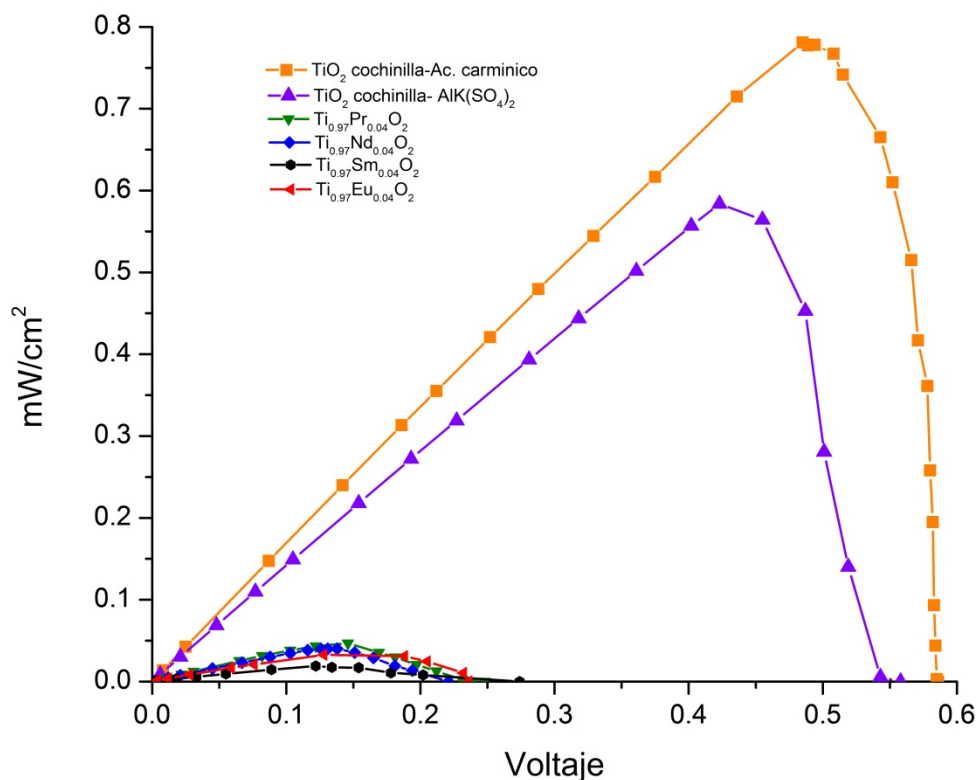
En la siguiente grafica se muestran las curvas de amperaje-voltaje obtenidas bajo una radiación solar simulada $AM1.5=1000 \text{ W/cm}^2$ de las distintas celdas desarrolladas, se

determinó que las celdas que utilizan solo TiO_2 sin dopar presentan los mejores resultados, las celdas que contienen TiO_2 dopado tienen los más bajos rendimientos, esto se debe posiblemente a que las películas obtenidas presentaban varios problemas, presentaban baja adherencia a la superficie, baja absorción del colorante, alta cristalinidad (aparente), después de varios ensayos se encontró que a menor área de película obtenida mayores rendimientos presentaba, esto puede deberse a que si se presenta un contacto del electrolito entre los contactos ocurre un corto circuito (químico) y reduce drásticamente la eficiencia global de la celda, al no presentar buena adherencia el TiO_2 sobre el sustrato y presentar además grietas, los fenómenos de recombinación y corto circuito ocurren en mayor proporción, limitando el voltaje de salida de la celda, se corrobora además que a mayor cristalinidad del material, menor es la absorción de colorante sobre su superficie, bajando drásticamente los sitios activos de anclaje del colorante sobre el TiO_2 y por lo tanto bajando igualmente su eficiencia.



Gráfica 15: Curvas de Amperaje-Voltaje obtenidas para las distintas celdas de TiO_2 dopado y sin dopar.

La siguiente grafica contiene las curvas de voltaje-potencia de las celdas obtenidas para conocer su maximo punto de potencia de salida, siendo de 0.777 mW/cm^2 para la 1ra celda elaborada de TiO_2 sin dopar, 0.5837 mW/cm^2 para la segunda celda y una potencia maxima de salida de $<0.05 \text{ mW/cm}^2$ para las celdas de TiO_2 dopado, en todos los ensayos se utilizo el colorante de cochinilla obtenido por el metodo aleman como tinte sensibilizador a excepcion de la segunda celda donde fue utilizado el colorante de cochinilla pero acomplexado con sulfato doble de aluminio y potasio $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$ el cual mostro en varios ensayos obtener menores voltajes de circuito abierto y menor densidad de corriente que las celdas en las cuales se utilizaba solo el extracto de ácido carmínico contenido en la cochinilla.



Gráfica 16: Curva de Voltaje-Potencia para las diferentes celdas de TiO_2 elaboradas

A continuación se presenta una tabla que resume los parámetros principales de las celdas obtenidas como la eficiencia, el voltaje de circuito abierto y el factor de forma entre otros, el principal factor es la densidad de corriente de salida de la celda en su máximo punto de

operación, esto determina casi realmente la eficiencia global de la celda siendo de 1.7 mA/cm² el de la celda 1 de TiO₂ sin dopar la que mejor rendimiento presento, siendo del 0.78 %.

	Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4	Celda 5	Celda 6
Irradiación [mW/cm ²]	100.2					
Área [cm ²]	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
V _{oc} [Volts]	0.586	0.558	0.248	0.221	0.274	0.236
I _{sc} [mA/cm ²]	1.705	1.44	0.43	0.375	0.19	0.32
V _{mp} [Volts]	0.485	0.423	0.146	0.138	0.122	0.128
I _{mp} [mA/cm ²]	1.61	1.38	0.32	0.29	0.155	0.255
ff	78.2%	72.6%	43.8%	48.3%	36.3%	43.2%
η %	0.78	0.58	0.05	0.04	0.02	0.03

Tabla 21: Resumen de parámetros principales de salida obtenidos para las celdas elaboradas de TiO₂ y TiO₂ dopado con Pr, Nd, Sm y Europio utilizando colorante orgánico obtenido de la cochinilla como tinte sensibilizador.

XI.-CONCLUSIONES

En resumen fue posible obtener una serie de celdas foto electroquímicas sensibilizadas con colorantes orgánicos mediante el diseño de cada elemento que conforma la celda solar, sintetizando y sinterizando TiO_2 anatasa por sol-gel, obteniendo complejos colorantes a partir de grana cochinilla *Dactylopius coccus* Costa mediante el método alemán de extracción acuosa, seleccionando y preparando una solución electrolítica de Iodo 0.5M de KI y 0.05 M de I_2 molecular en etilenglicol como solvente, elaborar los contraelectrodos de la celda utilizando acetona como fuente de carbono, realizar un sellado completo de la celda utilizando plastilina con buenos resultados y elaborar el prototipo de simulación solar para la evaluación eléctrica de las celdas.

Se elaboraron vidrios tipo FTO, de alta transparencia mediante la deposición química por inmersión en vidrio tipo porta objeto de soluciones de $\text{SnF}_{2x}\text{O}_{1-x}$ en metanol anhidro logrando una resistencia eléctrica superficial de $\approx 0.981 \frac{k\Omega}{cm}$, a 450 °C las películas depositadas presentaron su menor resistencia, buena adherencia y uniformidad de superficie (a nivel óptico), la solución D ($\text{SnF}_{0.1}\text{O}_{0.995}$ 1:10 F/Sn) fue la que mejores resultados presento, sin embargo se requiere una menor resistencia para su posible aplicación en celdas solares (*Resistencia* $\approx < 20 \frac{\Omega}{cm}$).

Es posible sintetizar nanopartículas de TiO_2 aplicando la técnica de sol-gel, controlando la hidrólisis en ambiente anhidro, utilizando solo como fuente hídrica la cantidad de agua de cristalización que contienen los materiales precursores (Nitratos metálicos).

De acuerdo a los resultados fue posible obtener semiconductores de TiO_2 fase anatasa dopado con elementos del grupo de lantánidos por la técnica de sol-gel con estequiometría $\text{Ti}_{1-3x}\text{M}_{4x}\text{O}_2$ donde M representa a los elementos de la serie de Lantánidos (Pr, Nd, Sm y Eu) y x la cantidad estequiometría de cada componente, siendo la serie de $x = 0.01$ ($\text{Ti}_{0.97}\text{M}_{0.04}\text{O}_2$) las muestras más homogéneas, con distribución de partículas uniformes (partículas vistas por SEM y microscopio óptico), las cuales presentan en promedio un tamaño de cristalito 12 a 15 nm determinado por DRX.

Se logró obtener el extracto de ácido carmínico contenido en la grana cochinilla *Dactylopius coccus* Costa mediante el método alemán, identificando los principales grupos funcionales mediante espectroscopia de infrarrojo (F-TIR) y la literatura consultada, el cual se utilizó como tinte sensibilizador de las celdas elaboradas.

Se realizó y caracterizó un prototipo para la simulación de la radiación solar AM1.5 (100 mW/cm^2) utilizando una fuente de iluminación direccional de halógeno de cuarzo como patrón para caracterizar eléctricamente y obtener las curvas características de amperaje-voltaje (curvas I-V) de las células solares estudiadas.

Además fue posible la obtención de materiales nanoparticulados a base de TiO_2 dopado con elementos del grupo lantánido (Pr, Nd, Sm y Eu), siendo TiO_2 fase anatasa como la fase cristalina predominante aun por refinar a una temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, mediante la ecuación de Scherrer se calcularon los tamaños de cristalitos los cuales se encuentran entre los 12 y 15 nanómetros utilizando un perfil gaussiano y lorentziano de las señales.

Con la técnica de Dr. blade es posible obtener películas delgadas sobre vidrio conductores (FTO) que presenten una buena adherencia y distribución, así como un espesor de película uniforme bajo microscopio óptico.

Obtener una celda que presente conversión de la luz solar a energía eléctrica con una eficiencia máxima en este trabajo del 0.78%, la cual se encuentra dentro de los valores de eficiencia reportados en la actualidad para este tipo de celdas que utilizan colorantes orgánicos, pero utilizando en la presente investigación extractos de cochinilla *Dactylopius coccus* Costa como alternativa al complejo de Rutenio ampliamente utilizado, además de utilizar contraelectrodos de carbón a diferencia del depósito de platino utilizado en la mayoría de las celdas, entre otros.

A pesar de los cambios microestructurales en función del dopante durante la síntesis de los semiconductores de TiO_2 , se presentó una uniformidad en la distribución de las partículas (aun por caracterizar) sobre la superficie del material, a diferencia del tamaño de las partículas, las cuales parece que presentan un aumento en sus dimensiones de acuerdo o de forma proporcional al peso molecular de los agentes dopantes utilizados, obteniéndose partículas de menor tamaño en la superficie del TiO_2 dopado con praseodimio y de mayor tamaño en el material con samario, así mismo al aumentar las partículas de tamaño, se puede observar una disminución significativa de la densidad poblacional de las partículas, quedando cada vez más alejadas entre sí, al no tener un análisis espectroscópico por dispersión de electrones EDS, no es posible determinar la composición de las imágenes de barrido, evitando conocer si las partículas en la superficie, son aglomerados o cristalitos en crecimiento de TiO_2 fase brookita, algún óxido de la sal metálica (ejemplo Nd_2O_3), alguna mezcla de ambos, o la emigración por difusión molecular o convectiva (durante el tratamiento térmico) del ion metálico a la superficie

del TiO_2 , así mismo no fue posible obtener imágenes de barrido para el europio para aproximar o confirmar lo antes mencionado ya que el equipo está fuera de servicio por reparación.

Se logró caracterizar eléctricamente las celdas solares sensibilizadas mediante irradiación solar directa y bajo iluminación controlada, obteniendo eficiencias que van desde el 0.02% al 0.78% de eficiencia.

XII.-FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION

Para alguno de los trabajos posteriores a este con el fin de darle continuidad y obtener materiales, metodologías, técnicas que ayuden a mejorar la eficiencia y obtener celdas solares o también dispositivos fotovoltaicos que puedan ser utilizados en diversas aplicaciones, se encuentran los siguientes:

Debido a que las propiedades químicas, morfológicas ópticas y eléctricas de los materiales dependen fuertemente con la metodología de síntesis y deposición, el estudio de diversas rutas de síntesis y preparación de materiales es un campo amplio de investigación aun por explorar.

Estudiar, evaluar y sinterizar diversos materiales semiconductores que sean candidatos a ser utilizados en diversas áreas y aplicaciones como el ZnO, TiO₂ dopado, etc.

Profundizar más en el estudio de los mecanismos de adsorción, cinética y caracterización de los colorantes y complejos orgánicos utilizados como alternativa a los complejos de rutenio.

Estudiar ampliamente las condiciones teóricas (brecha de energía, espesor, potencial redox del electrolito, adsorción de colorante, distribución, tamaño de partícula, área superficial, espesores de películas en electrodos, etc.) óptimas para el desarrollo de cada etapa en la elaboración de los materiales utilizados en los dispositivos fotovoltaicos.

Elaborar electrodos transparentes tipo AZO o FTO utilizando otros procesos, óxidos o elementos dopantes para obtener películas con mayor conductividad y transparencia, mediante metodologías sencillas y responsables con el medio ambiente.

Caracterizar materiales y películas para la aplicación en dispositivos fotovoltaicos o foto electroquímicos.

XIII.-BIBLIOGRAFIA

Agreda M., Evaluación de seis métodos para la extracción de ácido carmínico obtenida a partir de cochinilla (*Dactylopius coccus costa*) según condiciones de laboratorio de la Facultad de Agronomía de la Universidad de San Carlos de Guatemala. Universidad de San Carlos de Guatemala. Facultad de agronomía. Instituto de investigaciones agrícolas, Guatemala, (2009)

Aldama C., Llanderal C., Grana cochinilla: comparación de métodos de producción en penca cortada *Agrociencia* [en línea] 2003, 37 (enero-febrero) : [Fecha de consulta: 14 de agosto de 2015] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=30237102>> ISSN 1405-3195

Amigó J., La difracción de rayos X de materiales policristalinos desde la época del Profesor Amorós hasta la actualidad, *Bol. R. Soc. Esp. Historia Natural*, Departamento de Geología, Universidad de Valencia, Número 97, (2002)

Attanayake C.I.F., De Silva C., Premachandra B.A.J.K., Alwis A.A.P., Senadheera G.K.R., Dye-Sensitized solar cells: Using over 100 Natural dyes as sensitizers, *AIChE.*, (2011)

Barthelmy D. *Webmineral.com*, mineralogy database, <http://webmineral.com>, (1997-2014)

Carta J.A., Calero R., Colmenar A., Castro M., Centrales de energías renovables: generación eléctrica con energías renovables, Pearson Education, S.A., ISBN: 978-84-832-2227-0 Madrid, España, (2009)

Castells E., Energía, agua, medioambiente, territorialidad y sostenibilidad, Ediciones Díaz de Santos, S.A., ISBN: 978-84-9969-125-1, Albasanz, Madrid (2012)

Coutts T.J., Perkins J.D., Ginley D.S., *Transparent conducting oxides: Status and opportunities in basic research*, National renewable energy laboratory, (1999)

Del Río y Dueñas I., Grana cochinilla fina. Regalo de México para el mundo, Instituto Estatal de Ecología de Oaxaca. Oaxaca, (2006)

Diodato, L., Fuster, A., Galindez, M. J. Infestaciones inducidas de grana-cochinilla *Dactylopius coccus Costa* (Homoptera, Dactylopiidae), en la provincia de Santiago del Estero, Argentina Quebracho - *Revista de Ciencias Forestales* [en línea] (2009), [Fecha de consulta: 14 de mayo de 2015] Disponible en:<<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48113035005>> ISSN 0328-0543

Duval J., Estudio teórico práctico de foto electrodos a base de TiO₂ para su uso en celdas solares, Instituto Politécnico Nacional IPN, (2010)

Fontal B., El espectro electromagnético y sus aplicaciones, Escuela Venezolana para la Enseñanza

de la Química, Mérida, Venezuela (2005)

García D.I, Garza M.A, Cienfuegos R.F, Chávez L., *Aplicaciones de la nanotecnología en Fuentes alternas de energía*, Ingenierías, Vol. XIII, No 49, (2010)

Garnica I., Perez S., Gochi-Ponce Y., Caracterización de películas delgadas de SnO₂ obtenidas sobre vidrio por aspersión pirolítica intermitente para celdas solares tipo Gratzel, Superficies y Vacío Número 26, Sociedad Mexicana de Ciencia y Tecnología de Superficies y Materiales, Chihuahua, Chihuahua, (2013)

Gasquet H., *Conversión de la Luz Solar en Energía Eléctrica: Manual Teórico y Practico sobre los Sistemas Fotovoltaicos*, Solartronic, S.A. de C.V. Cuernavaca, Morelos, (2004)

Grätzel M., *Dye sensitized solar cells*, J. Photochemistry and Photobiology 4, 145-153 (2003).

Gratzel, M., *Photoelectrochemical cells*. Nature. 414, 338 (2011).

Grupo NAP., Sala G., Alonso J., Fernández A., Jiménez C., Lecuona A., Mellado F., Plaza J., Ramos V., *Energía solar fotovoltaica*, Colegio oficial de ingenieros de telecomunicación, Ibergraphi S.L.L., ISBN: 978-84-935049-6-0, Madrid, (2002)

Guang – Rui Gu, Ying Li, Yan-Chun tao, Zhi he, Jun Li, Hong Yin, Wei-Qin Li, Yong Nian Zhao; *Investigación on the structure of TiO₂ films sputtered on alloy substrates*. Va Vacuum 71, 487–490, (2003)

Hautier G., Miglio A., Ceder G., Rignanese G., Gonze X., *Identification and design principles of low hole effective mass p-type transparent conducting oxides*, Nature Communications, (2013).

Hug H., Bader M., Mair P., Glatzel T., *Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells*, Applied Energy, Vol. 115, El sevier, (2014)

Huizhi Z., Liqiong Wu., Yurong G., Tingli Ma., *Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers*, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol.219, El sevier, (2011)

International Renewable Energy Agency (IRENA), *Renewable energy technologies: cost analysis series*, Volume 1: Power Sector issue 4/5, solar photovoltaics, IRENA, (2012)

IRENA, *Renewable energy technologies: Cost analysis series: Solar photovoltaics*, IRENA, Vol. 1 power sector, (2012)

Khanaa V., Mohanta K., *Synthesis and structural characterization of SnO₂ thin film prepared by spray pyrolysis technique*, International journal of advance research, Volume 1, Issue 7, (2013).

Malina Milanova M., Vitanov P. *Dilute Nitride GaAsN and InGaAsN Layers Grown by Low Temperature Liquid-Phase Epitaxy*, Solar Cells - New Aspects and Solutions, Prof. Leonid A.

Kosyachenko (Ed.), ISBN: 978-953-307-761-1, InTech, (2011)

Melgarejo C., Proenza A., Galí S., Llovet X., Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera, Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana, Volumen 62 Número 1, (2010)

Milanova M., Vitanov P., Dilute Nitride GaAsN and InGaAsN Layers Grown by Low-Temperature Liquid-Phase Epitaxy, Solar cells- New Aspects and Solutions, Ed: Prof. Leonid A. Kosyachenko, ISBN: 978-953-307-761-1, InTech, Bulgaria, (2011)

Molero S., Cariotipo y aspectos citogenéticos de *Dactylopius coccus* Costa, 1835: "La cochinilla del carmín", Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de ciencias biológicas, Tesis, Lima Perú, (2009)

Montesinos F., Dispositivos fotoelectrocrómicos; viabilidad de la utilización de electrodos sensibilizados con colorante, Universidad politécnica de Cartagena, Cartagena (2010)

Moure F., Nieto K.E., Quinoñes J.G., Hernandez A., Santos J., Mayen S.A., Olvera M., Melendez. M, Electrodo transparentes, Ciencia, Universidad Autónoma de Querétaro UAQ, (2013)

Nazareno A., Ochoa M. y Dubeux J. Proceedings of the Second Meeting for the Integral Use of Cactus Pear and Other Cacti and 1st South American Meeting of the FAO-ICARDA CACTUSNET [en línea] 2012, [Fecha de consulta: 14 de abril de 2015] Disponible en: http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/agp/cactusnetnewsletter.pdf

O'Regan B, Gratzel M, A low cost, high efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, Nature 353, 737–740 (1991)

Ochoa Y., Ortigón Y., Rodríguez J., Síntesis de TiO₂, fase anatasa, por el método sol-gel: estudio del efecto de la presencia de AcacH en el sistema, Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia No. 52 pp. 29-40. Marzo, Colombia, (2010)

Petrick S., Castillo R., Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas, Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, (2004)

Portillo L. y Viguera A., Cría de grana cochinilla. Universidad de Guadalajara, México, (2003)

Quiñones C.A., *Síntesis de películas transparentes y conductoras utilizadas en celdas solares sensibilizadas por colorantes*, Revista elementos, Volumen 2, Num #1, (2012)

Ramon Ma., Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5, Centro de Investigación en Energía (CIE), Universidad Nacional Autónoma de México, (2007)

Rodas A., Chapetón V., Escobedo R., Rodas M., Salazar F., Instrumentación para caracterización de nanosistemas, Revista electrónica ingeniería primero, Facultad de ingeniería, Universidad Rafael

Landivar, ISSN: 2076-3166, No 16, (2010)

Rojas K., Radiación electromagnética, Universidad pontificia bolivariana especialización en telecomunicaciones, Tesis, Bucaramanga, (2009)

Sánchez J., Puntas de microscopio de fuerza atómica con nanotubos para muestras biológicas, Universidad autónoma metropolitana unidad Iztapalapa, (2006)

Schallenberg J., Piernavieja G., Hernandez C., Unamunzaga P., Garcia R., Diaz M., Martel G., Pardilla J., Subiela V., Energías renovables y eficiencia energética, Instituto tecnológico de canarias, S.A., ISBN: 978-84-69093-86-3, Canarias, (2008)

Skoog D., Holler F., Nieman T., Principios de Análisis instrumental, Mc Graw Hill interamericana de España 5ta Edición, Aravaca Madrid, España (2001)

Smestad Greg P., Gratzel Michael, Demostrating electron transfer and nonotechnology: A natural dye-sensitized nanocrystalino energy converter, Journal of Chemical Education, 75, 752-756 (1998).

Sofyan A., Taher M., Hatem S., Monzir S., Dye-sensitized solar cells using fresh and dried natural dyes, international journal of materials science and applications, Vol. 2, No. 2, pp. 37-42., Doi: 10.11648/j.ijmsa.20130202.11, (2013)

Suaste E., Rodriguez Ma., Acción del espectro electromagnético visible como elemento de diagnóstico médico, Cinvestav, (2007)

Taher E., Sofyan T., Kamal E., Monzir A., Dye-sensitized solar cells using some organic dyes as photosensitizers, Optica Applicata, Vol. XLIV, No 2., Doi: 10.5277/oa140215, (2014)

Tovar, A., Producción de grana cochinilla del nopal *Dactylopius coccus* Costa (Homoptera: Dactylopiidae) en dos localidades del sur del estado de Nuevo León, Tesis. Universidad autónoma de nuevo león, facultad de ciencias forestales, subdirección de postgrado, Linares, N.L., (2000)

Vallejo W.A., Quiñones C.A., Hernandez J.A., *The chemistry and physics of dye-sensitized solar cells*, Solar Cells- Dye-Sensitized Devices, InTech, (2011).

Wei D., Dye sensitized solar cells, International Journal of Molecular Sciences, ISSN 1422-0067, (2010)

Yousaf, S.A., Ali S., *The effect of fluorine doping on optoelectronic properties of tin-dioxide (F:SnO₂) thin films*, Coden Jnsmac, Volumen 48, Num 1 y 2, (2008)

Zurina W., Mat M., Shafiee A., Ambar M., Structural, optical and electrical properties of fluorine doped tin oxide thin films deposited using inkjet printing technique, Sains malaysia, Volumen 40, (2011)