



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**CENTRO DE FÍSICA APLICADA Y
TECNOLOGÍA AVANZADA**

**“DESARROLLO DE CELDAS SOLARES BASADAS EN
COLORANTES NATURALES”**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIADO EN TECNOLOGÍA**

P R E S E N T A:

**JORGE ALFREDO NAVARRO
MARTÍNEZ**

**ASESOR:
DR. VÍCTOR MANUEL CASTAÑO
MENESES**

**COASESOR:
DR. JOSÉ ROGELIO RODRÍGUEZ
TALAVERA**



Juriquilla, Querétaro, México.

Mayo 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos.

A mis asesores, los doctores Víctor Manuel Castaño Meneses y José Rogelio Rodríguez Talavera, por su acertada dirección, criterio, paciencia, motivación y enseñanzas.

A la Dra. Susana Vargas Muñoz, por la asesoría en la preparación de materiales utilizados a lo largo de la investigación.

Al Dr. Domingo Rangel Miranda, por el apoyo en las mediciones fotoeléctricas y manejo de la instrumentación electrónica.

A la M. en I. Q. Alicia del Real López y M. en C. A. Carmen Peza Ledezma, por su apoyo en la obtención de imágenes en microscopía SEM.

A la Dra. Genoveva Hernández Padrón por su apoyo en la obtención de los espectros RAMAN.

"Cuida tus pensamientos porque se harán palabras. Cuida tus palabras porque se volverán actos. Cuida tus actos que se harán costumbre. Cuida tus costumbres porque forjarán tu carácter. Cuida tu carácter porque formará tu destino, y tu destino será tu vida."

Mahatma Gandhi

Dedicatoria

Dedico esta tesis a mis padres por su apoyo incondicional, moral, emocional y económico. Además de sus consejos, valores y principalmente por su cariño. Todo a pesar de haber pasado varios momentos difíciles.

A mi novia la cual estuvo a lo largo de casi todo este trayecto apoyándome y alentándome para concluir esta etapa de mi vida y seguir adelante.

A mis amigos que estuvieron apoyándome emocionalmente, haciéndome pasar muy buenos ratos de distracción.

A mis hermanos que siempre estuvieron ahí para apoyarme.

A mis asesores de tesis por su gran contribución para la culminación de la carrera.

A los profesores que he tenido a lo largo de mi formación académica.

A mi abuelito que confió en mí siempre diciendo que tenía que ser un campeón.

Para ser un gran campeón, tienes que creer que eres el mejor, si no lo eres, haz como si lo fueras.

Muhammad Ali

**“DESARROLLO DE CELDAS SOLARES BASADAS EN COLORANTES
NATURALES”**

CONTENIDO

I. Introducción.	6
1. Antecedentes.	
i. Celdas solares sensibilizadas con colorantes.	8
ii. Funcionamiento de una celda DSSC.	8
iii. La celda solar sensibilizada con colorantes y la fotosíntesis.	10
II. Objetivos.	
1. Objetivo General.	11
2. Objetivos Específicos.	11
III. Justificación.	12
IV. Desarrollo Experimental.	
1. Diseño con electrodos de cobre.	13
2. Extracción de tinte de semillas de achiote (Bixa Orellana).	16
i. Extracción Soxhlet.	17
ii. Extracción mediante ácidos inorgánicos.	18
iii. Extracción mediante distintos solventes, seguida de ultrasonido.	19
3. Caracterización de fuente luminosa.	22
4. Electrolito.	25
5. Materiales y equipos.	
i. Materiales, equipo de laboratorio y accesorios.	26
ii. Descripción de equipos y software utilizados en las mediciones.	27
6. Armado de celdas.	28
V. Resultados y discusión.	30
VI. Conclusiones.	37
VII. Productos de Investigación.	38
VIII. Referencias.	39
IX. Glosario.	43

I. Introducción.

La sociedad en general y en especial las zonas industrializadas, utilizan cantidades enormes de energía, destinada al funcionamiento de maquinaria para el transporte de personas y productos, fines de refrigeración, calor y producción de luz [21]. El consumo de energía ha ido creciendo de la mano con los cambios en los hábitos de vida. Los principales combustibles más utilizados son el petróleo y el gas natural, ambos siendo combustibles fósiles, a continuación se mencionan algunas desventajas de éstos [3]:

-Petróleo:

- Genera contaminación por su uso, producción y transportación.
- Al quemarlo se produce una gran cantidad de CO₂, dañando la atmósfera [14].
- Se asocia a la lluvia ácida, precipitación que presenta elevadas concentraciones de ácido sulfúrico y nítrico.
- Los daños derivados de la producción y el transporte se producen sobre todo por los derrames de petróleo en accidentes de buques o camiones.

-Gas natural:

- Al quemarlo surge gran cantidad de CO₂, mismo que estamos emitiendo a la atmósfera al prepararlo para su uso.
- Este gas tiene un papel muy grande en el efecto invernadero, que está provocando el calentamiento progresivo del planeta, con cambios en el clima que podrían ser catastróficos.
- Provoca lluvia ácida, por la producción de óxidos de nitrógeno.
- Un gran peligro de explosiones dentro de su manejo de extracción y transporte.

Esto genera la necesidad de obtener energía limpia, es decir que no cause daños al medio, teniendo actualmente varias opciones, algunos ejemplos son la energía eólica,

nuclear, geotérmica y la energía solar [20]. Enfocándonos en este trabajo en la energía solar [8], más específico en las celdas solares sensibilizadas con tintes orgánicos.

Las celdas solares sensibilizadas con tintes orgánicos, mejor conocidas como DSSC por su acrónimo en inglés “Dye Sensitized Solar Cell”, han sido muy estudiadas en los últimos años, debido a su gran potencial. A grandes rasgos, el funcionamiento de la celda comienza cuando los fotones inciden en un material semiconductor, este material absorbe los fotones con los electrones que están en la superficie de este, debido a la energía absorbida, los electrones se excitan y por lo tanto se comienzan a mover hasta ser liberados, dejando un hueco, ese lugar es ocupado por un electrón de una capa más profunda del material semiconductor, lo cual provoca que una parte tiene una mayor concentración de electrones que otra, esto genera una diferencia de potencial, entonces al unir los electrodos se permite que fluyan los electrones de un lado a otro, entonces se tiene flujo de corriente [16]. Una de las principales complicaciones de este tipo de celdas, pero no la única, es la baja eficiencia debida a la concentración alta de azúcar en los tintes utilizados. Este trabajo está orientado a la creación de una celda solar elaborada con materiales orgánicos de fácil acceso para las personas; además, ya que el contenido de azúcar del pigmento es muy baja, el proceso de fabricación de la celda es más sencillo; esta tecnología es una alternativa viable que permite aprovechar la energía solar para convertirla en energía eléctrica [6].

1. Antecedentes.

i. Celdas Solares sensibilizadas con colorantes.

Las celdas solares nanocristalinas sensibilizadas con colorante (DSSC), son un nuevo tipo de celda fotovoltaica, donde el colorante es el material que absorbe la radiación electromagnética y libera un electrón, el cual se encuentra absorbido en la Titania Mesoporosa (TiO_2), la cual se coloca sobre un electrodo, el cual servirá para transportar los iones como electrones de conducción [22]. En este tipo de dispositivos tiene lugar un fenómeno semejante a la fotosíntesis, puesto que en ambos procesos intervienen colorantes orgánicos y, tanto en uno como en otro, lo cual ya se expresó con anterioridad, la absorción de fotones y el transporte eléctrico tiene lugar en materiales diferentes y ocurren por separado [11].

ii. Funcionamiento de una celda DSSC.

El funcionamiento de una celda DSSC es el siguiente: en primer lugar, cuando el colorante captura la luz visible dentro del rango que coincide con su banda de absorción pasa al estado excitado (D^*), cuyo máxima absorción está ubicada en 535 nm. En segundo lugar el colorante, cuando absorbe un fotón, libera un electrón que pasa a la banda de conducción, dejándolo positivamente cargado (D^*). Los electrones inyectados en la banda de conducción del Dióxido de Titanio viajan por la red nanocristalina, hasta encontrar la capa conductora por donde acceden al circuito externo, que es por el cual se hacen las mediciones. Por otro lado, el colorante vuelve a su estado original recuperando electrones de los iones I^- que se encuentran en el electrolito que pasan a formar I_3^- , estos últimos se regeneran a su vez en el contraelectrodo, reacción catalizada por la presencia de la Titania en fase anatasa como se muestra en la Figura 1 (imagen tomada de <http://sciencenet.cn>), cerrándose así el circuito [12]. Estas transferencias de carga se

realizan gracias a las diferencias entre los niveles energéticos de los componentes de la celda. A diferencia de las celdas solares basadas en uniones p-n de silicio, en las celdas de semiconductor con colorante, los fenómenos de absorción y de transporte electrónico tienen lugar en regiones diferentes de la celda, de ahí que se realicen por separado. Se cree que en este tipo de celdas, la separación de cargas no se debe a la acción de un campo eléctrico, sino más bien a la competencia entre las cinéticas de transferencia de electrones, en un sentido y en el contrario, en las interfaces entre el óxido, el colorante y el electrolito. Más detalles sobre el funcionamiento de la transferencia de carga en este tipo de celdas solares se pueden encontrar en la literatura respectiva [11].

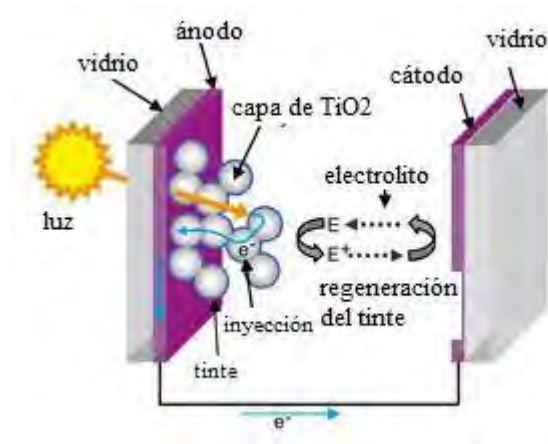


Figura 1 Diagrama de funcionamiento de una Dye Sensitized Solar Cell.

iii. La celda solar sensibilizada con colorantes y la fotosíntesis.

Se han dado discusiones acerca de las similitudes entre el mecanismo de acción de la celda solar sensibilizada con colorante o celda Graetzel y la fotosíntesis en las plantas verdes. En la fotosíntesis aeróbica, los fotones, el dióxido de carbono y el agua se combinan para producir carbohidratos y oxígeno. En la Tabla 1 se puede observar la relación entre los componentes de una celda DSSC y la fotosíntesis [11].

Tabla 1.

Relación entre los componentes de una celda DSSC y la fotosíntesis.

Subsistema	Celda solar DSSC	Fotosíntesis
Aceptor de electrones	Nanopartículas TiO ₂	Dióxido de Carbono
Donante de electrones	Electrolito Triyoduro	Agua
Absorbedor de fotones	Colorante Natural	Clorofila

II. Objetivos

1. Objetivo General.

Optimizar el tiempo de vida, la eficiencia y el costo de celdas solares orgánicas.

2. Objetivos Específicos.

- Utilizar un método alternativo de sinterización de algunos materiales.
- Mejorar el electrolito utilizado en la mayoría de la literatura, elaborando el equipo de trabajo uno propio, aumentando eficiencia y disminuyendo costos.
- Obtener un voltaje, corriente, tiempo de vida y eficiencia superior a los registrados en la literatura encontrada.

III. Justificación.

La elaboración de este trabajo de investigación, se considera de suma importancia, porque cada día que pasa va aumentando considerablemente el consumo de combustibles fósiles (emanación de gases contaminantes), entonces se considera necesario buscar métodos alternativos de obtención de energía.

La causa de haber elegido una forma de utilizar la energía solar, fue basada en que es una fuente infinita que se tiene en el planeta, así que es una opción de energía alternativa alrededor de todo el mundo.

Los beneficiados directos de este proyecto, son los desarrolladores del trabajo, por todos los beneficios que lleve, como artículos, ponencias, coloquios, etc.

Los beneficiarios indirectos somos todos y el planeta mismo, porque se estaría colaborando para la disminución de millones de toneladas emisión de CO₂ a la atmósfera que sucede en la actualidad [18], fomentar la conservación en el mejor estado posible o disminuir el deterioro del medio.

Aportar nuevos conocimientos a la ciencia en materia de energía renovable, más específico a lo relacionado a las celdas solares orgánicas. Así contribuir en la tecnología ambiental, el cual su uso cada día se va haciendo más necesario, debido al incremento de población a nivel mundial y con ello el aumento del uso de combustibles fósiles, el cual afecta de manera considerable a nuestro planeta.

IV. Desarrollo Experimental.

1. Diseño con electrodos de cobre.

Esta opción se tomó con el fin de disminuir costos en la elaboración de las celdas, para ello se llevó a cabo el siguiente proceso.

Se aplicó a la placa de cobre, con dimensiones 75 x 25 mm un par de gotas de solución líquida limpia metales marca Brasso, con un paño de algodón se frotó hasta obtener un acabado casi espejo; para eliminar el sobrante del limpiador; se sumergió en acetona (2-propanona), finalmente se colocó durante cinco minutos en baño ultrasónico en el equipo BRANSON 2510.

Para aumentar la conductividad y disminuir la corrosión de la placa de cobre, con pintura conductora a base de plata, se le colocó una cubierta sobre toda la placa de cobre, aplicando primero una capa no uniforme directamente en el cobre, distribuyéndola lo más homogéneamente posible con un pincel del número 3, hasta cubrir por completo la superficie de la placa de cobre.



Figura 2. Placas de cobre con recubrimiento de plata.

Siguiendo con el proceso de preparación del electrodo, se le aplicó una película delgada de TIPO (Titanium isopropoxide), con la concentración siguiente: 25ml de isopropanol, 2.5 ml de TIPO, 0.95 ml de ácido acético y 0.3 ml agua destilada. Una vez preparada esta solución, se sometió la placa de cobre a 2 inmersiones, con velocidad de 1cm por minuto, antes de que gelara la solución.

Para sinterizar la capa aplicada, se le da tratamiento térmico controlado, en una mufla la cual se programó para que cada minuto fuera aumentando 4 °C hasta llegar a 460 °C. Una vez alcanzada la temperatura deseada, se disminuye la misma gradualmente, con el fin de no crear choque térmico y fracturar el recubrimiento de TiO_2 .

Al terminar la sinterización de la película delgada, observamos que hubo un gran número de fracturas en la película TIPO, ya que el cambio de temperatura fue muy abrupto y este fue el que provocó las fracturas.



Figura 3. Capa TEOS fracturada debido a la dilatación del cobre.

Buscando otro método de disminuir la posibilidad de corrosión y elevar la conductividad, en este caso del contra-electrodo, en los extremos se aplicó una capa de plata con la técnica descrita anteriormente, además se le colocaron 4 capas de oro a las placas de cobre, mediante la técnica de Sputtering [1], la cual consiste en un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por iones energéticos, esto se llevó a cabo en el Laboratorio de Microscopía Electrónica del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, como se observa en la Figura 4. Reduciendo la resistencia de extremo a extremo de 86 hasta 5 ohms, medido con un multímetro FLUKE 8846A.



Figura 4. Electrodo de cobre con recubrimiento de plata y oro.

Debido a resultados no favorables con los recubrimientos de metales nobles, se optó por utilizar vidrios ITO (Indium Tin Oxide), con un recubrimiento de plata en sus extremos, con el propósito de aumentar su conductividad en el área de contacto electrodo-caimán, fabricados en lámina calibre 28, acabado niquelado, además de evitar que se despostille el vidrio ITO.

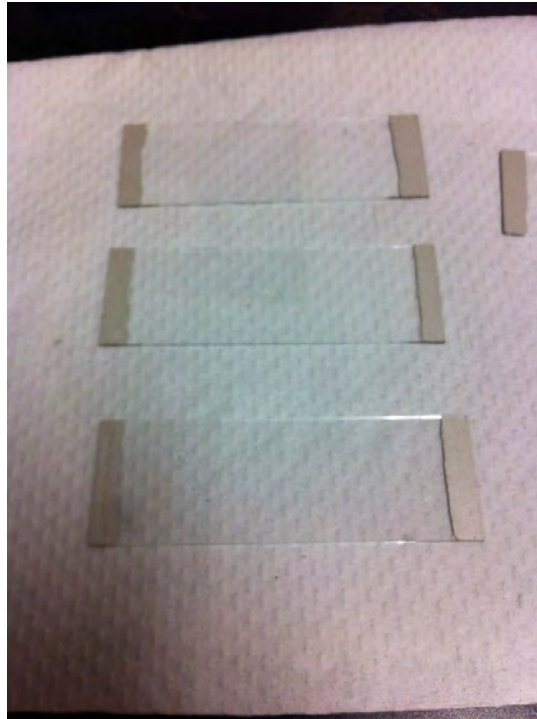


Figura 5. Vidrios ITO con bordes cubiertos de plata.

2. Extracción de tinte de semillas de achiote (Bixa Orellana).

El achiote, es una especie botánica de planta arborescente de las regiones intertropicales de América. Es cultivado específicamente en el centro de México desde la época precolombina.

Se conoce como fuente de un colorante natural rojizo amarillento derivado de sus semillas, conocido como annatto, el cual es usado como colorante alimenticio. Se usa frecuentemente en la coloración de quesos como el Cheddar o el Mimolette, de margarina, mantequilla, arroz, pescado ahumado y a veces como condimento de cocina. Es utilizado ampliamente en diversas preparaciones culinarias de Latinoamérica y el Caribe tanto como colorante como saborizante [28].

Se realizaron varios métodos para la obtención del tinte, algunos basados en literatura relacionada con celdas solares orgánicas [4], [17] y otros implementando ideas propias, manteniendo las características necesarias para el uso destinado [24], en la Figura 6 se muestran las estructuras moleculares de los colorantes de Bixa Orellana, Bixina (oleosoluble) y Norbixina (soluble en agua) [28] .

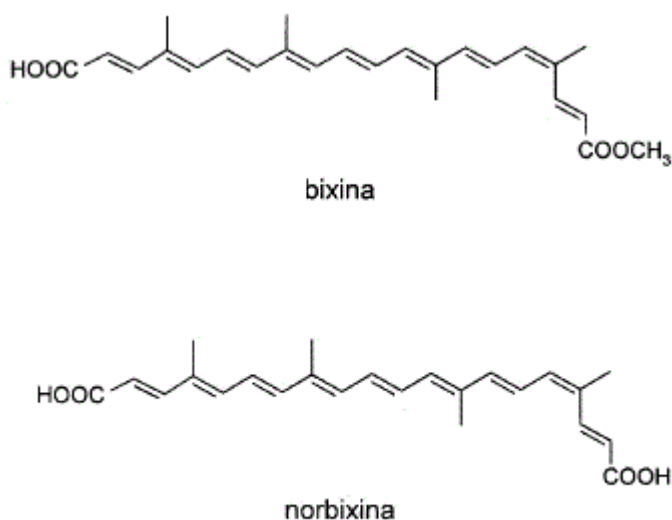


Figura 6. Estructura molecular de bixina y norbixina.

i. Extracción Soxhlet.

Su funcionamiento consiste en hacer hervir en un matraz el disolvente con el cual se va a extraer la materia sólida deseada, que se encuentra en la muestra depositada en el cartucho del “soxhlet”. Los vapores del disolventes ascienden por el extractor y se condensan en el refrigerante cayendo gota a gota sobre el cartucho. La parte soluble pasa por gravedad al matraz.

Se colocan cartuchos circulares con 4 g de semilla de achiote cada uno, previamente triturada en un mortero de ágata. Con un hilo reforzado, se amarra por la parte superior para evitar fugas. En el matraz del soxhlet se coloca como disolvente acetato de etilo, este al momento de ser calentado funge como agente extractor del tinte. Los vapores del

disolvente ascienden por el extractor y se condensan en el refrigerante cayendo gota a gota sobre el cartucho. Haciendo pasar al matraz la parte soluble del tinte.

Una de las muchas ventajas de utilizar este método de extracción, es que siempre se está extrayendo con disolvente puro en su punto de ebullición, por lo que el rendimiento es casi óptimo.



Figura 7. Extracción mediante Soxhlet.

Se deja realizando este proceso durante 12 horas, una vez transcurrido este lapso, se retira cada matraz, desarmando cuidadosamente el artefacto para evitar mezclar el disolvente con el tinte extraído.

ii. Extracción mediante ácidos inorgánicos.

Para esta prueba de extracción se utilizaron dos ácidos inorgánicos: ácido clorhídrico y ácido nítrico; en ambos casos se utilizó una concentración 1:3 en agua destilada. En la reacción del ácido clorhídrico con el polvo de semilla, se observó de inmediato una reacción no favorable, ya que ni siquiera cambió un poco el color del ácido. En cambio en la reacción con el ácido nítrico, se logró observar un cambio considerable en el color del ácido, entonces esto llevó a la prueba con una diferente concentración 1:1. En ambas

concentraciones fue fácilmente visible un cambio de color de la sustancia como se muestra en la Figura 8.

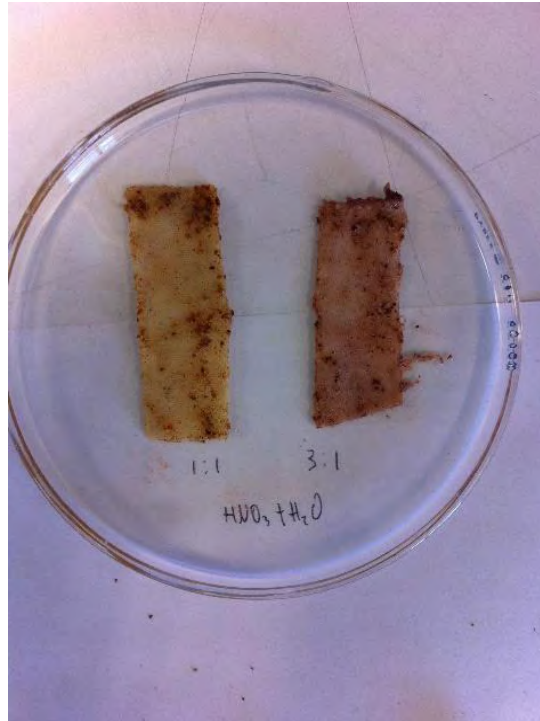


Figura 8. Comparación de concentraciones de ácido nítrico.

iii. Extracción mediante distintos solventes, seguida de ultrasonido.

Se realizaron distintas pruebas de extracción de colorante a partir de semilla de achiote previamente triturada y tamizada. Mezclando 3 g de semilla en 2 ml de cada una de las siguientes sustancias: alcohol etílico, agua, acetato de etilo y ácido acético. En la Tabla 2 se muestran los resultados de absorción y solubilidad, comparando las 4 soluciones elaboradas. Dándole a cada una un ciclo de 15 minutos de ultrasonido [9] en el equipo BRANSON 2510, como se muestra en la Figura 11.

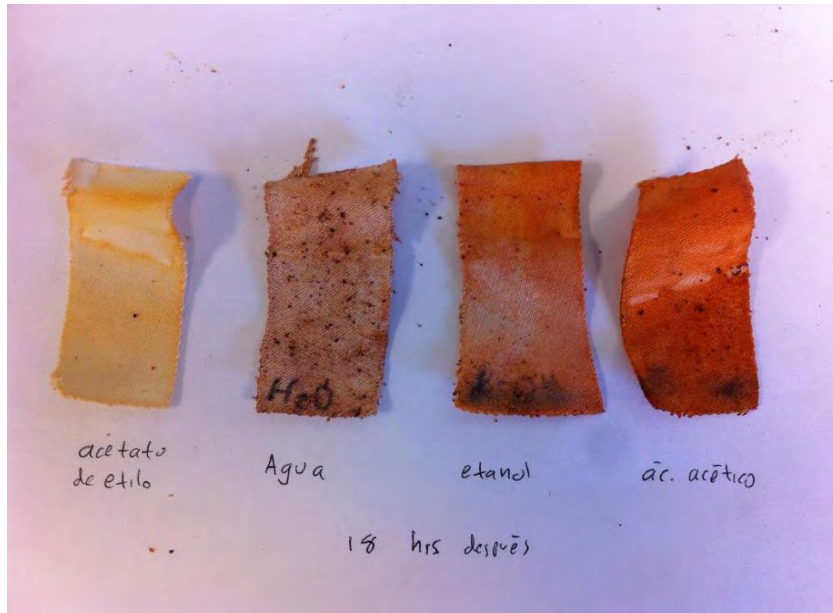


Figura 9. Muestra de absorción de colorante.

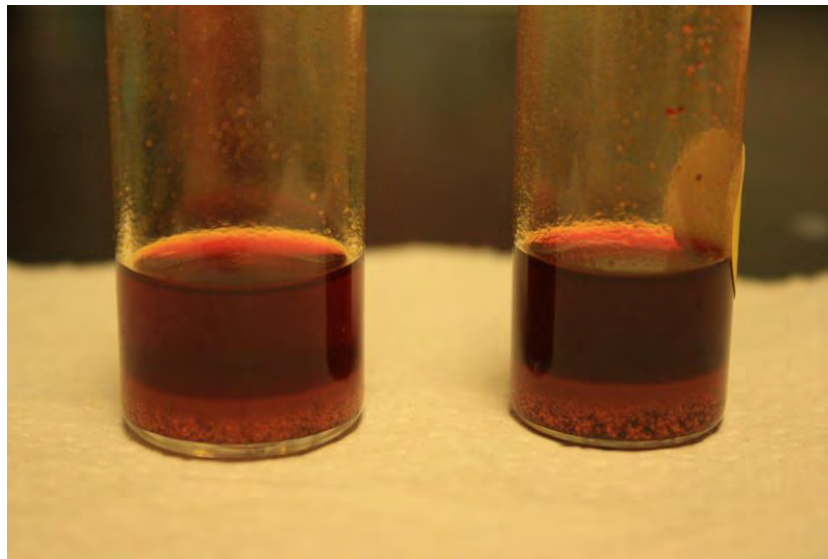


Figura 10. Extracción con etanol (izquierda) y ácido acético (derecha).



Figura 11. Equipo ultrasónico.

Tabla 2.

Comparación de absorción de tinte en distintos solventes.

	Fijación de color en prueba	Solubilidad
Etanol	Media	Buena
Acetato de Etilo	Mala	Buena
Ácido Acético	Buena	Buena
Agua	Media	Mala

Al momento de comparar los tintes resultantes, en una prueba de absorción y tiempo de degradación de color; se observó un color anaranjado tenue en la prueba con acetato de etilo en soxhlet, Figura 9, siendo este el de menor resultado, por lo tanto se

descartó enseguida este método de extracción, y el de la prueba con ácido acético, que es el de menor degradación, así que éste fue el seleccionado para las pruebas siguientes. En la Figura 10 se observan los tintes obtenidos con etanol y ácido acético, en los cuales se observa un color intenso.

3. Caracterización de fuente luminosa.

Para la simulación de la luz solar dentro del laboratorio se realizaron varias pruebas con dos tipos de lámparas: halógeno y xenón; llevando a cabo la caracterización de ellas de manera independiente así como de su combinación. Se muestran en las Figuras 12, 13 y 14, los espectros obtenidos usando un espectrómetro modular USB (Ocean Optics 2000).

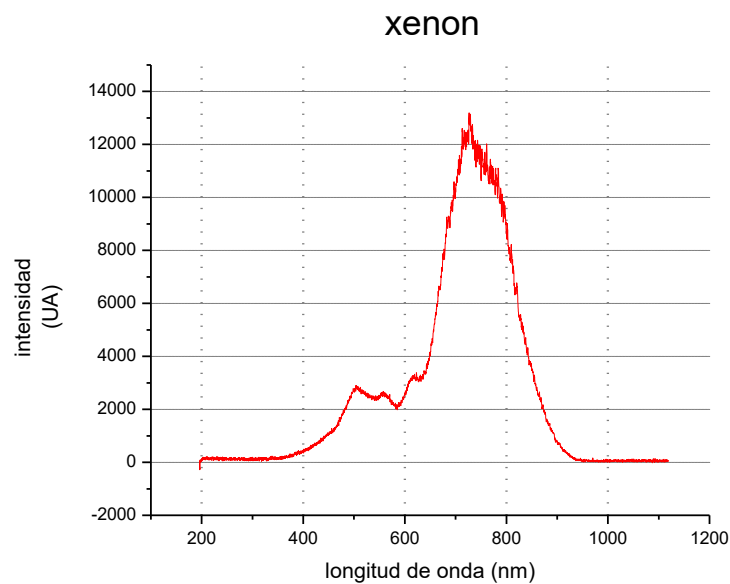


Figura 12. Espectro de lámpara de xenón.

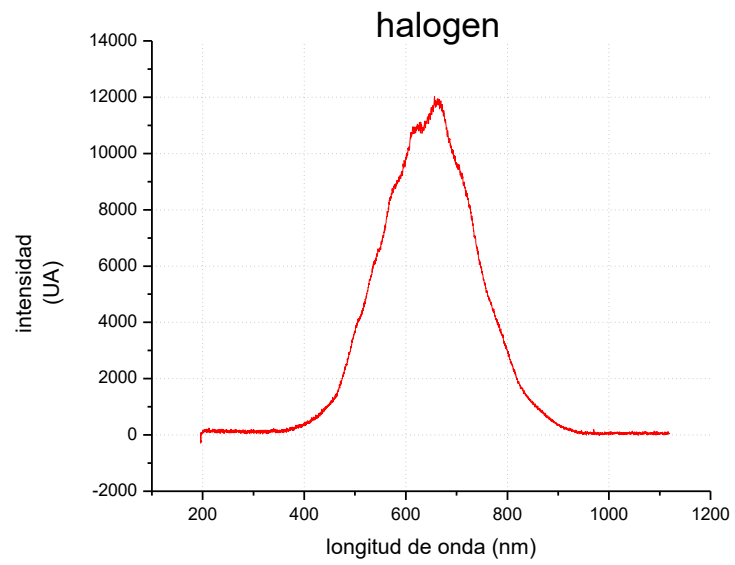


Figura 13. Espectro de lámpara de halógeno.

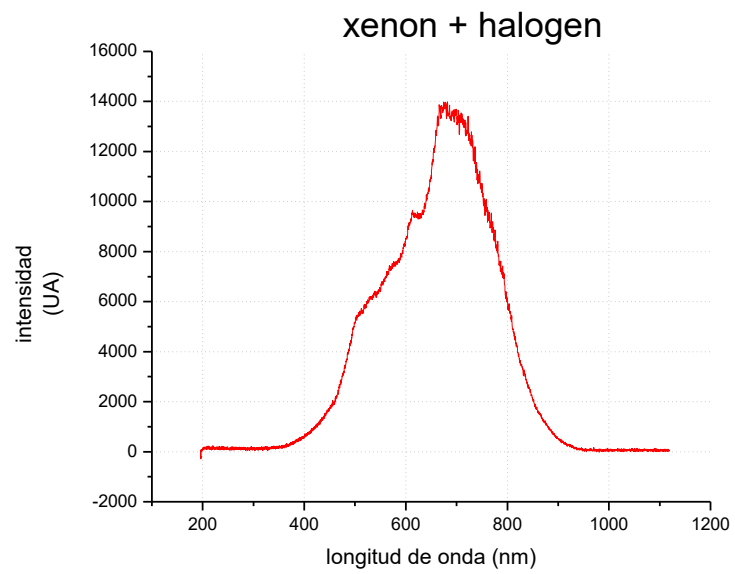


Figura 14. Espectro de lámparas juntas de xenón y halógeno.

La lámpara de halógeno de 50 W de potencia a 120 Volts, caracterizada con el equipo antes mencionado, resultó ser la que más se acerca al espectro buscado (espectro de la radiación solar).

La fuente luminosa fue sometida a pruebas de temperatura, para conocer la temperatura máxima que podría alcanzar la celda solar al momento de la exposición a la fuente luminosa, la cual fue de alrededor de 54 °C en 5 minutos; esta es una temperatura demasiado alta para el buen funcionamiento de la celda, ya que esta favorece la evaporación prematura del electrolito. Así que se buscó un método para poder disminuir el incremento de temperatura de la celda solar, para esto se colocó un “Hot mirror”, entre la lámpara y el objetivo, en la posición como lo muestra la Figura 16, este vidrio tiene un recubrimiento de borosilicato, el cual, de acuerdo a las especificaciones de la marca Edmund Optics, tiene una reflectancia de 95% dentro de las longitudes de onda de 750 - 1150 nm y una transmitancia de 90% en las longitudes de 425 - 675 nm, esto quiere decir que elimina la mayor parte del espectro infrarrojo. En la Figura 15 se muestra el espectro obtenido de esta combinación lámpara de halógeno con el hot mirror.

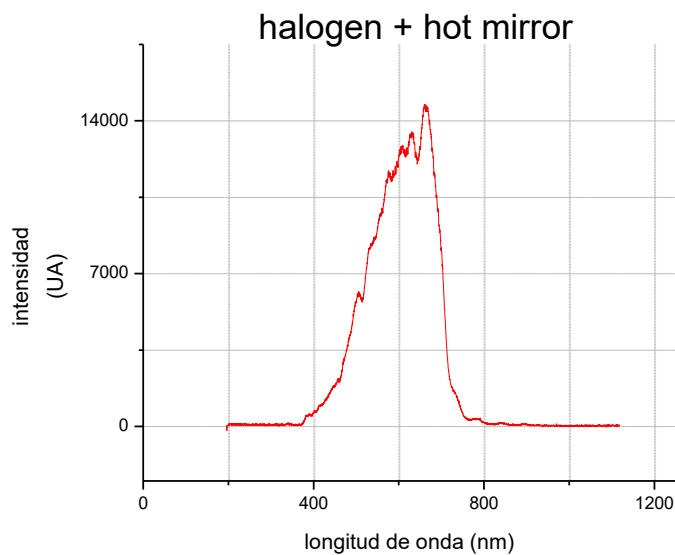


Figura 15. Espectro de lámpara de halógeno + hot mirror.

Con este filtro se logra disminuir considerablemente la temperatura máxima alcanzada de la celda solar. Llegando a un máximo de 28 °C, logrando con esto la disminución de la evaporación del electrolito utilizado para el funcionamiento de la celda fotoeléctrica.



Figura 16. Montaje de hot-mirror en lámpara.

4. Electrolito.

La elección del electrolito utilizado fue con base en la comparación de respuestas medidas tanto en la práctica como en la teoría. Se utilizaron principalmente tres tipos de electrolitos: comercial marca Jaloma con 1 g de yodo por cada 100 ml de vehículo c.b.p. y dos electrolitos elaborados por nosotros en el laboratorio, con 10 ml de acetonitrilo, 0.128 g de Yodo molecular, 0.5 ml de metoxipropionitrilo + 0.15 g de LiI (Yoduro de Litio), y 0.66 g de LiI respectivamente para dos distintas concentraciones.

A estos tres distintos electrolitos se les realizaron pruebas de conductividad con un conductímetro Conductronic PC18, las cuales arrojaron el que tenía una mejor conductividad, que fue el elaborado en el laboratorio con una concentración de 0.66 gramos de LiI, el cual tiene una conductividad de 14.77 mS.

En las pruebas de rendimiento sobre la práctica, el mejor resultado, considerando tiempo de vida, voltaje y corriente de salida, lo presentó la celda a la cual se le administró el electrolito con una concentración de 0.66 gramos de LiI.

5. Materiales y equipos.

i. Materiales, equipo de laboratorio y accesorios.

- Nanopartículas de TiO_2 ($\approx 25\text{nm}$).
- Vidrios ITO con resistencia superficial de 70-100 Ω/sq .
- Mortero de ágata con pistilo.
- Balanza analítica digital BIOBASE modelo FA2204B.
- Cinta adhesiva (tuck 110, 0.12 mm).
- Caimanes.
- Pipetas.
- Cerillos.
- Lámpara de alcohol.
- Alcohol etílico.
- Agua destilada.
- Vasos de precipitado (varias capacidades).
- Espátulas.

ii. Descripción de equipos y software utilizados en las mediciones.

- Medidor de Conductividad CONDUCTRONIC CL8, con un rango de medición de 0.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$. a 19.9 mS/cm , en tres rangos. Con resolución de 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Precisión $\pm 1.5\%$. Indicación de lectura 3.5 dígitos. Celda cubierta de PVC, electrodos de níquel platinizados.
- Keithley 2400 Source-Meter con interface KUSB-488B (KUSB-488B IEEE-488.2 USB-to-GPIB, con 1700 muestreos por segundo Indicadores de lectura de 4.5 dígitos). Resolución (Corriente / Voltaje): 1pA / 100nV.
- Multímetro Tektronix True RMS TX3 con precisión de corriente $\pm (0.2\% + 2 \text{ counts})$.
- Labtracer 2.0 basado en LabView. (curvas I vs V).
- Software especialmente diseñado en LabView v.2014 para adquisición de datos y sincronización de oscuridad/luz/oscuridad. (curvas tiempo vs corriente).
- Multímetro de precisión FLUKE 8846A. Indicación de lectura de 6.5 dígitos. Rangos de medición de VDC de 100 mV a 1000 V, con resolución de 100nV, VAC de 100 mV a 750 V, con resolución de 100 nV, Resistencia de 100 ohms a 100 Mohm, con resolución de 100 uOhm, ADC de 100 uAmp a 10 Amp, con resolución de 100 pAmp, AAC de 1 Amp a 10 Amp, con resolución de 1 uAmp.
- Espectrómetro modular USB Ocean Optics 2000.
- Balanza analítica digital BIOBASE modelo FA2204B. con un rango de 0-220 g y resolución de 0.1 mg.
- Dispositivo de recubrimiento por pulverización catódica EMS 7620.

6. Armado de celdas.

Para la construcción de las celdas se prepara una solución coloidal de nanopartículas de TiO_2 con un tamaño de 25 nm (Sigma Aldrich), con ácido acético al 10% en un mortero de ágata con pistilo, hasta tener una solución homogénea; se aplican tres gotas de la solución sobre el vidrio ITO y con ayuda de un rodillo de vidrio se distribuye uniformemente una película delgada sobre el vidrio ITO, hasta cubrir toda la superficie del mismo, la película tiene de grosor aproximado de 100 micrómetros. Se deja secar a temperatura ambiente durante 30 min, después se sinteriza con la ayuda de una lámpara de alcohol durante 10 min, alcanzando una temperatura de 450 °C. Una vez a temperatura ambiente el electrodo con la capa semiconductor, se sumerge en el tinte de achiote durante una hora, para que el tinte penetre en los intersticios de la titania, como se puede observar en la Figura 17. Pasado el tiempo de la inmersión, se deja secar durante 30 min a temperatura ambiente, seguido se enjuaga con agua destilada con ayuda de una pipeta, para eliminar el exceso de ácido acético que pudiera haber quedado, se deja secando durante dos horas a temperatura ambiente.

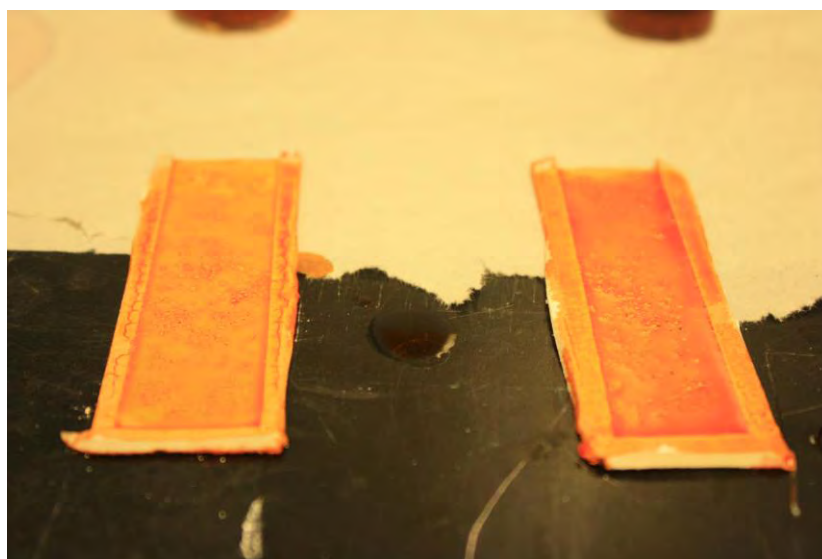


Figura 17. Aplicación de tinte de achiote a capa de TiO_2 .

Por otro lado con un cerillo se cubre de carbón otro electrodo (vidrio ITO), dejando un área descubierta de 4 mm para ahí colocar después un conector para las mediciones. Se dejan enfriar durante 10 min a temperatura ambiente.

Cuando ambos electrodos se encuentran a la misma temperatura, sigue el ensamblado, el cual consiste en distribuir 0.5 ml de electrolito base yodo sobre el electrodo en el cual está la capa del material nanoporoso, en nuestro caso TiO_2 , seguido de colocar el otro electrodo encima, por eso el nombre de celda tándem, se fija con soportes para evitar el movimiento y por el extremo libre de cada electrodo se conectan caimanes como se muestra en la Figura 18 para las mediciones de voltaje y corriente, con los equipos mostrados en la Figura 19.

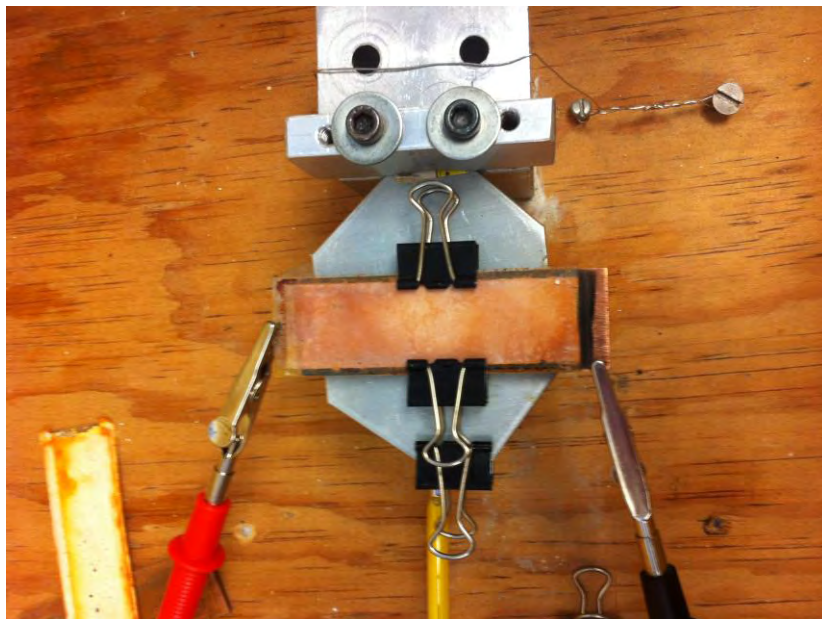


Figura 18. Muestra de ensamble de celda.



Figura 19. Instrumentación electrónica utilizada para mediciones.

V. Resultados y discusión.

Para la medición de corriente-voltaje fue utilizando un Keithley 2400 Source-Meter, con el software LabTracer 2.0 se hizo un barrido de -5 a 10 V, para polarizar las uniones p-n, al mismo tiempo se midió la corriente que circula a través de la celda solar. Esta medición se hizo en dos condiciones distintas, iluminación y oscuridad [15]; La Figura 21 muestra las curvas medidas en ambas condiciones, como puede observarse, ambas gráficas son muy similares, teniendo valores muy parecidos durante todo el barrido, un comportamiento casi óhmico, esto quiere decir que hay una relación lineal entre la corriente y el voltaje.

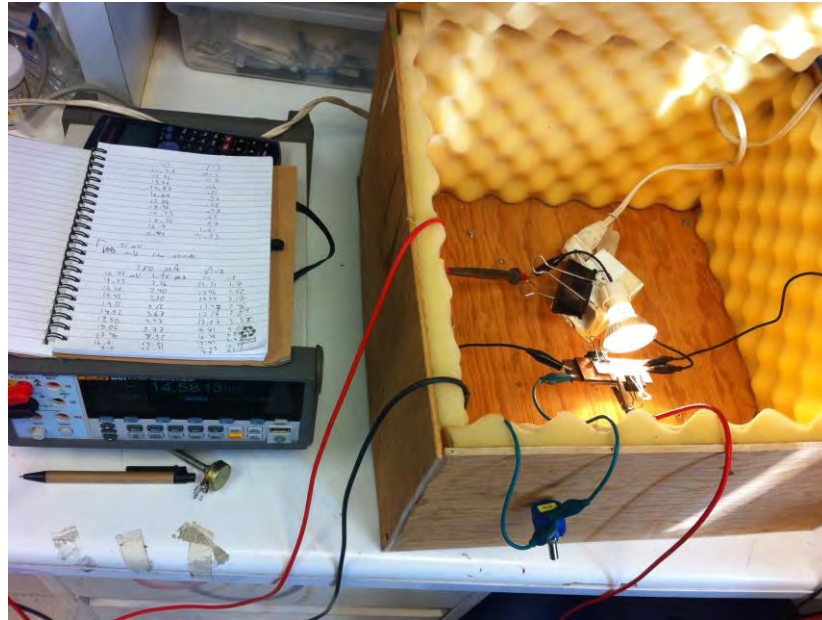


Figura 20. Montaje de celda con instrumentos de medición.

En la Figura 22 se muestran otras gráficas I vs V, bajo las mismas condiciones de iluminación y oscuridad, después de recargar electrolito a la celda, la cual muestra que hay diferentes comportamientos en la que se encuentra en condiciones de oscuridad, uno no óhmico desde -5 a 3 V y óhmico de 6-10 V, además de una inestabilidad de 0.5 a 3 V. La que se encuentra en condiciones de iluminación (Figura 20), muestra un comportamiento óhmico para voltaje mayor a 2 y un comportamiento no óhmico desde -5 a 2 V.

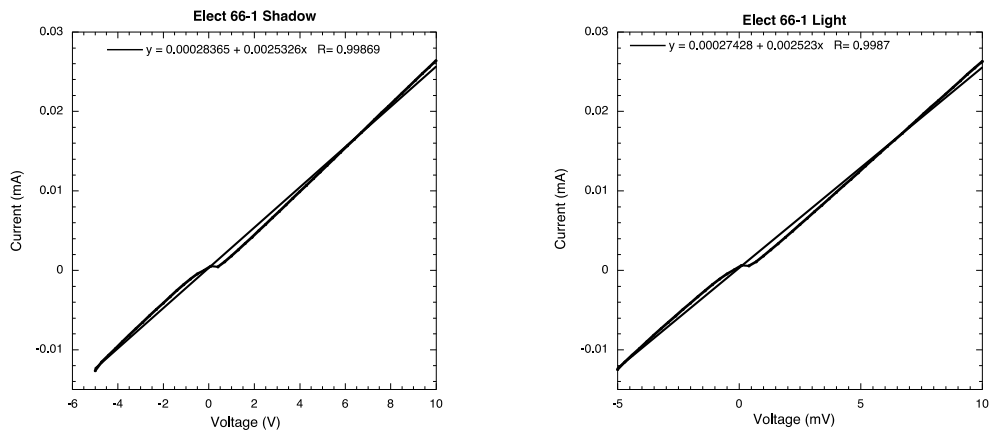


Figura 21. Curvas corriente vs voltaje en condiciones de oscuridad y luz.

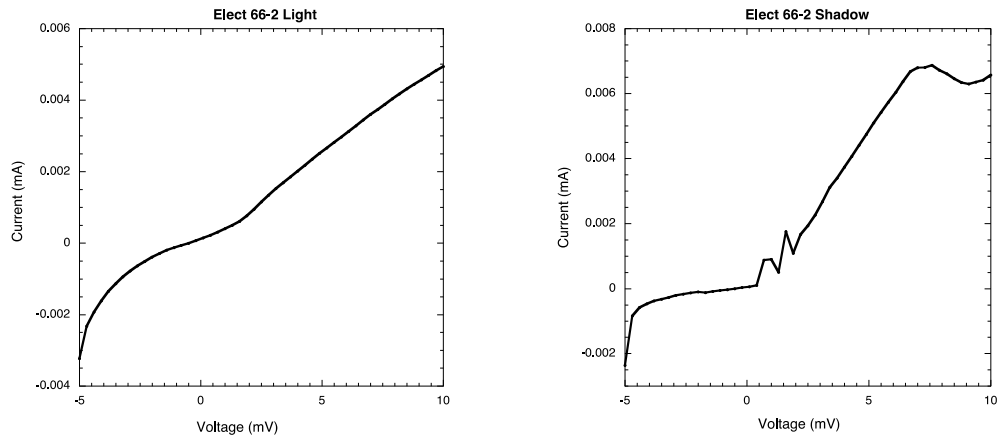


Figura 22. Curvas corriente vs voltaje en condiciones luz y oscuridad, después de recargar electrolito.

Se hicieron mediciones de corriente bajo condiciones oscuridad-luz-oscuridad a temperatura ambiente, con el amperímetro Keithley 2400 y un software diseñado especialmente para manipular una lámpara de halógeno de 50 W de potencia, con la celda a 8 cm de distancia, además de un filtro en el infrarrojo, para reducir en un 90% la

parte infrarroja del espectro de la lámpara. Se configuró el software para sincronizarse con la lámpara para actuar en una modalidad oscuridad-luz-oscuridad con duración de 2-3-2 segundos respectivamente, con un tiempo de muestreo de 100 ms.

En la Figura 23 se observa una respuesta de corriente oscilatoria [30], estas son causadas por la competencia de dos efectos dentro de la celda, 1) la generación de carga en las moléculas del tinte de achiote producida por la liberación de electrones como consecuencia de la incidencia de fotones en la bixina y norbixina, lo cual produce una deformación de la molécula del tinte y 2) La homogeneización y neutralización de cargas producidas por el electrolito que recupera el electrón perdido del tinte. Estos dos efectos actúan en conjunto, generando una señal oscilatoria en la parte de mayor energía. La homogeneización producida por el electrolito y la difusión, intentan restaurar las condiciones de equilibrio, mientras que la carga positiva producida por la liberación de electrones, produce un estiramiento molecular y en consecuencia una superposición entre moléculas de colorante que mueven al sistema lejos del equilibrio [27].

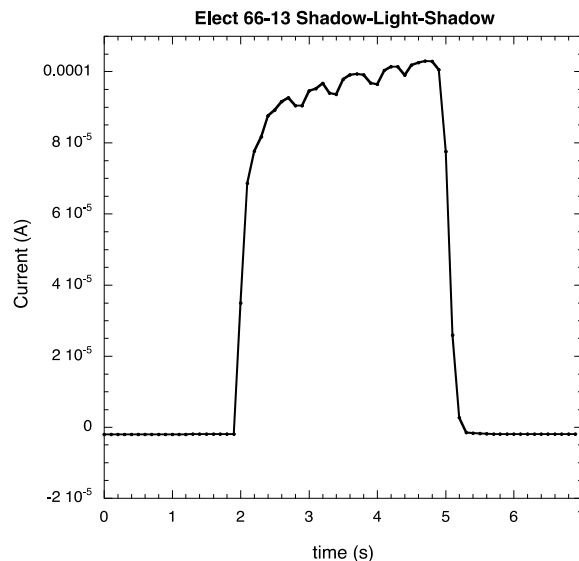


Figura 23. Respuesta oscilatoria bajo condiciones oscuridad-luz-oscuridad.

Cuando sucede la superposición de dos moléculas distintas de colorante, la región en donde se encuentran las moléculas se divide en dos partes (como se muestra en la Figura 24), la región “x”, en donde $x(t)$, x_{\min} y x_{\max} son el tamaño de la molécula en el tiempo t , el tamaño mínimo de la molécula del tinte y el tamaño máximo de la molécula del tinte, respectivamente, igual pasa en la otra molécula: $y(t)$, y_{\min} y y_{\max} con definiciones similares.

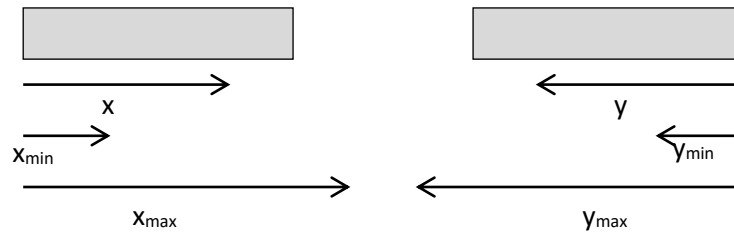


Figura 24. Diagrama esquemático que muestra las variables “x” y “y”.

Se realizó el cálculo de fill factor. Este es un parámetro clave para evaluar el rendimiento de las celdas solares.

$$F.F. = \frac{V_{MP} I_{MP}}{V_{OC} I_{SC}} = \frac{0.2 V * 0.0000735 A}{0.5 V * 0.00014 A} = \mathbf{0.204}$$

Ecuación 1.

Donde:

V_{MP} = Voltaje a la máxima Potencia

I_{MP} =Corriente a la máxima potencia

V_{OC} =Voltaje a circuito abierto

I_{SC} =Corriente de corto circuito

Teniendo el fill factor, se puede realizar el cálculo de la eficiencia:

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} F.F.}{P_{in}} * 100$$

Ecuación 2.

P_{in} = Potencia de la lámpara de halógeno a la distancia (medida con power meter)/área sensible.

$$P_{in} [W] = \text{Irradiancia medida} \left[\frac{W}{cm^2} \right] * \text{área sensible de la celda} [cm^2]$$

$$= \frac{0.000562 W}{0.6862 cm^2} * 14 cm^2 = 0.01146 W$$

$$\eta = \frac{V_{oc} I_{sc} F.F.}{P_{in}} * 100 = \frac{0.5 V * 0.000144 A * 0.204}{0.01146 W} * 100 = \mathbf{0.1281\%}$$

En la figura 25 se muestra una gráfica de la potencia que se puede obtener de la celda solar en función del voltaje, que está desde 50 a 110 mV que es donde se tiene la máxima potencia. Esto permite obtener un buen rendimiento de la celda solar en las condiciones trabajada. Teniendo un factor de llenado (fill factor), de 0.204 con una eficiencia de 0.13%.

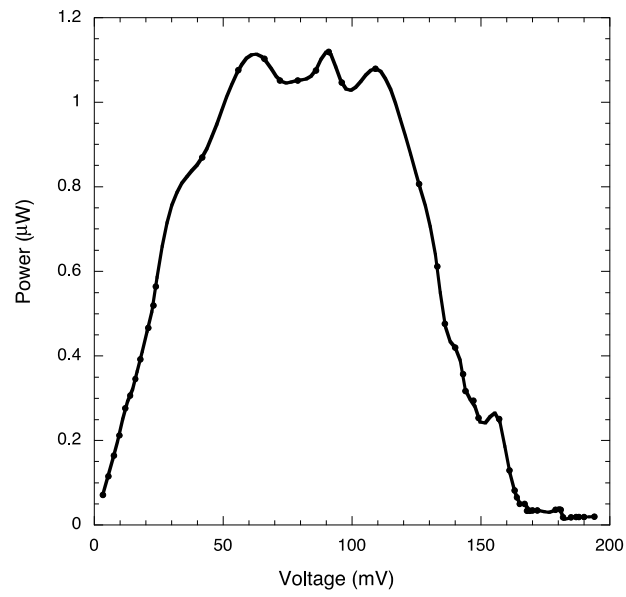


Figura 25. Potencia proporcionada por la celda, como función de voltaje.

VI. Conclusiones.

En este trabajo se obtuvieron varios fenómenos integrados en un mismo dispositivo, no registrados en la literatura revisada, que la celda suministre energía tanto en oscuridad como en iluminación. Esta celda solar muestra, que cuando es excitada con una fuente luminosa (simulación de luz solar), se obtiene un voltaje de salida con oscilaciones inestables, el cual puede ser explicado a través de un modelo no lineal simple que lo explica como un fenómeno lejos del equilibrio. Hay presentes dos efectos compitiendo en la estructura de la celda: la liberación de electrones debida a la interacción entre las moléculas del tinte y los fotones, el cual produce un estiramiento de las moléculas del colorante debido a la carga positiva que posee después de liberar el electrón y esto hace que se superpongan entre sí, produciendo un efecto estérico de repulsión. Y por otra parte, la homogeneización producida por la difusión y la recuperación de electrones en el electrolito cuando se encuentra el circuito cerrado. Estos efectos son los causantes de la señal oscilatoria en la salida de energía de la celda orgánica.

También se obtuvo un electrolito más eficiente, en sentidos de conductividad, obteniendo mayor conductividad comparado con el electrolito comercial, que el utilizado en la literatura consultada.

Se implementó un método eficiente para la sinterización del recubrimiento de TiO_2 distinto al registrado en la literatura revisada.

VII. Productos de Investigación.

- Se han enviado ya dos artículos a revistas internacionales indizadas: **“Non-Linear Oscillations in a Natural Pigment-Based Dye-Sensitized Solar Cell”** y **“A novel Dual Mechanism in Dye-Sensitized Solar Cells”**.
- **Obtención de energía con base en funciones foto-electro-químicas del achiote**, X Expo Ingenierías, Instituto Tecnológico de Querétaro, J. Navarro*, R. Rodríguez & V. Castaño, Querétaro, México, (2015).
- **Desarrollo de materiales fotovoltaicos a partir de fuentes naturales**, XI Coloquio de Tecnología, J.A. Navarro, V.M. Castaño, Querétaro (Juriquilla), México, (2013).

VIII. Referencias.

1. AJA INTERNATIONAL INC sitio web: <http://ajaint.com/whatis.htm> revisada en marzo (2015)
2. Alexander S Mikhailov, Gerhard Ertl , World Scientific Lecture Notes in Complex Systems, Vol. 12, *Engineering of Chemical Complexity II*.
3. Antonio Lecuona Neumann, Marcelo Izquierdo Millán, Pedro A. Rodríguez Aumente, INVESTIGACIÓN E IMPACTO AMBIENTAL DE LOS EDIFICIOS. LA ENERGÍA, Informes de la Construcción, Vol. 57, nº 498, julio-agosto (2005).
4. Barrozo, M. A. S., Santos, K. G. & Cunha, F. G., Mechanical extraction of natural dye extract from *Bixa orellana* seeds in spouted bed, *Ind. Crops Prod.* 45,279–282 (2013).
5. D. Yogi, F. Kreith and J.F. Kreider, Principles of Solar Engineering, *TAYLOR & FRANCIS*, USA, (1998).
6. Desarrollo de materiales fotovoltaicos a partir de fuentes naturales, XI Coloquio de Tecnología, J.A. Navarro, V.M. Castaño, Querétaro (Juriquilla), México, (2013).
7. E. Lorenzo, Solar Electricity Engineering of Photovoltaic Systems, PROGNSA, España, (1994).
8. Enerpoint sitio web: <http://www.enerpoint.es/> revisada en febrero (2015)

9. Gómez-Ortíz, N. M. et al. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote seeds, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94,40–44 (2010).
10. Gretchen Wolff, Marilyn J. Duncan and Karyn A. Esser, Chronic phase advance alters circadian physiological rhythms and peripheral molecular clocks, *Journal of Applied Physiology* (2013) 115 (3), 373-382.
11. P. Carbó, E. Rocha, Proceso electroquímico en celdas solares sensibilizadas con un colorante natural, *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*. 56, pp. 3-10, (2012)
12. J. Bisquert, Células solares de titanio nanoestructurado sensitizado. Alternativas para la generación fotovoltaica, Departament de Ciències Experimentals, España, (2002).
13. K. Maabong, C. M. Muiva, P. Monowe, T. S. Sathiaraj, M. Hopkins, L. Nguyen, K. Malungwa and M. Thobega, Natural Pigments as Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells with TiO₂ Thin Films, *International Journal of Renewable Energy Research*, Vol.5, No.1 (2015)
14. Lacasaña-Navarro M, Aguilar-Garduño C, Romieu I., Evolución de la contaminación del aire e impacto de los programas de control en tres megaciudades de América Latina, *salud pública de méxico* / vol.41, no.3, mayo-junio de (1999).
15. M. Comas, D.G.M. Beersma, R.A. Hut, S. Daan, Circadian Phase Resetting in Response to Light-Dark and Dark-Light Transitions, *J Biol Rhythms* October (2008) 23, 425- 434.
16. M. Grätzel, Solar Energy Conversion by Dye-Sensitized Photovoltaic Cells, *Inorganic Chemistry*, Vol. 44, No 20, (2005), 6841-6851

17. M. A.M. Al-Alwani, A. Bakar Mohamad, A. H. Kadhum and N.A. Ludin, Effect of Solvents on Extraction and Adsorption of Natural Dyes Extracted from *Cordyline fruticosa* and *Hylocereus polyrhizus*, *Asian Journal of Chemistry*, Vol. 26, No. 18 (2014), 6285-6288.
18. María Verónica Estrella Suárez, Arturo González Vázquez, DESARROLLO SUSTENTABLE, Un nuevo mañana, PATRIA, (2014).
19. Ming-Jer Jeng, Yi-LunWung, Liann-Be Chang, and Lee Chow, Dye-Sensitized Solar Cells with Anatase TiO₂ Nanorods Prepared by Hydrothermal Method, *International Journal of Photoenergy*, Volume (2013).
20. Obtención de energía con base en funciones foto-electro-químicas del achiote, X Expo Ingenierías, Instituto Tecnológico de Querétaro, J. Navarro*, R. Rodríguez & V. Castaño, Querétaro, México, (2015).
21. PROTOCOLO DE KYOTO, Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático. 14 de enero de 2009.
22. Qiquan Qiao, Organic Solar Cells. Material, Devices, Interfaces, and Modeling, CRC Press, (2015).
23. R. McCreery, Raman Spectroscopy for Chemical Analysis, WILEY INTERSCIENCE, USA, (2000).
24. Sancun Hao, Jihuai Wu *, Yunfang Huang, Jianming Lin, Natural dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cell, *Solar Energy* 80 (2006) 209–214.
25. SCIENCETECH, Solar Simulators, Fully Reflective Technology, julio (2011).

26. Tamil Selvi, A., Aravindhana, R., Madhan, B. & Raghava Rao, J., Studies on the application of natural dye extract from *Bixa orellana* seeds for dyeing and finishing of leather. *Ind. Crops Prod.* 43,84–86 (2013).
27. The Behavior of Matter under Nonequilibrium Conditions: Fundamental Aspects and Applications, Prigogine, I., Progress Report, August 15, 1989 - April 14, 1990, Center for Studies in Statistical Mechanics at the University of Texas-Austin, Department of Energy, Office of Energy Research (Oct 1989), US.
28. Vilar, D. de A. et al. Traditional uses, chemical constituents, and biological activities of *Bixa orellana* L.: a review, *Sci. World J.* 857292, 1–11 (2014).
29. World Scientific Lecture Notes in Complex Systems, Vol. 12, Engineering of Chemical Complexity II, Edited by: Alexander S Mikhailov, Gerhard Ertl
30. Yong Feng Li, Hong Qian, Ying Fei Yi, Nonlinear Oscillations and Multiscale Dynamics in a Closed Chemical Reaction System, *Journal of Dynamics and Differential Equations*, (2010); 22 (3).

IX. Glosario.

Amperímetro: Instrumento que se utiliza para medir la intensidad de corriente que está circulando por un circuito eléctrico.

Amperio: Es la unidad de intensidad de corriente eléctrica.

pAmp: picoAmpere, Ampere x10⁻¹²

Baño Ultrasónico: Aplicación de la energía del sonido para agitar las partículas de una muestra, con diversos fines científicos o industriales.

c.b.p: Cantidad bastante para

Choque Térmico: Se refiere a la rotura de algún material al sufrir un cambio drástico de temperatura.

CO₂: Dióxido de Carbono.

Conductímetro: Aparato que mide la resistencia eléctrica que ejerce el volumen de una disolución encerrado entre los dos electrodos.

Conductividad eléctrica: Capacidad de un medio o espacio físico de conducir la electricidad.

Corriente eléctrica: Es el flujo de carga eléctrica por unidad de tiempo que recorre un material.

Corrosión: El deterioro de un material a consecuencia de un ataque electroquímico por su entorno.

Curva IvsV: La curva IV de una celda solar es la superposición de la curva IV del diodo de celdas solares en la oscuridad con la corriente generada por la luz.

Disolvente: Es una sustancia en la que se diluye un soluto (un sólido, líquido o gas químicamente diferente), resultando en una solución.

DSSC: por su acrónimo en inglés “Dye Sensitized Solar Cell”, celdas solares sensibilizadas con colorante.

Electrodo: Extremo de un conductor en contacto con un medio, al que lleva o del que recibe una corriente eléctrica.

Electrolito: Es cualquier sustancia que contiene iones en su composición orbitando libres, los que le ayudan a comportarse como un conductor eléctrico

Electrón: Partícula que se encuentra alrededor del núcleo del átomo y que tiene carga eléctrica negativa.

Energía Limpia: Es un sistema de producción de energía con exclusión de cualquier contaminación o la gestión mediante la que nos deshacemos de todos los residuos peligrosos para nuestro planeta.

Energía eólica: Energía obtenida del viento, es decir, la energía cinética generada por efecto de las corrientes de aire.

Energía Geotérmica: Energía que puede obtenerse mediante el aprovechamiento del calor del interior de la Tierra.

Energía nuclear: Energía que se libera espontánea o artificialmente en las reacciones nucleares

Energía Solar: Energía obtenida a partir del aprovechamiento de la radiación electromagnética procedente del Sol.

Energía Renovable: Energía que se obtiene de fuentes naturales virtualmente inagotables, ya sea por la inmensa cantidad de energía que contienen, o porque son capaces de regenerarse por medios naturales.

Espectrómetro: Aparato para observar los espectros, provisto de fotómetro, que determina en cada punto la intensidad relativa de las radiaciones de dos espectros luminosos.

Fase Anatasa: Es una de las cinco formas minerales del óxido de titanio (IV) o dióxido de titanio (TiO₂).

Fill Factor: Es el cociente de potencia real ($V_{pmax} \times I_{pmax}$) de las células solares frente a la salida de potencia en corto-circuito ($V_{oc} \times I_{sc}$). Este es un parámetro clave para evaluar el rendimiento de las células solares comerciales.

Fotón: Partícula mínima de energía luminosa o de otra energía electromagnética que se produce, se transmite y se absorbe.

Fotosíntesis: Proceso químico que tiene lugar en las plantas con clorofila y que permite, gracias a la energía de la luz, transformar un sustrato inorgánico en materia orgánica rica en energía.

Hot Mirror: Es un vidrio dieléctrico especializado, un filtro, a menudo empleado para proteger los sistemas ópticos al reflejar la luz infrarroja de una fuente de luz, mientras que permite que la luz visible pase.

ITO: Indium Tin Oxide.

LiI: Yoduro de litio.

Multímetro: Es un instrumento eléctrico portátil para medir directamente magnitudes eléctricas activas como corrientes y potenciales o pasivas como resistencias, capacidades y otras.

Ohm: Es la unidad derivada de resistencia eléctrica. “ Ω ”

MOhm: MegaOhm, Ohm $\times 10^6$.

uOhm: microOhm, Ohm $\times 10^{-6}$.

PVC: Policloruro de vinilo.

RAMAN: Es una técnica espectroscópica usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios y rotatorios.

SEM: Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen ampliada de la superficie de un objeto. Es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de sólidos inorgánicos y orgánicos. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra.

Semiconductor: Es un elemento que se comporta como un conductor o como aislante dependiendo de diversos factores, como por ejemplo el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura del ambiente en el que se encuentre.

Siemens (S): Unidad derivada del SI para la medida de la conductancia eléctrica.
 $S = \Omega^{-1}$.

Sinterización: Es el tratamiento térmico de un polvo o compactado metálico o cerámico a una temperatura inferior a la de fusión de la mezcla, para aumentar la resistencia mecánica de la pieza, ya que se ha aumentado el tamaño de grano.

Soxhlet: Es un aparato de extracción continua para materias sólidas.

Sputtering: Es un proceso físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por iones energéticos.

TEOS: Tetraethyl orthosilicate.

TiO₂: Dióxido de titania.

TIPO: Titanium isopropoxide.

uS/cm: microSiemens sobre centímetro

Voltaje: Es una magnitud física que cuantifica la diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos.

mV: miliVolts, Volt x 10⁻³.

nV: nanoVolts, Volt x10⁻⁹.

VAC: Voltaje a corriente alterna.

VDC: Voltaje a corriente directa.