UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA Maestría y Doctorado en Ciencias e Ingeniería



"SINTESIS DE TiO₂ Y SU DEPOSICION EN VIDRIO SEMICONDUCTOR"

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

I.Q. MIRIAM JUDITH GONZALEZ PAREDES

Tijuana, Baja California

Enero 2013

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

FOLIO No. 087 Tijuana, B. C., a 05 de diciembre de 2012

C. MIRIAM JUDITH GONZALEZ PAREDES Pasante de: Maestro en Ciencias Presente

strain attenting of their sales

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la Opción <u>TESIS</u> Es propuesto, por los C. <u>Dres. Gerardo Cesar Díaz Trujillo y Eva Chinarro Martín</u> Quienes serán los responsables de la calidad de trabajo que usted presente,

referido al tema: "SINTESIS DE TIO, Y SU DEPOSICION EN VIDRIO CONDUCTOR".

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

RESUMEN R. INTRODUCCION 111_ HIPOTESIS JUSTIFICACIÓN N. OBJETIVOS VL-METAS VIL- IMPACTOS VIII.- ANTECEDENTES IX - DESARROLLO EXPERIMENTAL X RESULTADOS Y DISCUSIONES XL CONCLUSIONES XIL- FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACIÓ XIII.- BIBLIOGRAFIA ETHNICK STORE DO DE BALMO Dr. Gerardo Cesal Díaz Trujillo Director de Tesis TAL PAD DE CREATING Q Noemi Hernandez Harnandez Dra. Eva Chinarro Martín CAMBICAS CONFIEND Sub-Director Secretario Co-Directora de Tesis Dr. Lois Enrique Palafox Maestre Director

AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Se contó con apoyo financiero del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** dentro de marco de becas de apoyo a estudiantes de *posgrado ciclo 2010-2 a 2012-1,* así como el apoyo de programa de *becas mixtas en el extranjero 2012,* por lo cual se desea hacer patente el agradecimiento.

Asimismo, se agradece el apoyo recibido por la **Universidad Autónoma de Baja California** a través de la Coordinación de Investigación y Posgrado mediante el programa de apoyo de Movilidad Académica a estudiantes de Posgrado dentro del Programa de Desarrollo PIFI 2010.

Se agradece el apoyo recibido por parte de la Secretaria de Educación Pública y Consorcio de Universidades Mexicanas a través de la Coordinación de Investigación y Posgrado mediante el programa de apoyo de Movilidad Internacional para Estudiantes, convocatoria 2012-1.

Durante el ciclo de estudio de posgrado, se realizo una estancia por tres meses en el Dpto. Materiales Metálicos y Cerámicos del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la responsabilidad de la **Dra. María Elena Villafuerte Castrejón**, va un agradecimiento por su apoyo y disponibilidad de tiempo en todo momento. Se desea hacer patente el agradecimiento a; **MC. Adriana Tejeda**, **Dr. Omar Novelo Peralta y C. Carlos Flores** del Instituto de Investigaciones en Materiales por el apoyo brindado en soporte técnico en la caracterización mineralógica y morfológica por medio de Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopia de Fuerza Atómica.

Se realizó una estancia por cuatro meses en el Instituto de Cerámica y Vidrio el Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España, bajo la responsabilidad de la **Dra. Eva Chinarro Martín** y **Dra. Bertha Moreno Burriel**, se les dedica un grande agradecimiento, así como a **MC Marcos Borro García** por el apoyo recibido en la estancia, de igual manera se agradece a **D. Ángel Adolfo del Campo García** del Instituto de Cerámica y Vidrio por el apoyo brindado en soporte técnico en la caracterización de las películas por medio del Espectrofotómetro de Raman.

INDICE

Página

I. RESUMEN	1
II. INTRODUCCION	2
III. HIPOTESIS	4
IV. JUSTIFICACION	5
V. OBJETIVOS	6
5.1 Objetivos específicos	6
VI. METAS	7
VII. IMPACTOS	8
7.1 Impacto científico	8
7.2 Impacto tecnológico	8
7.3 Impacto Social	8
7.4 Impacto ambiental	8
VIII. FUNDAMENTO TEORICO	9
8.1 Energía	9
8.2 Fuentes de energía	9
8.3 Energías no renovables	11
8.4 Energías renovables	11
8.4.1 Energía eólica	15
8.4.2 Energía hidráulica	16

8.4.3 Energía geotérmica	17
8.4.4 Energía de la biomasa	18
8.4.5 Energía solar fototérmica	18
8.4.6 Energía solar fotovoltaica	19
8.4.7 Energías renovables en México	20
8.5 Radiación solar	21
8.6 Celdas solares fotovoltaicas	23
8.6.1 Principio de operación celda solar fotovoltaica	26
8.7 Clasificación de celdas solares	27
8.7.1 Primera generación: silicio cristalino (c-si)	27
8.7.2 Segunda generación: películas delgadas	29
8.7.3 Tercera generación: nanocristalinas y fotoelectroquímicas	30
8.8 Celdas solares fotoelectroquímicas	31
8.8.1 Funcionamiento de la celda solar sensibilizada con colorante (DSSC)	33
8.8.2 Composición de la DSSC	36
8.8.2.1 Sustrato de vidrio recubierto de oxido conductor transparente	36
8.8.2.2 Semiconductor TiO ₂	36
8.8.2.3 Tinte sensibilizador	40
8.8.2.4 Electrolito	40
8.8.2.5 Contraelectrodo	41
IX PARTE EXPERIMENTAL	42
9.1 Materiales	42

9.1.1 Sustrato conductor transparente ITO	43
9.1.2 Semiconductor TiO_2 nanocristalino	43
9.1.2.1 Síntesis de TiO ₂ nanocristalino por medio de sol gel	43
9.1.2.1.1 Elaboración del sol-A	44
9.1.2.1.2 Elaboración del sol-B	45
9.1.2.2 Deposición de la película de TiO ₂ utilizando el sol-A	46
9.1.2.3 Preparación de las películas de TiO2 utilizando el sol-B	47
9.1.2.4 Tinte sensibilizador	49
9.1.2.5 Electrolito	50
9.1.2.6 Elaboración de la celda solar	50
9.2 Técnicas de caracterización de materiales y películas	51
9.2.1 Difracción de rayos X	51
9.2.2 Microscopia de fuerza atómica (MFA)	52
9.3.3 Microscopia electrónica de barrido (MEB)	55
9.2.4 Espectrofotómetro UV-VIS	57
9.2.5 Perfilómetro	58
9.2.6 Espectroscopia de Raman	58
X. RESULTADOS Y DISCUSION	60
10.1 Difracción de rayos X de las películas elaboradas con el sol-A	60
10.2 Microscopía de fuerza atómica de las películas elaboradas con el sol-A	62
10.3 Microscopía electrónica de barrido de las películas elaboradas con el	67
sol -A	

10.4 Difracción de rayos X de las películas elaboradas con el sol-B	69
10.5 Espectroscopia de Raman de las películas elaboradas con el sol-B	70
10.6 Espectrofotómetro UV-VIS	75
10.6.1 Espectros de absorción de los colorantes	75
10.6.2 Espectros de absorción de las películas de TiO ₂ sol-A y sol-B	76
10.6.3 Determinación del espesor de las películas de TiO ₂ sol-B	78
10.7 Caracterización eléctrica de las películas	79
10.7.1 Caracterización eléctrica de las celdas elaboradas por el sol-B	80
depositadas por dep coating y aerografía (diez capas)	
10.7.2 Caracterización eléctrica de las celdas elaboradas por el sol-B	83
depositadas por dep coating y aerografía (17 capas)	
10.7.3 Resumen de resultados de la caracterización eléctrica de las películas	86
XI. CONCLUSIONES	88
XII. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION	89
XIII. BIBLIOGRAFIA	90

LISTA DE FIGURAS

Figuras		Página
1.	Energía primaria y secundaria	9
2.	Principales fuentes de energía	10
3.	Potencial global de energía renovable y no renovable disponible	11
4.	Flujos de energía y energías renovables	14
5.	Mapa solar mundial	20
6.	Distribución espectral de la radiación solar	23
7.	Materiales semiconductores con diferentes bandas prohibidas	25
8.	Eficiencia de celdas solares en función de la banda de gap del semiconductor	26
9.	Celda solar unión solido solido	27
10	. Celda solar de silicio monocristalino y policristalino	28
11	. Esquema interior de la celda solar sensibilizada con colorante	33
12	. Esquema del funcionamiento de una DSSC	35
13	Proceso de elaboración del sol-A	44
14	Proceso de elaboración del sol-B	45
15.	. Deposición de la película por el método de inmersión utilizando el sol-A	46
16	. Deposición de la película por el método de inmersión (dep coating) utilizando el sol-B	47
17.	. Deposición de la película por método de aerografía utilizando el sol-B	48
18	. Representación de la Ley de Bragg	52

19. Principio de microscopia de fuerza atómica	53
20. Imagen de técnicas de contacto	54
21. Diagrama del microscopio electrónico de barrido	56
22. DRX de películas de TiO2, dos inmersiones tratadas a 400, 600 y 800 °C	60
23. DRX de películas de TiO2 tres inmersiones tratadas a 400, 600 y 700 °C	61
24. DRX e la película de TiO $_2$ cuatro inmersiones tratadas a 700 °C	61
25. Imagen de MFA de la película TiO ₂ sol-A, 3 inmersiones tratada a 700°C.	62
26. Imagen MFA a 155 X 155 nm de la película de TiO ₂ sol-A, 3 inmersiones tratada a 700°C	63
27. Imagen MFA de la película TiO $_2$ sol-A, 3 inmersiones tratada a 400 °C	64
28. Imagen MFA a 22.5 X 22.5 nm de la película TiO ₂ sol-A, 3 inmersiones tratada a 400 °C	65
29. Imagen MFA de la película de TiO ₂ sol-A, 1 inmersiones tratada a 400°C.	66
30. Imágenes obtenidas por MEB de las películas de TiO2-solA depositadas por inmersión a 700C	67
31. Micrografías de MEB de película de TiO ₂ a 700°C	68
32. DRX de película TiO ₂ , por inmersiones (dep coating) a 500 °C	69
33. DRX de película TiO ₂ , por aerografía tratada a 500 °C	69
34. DRX polvo TiO ₂ tratado a 450, 500 y 550 °C	70
35. Espectros Raman de película de TiO2-sol B depositada por dep coating a 500 °C	71
36. Espectros de Raman de película de TiO ₂ -solB depositada por aerografía a 500 °C	71
37. Micrografías ópticas de la película de TiO $_2$ dep coating a 500 °C	72

38. Imagen AFM en modo tapping de $$ de la película de TiO_2 $$ dep coating a 500 $^{\circ}\text{C}$	72
39. Micrografías ópticas de la película de TiO2-gel B aerografía a 500 °C	73
40. Imagen MFA en modo tapping de la película de TiO ₂ aerografía a 500 °C	74
41. Espectros de absorbancia de los colorantes	75
42. Espectros de absorbancia de la película TiO ₂ sol-A y TiO ₂ sol-A clorofila	76
43. Espectros de absorbancia de la película TiO ₂ sol-B y TiO ₂ sol-B betabel, TiO ₂ sol-B clorofila	77
44. Perfil obtenido de la película de Ti O_2 sol-B depositada por dep coating a una velocidad de inmersión de 32 cm/min	78
45. Perfil obtenido de la película de Ti O_2 sol-B depositada por aerografía	78
46. Celda TiO ₂ sol-B, utilizando colorante betabel 10 capas	80
47. Celda Ti O_2 sol-B utilizando colorante pimentón, 10 capas	81
48. Celda Ti O_2 sol-B dep coating, (a) película sensibilizada con betabel (b) película sensibilizada con clorofila	82
49. Celda TiO ₂ sol-B dep coating, clorofila, 17 capas	83
50. Celda TiO ₂ sol-B sensibilizada con pimientón (a) película depositada por aerografía (b) película depositada por dep coating	84
 51. Celda TiO₂ sol-B dep coating utilizando el colorante extraído del betabel a) película depositada por dep coating b) película depositada por aerografía 	85

LISTA DE TABLAS

	Tabla	Página
1.	Rendimiento de las celdas solares fotovoltaicas y fotoelectroquímicas	31
2.	Posición de los picos Raman asociados a las bandas de absorción	70
3.	Resumen de resultados de los parámetros de salida de las celdas solares elaboradas con las películas de TiO2 sol-B.	86

LISTA DE FOTOGRAFIAS

	Foto	Página
1.	Parque eólico Shiloh, Solano California USA	15
2.	Central hidroeléctrica la Yesca Nayarit, México	16
3.	Geotérmica de Cerro Prieto, Mexicali, BC, México	17
4.	Planta de Concentración Solar, Gila Bend, Arizona	18
5.	Regiones interactivas del Sol	20
6.	Colorante obtenido del betabel y la remolacha	49
7.	Películas de TiO2 sensibilizadas con colorantes	50
8.	Unión del electrodo y contraelectrodo	50
9.	Circuito de medición de las propiedades eléctricas	79

I. RESUMEN

Se depositaron películas de TiO₂ en sustratos conductor transparente mediante las técnicas de aerografía y dep coating llevándolas a tratamiento térmico a diferentes temperaturas con el objetivo de encontrar la fase cristalina anatasa. Las nanopartículas de TiO₂ se obtuvieron por el método de sol-gel, elaborando dos soles (sol-A y sol-B). Los patrones de difracción de rayos X de las películas elaboradas con sol-A depositadas por medio de inmersión presentan fase cristalina anatasa a 600 y 700°C. Las imágenes de MFA (Microscopía de Fuerza Atómica) muestran que las películas elaboradas con el sol-A y tratadas a 700 °C presentan aglomerados de partículas de 200 nm de longitud y un espesor de partícula que va de 0.11 a 0.9 nm, para las películas tratadas a 400 °C se obtienen tamaños de partículas desde 1.90 a 4.23 nanómetros.

En el caso de las películas elaboradas por sol-B depositadas por dep coating y aerografía los patrones de difracción de rayos X muestran fase cristalina anatasa a temperatura de 500°C. Los espectros de raman muestran bandas de absorción que corresponden a la fase cristalina anatasa ratificando así la presencia de dicha fase. En las micrografías de fuerza atómica que proporcionó el espectrofotómetro de Raman muestran aglomerados de partículas entre 5 y 10 µm de longitud con una separación entre cada aglomerado de 2 µm las cuales están constituidos de partículas de 30 nm de tamaño. En la película de TiO₂ sol-B depositada por aerografía presenta aglomerados de partículas entre 10 y 30 µm de dimensión y una separación entre cada aglomerado de 10 µm.

Para la sensibilización de la película de TiO₂ se extrajeron colorantes naturales y se aplicaron a las películas, los espectros de absorción que se obtuvieron de los colorantes mostraron un amplio rango de absorción en el espectro visible desde 300 nm hasta los 700 nm, por otro lado los espectros de absorción de las películas de TiO₂ muestra una absorción para longitudes de onda menores de 350 nanómetros.

Para caracterizar eléctricamente las películas, se ensambló la celda solar utilizando las películas elaboradas obteniendo curvas de corriente-voltaje (I/V) bajo condiciones de luz solar directa.

II. INTRODUCCION

La demanda de servicios energéticos está asociada con el desarrollo social y económico de los países, en el año de 2009 se consumió mundialmente 484 cuatrillones de BTU de energía proveniente de combustibles fósiles, lo que significa que se emitieron 29,778 toneladas métricas de dióxido de carbono (EIA 2012), el cual es uno de los principales gases del efecto invernadero. Existen múltiples opciones para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero y al mismo tiempo satisfacer la demanda mundial de los servicios energéticos, como son la eficiencia energética y la sustitución de combustibles fósiles por energías renovables. Además de tener un gran potencial para mitigar el cambio climático las energías renovables pueden proporcionar mayores beneficios como contribuir al desarrollo social y económico creando "empleos verdes" es decir nuevas fuentes de trabajo así como un suministro de energía inagotable reduciendo los impactos negativos hacia el medio ambiente y la salud.

Afortunadamente la naturaleza ofrece una gran opción de energías renovables como la de radiación solar. En la actualidad la conversión de la radiación solar en electricidad se ha realizado casi exclusivamente con dispositivos fotovoltaicos de unión de estado sólido, constituidos normalmente por formas dopadas de silicio cristalino y amorfo, pero a causa de su alto costo de producción, estos dispositivos no han efectuado una contribución significativa al suministro total de energía. Actualmente están siendo ampliamente investigados otros tipos de dispositivos de generación fotovoltaica, aprovechando el desarrollo y la extensión de nuevos conceptos científicos y tecnológicos, como son las celdas solares fotoelectroquímicas sensibilizadas con colorantes DSSC (Dye Sensitized Solar *Cells*), la cual está constituida por un semiconductor de TiO_2 nanocristalino, un colorante sensibilizador y un electrolito. Esta celda solar propuesta en 1991 por Gratzel (O'Regan y Gratzel, 1991), funciona por medio de la sensibilización del semiconductor TiO₂ nanocristalino el cual es depositado en un vidrio conductor tranparente, la sensibilización del semiconductor se lleva a cabo con la utilización de un colorante que tiene la función de I.O. Miriam González Paredes — 2

adsorber los fotones provenientes del espectro solar, transfiriendo así un electrón al semiconductor TiO₂ iniciando el ciclo de corriente. Se realiza el presente proyecto para el desarrollo de películas delgadas de TiO₂ anatasa nanocristalina, depositadas por medio de las técnicas de inmersión (dep coating) y aerografía, con el objetivo obtener películas que tengan una buena adherencia al vidrio conductor, una elevada área superficial para que el colorante pueda anclarse a las partículas de TiO₂, así como encontrar la temperatura ideal de formación anatasa, además con estos métodos de deposición poder controlar el espesor de la película y de esta manera contribuir con información que sea útil para el desarrollo de celdas solares eficientes y con requerimientos de manufactura relativamente bajos, siendo esto la meta principal de las investigaciones en el campo de celdas solares.

III. HIPÓTESIS

Por la técnica de sol gel es posible obtener nanopartículas de TiO_2 y por deposición en inmersión y aerografía se puede controlar el espesor de las películas.

IV. JUSTIFICACIÓN

Con este proyecto se pretende contribuir con técnicas de deposición de películas sobre sustrato conductor tranparente, el método de aerografía sería una técnica viable para utilizarlo de manera industrial en la deposición de películas con aplicaciones tanto fotovoltaicas así como fotocataliticas. Por otra parte se contribuye con el método de sol-gel para obtener películas TiO₂ fase anatasa en escala nanométricas, para la utilización de celdas solares sensibilizadas con colorante.

V. OBJETIVO

Sintetizar TiO_2 anatasa y depositarla sobre sustratos conductor transparente, para obtener películas que tengan una buena adherencia en el sustrato y puedan utilizarse para fabricación de celdas solares sensibilizadas.

5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el TiO₂ por método sol gel, diseñar el proceso en cuanto a relación Precursor/Solvente, tiempo de reacción y temperatura de formación de fase anatasa.
- 2. Obtener películas delgadas depositadas en el sustrato conductor transparente aplicando dos técnicas: inmersión y aerografía.
- Caracterizar estructuralmente las películas TiO₂ aplicando Difracción de Rayos X y Espectroscopia de Raman
- Caracterizar morfológicamente las películas de TiO₂ por medio de Microscopia Electrónica de Barrido y Microscopia de Fuerza Atómica.
- 5. Caracterizar eléctricamente las películas de TiO₂

VI. METAS

- 1. Continuar la investigación realizada a partir de 1988 que se ha estado iniciando en la Universidad Autónoma de Baja California en el área de materiales mineralógicos nometálicos primordialmente en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería y que ha generado la conformación del Cuerpo Académico de Química Aplicada y dentro de este, la formación de recursos humanos a nivel licenciatura y posgrado, proyectos nacionales e internacionales y la consolidación de la línea de investigación a nivel institucional.
- 2. Con el apoyo de este proyecto, se da inicio a promover más la extensión de la U.A.B.C. hacia otras regiones del país, puntualmente hacia el fortalecimiento de colaboración con el Instituto de Cerámica y Vidrio del CSIC de España y con el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.
- 3. Obtener por el método sol gel nanopartículas de TiO_2 fase anatasa.
- 4. Encontrar el gel ideal que permita conseguir una película libre de grietas y una buena adherencia al sustrato conductor transparente.
- Obtener películas delgadas de TiO₂ sobre sustrato conductor transparente, que sea homogénea.
- 6. Encontrar que método de deposición de películas es ideal para una escala industrial.
- 7. Conseguir películas delgadas con un tamaño de espesor de entre 7 y 14 μm.
- 8. Difundir la investigación a nivel nacional e internacional por medio de publicaciones y participación en congresos.
- 9. Realizar y concluir con éxito la tesis para obtener el grado de Maestría en Ciencias.
- 10. Dejar abierta la línea de investigación en el tema, incluyéndose dentro actividades del Cuerpo Académico de Química Aplicada.

VII. IMPACTOS

7.1 Impacto científico

Contribuir con la síntesis de TiO₂ anatasa para la obtención de un gel que pueda depositarse sobre sustrato conductor transparente, para la obtención de películas homogéneas, sin grietas, controlando el espesor de la capa, y encontrar la temperatura ideal donde se obtiene la fase cristalina anatasa.

7.2 Impacto tecnológico

En un futuro poder contribuir con las deposiciones de películas de TiO_2 a escala industrial, así como la síntesis del gel ideal para poder obtener anatasa con menor temperatura.

7.3 Impacto social

Las películas delgadas de TiO₂ con aplicaciones fotovoltaicas generan un impacto social benéfico porque ayudaría a la producción de celdas solares a menor costo y de esta manera se tendría accesibilidad a ellas para poder adquirirlas y utilizarlas tanto en casas habitación, edificios e industrias, y de manera paralela se contribuiría en la utilización de tecnologías limpias para la generación de energía eléctrica así como en el aprovechamiento de fuentes renovables de energía y en la conservación al medio ambiente.

7.4 Impacto ambiental

El impacto ambiental de la obtención de películas de dióxido de titanio con aplicaciones fotovoltaicas, se considera benéfico debido a que favorecen a la reducción de las emisiones de contaminantes al aire. Al disminuir la necesidad de obtención de energía a través de otras fuentes más contaminantes, contribuyen a la minimización de las emisiones de gases responsables del efecto invernadero y de la lluvia ácida. Además se considera que la energía solar fotovoltaica, por sus características, es la fuente renovable más respetuosa con el medio ambiente. El dióxido de titanio es amigable con el medio ambiente y no es toxico.

VIII. FUNDAMENTO TEORICO

8.1 Energía

Es la capacidad que posee la materia para producir calor, trabajo en forma de movimiento, luz, crecimiento biológico, entre otros. La energía se divide en dos categorías, primaria y secundaria (figura 1). La energía primaria se origina a partir de carbón, petróleo, gas natural, energía nuclear, biomasa, centrales hidroeléctricas y energías renovables que contribuyen con distintos porcentajes según el sector y el país. La energía primaria es consumida y transformada por las estaciones de generación de energía eléctrica y refinerías de petróleo. La energía secundaria es aquella cuyos productos energéticos provienen de los distintos centros de transformación con destino a los diversos sectores de consumo y/u otros centros de transformación (Oslo Group, 2008).



Fuente: Oslo Group on Energy Statistics

Figura 1. Energía primaria y secundaria

8.2 Fuentes de energía

Las fuentes de energía primaria frecuentemente se describen como energía no renovable y energía renovable (figura 2). La *energía no renovable* la cual existe en cantidades limitadas, se define usualmente como aquella que esta almacenada en cantidades inicialmente fijas, comúnmente en el subsuelo y a medida que se consume un recurso no renovable se va agotando. La *energía renovable* de las que tenemos cantidades ilimitadas, se define como aquella que, administrada en forma adecuada, pueda explotarse ilimitadamente, es decir, su cantidad disponible en la tierra no disminuye a medida que se aprovecha (Fernández, 2009).



Fuente: Fernández, 2009

Figura 2. Principales fuentes de energía

En el año de 2009 se genero 37.8 cuatrillones de BTU de energía proveniente de fuentes renovables (EIA 2012). La energía renovable representa el 22 por ciento de la generación mundial de energía (U.S. Deparment of Energy, 2011). En la figura 3 se hace una comparación del potencial global de energías renovables y no renovables que existe, los datos son tomados en base a la demanda de consumo mundial de energía que se consumió en 1997 el cual fue de 390 EJ.



1: Datos referidos al consumo global de energía de 390 EJ en 1997, Datos de M. Fischedick, O. LangniB, J. Nitsch: "Nach dem Ausstieg-Zukunftskurs Erneuerbare Energien" S. Hirzel Verlag, 2000. 2: Fuente: German Federal Institute de Geosciences and Natural Resources

Fuente: Wolfgang Luther, (2009) Application of Nano-technologies in the Energy Sector

Figura 3. Potencial global de energía renovable y no renovable disponible

8.3 Energía no renovable

La energía no renovable proviene de los combustibles fósiles los cuales son materia orgánica acumulada durante millones de años bajo grandes capas de la tierra a altas presiones y temperaturas, está materia orgánica fue descomponiéndose lentamente mediante la acción de microorganismos anaerobios generando los combustibles fósiles: carbón petróleo y gas natural.

8.4 Energía renovable

La energía renovable es una fuente prácticamente inagotable con respecto al tiempo de vida de un ser humano en el planeta, y cuyo aprovechamiento es técnicamente viable (González, 2009). Dentro de estos tipos de energía se encuentran: la solar, la eólica, la minihidráulica, la bioenergía, la geotermia, la mareomotriz y la oceánica. Con la excepción de la geotermia, la totalidad de las energías renovables derivan directa o indirectamente de la energía del solar. Directamente en el caso de la luz y el calor producidos por la radiación solar, e indirectamente en el caso de la energía eólica, hidráulica, mareas, olas y biomasa, entre otras. Los métodos de aprovechamiento de la energía solar de forma directa, utilizando tecnología disponible, tratan de emular lo que la naturaleza realiza hace millones de años: transforma la energía electromagnética irradiada por el sol en otras formas de energía. Casi todas las formas de energía que se conocen proceden directamente o indirectamente de la energía solar.

González (2009) hace un balance general de la radiación solar que llega a la tierra, donde indica que de los 173,000 TW de radicación que llega a la superficie 50,000 TW son reflejados y de los 120,000 restantes, 80,000 llegan a la superficie en forma de radiación fotónica y 40,000 son absorbidos por la atmosfera y los mares, dando lugar a procesos de evaporación que genera nubes y a un calentamiento diferencial que genera vientos, y estos, a su vez, generan oleaje.

Los 370 TW de la potencia procedente de la radiación solar dan lugar a calentamientos diferenciales en distintas zonas de la superficie de la Tierra provocando vientos (energía eólica) y oleaje (energía de las olas). Una pequeña parte de la potencia transportada por la radicación incidente, cuya cantidad se estima en alrededor de 30 TW, es aprovechada por la naturaleza para generar los tipos de vida vegetal y animal, por medio de la fotosíntesis. El ser humano hace uso del resultado de este proceso para obtener biomasa, biocarburantes y otros combustibles biológicos, además de los alimentos. El flujo de energía mareomotriz se ha estimado que alcanza los 3 TW. En la figura 3 se muestran los flujos naturales de energía que aparecen sobre la Tierra y las energías renovables que de ellos se pueden derivar. La energía radiante que llega a la Tierra desde el Sol por año equivale a 160 veces la energía total almacenada en todas las reservas comprobadas de combustibles fósiles existente en el mundo. Toda la energía que llega es irradiada

finalmente de nuevo a espacio en forma de radiación correspondiente al infrarrojo lejano (González, 2009).

Dentro de las tecnologías que se han desarrollado para el aprovechamiento de fuentes renovables, las hay perfectamente establecidas y perfeccionadas, como las que se utilizan en centrales hidroeléctricas, y también otras, como la energía a partir de oleaje, en las que los diseños y dispositivos ideados se encuentran todavía en fase de investigación y desarrollo.

Una utilización de energías renovables a escala mayor que la que actualmente se emplea podría hacer que disminuyera la dependencia del petróleo y del gas natural en muchos países, y, como consecuencia, podría contribuir a resolver parte los problemas medioambientales a que su combustión da lugar.



Figura: González J. (2009).

Figura 4. Flujos naturales de energía y energías renovables.

8.4.1 Energía eólica

La energía eólica es derivada de la energía solar, porque una parte de los movimientos del aire atmosférico se debe al calentamiento causado por el Sol también existe un efecto de rotación de la Tierra y otro de la atracción gravitacional de la Luna y el Sol (Vicente, 2009). La generación del viento es sencilla, el Sol calienta la Tierra, y el aire frio que proviene del mar, al pasar por la Tierra se calienta, como el aire caliente pesa menos, asciende, y según los obstáculos (montañas, colinas, barrancos) que se encuentran pueden tener mayores o menores turbulencias. Actualmente las turbinas eólicas convierten la energía cinética del viento en electricidad por medio de aspas o hélices que hacen girar un eje central conectado a través de una serie de engranajes (la transmisión) a un generador eléctrico.

De acuerdo a las cifras de Global Wind Energy Council (GWEC) indica que en el 2011 se instalaron a nivel mundial 41,236 MW de energía eólica, logrando con ello una potencia instalada de 238,351 MW mundialmente a finales de 2011. En México, la Comisión Reguladora de Energía (CRE) ha otorgado hasta el mes de octubre de 2012 3,480 MW de permisos para generación de energía eólica, de los cuales solo se encuentran en operación 588.3 MW.



Fuente: Imagen propia

Foto 1. Parque eólico Shiloh, Solano California USA.

8.4.2 Energía hidráulica

Es la que se obtiene a partir de caídas de agua, artificiales o naturales. Típicamente se construyen presas en los lugares con una combinación de gasto anual de agua y condiciones ortográficas adecuadas. Estrictamente, también está es una forma de energía derivada de la energía solar, porque el Sol provee la fuerza impulsora del ciclo hidrológico (Fernández, 2009).

Los caudales que forman riachuelos y cascadas en las montañas pueden aprovecharse para impulsar turbinas y generar energía eléctrica (Fernández, 2009). La Organización Latinoamericana de Energía clasifica las centrales generadoras, según su tamaño, en: microcentrales hasta un límite de 50 KW, minicentrales de 50 a 500 KW y pequeñas centrales hidroeléctricas de 500 a 5,000 KW. En la foto 2 se muestra la imagen de la Central hidroeléctrica la Yesca, Nayarit, México, con una capacidad de 750 MW que equivale al 50% de la demanda de electricidad de la zona metropolitana de Guadalajara, México.



Fuente: www.vanguardia.com.mx/

Foto 2. Central hidroeléctrica la Yesca Nayarit, México

8.4.3. Energía Geotérmica

La energía geotérmica es energía calorífica que se genera en el interior de la Tierra, debido a la existencia de una fuente de calor que proviene de dos vías diferentes: de el calor liberado por procesos radioactivos como el calor liberado por erupciones volcánicas y de el calor liberado durante la formación de la Tierra por los procesos gravitacionales en donde la mayoría de los materiales más pesados se hundieron para formar el núcleo del planeta.

Los recursos de alta temperatura (T $\geq 200^{\circ}$ C) pueden utilizarse para generar energía eléctrica, los de baja temperatura (T < 200°C) para aplicaciones térmicas. Existe una amplia gama de aplicaciones directas, tanto domésticas como industriales que dependen de la temperatura del recurso Fernández, 2009). En la foto 3 se muestra una vista general de la Geotérmica de Cerro Prieto, Mexicali, B.C.

México se encuentra en cuarto lugar mundial en capacidad de generación de energía geotérmica, con 960 MW instalados (U.S. Deparment of Energy, 2011)



Foto vía oem.com.mx

Foto 3. Geotérmica de Cerro Prieto, Mexicali, BC, México

8.4.4 Energía de la Biomasa

La forma más antigua de aprovechamiento de la energía solar, inventada por la naturaleza misma, es la fotosíntesis. Mediante este mecanismo las plantas elaboran su propio alimento (su fuente de energía) y el de otros seres vivientes en las cadenas alimenticias. Pero también mediante fotosíntesis se obtienen otros productos, como la madera, que tiene muchas aplicaciones, además de su valor energético. A partir de la fotosíntesis puede utilizarse la energía solar para producir substancias con alto contenido energético (liberable mediante una combustión) como el alcohol y el metano (Vicente, 2009).

La biomasa es una componente muy importante de la energía que actualmente se consume en el mundo, llegando a cerca del 11% del consumo total mundial. En muchos de los países en vías de desarrollo la biomasa es la más importante fuente de energía, llegando a cerca del 35 % del total. En total, se estima que 46 Exajoules (EJ) de la energía primaria global se derivan de la biomasa; con 85% por uso "tradicional" (leña, abono), y 15% en uso industrial, como combustibles, procesos Calor y Energía Combinados (CHP), y Electricidad.

En nuestro país la bioenergía representa el 8% del consumo final de energía. Es una fuente importante de energía renovable que puede generar múltiples beneficios en los Estados y Municipios de nuestro país. (Secretaría de Energía, 2006)

8.4.5 Energía solar fototérmica

Funcionan por medio de la conversión de la luz solar en calor sobre superficies que transfieren dicha energía a fluidos de trabajo para producción de calor de proceso. Esto se puede conseguir por medio de dispositivos planos con superficies selectivas o por medio de dispositivos de concentración de radiación con superficies especulares y selectivas (Vicente, 2009). En la foto 4 se muestra una vista de la planta de concentración solar que se ubica en Gila Bend, Arizona, USA.

En la imagen se puede ver los espejos curvados que están inclinados hacia el Sol, concentrándose la luz solar en los tubos que recorren la longitud de los espejos. La luz solar reflejada calienta un fluido el cual fluye a través de los tubos: El fluido caliente es usado para hervir agua en un generador de vapor para producir electricidad.



Foto: Dennis Schroeder

Foto 4. Planta de Concentración Solar, Gila Bend, Arizona.

8.4.6 Energía solar fotovoltaica

La energía solar fotovoltaica es la manera más directa de convertir la radiación solar en electricidad, basado en el efecto fotovoltaico el cual fue observado por primera vez por Henri Becquerel en 1839. Los dispositivos donde se lleva a cabo la transformación de luz solar en electricidad se llaman generadores fotovoltaicos y a la unidad mínima en la que se realiza dicho efecto Celdas Solares, que al conectarse en serie y/o paralelo se forman los paneles fotovoltaicos(Vicente, 2009), en la sección siguiente se detallará más a fondo el proceso fotovoltaico. El potencial de energía solar en México es uno de los más altos del mundo (figura 5) aproximadamente tres cuartas partes del territorio nacional cuenta con una insolación media de 5 kWh/m². De 1993 a 2003, la capacidad instalada de sistemas fotovoltaicos se incrementó de 7 a 15 MW, generando más de 8,000 MWh/año para electrificación rural, bombeo de agua y refrigeración. Se espera tener instalados 25 MW con tecnología fotovoltaica para 2013, y generar 14 GWh/año (Secretaría de Energía, 2006)



Fuente: NASA 2008

Figura 5. Mapa solar mundial. Energía solar media.

8.4.7 Energías renovables en México

La hidroeléctrica suministro alrededor del 14 por ciento de la generación de electricidad en México en 2010. La planta hidroeléctrica más grande del país es la de 2.400 MW Manuel Moreno Torres, en la presa de Chicoasén en Chiapas. Otro gran proyecto hidroeléctrico, el 750 MW es la de Yesca, Nayarit, está programada para concluir a finales de 2012.

Las energías renovables no hidráulicas representaron casi el 4 por ciento de la generación de electricidad en México en 2010. La fuente más significativa es en la actualidad la geotérmica, donde se incluye el 645-MW de Cerro Prieto en Baja California, seguido de la biomasa y de los residuos quemados en centrales termoeléctricas. En la

actualidad, hay relativamente poco aprovechamiento de la eólica y la energía solar en México.

Varios importantes proyectos eólicos se encuentran en desarrollo en Baja California y el sur de México. El Istmo de Tehuantepec en Oaxaca cuenta con recursos eólicos favorables y ha sido el centro de las metas del gobierno para aumentar la capacidad eólica. Los parques eólicos de Oaxaca II, III y IV y entraron en funcionamiento en el primer semestre de 2012, y uniéndose a los parques eólicos en funcionamiento Oaxaca I y La Ventosa III los proyectos a finales de año. Cada fase del proyecto incluye algo más de 100 MW de capacidad. En Baja California, Sempra International está desarrollando la Energía Sierra Juárez (ESJ) eólica, la energía eléctrica desde el que se exportan a los Estados Unidos con una nueva línea de transmisión. La primera fase del ESJ se completará en 2014, con una capacidad de 156 MW. A largo plazo ESJ el plan de desarrollo incluye fases adicionales, con una capacidad potencial total de más de 1,2 GW. Con estos avances, México está a punto de convertirse en uno de los mercados de energía de más rápido crecimiento de viento en el mundo.

8.5 Radiación solar

Cualquier objeto expuesto a la influencia directa del sol recibe calor y aumenta su temperatura. Al fenómeno por el cual el Sol transfiere calor se le denomina radiación. Fuera de la atmosfera, la radiación solar está constituida por 7 % de rayos ultravioleta, 57 % de radiación visible y 46 % de rayos infrarrojos. En la superficie en condiciones ideales (cielo despejado y a nivel del mar) los porcentajes son 4% de ultravioleta, 46% de visible y 50% de infrarroja. La luz solar es una forma de radiación electromagnética y la luz visible (longitud de onda comprendida en 400 y 700 nm) la cual puede ser detectada por el ojo humano es solo un subconjunto del espectro electromagnético. Las radiaciones de longitud de onda cortas y frecuencias altas, son muy energéticas y penetran con cierta facilidad en los materiales poco densos.



(Fuente: <u>Solar Dynamics Observatory, NASA</u>)

Foto 5: Regiones interactivas del Sol

Una partícula de luz recibe el nombre de fotón y la energía de cada fotón es un cuanto de energía. Los fotones de alta energía tiene una longitud de onda muy corta y la luz que contiene fotones de baja energía tiene una longitud de onda larga.

Cuando se trata de partículas tal como fotones o electrones, la unidad de energía comúnmente utilizada es electrón volt (eV) en lugar de julios (j). Un electrón-voltio es la energía ganada por un electrón cuando pasa con un potencial de 1 voltio, por lo tanto un fotón con una energía de 1 voltio eV = 1.602×10^{-19} J.

Es una buena aproximación considerar que el Sol actúa como un emisor perfecto de radiación (cuerpo negro) a temperatura una cercana a los 6000 K. La constante solar es la cantidad de energía recibida del Sol por unidad de tiempo y unidad de superficie, medida fuera de la atmósfera terrestre y su valor medio es 1366.1 W/m² (Norma ASTM E 490-00a 2006). En la figura 6, se muestra la distribución espectral de la radiación solar que incide sobre nuestro planeta, para el caso en el que se considera al sol como un cuerpo negro con una temperatura de 6000 K, se muestra la distribución real en la superficie exterior de la atmosfera terrestre (AM0), y la distribución de la superficie terrestre (AM1.5). El espectro AM1.5, estandarizado a una densidad de potencia global de 1kW/m², es el utilizado como patrón para la medición de las características eléctricas de las celdas solares para

aplicaciones terrestres, mientras que para la caracterización de dispositivos para aplicaciones espaciales se utiliza el espectro AMO normalizado a 1,36 kW/m².



Fuente: http://www.pveducation.org

Figura 6. Distribución espectral de la radiación solar.

8.6 Celdas solares fotovoltaicas

Prácticamente la mayoría de los dispositivos fotovoltaicos están formados por dos materiales diferentes que, al unirse, forman un campo eléctrico en la zona de superficie de contacto. Cuando la celda absorbe luz genera electrones y huecos móviles. Estas partículas de cargas eléctricas contrarias, fluyen en direcciones opuestas a través de la unión. De esta forma, el flujo de fotones absorbidos se transforma en un flujo de partículas con cargas eléctricas (Archer M. y Hill R. 2001) La absorción de la luz ocurre en el material semiconductor, los cuales son materiales cuya conductividad puede ser modificada de tal manera que pueda absorber una amplia gama del espectro solar.

Los dispositivos fotovoltaicos deben construirse con materiales semiconductores sensibles a la radiación solar de forma que el efecto fotovoltaico se produzca de manera eficiente.

Banda prohibida o banda de gap

Para que se produzca un movimiento de electrones dentro del semiconductor estos deben de absorber energía para poder acceder a una banda de energía capaz de provocar este flujo. Es decir la banda prohibida (Eg) es la cantidad de energía requerida para desalojar un electrón de su enlace covalente y permitir que se convierta parte del circuito eléctrico. Para liberar un electrón, la energía del fotón debe ser al menos tan grande como la energía de la banda prohibida. Sin embargo, los fotones con más energía que la de la banda prohibida liberarán esa energía adicional como calor al liberar electrones. (U.S. Department of Energy, 2011). El silicio cristalino tiene una banda prohibida de 1.1 electrovoltios (eV) por lo que puede absorber todo el espectro visible y parte del infrarrojo con longitud de onda corta de 1.13 μ m (McEvoy y Gratzel, 2010). Las energías de las bandas prohibidas de otros semiconductores eficientes están entre 1.0 a 1.6 eV, en este rango, los electrones puedes ser liberados sin crear calor adicional.

La energía del fotón varía según las diversas longitudes de onda de la luz. El espectro entero de la luz del sol, de infrarrojo al ultravioleta, cubre un rango de 0.5 eV a 2.9 eV. Por ejemplo, la luz roja tiene una energía de 1.7 eV, mientras que la luz azul tiene una energía de 2.7 eV. La mayoría de las celdas solares no pueden utilizar más allá del 55% de la energía de la luz del sol, porque esta energía está por debajo de la banda prohibida o lleva un exceso de energía. (U.S. Department of Energy, 2011).En la figura 7 se muestra diversos materiales utilizados en la construcción de celdas solares, los cuales tienen diferentes energías de banda prohibida. Los fotones con la energía igual a la energía de la banda prohibida son absorbidos para crear electrones libres, mientras que los fotones con menos energía que dicha banda pasan a través del material.


(Fuente: http://www.eere.energy.gov/basics/renewable_energy/crystalline_silicon.html) Figura 7. Materiales semiconductores con diferentes bandas prohibidas

Los semiconductores con banda de gap estrecha como el germanio (Eg = 0.7eV) absorbe en el infrarrojo (en este caso arriba de λ = 1770 nm) y por lo tanto utiliza la mayor parte del espectro solar produciendo una fotocorriente alta. Sin embargo, el exceso de energía de los fotones de longitud de onda corta se pierde y la estrecha banda de gap resulta en bajo fotovoltaje. Por la otra parte los semiconductores con una amplia banda de gap como el CdS (Eg = 2.3 eV) da un alto fotovoltaje, pero baja fotocorriente, debido a que usa solo la parte azul del espectro solar. La eficiencia de la celda solar, está dada por el poder de electricidad producida en relación de el poder de la luz incidente, se alcanza un máximo para una banda de gap de Eg = 1.4 eV (figura 8). Semiconductores como el sílice cristalino y amorfo, galio, arsénico (GaAS), sulfuro de cobre (Cu₂S), telurio de cadmio (CdTe) y cobre indio selenio (CIS) caen dentro de la región de más alta eficiencia teóricamente.



Fuente: A. Goetzberger, C. Hebling, H. Schock, Mater. Sci. Eng. R 40 (2003) 1.

Figura 8. Eficiencia de celdas solares en función de la banda de gap del semiconductor

8.6.1 Principio de operación celda solar fotovoltaica

El silicio es el material más usado en la fabricación de celdas solares. En su forma cristalina pura, es un semiconductor, con muy pocas cargas libres dentro de él. Su resistividad es muy elevada. Usando un proceso llamado de difusión se puede introducir pequeñas cantidades de otros elementos químicos, los que permiten decrecer el valor inicial de la resistividad, creando, al mismo tiempo, zonas con diferentes tipos de carga. La celda solar convencional utiliza dos tipos de materiales semiconductores, el tipo n y el tipo p, (figura 9). La absorción del fotón en la unión p-n genera un par electrón hueco (el electrón pasa a la banda de conducción, dejando un hueco en la banda de valencia) el cual es separado con la ayuda del campo eléctrico. Para que se lleve a cabo la absorción del fotón en el semiconductor es necesario que la energía de fotón sea más grande que la de la banda de gap del semiconductor (Blakers et al, 1989). Si al semiconductor se le conectan dos cables (uno por cada zona), se verifica la existencia de un voltaje entre los mismos. Si los terminales de la celda solar son conectados a una carga eléctrica, circulará una corriente eléctrica en el circuito formado por la celda, los cables de conexión y la carga externa.



Figura 9. Celda solar unión solido-solido

El costo de la manufactura de las celdas de silicio es alto. Otros conductores, de los cuales puedan ser depositados como películas delgadas, están siendo estudiadas en el mercado, pero pesar que la manufactura es más barata, la eficiencia es mucho menor comparada con las celdas de silicio, por lo tanto, otras tecnologías como las celdas multi-unión han sido desarrolladas.

8.7 Clasificación de celdas solares

Las celdas solares pueden dividirse en tres generaciones (Green, 2004). La primera generación se identifica con las celdas hechas a base de silicio cristalino. La segunda generación incluye la tecnología de películas delgadas que acaba de iniciar en el mercado, mientras que la tercera generación cubre la tecnología del futuro, las cuales aun no son comercializadas.

8.7.1 Primera generación: silicio cristalino (c-si)

Las celdas solares de primera generación se introdujeron comercialmente a principios de los años 80. Construidas a partir de obleas o tabletas finas de silicio semiconductor, aún se usan intensivamente en la actualidad. El silicio no absorbe la luz con mucha eficiencia, por lo que el grosor de las obleas no se puede reducir más allá de cierto-I.Q. Miriam González Paredes ______ 27 valor; además, son frágiles, lo que complica el proceso productivo desde los mismos inicios hasta la instalación final del panel solar. Aunque el silicio es el segundo elemento más abundante en la tierra, la alta pureza requerida y el alto consumo de energía para su procesamiento hace que el costo de la materia prima sea elevado. Dentro de esta generación se encuentran las celdas solares de silicio monocristalino y las de silicio policristalino

- Celda de silicio monocristalinas: están compuestas de planchas de aproximadamente 1/3 a 1/2 de milímetro espesor, las cuales se cortan de un gran lingote monocristalino que se ha desarrollado a aproximadamente 1400°C, este es un proceso muy costoso. El silicio debe ser de una pureza muy elevada y tener una estructura cristalina casi perfecta.
- Celda de silicio policristalinas: esta celda se fabrica por un proceso de moldeo en el cual el silicio fundido es vertido en un molde y se lo deja asentar. Entonces se rebana en planchas. Como las planchas policristalinas son hechas por moldeo son apreciablemente más baratas de producir, pero no tan eficiente como las celdas monocristalinas. El rendimiento más bajo es debido a las imperfecciones en la estructura cristalina resultando del proceso de moldeo.



Figura 10. Celda solar de silicio monocristalino y policristalino

En los dos procesos anteriormente mencionados, casi la mitad del silicio se pierde como polvo durante el cortado.

8.7.2 Segunda generación: películas delgadas

La segunda generación de celdas solares comenzó a finales de los años 90 con la introducción de la tecnología de láminas delgadas. Proporcionan una eficiencia similar a las de silicio, pero su grosor es unas 100 veces menor. Construidas apilando capas muy finas de diferentes materiales semiconductores, estas celdas presentan varios inconvenientes; a) las capas semiconductoras se depositan mediante un proceso a alto vacío que resulta muy caro y complicado, y b) se colocan sobre un substrato de vidrio, que requiere de procesos adicionales para establecer los necesarios contactos eléctricos. Los más exitosos materiales de segunda generación han sido las de cadmio telurio (CdTe), cobre indio galium selenio (CIGS), silicio amorfo (a-Si) y silicio multicristalino. Estas tecnologías prometen una alta eficiencia de conversión, especialmente CIGS-CIS. Las celdas solares sensibilizadas con colorantes y CdTe ofrece costos de producción mucho más bajos.

Las capas absorbentes en una celda solar de silicio tienen un espesor de 0.35 milímetros; la de una celda de láminas delgadas es de sólo 0.001 milímetros (1 micrómetro). Esto es posible porque los materiales utilizados absorben la radiación solar con mucha mayor eficiencia que el silicio cristalino. Hay tres tipos diferentes de celdas de láminas delgadas, provenientes de diversas patentes y fabricantes: silicio amorfo (a-Si), cadmio-telurio (CdTe) y seleniuro de cobre-indio-galio (CuInGaSe). Todas se caracterizan por su gran flexibilidad, al estar depositadas directamente sobre una fina capa de metal o vidrio.

Las celdas de lámina delgada tienen muchas ventajas incluyendo una deposición y un ensamblado más fácil, la capacidad de ser depositadas en substratos o materiales de construcción baratos, la facilidad de la producción en masa, y la gran conveniencia para aplicaciones grandes. Esta tecnología se basa en el uso de una película delgada de los componentes mencionados, una capa de semiconductor diseñada para absorber y convertir la luz solar en electricidad.

8.7.3 Celdas de tercera generación: nanocristalinas y fotoelectroquímicas

La actual tercera generación de celdas solares, también construidas a base de láminas delgadas. Las capas de material semiconductor se depositan directamente sobre metal, eliminando así pasos adicionales para colocar los contactos. Además, el procedimiento elimina la fragilidad del dispositivo, proporcionando celdas solares con un alto grado de flexibilidad, lo que resulta altamente ventajoso desde el punto de vista de su manipulación mecánica. Pero quizás la ventaja más importante sea que el proceso productivo se simplifica enormemente. En vez de la complicada deposición al vacío, las capas semiconductoras se aplican mediante un chorro de tinta que contiene partículas semiconductoras nanométricas, usando un proceso de impresión rotativo similar al del impreso convencional, empleado comúnmente para imprimir periódicos y revistas. Este proceso abarata grandemente el costo de producción. Por otra parte, su capacidad de generar energía es comparable con la de las celdas precedentes, e incluso mejor.

En la tabla I se compara el rendimiento de los nuevos sistemas de celdas fotoelectroquímicas con las celdas convencionales. Aunque las celdas compuestas con nanoestructuras son de baja eficiencia, ofrecen varias ventajas sobre sus competidores.

Tipo de celda	Material	Estructura	Eficiencia	Desventajas	Ventajas
Silicio	Silicio cristalino	Capa de Silicio tipo n dopado en un solo cristal	25	Bajo producción en masa	Alta eficiencia
		Capa de silicio tipo p		consumo de energía.	
	Silicio multicristalino	Capa de Silicio tipo n dopado en policristalino Capa de silicio tipo p	20.4	Baja eficiencia que las de silicio cristalino, variabilidad en los precios de la materia prima	Bajo costo de manufactura que la celda de silicio cristalino, alta eficiencia
	Silicio Amorfo	Capa tipo p y capa tipo n depositados por proceso CVD	9.5	Degradación con la luz	Uso relativamente pequeño de material de silicio, bajo costo
Basada en compuestos	GaAS (cristalino)	Metálico – orgánico	26.1	Alto costo, uso de materiales tóxicos	Alta eficiencia, soporta las radiaciones
	CdTe	Capa tipo p CdTe Película policristalina En la capa tipo n CdS	16.7	Uso de materiales tóxicos.	Gran variedad de métodos de producción, bandas de gap optimas para la generación, bajo costo de producción
	CIS/CIGS	Deposición de vapor de las películas de CIS/CIGS	19.4	Depende de las cantidades de los compuestos	Alta absorbancia óptica
Fotoelectro- química	Celdas con materiales nano- estructurados sensibilizados con colorantes	TiO ₂ , tinte y electrolito	10-11	Degradación de la luz ultravioleta se necesita mejorar la eficiencia y la estabilidad a altas temperaturas, aumentar la producción.	Bajo costo de producción
Multiunión Orgánicas de película delgada	GaInP/GaAs/Ge Celdas solares orgánicas	Multicapas Polímeros orgánicos	32 5 – 5.5	Baja producción en masa Poca estabilidad y eficiencia	Alta eficiencia Bajo costo de producción

Tabla I. Rendimiento de celdas solares fotovoltaicas y fotoelectroquímicas

Fuente: Science & technology trends, trends of research and development of Dye-Sensitized solar cell. Jin Kawakita (2009)

8.8 Celdas solares fotoelectroquímicas

Las celdas solares fotoelectroquímicas (PSCs), están constituidas por un fotoelectrodo, un electrolito redox, y un contraelectrodo. Distintos materiales semiconductores han sido estudiados, incluyendo formas monocristalinas y policristalinas de *n* y *p*-Si y *p*-GaAs, *n*- and *p*-InP, and *n*-CdS han sido usados como fotoelectrodos. Estos materiales, al estar en contacto con un electrolito redox adecuado, pueden obtener una eficiencia de conversión de la luz solar aproximadamente del 10%. Sin embargo, bajo irradiación, la fotocorrosión del electrodo ocurre frecuentemente debido al contacto con la solución del electrolito, resultando una baja estabilidad en la celda, por lo que se ha llevado a cabo a nivel mundial el desarrollo de PSCs, más estables.

Los semiconductores óxidos como son el TiO₂, ZnO y SnO₂, tienen una buena estabilidad en las celdas fotoelectroquímicas bajo irradiación solar, sin embargo, estos

semiconductores no pueden absorber la luz visible porque cuentan con una ancha banda de gap. Para ello es necesaria la sensibilización de las bandas de gap con fotosensibilizadores, como son los colorantes orgánicos. En el proceso de sensibilización, los fotosensibilizadores absorben la luz visible y excitan los electrones para ser inyectados a la banda de conducción del electrodo semiconductor. Esta sensibilización con colorantes de estos óxidos semiconductores se han estado usado para las celdas fotoelectroquímicas. Gerischer and Tributsch realizaron los primeros estudios en electrodos de ZnO sensibilizados con colorantes orgánicos, sin embargo, los materiales monocristales y policristales, no pueden absorber una gran cantidad del colorante, lo cual resulta una eficiencia baja de absorción de luz y consecuentemente, una baja eficiencia de conversión de fotocorriente.

Adicionalmente los colorantes orgánicos que fueron usados tenían un estrecho rango de absorción de la luz visible, lo cual también contribuye a un rendimiento bajo de la celda solar. Así, para mejorar la eficiencia de la conversión de luz y el rendimiento de la celda solar, se han enfocado en dos aspectos: desarrollo de fotoelectrodos con un área de superficie grande que pueda absorber una gran cantidad de colorante y sintetizar colorantes con más amplio rango de absorción. Se han obtenido resultados significativos en el rendimiento de las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC o celda de Gratzel) debido principalmente al desarrollo de los electrodos de películas delgadas de TiO₂ nanoporoso (O'Regan y Gratzel, 1991) con área de superficie capaz de absorber una gran cantidad del fotosensibilizador. En este tipo de celdas solares se utiliza como sensibilizador complejos de Rutenio capaz de absorber en el rango visible y cerca de la región IR desde 400 a 800 o 900 nm (Kohjiro y Hironori, 2003).

Recientes mejoras en el rendimiento de las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC) han sido realizadas por Gratzel y compañeros de trabajo en Suiza, alcanzando eficiencias (η) de 7 al 10% bajo irradiación A.M 1.5 utilizando una DSSC compuesta por TiO₂ nanocristalino de película delgada el cual cuenta con una estructura nanoporosa con gran área de superficie, un colorante a base de rutenio y un electrolito redox (O'Regan y Gratzel, 1991; Nazeeruddin et al, 1993) Las DSSC son una atractiva promesa para las aplicaciones de celdas solares, por lo que han sido investigadas intensamente a nivel mundial. El costo de fabricación comercial es relativamente bajo porque las celdas pueden hacerse de material de bajo costo y la manera de ensamble es simple y sencilla.

8.8.1 Funcionamiento de la celda solar sensibilizada con colorante (dssc)

Una celda solar sensibilizada con colorante está compuesta por un oxido conductor tranparente (TCO), donde se deposita un semiconductor nanocristalino generalmente de TiO₂, el cual está recubierto con una monocapa de colorante, un electrolito que contiene un par redox I⁻/3I⁻ en un disolvente orgánico y un contraelectrodo recubierto de platino. En la figura 11 se presenta un esquema del interior de la DSSC.



Figura 11. Esquema interior de la celda solar sensibilizada con colorante

En la DSSC la absorción ocurre en las moléculas del colorante el cual se encuentra atado al semiconductor nanocristalino de titanio. Cuando incide la radiación solar, los fotones de la parte visible del espectro (parte que transporta la mayor cantidad de energía) no son absorbidos por el TiO₂ debido a que la banda de gap de este es muy grande (3.2 eV), y son absorbidos por la monocapa del tinte, cuando electrones del tinte absorben fotones, transitan desde estados ocupados de menor energía a estado desocupados de mayor energía (generalmente, desde el HOMO (highest occupied molecular orbital) al LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)); por lo que un electrón pasa a tener un estado excitado y puede saltar desde el tinte a la banda de conducción del TiO₂.

En el semiconductor, el electrón se difunde desde el TiO₂ llegando al electrodo y sale hacia el circuito exterior (corriente eléctrica); por este circuito llegan los electrones al contraelectrodo y, allí, se reducen a la especie I₃ del electrolito, convirtiéndola en la especie I⁻ (par redox I⁻/3I⁻), la especie I⁻ viaja por difusión hacia el tinte y lo regenera cediendo electrones y llenando las vacancias creadas por la radiación solar (figura 12). De esta manera el proceso se transforma en un ciclo que genera una corriente eléctrica (Gratzel, 2003).

Varios procesos internos pueden afectar la eficiencia de este proceso de conversión:

- El regreso de electrones desde niveles de mayor energía del tinte, a sus niveles anteriores menos energéticos (punto 5 figura 12).
- El retorno de electrones desde niveles de mayor energía del TiO₂, a niveles energéticos del electrolito (punto 6 figura 12). Estos procesos negativos pueden combatirse empleando electrolitos de alta conductividad iónica, de modo que sea rápida la regeneración del tinte, y reduciendo el tamaño de los poros de la capa de TiO₂ de modo que se evite el contacto directo entre el electrolito y el vidrio conductor.

En a Figura12, se muestra el esquema del funcionamiento de una DSSC. Los procesos que tiene lugar son: excitación (1), inyección (2), reducción del electrolito (3), regeneración del colorante (4), durante el ciclo pueden producirse pérdidas de eficiencia por recombinación (5 y 6).



Figura 12. Esquema del funcionamiento de una DSSC

En los siguientes pasos se ejemplifica el funcionamiento de la celda solar sensibilizada con colorante:

- El colorante atado en la superficie del TiO₂ absorbe el flujo de fotones.
- El colorante es excitado desde su estado fundamental (S) hasta el estado excitado (S*) El electrón excitado es inyectado dentro de la banda de conducción del electrodo de TiO₂ dando como resultado la oxidación del colorante.

 $TiO_2 | S + hv \longrightarrow TiO_2 | S^*$ (1) $TiO_2 | S^* \longrightarrow TiO_2 | S^* + e_{cb}$ (2)

- El electrón inyectado en la banda de conducción del TiO₂ es transportado entre las nanopartículas de TiO₂ por difusión hacia el electrodo conductor transparente (TCO) hasta alcanzar el contraelectrodo a través de la carga externa y el cableado.
- El fotosensibilizador oxidado (S⁺) acepta electrones del ion redox I, regenerándolo al estado inicial (S), y el I se oxida al estado oxidado I₃.

 $TiO_2 | S^+ + e \longrightarrow TiO_2 | S$ (3)

El redox oxidado, I₃-, se difunde hacia el contraelectrodo y es reducido al ion I.

 $I_3 + 2 e_{pt} \longrightarrow 3 I$ (4)

8.8.2 Composición

La celda DSSC está formada por un vidrio conductor transparente, sobre el cual se deposita una película compuesta por nanopartículas de TiO₂; las nanopartículas están cubiertas por una monocapa de un tinte sensibilizador; sobre la película de TiO₂ con tinte se deposita un electrolito, el cual no solo cubre la capa de TiO₂ sino que además, penetra en los poros de la misma, sobre el electrolito se coloca el contraelectrodo (vidrio conductor transparente cubierto con una capa delgada de platino (catalizador).

8.8.2.1 Sustrato de vidrio recubierto de oxido conductor transparente (TCO)

La función principal que realiza el sustrato de oxido conductor transparente (TCO) es dejar pasar la radiación para que sea absorbida por el material adecuado, y colectar los electrones provenientes del semiconductor y cederlos al circuito externo. El TCO debe tener una alta transparencia y una baja resistencia. Además, la resistencia debe ser independiente de la temperatura arriba de 500 °C porque la sinterización del electrodo de TiO₂, se lleva a cabo a temperaturas entre 400 y 500 °C. Los dos sustratos conductores transparentes más usados son el oxido de estaño e indio (ITO) y el oxido de estaño dopado con fluor (FTO). Sin embargo el (ITO) es uno de los más famosos TCO materiales, que a pesar de tener una baja resistencia a temperatura ambiente, está resistencia incrementa significativamente a altas temperaturas en aire. En esta investigación se empleara el ITO como sustrato conductor transparente.

8.8.2.2 Semiconductor TiO₂ (fotoelectrodo)

La función principal del semiconductor es recibir los electrones provenientes del material absorbedor (colorante) y transportarlos hasta el sustrato conductor transparente. Varios materiales semiconductores como Si, GaAs, InP, and CdS, han sido utilizados como fotoelectrodos. Estos materiales cuando se utilizan con un electrolito redox adecuado pueden producir fotocorriente, sin embargo bajo irradiación, el fotoelectrodo en contacto con el electrolito sufre fotocorrosión, resultando una baja estabilidad en la celda. Una solución a esto es la utilización de semiconductores óxidos tales como TiO₂, ZnO, Nb₂O₅ y SnO₂ (Hagfeldt et al, 2010) los cuales tienen buena estabilidad bajo irradiación en solución, I.Q. Miriam González Paredes

sin embargo estos semiconductores óxidos estables no pueden absorber la luz visible debido a su amplia banda de gap (TiO₂: anatasa: Eg = 3.2 eV y rutile Eg = 3.0 eV) por lo tanto es transparente a la luz visible. Por dopaje o sensibilización, es posible mejorar la sensibilidad óptica y la actividad de los nanomateriales de TiO₂ en la región de luz visible. Los colorantes orgánicos usados en la DSSC se han utilizado como sensibilizadores en este tipo de celdas solares.

El TiO₂ ha sido extensamente utilizado como pigmento (Pfaff y Reynders (1999), pasta de dientes y como aditivo en alimentos (Phillips y Barbano, 1997) en farmacéuticas y protector solar (Hewitt, 1999). También cuenta con propiedades semiconductoras, fotocatalíticas, sensor de gas y fotovoltaicas (Gratzel 2011). El dióxido de titanio cristaliza en tres diferentes estructuras principales, que son Rutilo, Anatasa y Brokita (Diebold, 2003). En las celdas DSSC los fotoelectrodos preparados usando TiO₂ fase anatasa dan mejor eficiencia que en las celdas solares comparadas con otras estructuras cristalinas (Park et al, 2000)

Nanopartículas de TiO₂

En años recientes, la ciencia de nanomateriales y tecnología ha traído un crecimiento rápido de una nueva generación de celdas solares nanoestructuradas, las cuales son nanoestructuras hechas a base de materiales en nanoescala y fabricados por nanotecnologías. El avance en la eficiencia de las DSSC se produjo como resultado de la aplicación de electrodos nanocristalinos, debido al incremento masivo del área superficial sobre estos sustratos planos permitiendo significativamente que más moléculas de colorantes sean absorbidas. Este incremento en la superficie interna de la película semiconductora y la alta calidad de conexión de los nanopartículas de la película semiconductora permiten realizar un máximo carga de masa del fotosensibilizador y establecer conducción electrónica a fin de recoger eficientemente los electrones inyectados por el fotosensibilizador excitado. La microestructura de la película de TiO₂ tiene una gran influencia en los parámetros de salida de la celda solar. De ahí la importancia de controlar

dicha microestructura a través del control del proceso de elaboración.

I.Q. Miriam González Paredes -

El método original de preparación de nanopartículas de TiO₂ es el proceso de sol-gel, el cual se ha ido perfeccionándose, las partículas coloidales han resultado ser muy versátiles en la fabricación de electrodos de TiO₂. Las películas se pueden hacer en un solo paso y el tamaño del poro se puede controlar cambiando el tamaño de la partícula del coloide. Los coloides son partículas solidas con diámetros de 1-100 nm. Un gel es una red rígida, interconectada, con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor a un micrómetro (Hench, 1990)

Las películas de TiO₂ utilizadas en las DSSC tienen que seguir los siguientes requerimientos, con el objetivo de lograr una mejor eficiencia (Barbé et al 1997; Ito et al 2006):

- Buen transporte de electrones dentro de la capa de TiO₂ (a través de los granos de TiO₂) y el sustrato conductor transparente.
- Una buena absorbancia del colorante y una buena absorción con la luz.
- Disminuir la perdida de los electrones fotogenerados con el electrolito.
- Un elevada superficie interna para que las moléculas del colorante puedan anclarse en la película
- Una apropiada porosidad de la película asegurando la penetración del electrolito a través de la película.
- Buena conexión entre los granos de TiO₂ y buena adhesión con el sustrato conductor transparente.
- El espesor de la película no debe ser muy pequeño debido a que implica menor área para depositarse el tinte y, por lo tanto, menor absorción y aprovechamiento de la radicación incidente, ni muy grande porque eleva la resistencia al paso de electrones. Se recomienda un espesor entre 7 y 14 µm.
- El tamaño de los poros no debe ser tan pequeño que dificulte que el electrolito penetre entre ellos, ni debe ser tan grande en las proximidades del vidrio conductor transparente, que permita que el electrolito entre en contacto directo con este y se genere así el proceso de recombinación, afectando la eficiencia de la celda.

 Es recomendable la presencia de alrededor del 15 % de partículas grandes de TiO₂ (diámetros 300 nm), para que dispersen la radiación (sobre todo la infrarroja) dentro de la película de TiO₂ propiciando así una mayor probabilidad de que está pueda ser absorbida por el tinte.

En base a estos requerimientos se prepararon películas con dos soles de composición diferente con el objetivo de obtener nanopartículas de TiO₂, una buena adhesión de la película con el sustrato conductor transparente, un espesor de película apropiado así como nanopartículas de TiO₂ en fase anatasa. En el siguiente capítulo se detalla los procesos de elaboración de los soles y la deposición de las películas.

En los últimos años se han desarrollados métodos para sintetizar nuevas nanoestructuras de anatasa como son nanopartículas, nanocables, nanoláminas, así como materiales mesoporosos tales como aerogeles, ópalos y materiales fotónicos. Estos métodos incluyen sol gel (Azarova, 2012), micelas and micelas inversas (Zhang et al, 2002) hidrotermal (Che et al, 2003), solvothermal (Li et al, 2006) y oxidación directa (Wu, 2004). Se han desarrollado varias técnicas de deposición de películas delgadas como son dep coating, spin coating, deposición química de vapor, deposición física de vapor, electrodeposición, microwave. Sin embargo estas técnicas no son compatibles para la deposición de grandes superficies y por lo tanto están limitadas. Recientemente el recubrimiento por rocío a través de un aerógrafo convencional fue introducido como un método de deposición de gran superficie (Hoth et al, 2009; Azarova et al, 2012; Susanna et al, 2011; Girotto et al, 2009) manteniendo así la relación costo-eficiencia. Esta técnica de aerografía se utiliza en artes gráficas, recubrimientos industriales y pintura. Presentando ventajas como la de obtener capas con mayor grado de homogeneidad lo que implica una mejora de las propiedades funcionales de dicho recubrimiento, evitando la formación de agregados de sólidos-líquidos (grumos) en la capa que se deposita, además de que es mucho más barato. Las deposiciones de películas de TiO₂ nanocristalino que se utilizo en esta investigación se llevó a cabo por medio de la técnica de aerografía e inmersión (dep coating).

8.8.2.3 Tinte sensibilizador

El TiO₂ es un semiconductor con alta banda de gap, por lo que solo una parte pequeña del espectro solar (por debajo de 350 nm) puede absorber. En orden de extender la absorción del espectro solar un monocapa de tinte sensibilizador es depositado en la superficie de la capa del TiO₂. Diversos complejos metálicos y colorantes orgánicos han sido sintetizados y utilizados como sensibilizadores. Siendo los compuestos de rutenio que presentan una eficiencia del 11-13% (Chiba et al, 2006; Buscaino et al, 2008). Sin embargo, el uso de estos metales de rutenio es caro y contienen metales pesados el cual es indeseable desde el punto de vista ambiental (Amao y Komori, 2004). Por lo tanto, es posible utilizar colorantes orgánicos como una alternativa de fotosensibilizadores. Además que son baratos y se han reportado eficiencias de hasta el 9.8 %(Zhang et al, 2009).

El sensibilizador ideal para una celda fotovoltaica debe absorber toda la luz por debajo del umbral de longitud de onda aproximadamente de 900 nm, lo cual equivaldría a un semiconductor con una banda de gap de 1.4 eV (Zhang et al, 2009). La deposición de una monocapa de tinte sensibilizador en la superficie nanoestructurada del óxido semiconductor, se suele realizar por medio de la inmersión del electrodo sinterizado, en una solución de tinte sensibilizador, durante unas 24 horas. Actualmente se realizan numerosas investigaciones para obtener sensibilizadores con mejores respuestas, y menores costos, que los compuestos de rutenio. En este trabajo se utilizo como tinte sensibilizador, dos colorantes naturales que se obtuvieron del betabel (Beta vulgaris var) y de pimienton (Capsicum annuum).

8.8.2.4 Electrolito

El electrolito sirve para regenerar el tinte el cual ha sido oxidado por la inyección del electrón en el semiconductor y para transferir la carga positiva al contraelectrodo, donde el

par redox es regenerado por el electrón que fluye de regreso a través del circuito externo. El electrolito redox mas utilizado en este tipo de celdas solares es el basado en I⁻/3I⁻. Tiene un potencial redox (E(I-/I3-.) = 0.1 - 0.3 V dependiendo del solvente) y aceptable para la absorción de la luz visible. Los solventes orgánicos más utilizados son los derivados de nitrilos como el acetronitilo, propionitrilo, metoxiacetonitrilo y metoxipropionitrilo los cuales producen una alta conductividad iónica.

8.8.2.5 Contraelectrodo

El contraelectrodo se puede preparar fácilmente mediante la deposición de una película delgada de platino sobre un sustrato de vidrio conductor. Esta deposición se lleva a cabo mediante electrodeposición, spray pirolisis, sputtering y deposición de vapor.

IX. PARTE EXPERIMENTAL

9.1 MATERIALES

La parte experimental se desarrollo en dos etapas, la primera se realizo en el Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México, donde se elaboro el sol-A, se realizaron las deposiciones de películas por medio de inmersión y fueron caracterizadas con los equipos que cuenta el IIM, llevándose a cabo las siguientes técnicas de caracterización:

- Difracción de Rayos X (DRX): Para determinar la fase cristalina de las películas tratadas a diferentes temperaturas
- Microscopia de Fuerza Atómica: Para la característica morfológica de las películas.
- Microscopia Electrónica de Barrido: Para determinar el espesor de las películas.

La segunda etapa se desarrollo en las instalaciones del Instituto de Cerámica y Vidrio del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (ICV-CSIC) de Madrid España, donde se elaboro el sol-B, se llevo la deposición de las películas por medio de inmersión (dep coating) y aerografía y se elaboraron colorantes naturales. Las técnicas de caracterización que se utilizaron fueron:

- Difracción de Rayos X (DRX): Se analizaron las películas depositadas por inmersión y aerografía tratadas a 500 °C elaboradas con el sol-B. Además se llevo a cabo el análisis en polvo uno tratado a 450, 500 y 550 °C
- Espectroscopia de Raman: Se analizaron las películas depositadas por inmersión y aerografía tratadas a 500 °C elaboradas con el sol-B
- Espectrofotómetro UV-VIS: Esta técnica se utilizo para determinar en qué rango del espectro visible se encuentra la película de TiO₂ y también se analizaron los colorantes utilizados.
- Se ensambló la celda solar utilizando las películas elaboradas, para la caracterización eléctrica de las películas.

9.1.1. Sustrato oxido conductor transparente ITO

Como sustrato conductor transparente se utilizó ITO: 50X75X1.1 mm Rs = 4-8 ohms Delta Technologies, Limited

9.1.2 Semiconductor TiO₂ nanocristalino

Como se menciono anteriormente el TiO₂ nanocristalino (formado por partículas con diámetro entre 10 y 80 nm) es el más empleado en este tipo de celdas solares, ya que es estable, de preparación fácil, poco costosa y se puede controlar su microestructura (área superficial, tamaño promedio de partículas, porosidad, rugosidad) mediante el proceso de elaboración. Las partículas de TiO₂ tienen una elevada tendencia a aglomerarse en partículas grandes, lo cual permite una reducción en el área de la superficie. Por lo tanto, es muy importante sintetizar nanopartículas de TiO₂ con estructura cristalina deseada y un tamaño de partícula controlado. Por lo que es una gran ventaja adicional que las nanopartículas de TiO₂ se sintetizaran con una temperatura baja. Considerando esto, a las películas de TiO₂ se les dio un tratamiento térmico a diferentes temperaturas y se analizo la temperatura en la que se obtiene la fase cristalina anatasa de cada película por medio de Rayos X y espectroscopia de Raman, los resultados se presentan en el siguiente capítulo.

9.1.2.1 Síntesis de TiO₂ nanocristalino por medio de sol gel

En general, el proceso de sol-gel implica la transición de un sistema en estado líquido, "sol" (suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaño nanométrico) a una fase sólida denominada "gel" (solido constituido por al menos dos fase, con la fase líquida atrapada e inmovilizada por la fase sólida (Fernández y Guzmán, 2007). Las reacciones más importantes que ocurren el sistema durante la formación del sol y su transición al gel, son la hidrólisis y la condensación (Brinker y Scherer, 1991). Los precursores usados en la preparación del "sol" son los compuestos metal-orgánicos (alcóxidos). En un proceso típico sol-gel, el precursor experimenta una serie de reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una suspensión coloidal o "sol", normalmente se utiliza un ácido o una base como catalizadores. En un sistema se forman cadenas de partículas sólidas pequeñas inmersas en el liquido (solvente orgánico). Las partículas sólidas, o las cadenas de partículas, son tan pequeñas, de 1 a 1,000 nm que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones que predominan son las de tipo Van der Waals. La

transformación de sol a gel permite obtener materiales cerámicos con diversas formas y la obtención de películas finas sobre sustratos.

Para este trabajo se prepararon dos tipos de sol, el primer sol (sol-A) se utilizó isopropóxido de titanio como precursor, alcohol absoluto como solvente y ácido nítrico para ayudar a favorecer la formación de nanopartículas. En el segundo sol (sol-B) se utilizó isopropóxido de titanio como precursor, alcohol isopropílico como solvente, acido acético y acetilacetona como agente adherente. Una vez que se obtuvieron los soles, se depositaron las películas en el vidrio conductor transparente y posteriormente se llevaron a tratamiento térmico a diferentes temperaturas con el fin de obtener la fase cristalina anatasa.

9.1.2.1.1 Elaboración del sol-A

El procedimiento de preparación inicio con la adición de alcohol absoluto al isopropóxido de titanio, agitándose por dos horas, y posteriormente se añadió 0.5 ml de acido nítrico 0.1 M y se dejó agitar por 24 hrs. (figura 13) obteniéndose un gel blanco.



Figura 13. Proceso de elaboración de sol-A

9.1.2.1.2 Elaboración del sol-B

Para la preparación de este sol de TiO_2 se disolvieron en 50 ml de alcohol isopropílico 3.0 mililitros de acetilacetona y 10 ml de isopropóxido de titanio, obteniéndose una solución A; se mezclaron 4.0 mililitros de agua desionizada, 20 mililitros de alcohol isopropílico y 2.0 mililitros de de acido acético para obtener una solución B. La solución B se añade a la solución A gota a gota y se deja agitar por 24 hrs. Obteniéndose un gel de color amarillo. La acetilacetona se añade con el propósito de reducir la velocidad de reacción de condensación e hidrólisis y formar un sol estable (figura 14).



Figura 14. Preparación del sol-B

9.1.2.2 Deposición de la película de TiO₂ utilizando el sol-A

La deposición de la película se hizo en el sustrato conductor transparente, el cual se limpio con solvente y se lavo con agua destilada. Después de la limpieza y secado el sustrato se sumergió en el gel retirándose uniformemente. La película de vidrio se escurre en la superficie del sustrato solidificando rápidamente a través de la evaporación del solvente, para posteriormente introducirlo a la estufa a 100 °C por un tiempo de media hora, repitiendo la operación hasta obtener capas de dos, tres y cuatro películas, una vez que se secaron en la estufa se llevó a cabo la calcinación de las películas en el horno a temperaturas de 400, 600, 700 y 800 °C con un incremento de temperatura de 5 °C/min, por un tiempo de una y dos horas, con el objetivo de encontrar la temperatura adecuada de formación de anatasa (figura 15).



Figura 15. Deposición de la película por método de inmersión utilizando el sol-A

9.1.2.3 Preparación de las películas de TiO₂ utilizando el sol-B

a. Deposición de la película por medio de inmersión (dep coating)

En la deposición de la película por medio de inmersión, se lavo con jabón y agua destilada el sustrato conductor transparente antes de la deposición. En la máquina de dep coating se coloco el sustrato conductor para introducirlo al sol y se retiro con una velocidad de 32 cm/min, después de cada inmersión la película se seco en la estufa a una temperatura de 100 °C y un tiempo de 30 min, una vez transcurrido el tiempo se vuelve a depositar la otra capa y así sucesivamente, una vez obtenidas la capas deseadas se introducen en el horno a una temperatura de 500 °C durante 2 horas con una velocidad de calentamiento de 1°C/min con el fin de obtener la fase cristalina anatasa (figura 16). De manera paralela se llevo a cabo el tratamiento térmico del gel-B llevándose a la temperatura de 450, 500 y 550 °C donde se obtuvo un polvo blanco y se analizó por Rayos X para determinar la temperatura donde inicia la formación de anatasa.



b. Deposición de la película por medio de aerografía

Una vez lavado y secado el vidrio conductor transparente se llevo a cabo la deposición de la película por medio de un aerógrafo por succión de acción sencilla, esta técnica de deposición consiste en la proyección del sol sobre el sustrato por medio de un flujo de aire controlado para formar la capa y se deja secar debajo de una lámpara de alta intensidad, una vez seca se vuelve a depositar otra capa del sol y así sucesivamente hasta terminar el volumen del depósito de vidrio, para posteriormente darles el tratamiento de térmico a un temperatura de 500 °C durante 2 horas con una velocidad de calentamiento de 1°C / min (figura 17).



Figura 17. Deposición de la película por método de aerografía utilizando el sol-B

9.1.2.4 Tinte sensibilizador

El rendimiento de la DSSC depende principalmente del colorante sensibilizador y del ancho de banda del semiconductor (Gratzel, 2003). La sensibilización del ancho banda de gap de semiconductores usando colorantes naturales es usualmente atribuido a las antocianinas (Hao, S. et al, 2006; Cherepy N. et al, 1997). Las moleculas de antocianinas pertenecen al grupo de colorantes naturales responsables de diferentes colores en el rango de rojo-azul, encontrado en las frutas, flores y hojas de las plantas. Los grupos carbonilo e hidroxilos presentes en las moléculas de las antocianinas pueden unirse a la superficie porosa de la película de TiO₂. Esto hace la tranferencia de los eletrones desde la molecula de antocianina a la banda de conducion del TiO₂. En este trabajo se extrajeron colorantes naturales del betabel (Beta vulgaris var) y de pimienton (Capsicum annuum) como sensibilizadores los cuales contienen antocianinas. Para la obtencion del colorante del betabel (Beta vulgaris var) se utilizaron 20 gramos de betabel los cuales se machacaron y se disolvieron en etanol absoluto dejandose reposar por 24 horas para posteriormente filtrar la solucion y eliminar los residuos solidos. Y para el pimienton, se utilizo 1 grm de pimienton en polvo, el cual se disolvio en 50 ml de etanol absoluto dejandose reposar por 24 hrs para posteriormente filtrar la solucion y eliminar los residuos. Una vez obtenidos los colorantes se sumergieron las peliculas de TiO₂ con el objetivo de que se adheriera a la película. Se llevo a cabo el analisis de los colorantes por medio del espectofotometro UV para analizar los rangos de absorcion en el espectro. Los resultados se muestran en el siguiente capitulo.



Foto 6. Colorante obtenido del betabel y la remolacha

9.1.2.5 Electrólito

Se compro un electrolito preparado el cual está compuesto de 0.5 M ioduro de potasio mezclado en iodo 0.05 M en acetronitrilo.

9.1.2.6 Elaboración de la celda solar

Una vez que se tienen las películas de TiO_2 depositadas en el vidrio conductor transparente se aplica el colorante por medio de inmersión del sustrato conductor transparente que contiene TiO_2 dentro del colorante por dos horas para que coloree la película, se lava la película con etanol y se seca suavemente con una tela absorbente (foto 7). Se recubre el contraelectrodo (sustrato conductor transparente) con grafito sobre el lado conductor también se utilizo papel grafito como contraelectrodo. Posteriormente se agrega unas gotas de electrolito a la película sensibilizada con colorante y se unen en forma de sándwich electrodo contra el contraelectrodo (foto 8). Balancear las placas para que los bordes de cada placa queden expuestos. Estas servirán de punto de contacto para los electrodos negativo y positivo de tal forma que podamos extraer la electricidad y probar el funcionamiento de la célula solar.



Foto 7. Películas de TiO2 sensibilizadas con colorantes



Foto 8. Unión del electrodo y contraelectrodo

9.2 TECNICAS DE CARACTERIZACION DE MATERIALES Y PELICULAS

9.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos-X es una técnica de análisis no destructiva que permite realizar la identificación y cuantificación de las fases cristalinas de los materiales, sea éste un sólido o bien en forma de polvo. La difracción de rayos X (XRD) consiste hacer pasar un haz de rayos X con cierta longitud de onda, el cual incide sobre una muestra y se difracta en las fases cristalinas presentes en la muestra de acuerdo a la ley de Bragg. La intensidad de los rayos X difractados se miden en función de la difracción del ángulo 20 y la orientación de la muestra. XRD puede también determinar los perfiles de orientación, los espesores de las películas y arreglos atómicos en materiales amorfos y multicapas. (Encyclopedia of materials characterization. C Richard Brundle). El haz de rayos X que pasa a través de la muestra se difracta en fases cristalinas presentes de acuerdo a la ley de bragg, dada por la ecuación:

 $n\lambda = 2dsen(\theta)$

Donde n es número entero; λ longitud de onda del haz incidente; d: distancia entre los planos de la red cristalina y θ ángulo entre planos incidentes y los planos de dispersión. En la figura 18, se ofrece una representación esquemática del proceso que se sigue al incidir el haz, puede ser considerado como una onda plana. Haz 1 se refleja en plano de la superficie atómica A, mientras que haz 2 se refleja en el próximo plano atómico debajo B. En ambos casos (haz 1 y 2), los ángulos de reflexión son los mismos que los ángulos de incidencia θ . Debido a que el haz incidente es una onda plana, el haz 1 y 2 están en fase antes de que alcancen la muestra.



Figura 18. Representación de la Ley de Bragg

En este proyecto se analizaron polvos de TiO₂ así como las películas delgadas. En el caso del análisis de las películas delgadas, fue necesaria la minimización del ángulo de penetración del haz en la muestra. Si la penetración del haz es mayor que el espesor de la película, el difractograma dará información tanto de la película como la del sustrato. La difracción de un rayos X con un ángulo de incidencia bajo se llama difracción de rayos X a ángulo rasante. Los espectros de DRX-Rasante realizados en esta tesis fueron registrados utilizando un equipo Panalytical X'Pert PRO theta/theta con radiación K α de cobre (λ = 1.54Å). El intervalo de 2 θ vario entre 20 y 70°, con un ángulo de incidencia de 0.5°, un tamaño de paso de 0.05° y un tiempo de acumulación de 5 segundos por paso.

9.2.2 Microscopia de Fuerza Atómica

El Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) es un instrumento mecano-óptico que detecta fuerzas a nivel atómico (del orden de los nano Newton) a través de la medición óptica del movimiento sobre la superficie de un *cantilever* muy sensible terminado en una punta con un cristal de forma piramidal (Figura 19)



Figura 19. Principio de Microscopia de Fuerza Atómica

La microscopia de fuerza atómica (MFA) sondea la superficie de una muestra con una punta muy aguda. La punta de forma lineal se localiza al final del brazo del cantilever de 0.2 mm de longitud, y está constituida por otra más pequeña que es la que interacciona con la superficie de la muestra y oscila su longitud de 10 a 20 micras, su radio de curvatura también oscila en nanómetros. La fuerza entre la punta y la superficie de la muestra hace que el cantilever se doble o flexione por las fuerzas de Van der Waals. Un detector mide esta flexión que ocurre conforme la punta barre la superficie y con ello se obtiene un mapa topográfico. Este tipo de medida puede ser aplicada tanto a materiales aislantes, semiconductores o conductores, las fuerzas más común que contribuyen a la flexión del cantiléver son la fuerza de Van der Waals (Flores C. 2011). La resolución del instrumento es de menos de 1 nm, y la pantalla de visualización permite distinguir detalles en la superficie de la muestra con una ampliación de varios millones.

Hay varias técnicas de trabajo del equipo de MFA:

- Técnica de contacto: este modo de barrido provee retroalimentación, la repulsión entre el cantiliver y la muestra permanecen constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura, siendo el modo más común de barrido.
- Técnica de altura constante: En este modo de barrido la altura del cantiliver se mantiene constante durante el barrido. Se mide la atención del cantiliver. Al no haber retroalimentación, es posible barrer a alta velocidad.
- 3. Técnica sin contacto: Este modo de barrido provee retroalimentación, y la atracción entre la muestra y el cantiliver (vibra cerca del punto de resonancia) permanece.

constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. La resolución es un poco menor debido a la distancia entre el cantiliver y la muestra.

4. Técnica dinámica: Este modo provee retroalimentación, en tanto que la repulsión entre la muestra y el cantiliver (vibra cerca del punto de resonancia) permanece constante. De la intensidad de la retroalimentación se mide la altura. Dado que hay poco razonamiento de la superficie, este modo es ideal para muestras que se mueven con facilidad.



Figura 20. Imagen de técnica de contacto (A), altura constante (B), sin contacto (C), dinámica (D)

En este estudio, y para el caso del análisis de las películas elaboradas por el gel-A y deposición de la película por medio de inmersión el análisis morfológico de alta resolución se realizó por AFM a través de la técnica de contacto, utilizando un microscopio (Scaning Probe Microscopy) JSPM-4210 del IIM-UNAM.

9.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En el microscopio electrónico de barrido (MEB) nos permite obtener imágenes de la superficie de las películas. La versatilidad del microscopio de barrido para el estudio de películas proviene de la amplia variedad de señales que se generan cuando el haz de electrones interacciona con la muestra. Este esquipo permite la observación de la morfología y topografía sobre la superficie de los sólidos con muy buena resolución y gran profundidad de campo. En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución.

Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea. Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "Chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopia electrónica. En la microscopia electrónica de barrido es formada mediante la focalización de una fina fuente de electrones sobre la superficie de la muestra. La fuente de electrones barre la muestra en una serie de líneas y redes, construyéndose una imagen de la superficie en un monitor (Figura 21).

Microscopio electrónico de barrido (MEB)



Figura 21. Diagrama del microscopio electrónico de barrido

Los electrones bombardean una pequeña área:

Reflexión elástica sin pérdida de energía absorbidos por la muestra y producir electrones secundarios de baja energía (+ rayos X) absorbidos por la muestra y producir luz visible. La imagen se forma a partir de los electrones secundarios. Los electrones secundarios son atraídos hacia el portamuestras (reflectante) mediante un potencial positivo (50 volt). Al atravesar la muestra e incidir sobre el portamuestras se genera una luz que mediante un fotomultiplicador se convierte en una señal de voltaje, la cual se convierte en imagen. La magnificación de la imagen se produce al barrer un área muy pequeña. Las imágenes SEM se pueden obtener sobre cualquier especie en masa (no han de ser muy finas como en TEM). (Martínez 2006)

Preparación de las muestras no conductoras

Consiste en proveer a las muestras de una superficie conductora de la electricidad y del calor que facilite sin carga durante el barrido para lo cual es necesario usar carbón o metales pesados como oro, platino. De entre las numerosas pautas existentes para el recubrimiento destaca el bombardeo iónico en cámara de vacío, conocido como sputtering. El procedimiento más común es la metalización con oro o doble metal con carbón y oro.

9.2.4 Espectrofotómetro UV-VIS

El funcionamiento del espectrofotómetro consiste básicamente en iluminar la muestra con luz blanca y calcular la cantidad de luz que refleja o absorbe dicha muestra en una serie de intervalos de longitudes de onda. Esto se consigue haciendo pasar la luz a través de un dispositivo monocromático que fracciona la luz en distintos intervalos de longitudes de onda. Los espectrofotómetros nos pueden dar datos de absorbancia o reflectancia de las muestras analizadas. Los datos de absorbancia no da información sobre la naturaleza de la sustancias en la muestra. Esto podemos lograrlo midiendo la absorbancia (Abs) a distintas longitud de onda *(l)* y graficar estos valores en función de la longitud de onda formando un espectrograma. Como cada sustancia tiene unas propiedades espectrales únicas, distintas sustancias producen distintos espectrogramas. Esto se debe a que cada sustancia tiene un arreglo de átomos tridimensional particular que hace que cada sustancia tenga características únicas. Al ser expuestos a la luz del especrofotómetro, algunos electrones de los átomos que forman las moléculas absorben energía entrando a un estado alterado. Al recuperar su estado original, la energía absorbida es emitida en forma de fotones.

Esa emisión de fotones es distinta para cada sustancia, generando un patrón particular, que varía con el largo de onda usado. Dependiendo del largo de onda, será la cantidad de energía absorbida por una sustancia, lo que logra generar un espectro particular al graficar Abs vs *l*. El espectrofotómetro mide la absorbancia de una muestra en los espectros de luz ultravioleta y visible (200 a 850 nm). El largo de onda es determinado por un prisma que descompone el rayo de luz de acuerdo al largo de onda escogido. Luego la luz pasa por una hendidura que determina la intensidad del haz. Este haz atraviesa la muestra y llega a un tubo fotográfico, donde es medido. La cantidad de luz que atraviesa la muestra es el porcentaje (%) de tramitancia. Podemos usar esta unidad o cambiarla a absorbancia usando la siguiente ecuación.

%T = - Log Abs.

El espectrofotómetro nos puede dar ambos valores a la misma vez, ahorrando la necesidad de hacer los cálculos.

Para la determinación de las propiedades ópticas de las películas y del colorante se realizo la medición de el espectro de absorbancia / transmitancia por medio del Espectrofotómetro Ultravioleta-Visible, Perkin Elmer, Lambda 950.

9.2.5 Perfilómetro

Los espesores de las capas de TiO₂ se determinaron por medio de la técnica de Perfilometría que mide la variación de altura en un escalón producido por rayado sobre la muestra recubierta. El equipo cuenta con una punta de diamante acoplada a un transductor, que se va desplazando sobre la superficie. El equipo mide la variación de altura entre la superficie y el fondo del surco, que coincide con el espesor de la capa. Para ello se le hizo una línea a las películas procurando llegar hasta el vidrio conductor transparente con el objetivo de formar un surco y llevar a cabo la medición.

El perfilómetro que se utilizó para la medición del espesor de las películas es el modelo Talystep, Taylor Hobson (UK). El intervalo de medida es de 30 nm a 12 μ.

9.2.6 Espectroscopia de Raman

La **espectrometría Raman** es una técnica espectroscópica utilizada en física de la materia condensada y también en química para el estudio de los modos vibracionales, rotacionales y otros de baja frecuencia en un sistema (Gardiner, 1989). El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, y examinar la luz dispersada por dicha nuestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultando de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se conoce como dispersión de Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas al radiante incidente es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias son frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes. Para que la molécula exhiba el efecto Raman es necesario un desplazamiento en la polarizabilidad molecular, o cantidad de deformación de la nube de electrones con respecto a la coordenada vibracional. La cantidad del desplazamiento de polarizabilidad determinará la intensidad de la dispersión Raman, siempre que el desplazamiento Raman sea igual al nivel vibracional que está involucrado.

Las películas se analizaron con el Microscopio Raman Confocal con AFM, WITec / Alpha 300AR, del ICV. El equipo combina las potencialidades de un Microscopio de Fuerzas Atómicas, MFA, con las potencialidades para la caracterización composicional y estructural de materiales a escala submicrométrica que permite la Espectroscopia Raman Confocal. El sistema permite la obtención de imágenes topográficas de alta resolución por MFA (hasta 3 nm de resolución lateral, dependiente de las puntas empleadas); imágenes y cuantificación de variación de las propiedades elásticas de la superficie de los materiales; y una caracterización estructural mediante espectroscopia Raman con resolución espacial de 300 nm

X. RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presenta primero los resultados obtenidos en el IIM-UNAM donde se trabajo con el sol-A y deposición de la película por medio de inmersión. Como se menciono anteriormente, las películas se caracterizaron por medio de Rayos X, Microscopia de Fuerza Atómica y Microscopia Electrónica de Barrido. Posteriormente se presentan los resultados obtenidos en el ICV-CISC donde se preparo el sol-B y se llevo a cabo la deposición de las películas por medio de inmersión (dep coating) y aerografía, las cuales se caracterizaron por Espectroscopia de Raman y Rayos X, y posteriormente se presentan los espectros de absorbancia de los colorantes naturales obtenidos; por medio del perfilómetro se obtuvo el espesor de las películas y por último se presenta la caracterización eléctrica de las películas.

10.1 Difracción de rayos X (XDR) de las películas elaboradas con el sol-A.

En la figura 22 se muestran los patrones de difracción de rayos X de las películas de TiO₂ elaboradas con el sol-A a 2 inmersiones a 400, 600 y 800 °C por dos horas. Como se observa existen picos de intensidad definidos correspondiendo a la tarjeta 00-021-1272 fase anatasa en las películas tratadas a 600 y 800 °C. También se puede observar el efecto de la temperatura en los cambios de fase de las películas; la película tratada a 400 °C presenta aun fase amorfa y un pico que corresponde a la tarjeta 00-002-0514 brookita.



Figura 22. DRX de películas TiO₂ a dos inmersiones tratadas a 400, 600 y 800 °C
Se llevó a cabo el análisis a las películas de TiO_2 elaboradas con el sol-A, 3 inmersiones a 400, 600 y 700 °C por dos horas, en la figura 23 se puede apreciar la presencia de brookita a la temperatura de 400 y picos más intensos de anatasa a 600 C de acuerdo a la tarjeta 00-021-1272, a temperatura de 700 aparece fase rutilo tarjeta 00-21-1276.



Figura 23. DRX de películas TiO₂ a tres inmersiones tratadas a 400, 600 y 700

El patrón de difracción de la película de TiO₂ elaborado con el sol-A a cuatro inmersiones se presenta en la figura 24, donde se observan picos bien definidos correspondientes a la fase cristalina anatasa tarjeta 00-021-1272. Como se menciono la fase cristalina anatasa favorece al rendimiento de las celdas solares DSSC, en base a esto, la película elaborada con el sol-A, cuatro inmersiones tratada a 700 C podría ser la más favorable para este tipo de celdas.



Figura 24. DRX de película TiO₂ a cuatro inmersiones tratadas a 700 °C

10.2 Microscopía de Fuerza Atómica de las películas elaboradas con el sol-A.

Para ver las características morfológicas de las películas elaboradas con el sol-A, se utilizo la técnica de Microscopia de Fuerza Atómica (MFA). En la película elaborada con sol-A a tres inmersiones tratada a 700°C, primero se realizo un barrido de modo de contacto de 2.5 X 2.5 μ m (figura 25a), donde se puede observar granos y bordes de granos de 0.25 hasta 5 micras de dimensión lateral. Posteriormente se hizo un barrido más pequeño de 538 nm x 538 nm (figura 25b) donde se puede apreciar la formación de aglomerados de partículas de 200 nm de longitud. Con el propósito de poder determinar el tamaño de partícula que compone los aglomerados se hizo un barrido de 155 nm x 155 nm, sin embargo no fue posible observar claramente el tamaño de partícula, solo se pueden observar un espesor que va de 0.907 a 0.114 nm de bordes de grano nanómetros (figura 26).



Figura 25. Imagen MFA de la película TiO₂ sol-A a tres inmersiones tratada a 700°C. (a) imagen a 2.5 x 2.5 μ m (b) imagen a 538 nm x 538 nm



Figura 26. Imagen MFA a 155 X 155 nm de la película de TiO₂ sol-A a tres inmersiones tratada a 700°C

En la figura 27 se presenta una serie de micrografías a diferentes escalas de la película formada por tres inmersiones en el sol-A de TiO₂ tratada a 400 °C, primero se llevo a cabo un barrido de 5 x 5 μ m (Figura 27a) done se puede observar la rugosidad de la película y a simple vista no se identifican aglomerados de partículas como en la película anterior tratada a 700°C esto se le puede atribuir al tratamiento térmico ya que al incrementar la temperatura aumenta el tamaño de grano pudiendo generar aglomerados de partículas. Posteriormente se realizo una aproximación a 1 X 1 μ m (figura 27b), donde se observan partículas en la superficie con tamaño de 1.90 a 4.23 nanómetros aproximadamente. Esta película con tamaños de partículas manométricos puede resultar favorable para las celdas DSSC, sin embrago, de acuerdo con los resultados del análisis de Rayos X de esta película tratada a 400 °C, aun presenta fase amorfa y no se muestra formación de cristales de anatasa.



Figura 27. Imagen MFA de la película TiO₂ sol-A a tres inmersiones tratada a 400 °C. (a) imagen a 5 x 5 μ m (b) imagen a 1 x 1 μ m

Posteriormente se llevo a cabo un acercamiento hacia la parte interna de la película y se puede observar que se cuenta con otra capa interna constituida de aglomerados de partículas (figura 28) podría ser la segunda capa aplicada durante el proceso de deposición por inmersión.



Figura 28. Imagen MFA a 22.5 X 22.5 nm de la película TiO_2 sol-A a tres inmersiones tratada a 400 °C

Con el propósito de ver la influencia de la temperatura y las grietas formadas por la aplicación de las capas de TiO₂ depositadas por inmersión se caracterizo a la película de TiO₂ sol-A a una inmersión tratada a 400 °C. En la figura 29 se observa la rugosidad de la película así como partículas de tamaño manométrico. Se procedió a hacer un acercamiento de 107 nm x 107 nm y se puede ver partículas de 0.3 nanómetros en promedio esto se debe a que solo se aplico al vidrio conductor una capa de sol-A de TiO₂ tratada a una temperatura de 400 C. Obtener películas nanométricas es lo que se espera en este trabajo, sin embargo con la aplicación de una sola inmersión del vidrio conductor en el sol-A el espesor de la capa es muy pequeña la cual propiciaría una recombinación del electrolito, permitiendo el

contacto directo del electrolito y el vidrio conductor, influyendo así con los parámetros de salida de la celda.



Figura 29. Imagen MFA de la película de TiO₂ sol-A a una inmersión tratada a 400°C. (a) imagen a $1 \times 1 \mu m$. (b) Imagen a 107 nm x 107 nm.

10.3 Microscopia Electronica de Barrido de las películas elaboradas con el sol-A.

En la figura 30 se muestran imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) de la película de TiO_2 sol-A a tres y cuatro inmersiones a 700°C respectivamente, donde se puede ver que la superficie no es homogénea, presentando una morfología superficial de canales de hasta 20 µm de ancho, lo cual significa que la película no tiene una buena adherencia con el sustrato conductor transparente, a pesar de los datos obtenidos por rayos X que demuestra que se obtiene fase anatasa a esa temperatura, este tipo de morfologia supeficial podria generar una recombinacion entre el electrolito con el sutrato conductor transparente, el electrolito con el sutrato conductor transparente, ademas de que no habria un buen enlace del colorante con la superficie del semiconductor.



Figura 30. Imágenes obtenidas por MEB de las películas de TiO₂-solA depositadas por inmersión a 700C. (a) tres capas, (b) cuatro capas.

En la figura 31 se muestra la micrografía de la película de manera lateral, con el objetivo de determinar el espesor de la película, obteniéndose para el caso de la película de TiO₂-solA, a tres inmersiones tratada a 700 °C un espesor de 20 µm, pero como se puede ver en la micrografía (b) la película no es uniforme por lo que el espesor de película puede variar ya que presenta largos agrietamientos que se pudieron formar durante el proceso de horneado.



Figura 31. Micrografías de MEB, (a) película de TiO_2 a 700°C 3 inmersiones depositada en sustrato de vidrio (de izquierda a derecha TiO_2 , ITO, vidrio) y (b) superficie de la película de TiO_2

10.4 Difracción de rayos X (XDR) de las películas elaboradas con el Sol-B.

Las películas analizadas en rayos X se llevo a cabo en incidencia rasante. En la figura 32 y 33 se muestra el patrón de difracción de las película de TiO₂ elaborado con el sol-B depositadas por inmersión (dep coating) y aerografía tratadas a 500 °C, se puede ver los picos de anatasa bien definidos (tarjeta 00-021-1272).



Figura 32. DRX de película TiO₂, por inmersiones (dep coating) a 500 °C



Figura 33. DRX de película TiO₂, por aerografía tratada a 500 °C

I.Q. Miriam González Paredes -

Con el propósito de saber a qué temperatura se formaba la fase cristalina anatasa, se realizo el análisis del sol-B en polvo donde se observa picos muy definidos de la fase cristalina anatasa (tarjeta 00-021-1272) que aparece desde la temperatura de 450 °C (figura 34).



Figura 34. DRX polvo TiO₂ tratado a 450, 500 y 550 °C

10.5 Espectroscopía de Raman de las películas elaboradas con el Sol-B.

En los espectros de Raman (figura 35 y 36) se observa la presencia de un pico intenso para números de onda igual a 144.73 cm⁻¹ y 147.42 cm⁻¹ para la película de TiO₂ depositada por dep coating y aerografía respectivamente y tratadas a temperatura de 500 °C asociados a la banda Eg del TiO₂. Estudios realizados por Guang-Rui Gu(2003), mostraron la posición de picos Raman asociados a las bandas de absorción características, A_{1g}, B_{1g}, B_{2g} y E_g de TiO₂ para las fases anatasa y rutilo en película delgada (Tabla II).

Modo vibracional	A _{1g} (cm ⁻¹)	B _{1g} (cm ⁻¹)	B _{2g} (cm ⁻¹)	E _g (cm ⁻¹)	235(cm ⁻¹)
Rutilo	611	146		458	252
Anatasa	511	396.511		147, 146, 144	

Tabla II: Posición de los picos Raman asociados a las bandas de absorción

De igual manera se observa un pico menos intenso a 398.64 cm-1 y 396.41 cm-1, asociado a modo B_{1g} de la fase anatasa, asi como otros picos tambien de menor intensidad, por lo que podemos decir que dicha fase cristalina se encuentra presente en cada una de las muestras. Lo que ratifica la formacion de anatasa, de los resultados obtenidos en los difractometros de rayos X (figura 32 y 33) presentados para las películas de TiO₂-solB depositadas por dep coating y aerografia a 500 °C.



Figura 35. Espectros Raman de película de TiO₂-solB depositada por dep coating a 500 °C



Figura 36. Espectros de Raman de película de TiO2-solB depositada por aerografía a 500 °C

Se tomaron una serie de micrografías ópticas a distintos aumentos de la pelicula depositada por dep coating (figura 37), donde se observaron estructuras parecidas a granos y bordes de granos. Después se hizo un barrido de MFA de 50 x 50 micras (figura 38) en el que se comprobó que dichas estructuras son unas placas de 5-10 micras de dimensión lateral separadas por grietas de más de dos micras de ancho, como se ve en el perfil de topografía de la grafíca 1. También se hizo un barrido de MFA más pequeño de 500 x 500 nm en el centro de una de esas placas. No se consiguió contraste de topografía, pero si un contraste de fase que revela una serie de estructuras de unos 30 nm de diámetro.



Óptico 20X

Óptico 50X

Óptico 100X





Figura 38. Imagen AFM en modo tapping de de la película de TiO₂ dep coating a 500 °C



Grafica 1. Perfil topográfico de la película de TiO₂ dep coating a 500 °C

En la fifura 39 se presentan las micrografias opticas de las películas de TiO2 depositadas por aerografía, se obserban estructuras parecidas a granos y bordes de granos. Se hizo un barrido de MFA modo tapping de 100 x 100 μ m (figura 40) en el que se comprobó que dichas estructuras son unas placas de 10 a 30 micras de dimensión lateral y con una separación entre grietas de 10 micras (grafica 2) . No se pudo hacer un barrido más pequeño en el centro de las placas, por lo que no se pudo apreciar el tamaño de las partículas.



Óptico 20X

Óptico 50X

Óptico 100X

Figura 39. Micrografías ópticas de la película de TiO2-gel B aerografía a 500 °C



Figura 40. Imagen MFA en modo tapping de la película de TiO₂ aerografía a 500 °C



Grafica 3. Perfil topográfico de la película de TiO₂ dep coating a 500 °C

10.6 Espectrofotómetro UV-VIS

Los espectros de absorción de los colorantes utilizados se obtuvieron por medio del espectrofotómetro ultravioleta-visible, Perkin Elmer, Lambda 950.

10.6.1 Espectro de absorción de los colorantes

Se analizaron de manera individual cada colorante, mostrándose en la figura 41 los espectros de absorción de los colorantes, donde se puede observar que la clorofila cuenta con un amplio rango de absorción en el espectro visible desde los 300 nm a 500 nm y posteriormente un pico en 660 nm. En lo que corresponde al betabel se observa un rango de absorción más pequeño que la clorofila con rangos de 370 nm a los 550 nm y con respecto al pimienton se puede ver que el rango de absorción es más pequeño que los dos colorantes anteriores mostrando absorción entre los 500 y 600 nm. En base a esto se puede resumir que la clorofila seria el colorante ideal para utilizarlo como sensibilizador de las películas de TiO₂ con el objetivo de absorber los fotones del rango visible, otra opción podría ser aplicar a la película de TiO₂ el colorante clorofila y posteriormente el colorante obtenido del betabel con el objetivo que absorba los fotones incidentes de la longitud de onda entre 500 y 600 nm y de esta manera se tendría un amplio rango de absorción desde los 300 hasta los 700 nm.



Figura 41. Espectros de absorbancia de los colorantes

10.6.2 Espectros de absorción de las películas de TiO₂ sol-A y sol-B

Se realizo un análisis de la película TiO₂ sol-A y la película de TiO₂ sol-A con clorofila, (figura 42) observándose que en la película sensibilizada con la clorofila aumenta la zona de absorción desde el rango 350nm obteniéndose un máximo en el rango de 460 nm y un mínimo en 550 nm, también se puede observar en misma figura, que en la película TiO₂ sol-A presenta una absorción para longitudes de onda menores a 380 nm que puede se asociada a que el TiO₂ solo absorbe en el rango ultravioleta, esto es la banda de gap de la fase anatasa del TiO2 (~ 3.2 eV)



Figura 42. Espectros de absorbancia de la película Ti O_2 sol-A y Ti O_2 sol-A clorofila

En la figura 43 se muestra los espectro de absorbancia de la película de TiO₂ sol-B, película TiO₂ sol-B sensibilizada con betabel y la película TiO₂ sol-B sensibilizada con clorofila. De la misma manera se puede observar que en película de TiO₂ sol-B muestra una absorción para longitudes menores de 350 nanómetros la cual se asocia a la propiedad del TiO₂ de absorber solo en el rango ultravioleta. Sin embargo como era de esperarse con la aplicación del colorante se puede observar una mayor absorbancia en la película utilizando los colorantes naturales.



Figura 43. Espectros de absorbancia de la película TiO_2 sol-B y TiO_2 sol-B betabel, TiO_2 sol-B clorofila

10.6 Determinación del espesor de las películas de TiO₂ sol-B

Se observó mediante análisis de Perfilometría (figura 44) que la película TiO_2 sol-B dep coating tiene un espesor promedio de 4.6 µm, en está película se le aplicaron 10 inmersiones en el sol-B, si se desea un espesor entre 7 y 14 µm es necesario más inmersiones de la película en el sol-B. En la figura 45 se presenta el perfil de la película de TiO_2 sol-B depositada por aerografía, la cual cuenta presenta una profundidad máxima de 12.7 µm, en está película se aplico todo el sol presente en el depósito de vidrio del aerógrafo (20 ml).



Figura 44. Perfil obtenido de la película de TiO_2 sol-B depositada por dep coating a una velocidad de inmersión de 32 cm/min



Figura 45. Perfil obtenido de la película de TiO₂ sol-B depositada por aerografía.

10.7 Caracterizacion electrica de las peliculas

El comportamiento eléctrico de las celdas solares está dado por las curvas de corriente contra voltaje (curva IV) o potencia contra voltaje (curva PV) que los caracteriza. La curva de potencia se genera multiplicando la corriente y el voltaje en cada punto de la curva IV. Para caracterizar eléctricamente las películas, se llevo a cabo el ensamble de la celda solar con las películas elaboradas y se procedió a tomar la medición del voltaje (mV) y corriente (mA) generada a través del circuito el cual se compone de un voltímetro, amperímetro y una caja de resistencias (foto 9). Se toman las mediciones de voltaje variando la resistencia, graficando así la densidad de corriente contra el voltaje y la densidad de potencia contra el voltaje (figuras 46 a la 51).



Foto 9: Circuito de medición de las propiedades eléctricas

Para determinar la densidad de corriente (mA/cm²) es decir la cantidad de corriente por área sensibilizada, se divide la intensidad (mA) por el área sensibilizada de la celda solar (se utilizo un área sensibilizada de 4 cm²). En el caso de densidad de potencia (mW/cm²) es decir la cantidad de energía suministrada por área sensibilizada de la celda solar, se multiplica el voltaje (mV) por la densidad de corriente obtenida (mA/cm²)

La medición eléctrica de las celdas se llevó a cabo en condiciones de luz natural, se intento la medición de las celdas elaboradas con el sol-A pero debido a que estas películas no se adherían en el sustrato conductor transparente al momento de aplicarle el colorante, la película se corría con todo el colorante y no era posible llevar a cabo la medición por lo que únicamente se tomaron las medidas de las celdas elaboradas con sol-B.

10.7.1 Caracterización eléctrica de las celdas elaboradas por el sol-B depositadas por dep coating y aerografías (10 capas)

La siguiente celda solar se ensambló con las películas elaboradas con sol-B depositado por dep coating (figura 46-a) y aerografía (figura 46-b), utilizando como colorante el betabel, en la primera se obtuvo un voltaje máximo de 1.1 mV dando una densidad de corriente máxima de 0.088 mA/cm² y una densidad de potencia máxima de 0.03 mW/cm²; en la segunda celda se obtuvo un voltaje máximo de 1.2 mV, una densidad de corriente máxima de 0.050 mA/cm² y una densidad de potencia máxima 0.01 mW/cm².

Figura 46. Celda TiO₂ sol-B, utilizando colorante betabel, 10 capas, a) deposición por dep coating b) aerografía



Utilizando como colorante el pimienton se llevo a cabo la medida de las celdas solares elaboradas con el sol-B depositada por aerografía y dep coating (figura 47 a y b respectivamente). El voltaje obtenido en la celda depositada por aerografía fue de 4 mV y una densidad de corriente de 0.019 mA/cm², en el caso de la celda que utilizó la película depositada por dep coating se obtuvo un voltaje de 1.6 mV y una densidad de corriente de 0.027 mA/cm². Ambas celdas obtuvieron una densidad de potencia de 0.003 mW/cm².

Figura 47. Celda Ti O_2 sol-B utilizando colorante pimienton, 10 capas, a) aerografía, b) dep coating



En la siguiente figura presenta los resultados obtenidos de la medición eléctrica de la celda solar TiO₂ elaborada con el sol-B depositada por dep coating, la figura 48 (a) se utilizó como sensibilizador el colorante extraído del betabel, donde se obtuvo un voltaje máximo de 9 mV y una densidad máxima de corriente de 0.108 mA/cm². En la figura 48 (b) se presenta los resultados obtenidos de la celda solar TiO₂ elaborada con el sol-B dep coating sensibilizada con el colorante extraído por medio de la clorofila el cual muestra un voltaje de 1.4 mV y una densidad de corriente de 0.060 mA/cm².

Figura 48. Celda Ti O_2 sol-B dep coating, (a) película sensibilizada con betabel (b) película sensibilizada con clorofila



10.7.2 Caracterización eléctrica de las celdas elaboradas por el sol-B depositadas por dep coating y aerografías (17 capas)

Con el propósito de aumentar el espesor de las películas se aplicaron más capas del sol-B al sustrato conductor transparente. En el caso de la técnica de deposición por dep coating se realizaron más inmersiones del sustrato conductor transparente al sol-B obteniendo 17 capas, en caso de la técnica de deposición por aerografía se procedió a utilizar todo el sol-B que contenía el depósito del aerógrafo.

En la siguiente figura se muestran los resultados obtenidos con la película de TiO_2 sol-B utilizando como colorante la clorofila. El voltaje obtenido en la celda es de 1.97 mV, una densidad de corriente de 0.0052 mA/cm² y densidad de potencia de 0.009 mW/cm²

Figura 49. Celda TiO₂ sol-B dep coating, clorofila, 17 capas



En la figura 50 se muestran los resultados de las celdas solares ensambladas con la películas de sol-B utilizando como sensibilizador el pimienton, en la figura (a) la película de TiO₂ sol-B depositada por aerografía se obtuvo un voltaje máximo 2.6 mV y una densidad de corriente de 0.0086 mA/cm², en el caso de la celda que utilizo la película depositada por dep coating se obtuvo un voltaje de 2.13 mV y una densidad de corriente de 0.009 mA/cm².

Figura 50. Celda Ti O_2 sol-B sensibilizada con pimienton (a) película depositada por aerografía (b) película depositada por dep coating.



Utilizando como sensibilizador el colorante extraído del betabel se llevo a cabo la medida de las celdas solares elaboradas con sol-B dep coating y aerografía (figura 51). El voltaje obtenido en la celda depositada por dep coating es de 2.21 mV y una densidad de corriente de 0.049 mA/cm², en el caso de la celda que utilizo la película depositada por aerografía se obtuvo un voltaje de 2.02 mV y una densidad de corriente de 0.0065 mA/cm².





10.7.3 Resumen de resultados de la caracterización eléctrica de las películas

Los resultados obtenidos de la medición eléctrica de las películas se presentan en la tabla resumen III, se observa que en las celdas elaboradas con 17 capas presentan un voltaje más elevado que las celdas elaboradas con diez capas, con excepción de la celda compuesta con la película depositada por dep coating que se sensibilizó con betabel la cual presenta un voltaje de 9 mV. Sin embargo, en estas celdas de 17 inmersiones los resultados demuestran que a pesar que se obtuvo un voltaje un poco más alto la intensidad es mucho más pequeña que las anteriores celdas solares elaboradas con el sol-B a diez inmersiones. Este bajo valor de intensidad se puede atribuir a que el espesor de la capa pudiera impedir el transporte de los electrones a través de la capa de TiO₂ para enviarlos al circuito externo.

Tabla III. Resumen de resultados de los parámetros de salida de las celdas solares elaboradas con las películas de TiO_2 sol-B.

Celda	Voltaje máximo (mV)	Densidad máxima de corriente eléctrica (mA/cm ²)	Densidad de máxima potencia, (mW/cm²)
Película TiO2 sol-B dep coating , betabel, 10 capas	1.1	0.087	0.031
Película TiO2 sol-B aerografía , betabel, 10 capas	1.2	0.050	0.010
Película TiO2 sol-B aerografía, pimienton, 10 capas	4	0.019	0.003
Película TiO2 sol-B dep coating , pimienton, 10 capas	1.6	0.027	0.003
Película TiO2 sol-B dep coating , betabel , 10 capas	9	0.108	0.046
Película TiO2 sol-B dep coating , clorofila, 10 capas	1.4	0.06	0.028
Película TiO2 sol-B dep coating , pimienton, 17 capas	2.6	0.009	0.015
Película TiO2 sol-B aerografía , pimienton, 17 capas	2.13	0.009	0.016
Película TiO2 sol-B dep coating , betabel, 17 capas	2.21	0.005	0.096
Película TiO2 sol-B aerografía , betabel, 17 capas	2.02	0.006	0.012
Película TiO2 sol-B dep coating , clorofila, 17 capas	1.97	0.005	0.010

Como se mencionó anteriormente los parámetros de salida de la celda solares dependen por una parte de la superficie específica de la película de TiO₂, así como también tiene una gran influencia el colorante utilizado y el electrolito. En este trabajo se realizo el análisis de las capas depositadas por aerografía y dep coating y como referencia para poder determinar la respuesta eléctrica de cada película elaborada se utilizo colorante natural obtenido del betabel, pimienton y para el caso de la clorofila se utilizó el césped. Los resultados obtenidos de la medición eléctrica de las celdas son bajos comparados con los resultados reportados en la biografía (Smestad y Gratzel, 1998), sin embargo, se observa que existe respuesta eléctrica en las películas y no hay una gran diferencia en los resultados eléctricos obtenidos, utilizando la técnica de deposición de aerografía y la técnica de deposición por dep coating, por lo que sería una gran ventaja utilizar la técnica de deposición por aerografía ya que se reduce el tiempo que se utiliza para llevar a cabo la deposición de la película, además se puede aplicar a grandes superficies, lo que en dep coating es más complicado cubrir gran área de deposición en el sustrato.

XI. CONCLUSIONES

Es posible sintetizar nanopartículas de TiO₂ aplicando la técnica de sol-gel. En la preparación del sol-B se puede concluir que utilizando acetilacetona ayuda a retardar la hidrólisis y condensación del isopropóxido, lo cual nos permitió obtener películas más homogéneas y que se pudieran adherir al sustrato conductor transparente, en comparación con el sol-A donde no se utilizó acetilacetona.

Con respecto a las técnicas de deposición de dep coating y aerografía se pueden obtener películas delgadas depositadas sobre vidrio conductor. Con la técnica de aerografía, utilizando el sol-B, se consiguieron películas de hasta 10 micras de espesor, con aglomerados de partículas de 10 y 30 micras de largo, aunque presentaron grietas en la superficie de esta película la separación entre estas grietas es de 10 micras. Por otra parte la deposición de la película del sol-B por medio de dep coating se obtuvieron películas de 7 micras de espesor y aglomerados de partículas de 5 a 10 micras de largo con 2 micras de separación entre cada grieta, se pudo obtener un tamaño de partícula de 30 nanómetros.

Las películas depositadas por inmersión utilizando el sol-A tratadas a 700°C presentan aglomerados de partículas de 200 nm de longitud, con una separación entre cada aglomerado de 20 micras y tamaño de partícula de hasta 4.23 nm. Estos tamaños de partículas y grietas, se pueden atribuir a que la película no tenga buena adhesión al vidrio conductor tranparente.

En el sol-A, se obtuvo la fase cristalina anatasa hasta los 600 °C, a la temperatura de 700 °C presentó formación de la fase cristalina rutilo, a 400 °C aun se observaba fase amorfa y la formación de brokita. En comparación con el sol-B se pudo obtener la fase cristalina anatasa desde los 450°C.

Se obtuvo respuesta eléctrica en las películas utilizadas con el sol-B, no existe gran diferencia entre los resultados eléctricos de las películas depositadas por dep coating y por aerografía, por lo que la utilización de la técnica de aerografía seria a manera industrial la más apropiada debido a que se puede aplicar a grandes áreas de sustratos conductores además que se reduce el tiempo de deposición de la película.

XII. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION

Estudiar la respuesta eléctrica de las películas delgadas de TiO₂ obtenidas por la deposición de aerografía y dep coating utilizando el sol-B bajo condiciones de radiación controladas.

Encontrar un colorante adecuado que pueda dar una alta respuesta eléctrica, en las películas elaboradas con el sol-B.

Estudiar el efecto de la presencia de acetilacetona en el sol-B, el cual se utilizo como agente adherente, por medio de espectroscopia de infrarroja estudiar los grupos funcionales presentes en el sol utilizando diferentes relaciones de isopropóxido de titanio y acetilacetona y las cantidades de los reactivos utilizados para formar soles estables.

Encontrar el espesor ideal de las películas depositadas en el vidrio conductor transparente, que pueda aumentar la respuesta eléctrica.

XIII. BIBLIOGRAFIA

Amao Y, Komori T., Biosensors Bioelectron. 19, 843 (2004).

Archer Mary D., Hill R., Clean Electricity from Photovoltaic's (2001).

Azarova N. A., Owen J. W., McLellan C.A., Grimminger M.A., Chapman E.K., Anthony J.E., Jurchescu O.D., *Fabrication of organic thin-film transistors by spray-deposition for low-cost, large-area electronics*, Org. Electron. 11, 1960-1965 (2012)

Barbé Ch.J., Arendse F.,Comte P., Jirousek M., Lenzmann F., Shklover V., Gratzel M., J. Am. Ceram. Soc., 80, 12, 3157-3171 (1997)

Blakers A. W., Wang A., Milne A. M. Milne, J. Zhao, and M. A. Green, *22.8 % efficient silicon solar cell*, Applied Physics Letters, vol. 55, no. 13, pp. 1363-1365, (1989). Green M.A., Third Generation Photovoltaics: *Advanced Solar Energy Conversion*, Springer-Verlag, Berlin, (2004).

Brinker C.J., Scherer G.W. *Sol-gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing.* Ed. Academic Press Inc. pp. 30-34. (1991)

Buscaino R., Baiocchi C., Barolo C, Medana C., Gratzel M., Nazeeruddin Mdk., Viscardi G., *A mass spectrometric analysis of sensitizer solution used for dyesensitized solar cell*, Inorg. Chim. Acta 361, 798–805 (2008).

Che, S. Y.; Park, M.K.; Lee, S.K.; Kim, T. Y.; Kim, S.; Lee, W.I., *Preparation of size-controlled TiO2 nanoparticles and derivation of optically transparent photocatalytic films, Chem. Mater.* 15, 3326 (2003)

Cherepy N., Smestad G., Gratzel M, Zhang J., Ultrafast Electron Injection: Implications for a *Photoelectrochemical Cell Utilizing an Anthocyanin Dye-Sensitized TiO2 Nanocrystalline Electrode.*, J. Phys. Chem, 101, 9342-9351 (1997).

Chiba Y., Islam A., Watanabe Y., Komiya R., Koide N., Han L.Y., *Dye-sensitized solar cells with conversion efficiency of 11.1%*, Jpn. J. Appl. Phys. 45, L638–L640 (2006).

Diebold U. *The Surface Science of Titanium Dioxide*, Surface Science Report 48, 53-229 (2003).

Ellis, D.I. and Goodacre, R., Metabolic fingerprinting in disease diagnosis: biomedical applications of infrared and Raman spectroscopy, Analyst, 131, 875-885. doi:10.1039/b602376m (2006)

Fernández A., Guzmán A. *Obtención de recubrimientos con propiedades ópticas utilizando el método Sol-Gel,* trabajo de grado programa Ingeniería Física. Universidad del Cauca. pp. 19 (2007)

Fernández Salgado José M. Tecnologías de energía renovables, (2009).

García M. J., *Nanotechnology for the Energy Challenge*, Wiley-VCH (2010).

Gardiner, D.J., *Practical Raman spectroscopy*. Springer-Verlag. <u>ISBN 978-0387502540</u>. (1989)

Girotto C., Rand B.P., Genoe J., Heremans P., *Exploring spray coating as a deposition technique for the fabrication of solution-processed solar cells*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 93, 454-458 (2009)

González Velasco Jaime, *Energías Renovables*, Editorial Reverte, (2009).

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

Hagfeldt A, Boschloo G. Sun L. Pettersson H., *Dye-Sensitized solar cells*. Chem, 110, 6595-6663. (2010).

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

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)

Hao S., Wu J., Huang Y., Lin J., Natural dyes as photosensitized solar cell, Solar Energy. 80, 209-214 (2006).

Hench L.L., West J.K., Chem. Rev, 90, 33-72 (1990)

Hewitt J., Cosmet & Toiletries, 114, 59-63 (1999)

Hoth C.N., Steim R., Schilinsky P., Choulis S.A., Tedde S.F., Hayden O., Brabec C.J., *Topographical and morphological aspects of spray coated organic photovoltaics*, Org. Electron. 10, 587–593 (2009)

Ito S, Xakeeruddin SM, Humphry-Baker R, Liska P, Charvet R, Comte P, Nazeeruddin MK, Péchy P, Takata M, Miura H, Uchida S, Graztel M., *High-efficiency organic-dye-sensitized solar cell controlled by nanocrystalline- TiO*₂ *electrode thickness*. Adv Mater 18:1202-1205 (2006).

Kohjiro Hara and Hironori Arakawa, National Institute of Avanced Industrial Science and Technology (AIST) Tsukuba, Japan (2003).

Li, X. L.; Peng, Q.; Yi, J. X.; Wang, X.; Li, Y. D., *Near monodispersed TiO*₂ nanoparticles and *nanorods.* Chem.- Eur. J. 12, 2383 (2006)

Vicente Antonio M., Curso de energía solar, (2009).

McEvoy y Gratzel Michael, *Nanotechnology in Dye-Sensitized Photoelectrochemical Devices*. Nanotechnology for the Energy Challenge editado por Javier García Martínez, Wiley-VCH (2010).

Nazeeruddin Md et al. Conversion of light to electricity by $cis-X_2Bis(2,2'-bipyridyl-4-4'-dicarboxylate)rutenium(II)$ charge-trasfer sensitizers ($X = Cl^{-},Br^{-},I^{-},CN^{-},and~SCN^{-}$) on nanocrystalline TiO² electrodes, J. Am. Chem. Soc. 115, 6382–6390 (1993).

Park N.G., Van De Lagemaat J. and Frank A. J., *Comparison of Dye-Sensitized Rutile and Anatase Based TiO₂ Solar Cell*, J. Phys. Chem. B., 104, 8989, (2000)

Pfaff G., Reynders P., Angle-Dependent Optical Effects Deriving from Submicrom Structures of Films and Pigments, Chem Rev. 99, 1963-1982 (1999)

Phillips, L. G., & Barbano, D. M., *The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on the Sensory Properties of Low fat Milks*. Journal of Dairy Science, 80, 2726–2731, (1997)

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

Oslo Group on Energy Statistics, *Definition of primary and secondary energy* (2008). http://www.og.ssb.no/

Secretaría de Energía, *Energías Renovables para el Desarrollo Sustentable en México* (2006). Norma ASTM E 490-00a Reapproved (2006).

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

Susanna G., Salamandra L., Brown T.M., Carlo A.D., Brunetti F., Reale A., *Airbush spray coating of polymer bulk-heterojunction solar cel.*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 95 1775-1778 (2011)

U.S. Energy Information Administration (EIA). International Energy Statics (2012):http://www.eia.gov/

U.S. Department of Energy. Energy Efficiency & Renewable Energy (2011).

Wu J. M. J. Crystal Growth, 269, 347 (2004)

Zhang D.; Qi, L.; Ma, J.; Cheng, H., Formation of crystalline nanosized titania in reserve micelles at room temperature. J. Mater. Chem. 12, 3677 (2002)

Zhang G., Bala H., Cheng Y., Shi D., Lv X., Yu Q., Wang P., *High efficiency and stable dyesensitized solar cells with an organic chromophore featuring a binary-conjugated spacer*, Chem. Commun. 2198–2200 (2009)