



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Programa de Magíster en Ciencias con mención Física

Módulos de Celdas Solares Sensibilizadas por Colorante

Tesis para optar al grado de Magíster en Ciencias con mención en Física

Bayron Nath Cerda Rojas
CONCEPCIÓN-CHILE
2015

Profesor Guía: Paulraj Manidurai
Dpto. de Física, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas
Universidad de Concepción

Índice

1. Agradecimientos	6
2. Introducción	7
3. Hipótesis	8
4. Objetivos	9
4.1. Objetivos generales	9
4.2. Objetivos específicos	9
5. Marco teórico	10
5.1. Energía fotovoltaica	10
5.2. Generación de celdas solares	12
5.2.1. Primera generación	12
5.2.2. Segunda generación	13
5.2.3. Tercera generación	13
5.3. Celdas solares de silicio	14
5.4. Módulos de celdas solares de silicio	14
5.5. Celdas solares sensibilizadas por colorante	17
5.6. Ventajas de DSSC	17
5.7. Principios de operación	18
5.7.1. Excitación	21
5.7.2. Inyección	21
5.7.3. Difusión en el TiO_2	21
5.7.4. Reducción del yodo	22

5.8. Módulos de celdas solares sensibilizadas por colorante	22
5.9. Conceptos	22
5.9.1. Voltaje del circuito abierto V_{oc}	23
5.9.2. Corriente en corto circuito I_{sc}	23
5.9.3. El factor de forma FF	24
5.9.4. Eficiencia de conversión η	25
6. Metodología	25
6.1. Sustrato	25
6.1.1. Limpieza de sustratos	26
6.2. Síntesis del dióxido de titanio TiO_2	27
6.3. Síntesis del electrolito	28
6.4. Síntesis de platino	28
6.5. Caracterización de las muestras	29
6.6. Extracción de colorantes naturales	29
6.7. Preparación fotoelectrodo	33
6.8. Preparación contraelectrodo	36
6.9. Preparación fotoelectrodo en modulo tipo Z	37
6.10. Preparación contraelectrodo en modulo tipo Z	39
7. Resultados	41
7.1. Absorbancia	41
7.2. Absorbancia sobre sustratos	42
7.3. Eficiencia	44
8. Conclusiones	45

9. Productividad	46
9.1. Póster presentado	46
9.2. Artículos escritos	46



Índice de figuras

1.	Materiales usados para hacer la celda solar de silicio en modulo	15
2.	Celda solar de silicio en módulo	16
3.	Esquema de funcionamiento de una celda solar sensibilizada por colorante	20
4.	Filtración de espinaca	30
5.	Proceso de liofilizacion de zanahoria y zapallo	32
6.	Polvo de zanahoria y zapallo en hexano	33
7.	Preparación fotoelectrodos	34
8.	Fotoelectrodo	36
9.	Contraelectrodo	37
10.	Sustratos FTO	39
11.	Contraelectrodo en modulo	40
12.	Comparacion absorbancia de los colorantes	42
13.	Comparacion absorbancia FTO-colorantes con Dioxido de titanio	43
14.	Comparacion absorbancia FTO-colorantes	44

Indice de tablas

1.	Eficiencia del módulo solar de silicio	16
2.	Receta electrolito	28
3.	Eficiencia de las celdas solares con distintos colorantes	45

Resumen

El objetivo de esta tesis es el estudio de colorantes naturales obtenidos de fuentes frescas de espinaca, maqui, zanahoria y zapallo, para su posterior aplicación en celdas solares de laboratorio y en un módulo de celdas solares sensibilizadas (DSSC del inglés). Los colorantes naturales se obtendrán liofilizando la espinaca, zanahoria y zapallo, luego se maceraran por un día en condiciones de oscuridad y a temperatura ambiente. Una DSSC esta compuesta por dos electrodos, el fotoelectrodo, contra electrodo y un electrolito en medio. El fotoelectrodo esta compuesto de un vidrio con una película de oxido de estaño dopado con flúor (FTO del inglés) al que se le deposita una película de dióxido de titanio mediante la técnica de doctor blade. Sobre ésta se deposita, por inmersión, el colorante natural. El contra electrodo esta compuesto por un vidrio FTO al que se le deposita una película de platino. Para obtener las características de los fotoelectrodos y de las celdas solares, se realizaron las siguientes caracterizaciones, se obtuvo la absorbancia de los fotoelectrodos y de los colorantes naturales utilizando un espectrofotometro en el rango ultravioleta-visible y ocupando un simulador solar y un equipo tester de corriente-voltaje se obtubieron las características eléctricas de las celdas solares de silicio y sensibilizadas por colorante. Para el modulo de silicio se obtuvo una eficiencia de un 3.78 % y la mejor eficiencia que se logro con las celdas sensibilizadas fue de un 0.01 % con el colorante de espinaca.

1. Agradecimientos

Quisiera agradecer a mis profesores que me ayudaron durante la realización del magíster, en primer lugar a la profesora Myrna Sandoval que me recibió en su laboratorio ya que ella me enseñó las principales cosas que un investigador debía saber, al profesor Paulraj Manidurai por aceptar ser mi profesor guía en el pregrado y en el magíster, el me ayudo a consolidar los conocimientos que tenía sobre celdas solares y me guió en todos los problemas que tuve al realiza la tesis, a los profesores de la comisión, José Aguirre y Fernando Izaurieta por aceptar ser parte de la comisión y por guiarme en escribir la tesis, al profesor Hernan Astudillo que acepto guiarme en el curso que me faltaba como requisito del magíster, y finalmente a Sergio San Martín, por ayudarme en la parte experimental de la tesis. También agradezco a quienes fueron mis compañeros en el laboratorio, a Carlos Rodriguez, Pietro Porcile, Ivo Pino, María José Cortes, Simón Roa, Sivakumar Radhakrishnan y Ramkumar Sekar y a todos quienes fueron mis compañeros y amigos en los distintos cursos que hice.

Finalmente quiero agradecer a mi familia que me dio el soporte personal y el apoyo para realizar este magister y poder terminarlo con éxito.

2. Introducción

Nos encontramos en una época del desarrollo de la civilización humana en donde el paradigma del avance científico y tecnológico se encuentra de golpe con el paradigma de la sustentabilidad humana en el planeta Tierra. De esta lucha surgieron en el mundo diferentes acuerdos internacionales tales como el protocolo de Kioto 2002 ratificado por Chile. Es en este contexto internacional en donde surgen las llamadas fuentes de energía renovables como la energía eólica, geotérmica, hidroeléctrica, mareomotriz y solar. En el año 1991 se publica en la revista *Nature* un artículo de Brian O'Regan y Michael Gratzel que es el punto inicial en el desarrollo de celdas solares sensibilizadas por colorante con una alta eficiencia y bajo costo. Las celdas solares sensibilizadas por colorante fueron inspiradas en los mecanismos de transferencia de energía y electrones de la fotosíntesis natural. La energía global usada es de unos 13 TW, y está continuamente creciendo con el incremento de la población y dispositivos que usan la energía. Desafortunadamente la mayoría de esta energía proviene de fuentes no renovables. Desde hace décadas la disminución de los combustibles fósiles ha motivado a los economistas y científicos a encontrar una alternativa en suministro que sea barata y comparable a la capacidad de los combustibles fósiles [1].

Junto con la incidencia directa, también se debe tomar en cuenta la radiación difusa a la hora de examinar la luz solar. Aunque es más alta en los días nublados, el 10% a 20% irradiada en los días claros es difusa y es del 50% en días entre claro y nublado.

3. Hipótesis

Con el desarrollo de las celdas solares sensibilizadas por colorante, la tecnología fotovoltaica de estado sólido convencional son ahora desafiadas por dispositivos que funcionan a nivel molecular. La perspectiva de bajos costos de fabricación es una de las características principales de las DSSC. Esto, además, ofrece la posibilidad de diseñar celdas solares con una gran flexibilidad en forma y color.



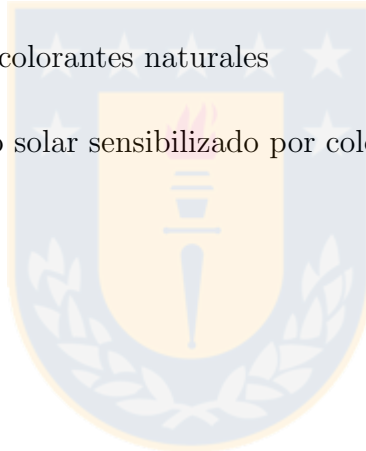
4. Objetivos

4.1. Objetivos generales

- Desarrollar módulos de celdas solares de silicio y sensibilizadas por colorante

4.2. Objetivos específicos

- Ensamblar módulo solar de silicio
- Extraer y separar colorantes naturales
- Ensamblar módulo solar sensibilizado por colorante tipo Z



5. Marco teórico

5.1. Energía fotovoltaica

La historia de la energía fotovoltaica comienza con el descubrimiento del llamado efecto fotovoltaico por el físico francés Becquerel en 1839 [2], cuando observó que la acción de la luz sobre un electrodo de platino recubierto con plata inmerso en un electrolito producía una corriente eléctrica. Cuarenta años después el primer dispositivo fotovoltaico de estado sólido fue construido por trabajadores que investigaban el reciente descubrimiento de la fotoconductividad del selenio. En 1894, Charles Fritts preparó la que fue probablemente la primera celda solar de gran área presionando una capa de selenio entre oro y otro metal. En los siguientes años el efecto fotovoltaico fue observado en estructuras de películas delgadas de óxido de cobre-cobre, en sulfuro de plomo y sulfuro de talio. Estas primeras celdas fueron dispositivos de película delgada de barrera Schottky, donde una capa semitransparente de metal depositado sobre el tope del semiconductor proporcionando tanto la unión electrónica asimétrica, que es necesaria para la acción fotovoltaica, y el acceso a de la unión a la luz incidente. El efecto fotoeléctrico de estas estructuras fue relacionada con la existencia de una barrera para el flujo de la corriente en una de las interfases semiconductor-metal, es decir, la acción rectificadora por Goldman y Brodsky en 1914. Después, durante los años 30, la teoría de las capas de barrera metal-semiconductor fueron desarrolladas por Walter Schottky, Neville Mott y otros. Sin embargo, estas no eran las propiedades fotovoltaicas de materiales como el selenio. El hecho de que la corriente producida fuera proporcional a la intensidad de la luz incidente, y

relacionada a la longitud de onda en una forma definitiva significaba que los materiales fotoconductivos eran ideales para medidores de luz fotográficos. En 1950, se desarrolló la electrónica de silicio, seguida del descubrimiento de una manera de manufacturar uniones p-n de silicio. La primera celda solar de silicio fue reportada por Chapin, Fuller y Pearson en 1954 y convertía la luz solar con una eficiencia del 6 %, 6 veces mayor que la mejor previamente intentada. Durante los 50 y los 60, celdas solares de silicio fueron ampliamente desarrolladas para aplicaciones espaciales. La tecnología fotovoltaica fue desarrollada muy rápidamente en la década de los 80. ARCO solar fue la primera compañía en proveer módulos fotovoltaicos con más de 1 MW por año. En 1985 investigadores de la universidad de nueva gales del sur Australia fabricaron una celda solar de Si con mas del 20 % de eficiencia bajo un estándar de luz solar. En 1986 ARCO solar produjo el primer modulo fotovoltaico de película delgada. British petroleum UK obtiene una patente para la producción de celdas solares de película delgada en 1989. En 1990 el mercado de energía fotovoltaica es de 100 MW en 1997 y en 1999 este valor es de 1000 MW. Varios elementos importantes ocurren en esta época, incluyendo las emergentes celdas solares de multifunción GaInP/GaAs con una eficiencia sobre el 30 % NREL, USA, en 1994, celdas solares sensibilizadas por colorante fotoelectroquímicas con un 11 % de eficiencia EPFL suiza, 1986 y celdas solares de película delgada de Cu(InGa)Se₂ con un 19 % de eficiencia NREL, US, 1998. Aunque la energía fotovoltaica puede proporcionar energía limpia y renovable, el alto costo de fabricación y la instalación excluye su aplicación generalizada. Por consiguiente el uso de energía solar es todavía considerado como una alternativa a los recursos de energía tradicional (petroleo, carbón

y gas natural).

5.2. Generación de celdas solares

Las celdas solares se clasifican en tres generaciones que indican el orden de importancia y relevancia que han tenido históricamente.

5.2.1. Primera generación

El enfoque más popular se basa en la unión semiconductor p-n de silicio [3], primeramente demostrada en los laboratorios Bell en 1954 por Chaplin, Fuller y Pearson. En los pasados 30 años, el costo de estos se ha reducido por un factor de 20 con eficiencias reportadas de 18 % para módulos disponibles comercialmente. Para este tipo de dispositivos el límite teórico es de 31 %. El área principal de interés en los módulos fotovoltaicos basados en silicio radica en que sean más viables económicamente mediante una fabricación más barata y un aumento en el ciclo de vida. Las celdas solares de silicio son las líderes en el mercado, se dividen en tres categorías: cristalinas, policristalinas y amorfas. La industria espacial utiliza celdas cristalinas de alto grado, mientras que dispositivos electrónicos de bajo consumo utilizan silicio amorfo. El silicio policristalino, aunque menos eficiente, también se utiliza debido a los bajos costos de fabricación. Materiales semiconductores del grupo III/IV se utilizan también en los casos donde la eficiencia es un objetivo primordial frente al costo, tales como en la industria espacial.

5.2.2. Segunda generación

La segunda generación de celdas solares apareció en 1970. Con dos variantes principales, diseleniuro de cobre indio y telurio de cadmio ambos acoplados con seleniuro de cadmio tipo n para crear una heterounión p-n [4]. Debido al amplio band gap del CdS (2.4 eV), este es utilizado como ventana en uniones p-n. Por otro lado el CdTe tiene un excelente espectro de absorción solar coincidente una banda prohibida de 1.5 eV y es relativamente fácil de manejar como una película delgada. Sin embargo debido a las grandes diferencias en las funciones de trabajo con los metales utilizados para poner el contacto, hay problemas en la creación de contactos de baja resistencia óhmica.

5.2.3. Tercera generación

El término que describe a la tercera generación se utiliza sobre todo para describir sistemas que no caen en la primera o segunda generación o que intentan eludir el límite de 31 % de eficiencia. Esto se puede conseguir mediante la concentración de la fuente de luz, el uso de celdas tandem con múltiples band gap, o la conversión de fotones, donde más de un par electrón hueco se genera por cada fotón. Estos sistemas son costosos y complejos de preparar. Éstas se pueden dividir en dos categorías: heterouniones orgánicas y celdas solares sensibilizadas por colorante. En celdas solares de heterounión orgánica los pares electrón hueco fotogenerados están fuertemente unidos formando excitones. La separación de carga se produce en el donador de electrones y en el aceptor de polímeros orgánicos o en los contactos selectivos.

5.3. Celdas solares de silicio

Una celdas solar es un dispositivo electrónico que permite transformar la energía lumínica en energía eléctrica mediante el efecto fotoeléctrico. Compuestos de un material que presenta efecto fotoeléctrico, absorben fotones de la luz y emiten electrones.

5.4. Módulos de celdas solares de silicio

Para realizar el ensamble de las celdas solares de silicio necesitamos los siguientes materiales:

- celda solar de silicio 5x2 cm
- pasta para soldar
- estaño
- cautín
- conector plano



Los materiales usados se muestran en la figura 1.



Figura 1: Materiales usados para hacer la celda solar de silicio en modulo

Debemos seguir el siguiente procedimiento:

Primero, identificamos las celdas solares de silicio y sus conexiones, cortamos el conector plano de una longitud de poco más del doble del ancho de la celda solar, en este caso 5 cm, ponemos una pequeña cantidad de estaño y pasta de soldar en los conectores de la celda solar y soldamos con el cautín. Esto lo realizamos para cada celda solar, luego debemos unir las celdas en serie, el modulo obtenido se muestra en la figura 2. Con este modulo

se obtuvieron las siguientes características eléctricas :

Tabla 1: Eficiencia del módulo solar de silicio

Colorante	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(mA)$	FF	n %
silicio	0.83	0.20	0.96	3.78

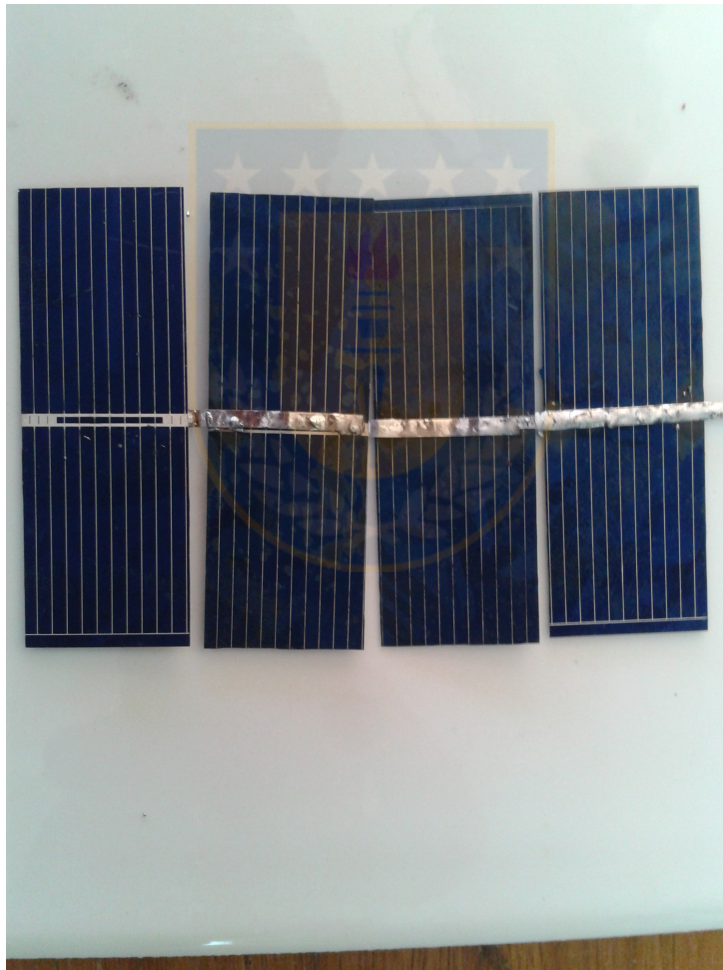


Figura 2: Celda solar de silicio en módulo

5.5. Celdas solares sensibilizadas por colorante

Al día de hoy, el mercado de energía fotovoltaico esta dominado por los tradicionales dispositivos de unión de estado solido p-n, usualmente hechos de silicio cristalino o amorfo. Aunque el costo por watt de las celdas solares de silicio ha disminuido significativamente en la ultima década, estos dispositivos siguen siendo caros para competir con la red eléctrica convencional. Es una tarea urgente para el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos muchos más baratos con una eficiencia razonable para la aplicación generalizada de la tecnología fotovoltaica. En este contexto un nuevo dispositivo fotovoltaico llamada celda solar sensibilizada por colorante basadas en TiO_2 nano cristalino fue desarrollado por O'Regan y Gratzel en 1991 [5]. Estos dispositivos se caracterizan por su eficiencia relativamente alta y un bajo costo de fabricación. Desde el nacimiento de DSSC, grandes esfuerzos se han dedicado a hacer estos dispositivos más eficientes y estables. Las pruebas de estabilidad a largo plazo muestran una buena perspectiva de las DSSC para dispositivos domésticos.

5.6. Ventajas de DSSC

Aunque la eficiencia de la potencia de conversión de DSSC no está tan buena comparada con las inorgánicas celdas solares de 1° y 2° generación, tiene una ventaja sobre ellos en algunos puntos. En el rango de temperatura de operación normal de 25 – 65° C, la eficiencia de DSSC es casi independiente de la temperatura. Para este mismo rango la eficiencia de celdas solares de Si declina en un 20 %. Con luz difusa o en condiciones de nubes, DSSC mues-

tran incluso mejor eficiencia que las celdas solares de silicio policristalino. El rendimiento es menos sensible al ángulo de inclinación de la radiación solar, por lo que un mecanismo de seguimiento solar no es necesario. Aunque una producción en masa de DSSC todavía no está disponible, podemos esperar que sus ventajas de costos están sobre todos los dispositivos de película delgada. Solo un bajo costo y una abundante disponibilidad de materiales es necesaria. Los materiales para DSSC son biocompatibles y están ampliamente disponibles. Un requerimiento clave para todo tipo de celdas solares es la operación al aire libre por más de 20 años. Considerando estas ventajas, DSSC tienen el potencial de ser candidatos factibles para la carrera de los sistemas de conversión de energía solar de gran escala.

5.7. Principios de operación

Una DSSC consiste de cuatro elementos: Un fotoelectrodo con una delgada capa nano estructurada de un semiconductor de amplia banda prohibida TiO_2 unido a un sustrato conductor (óxido de estaño dopado con flúor FTO) una mono capa de colorante absorbida sobre la superficie del semiconductor, un electrolito que contiene una pareja redox y un contra electrodo platinado FTO. La foto excitación del colorante resulta en la inyección de electrones en la banda de conducción del semiconductor. El voltaje generado bajo iluminación corresponde a la diferencia entre el cuasi nivel de fermi de los electrones en el semiconductor y potencial redox del electrolito.

Las DSSC son solo un dispositivo fotovoltaico que utiliza medios separados para la absorción de luz, la generación de portadores (colorante) y el transporte de portadores (TiO_2).

Los fotones son absorbidos por la capa absorbente por la excitación de electrones de un nivel HOMO a un nivel LUMO. Estos electrones excitados se inyectan en la capa de óxido, dando lugar a la carga de separación, lo que resulta en electrones libres en la banda de conducción del óxido y estados vacíos en las moléculas de colorante. Estos estados vacíos se regeneran por transferencia de electrones desde el electrolito redox. Los electrones libres se filtran a través del óxido poroso y se mueven al circuito externo a través del electrodo transparente, después de pasar a través del circuito externo, los electrones vuelven al sistema para regenerar los electrolitos que se utilizaron para regenerar las moléculas de colorante, por lo tanto se completa el circuito. La regeneración del colorante por electrolito redox tiene que ser más rápido que la posible recombinación con electrones en el óxido. El tiempo de tránsito de electrones dentro del óxido tiene que ser menor que el tiempo típico requerido para que ellos se recombinen con una molécula de colorante oxidada o con un electrón que acepte las especies del electrolito.

1. Tras la absorción de la luz, el estado de la tinta S es promovido a un estado electrónicamente excitado S* desde donde se inyecta un electrón en la banda de conducción de una película semiconductor con una amplia banda prohibida sobre el que se absorbe.
2. Los electrones son transportados a través de la película de TiO_2 por difusión antes de alcanzar el ánodo de la celda.
3. Las cargas positivas que resultan del proceso de inyección se transfieren en el electrolito líquido por la reacción del catión de tinta con las especies reducidas de un par redox en la solución del electrolito. Esto

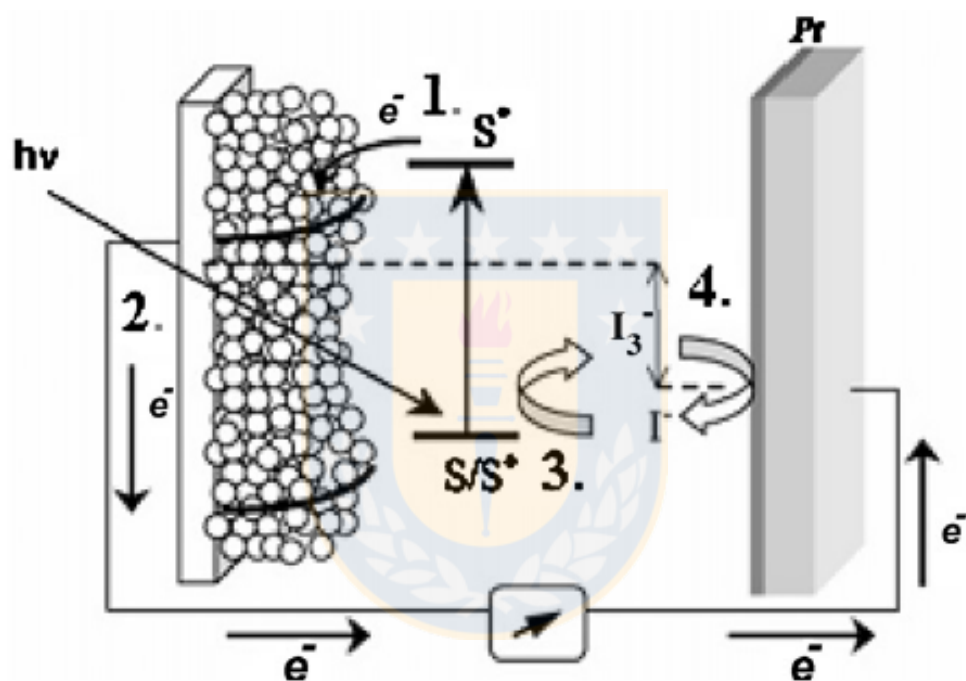


Figura 3: Esquema de funcionamiento de una celda solar sensibilizada por colorante

conduce a la generación del estado de carga neutra del sensibilizador.

4. La típica pareja rédox es . Después de la difusión iónica, el portador de la carga positiva, alcanza el cátodo donde se libera su carga por lo tanto se reduce de nuevo.

5.7.1. Excitación

La luz es absorbida por la molécula sensibilizada de colorante, pasa a través de un estado electrónico de base S a un estado excitado S*. Para la mayoría de los colorantes la absorción comienza en el rango de los 720 nm que corresponden a una energía del fotón de 1.72 eV. El tiempo de vida del estado excitado es del orden de los nano segundos.

5.7.2. Inyección

Las moléculas de colorante son absorbidas sobre la superficie de un semiconductor de amplia banda prohibida, típicamente TiO_2 . Tras la absorción de un fotón, el colorante adquiere la capacidad de transferir un electrón a la banda de conducción del semiconductor. El campo eléctrico interno de las nano partículas causa la extracción electrónica y el colorante se oxida. Para que la inyección de electrones se a eficiente el orbital molecular desocupado mas bajo LUMO para el colorante tiene que ser de alrededor de 0.3 eV por encima de la banda de conducción del TiO_2 .

5.7.3. Difusión en el TiO_2

La película nano porosa de TiO_2 consiste de partículas esféricas de anatasa de 20 nm de diámetro. La presencia de vacancias de oxígeno en la red crea

un material débilmente dopado tipo n. Como el diámetro de las partículas es demasiado pequeño para que el campo eléctrico pueda acumularse.

5.7.4. Reducción del yodo

El electrón viaja a través del circuito exterior realizando trabajo, llega hasta el contra electrodo, y se reduce el yodo en el electrolito. La capa de platino sobre el FTO actúa como un catalizador para la reducción. La reducción en el cátodo es: La reducción del yodo solo puede ocurrir al excitar una molécula de colorante causando una recombinación de los electrones foto generados. Para la eficiencia de transferencia de carga, la velocidad de la reducción del yodo en el contra electrodo tiene que ser ordenes de magnitud mas rápidos que la recombinación en la interfase TiO_2 /electrolito.

5.8. Módulos de celdas solares sensibilizadas

El estudio de la estructura modular es crucial para la comercialización de DSSC, debido a que los módulos pueden proveer gran cantidad de poder cuando celdas simples son conectadas en serie y en paralelo. En general una conexión en paralelo es utilizada para aumentar la corriente mientras que una conexión en serie es usada para incrementar el voltaje

5.9. Conceptos

En DSSC conceptos claves para entender el funcionamiento de este tipo de celda solar son

- El voltaje en circuito abierto V_{oc}

- Foto corriente en corto circuito I_{sc}
- El factor de forma FF
- La eficiencia de conversión η

Estos conceptos se relacionan mediante la siguiente ecuación $\eta = \frac{I_{sc} * V_{oc} * FF}{P_{in}}$ donde P_{in} es la potencia de entrada con que se ilumina la muestra en este caso 1000 W/m^2 .

5.9.1. Voltaje del circuito abierto V_{oc}

El voltaje en circuito abierto V_{oc} es el máximo voltaje disponible de una celda solar cuando la corriente es cero. Se corresponde a la cantidad de polarización directa sobre la celda solar debido a la polarización de la unión de la celda solar con la corriente generada por la luz. Donde n es un factor ideal ($n=1$), I_0 la corriente de saturación, I_L es la corriente generada por la luz y T es la temperatura en Kelvin. La V_{oc} depende de la corriente de saturación de la celda solar y de la corriente generada por la luz. La corriente de saturación I_0 depende de la recombinación en la celda solar. El voltaje en circuito abierto es entonces una medida de la cantidad de recombinación en el dispositivo.

5.9.2. Corriente en corto circuito I_{sc}

La corriente en corto circuito es la máxima corriente de una celda solar y ocurre cuando el voltaje a través del dispositivo es cero. Es debido a la generación y colección de los portadores generados por la luz. En una celda solar ideal, la corriente en corto circuito y la corriente generada por la luz son

idénticas. La corriente en corto circuito depende de un numero de factores que se describen a continuación:

- Para quitar la dependencia del área de la celda solar, es mas común hablar de la densidad de corriente en corto circuito J_{sc} que de la corriente en corto circuito I_{sc} .
- I_{sc} de una celda solar es directamente dependiente de la intensidad de la luz solar.
- Para la mayoría de las mediciones en una celda solar el espectro de luz incidente sera el estandarizado espectro AM1.5.
- Las propiedades de absorción y reflexión de la celda solar.

5.9.3. El factor de forma FF

La corriente en corto circuito y el voltaje en circuito abierto son respectivamente la máxima corriente y voltaje de una celda solar. Sin embargo para ambos puntos de operación, la potencia de la celda solar es cero. El factor de forma FF junto con el voltaje en circuito abierto V_{oc} y la corriente en corto circuito I_{sc} determinan la máxima potencia de una celda solar. El factor de forma FF se define como la razón de la máxima potencia de una celda solar del producto V_{oc} y I_{sc} . Las típica celdas solares usualmente poseen un factor de forma FF entre 40 % y 70 %.

5.9.4. Eficiencia de conversión η

La eficiencia de conversión de energía de una celda solar es un importante parámetro en la caracterización de una celda solar. Este se define como el

porcentaje de potencia convertida (de luz absorbida en energía eléctrica) y colectada cuando una celda solar es conectada a un circuito eléctrico. Este termino es calculado usando la razón del punto de máxima potencia P_{in} bajo condiciones de test estándar STC y el área de la superficie de la celda solar A_c . La máxima eficiencia es obtenida cuando el producto de los tres parámetros en el numerador es máximo.

6. Metodología

6.1. Sustrato

Tanto los fotoelectrodos como los contraelectrodos son preparados sobre sustratos de vidrio de oxido de estaño dopado con flúor FTO. Una de las características que se requieren para ser un sustrato en una DSSC es que tenga una baja resistencia de hoja, de un valor entre 5-15 ohm/cuadro y una baja transparencia a la radiación solar en la región visible-IR. El sustrato afecta al rendimiento de la celda de dos formas. La resistencia de hoja del FTO influye en la resistencia en serie de la celda solar y la transmitancia controla la absorción de la luz.

6.1.1. Limpieza de sustratos

Los sustratos utilizados en esta investigación son sustratos de vidrio con una película de oxido de estaño dopado con flúor FTO de 10x10 cm, estos deben ser cortados a una dimensión de 2.5x2.5 cm. Los sustratos deben ser limpiados en una solución que contiene 10 ml de etanol, 10 ml de propanol y 10 ml de agua destilada, en un vaso de precipitado de 100 ml en un baño

de ultrasonido por al menos 30 minutos.



6.2. Síntesis del dióxido de titanio TiO_2

El dióxido de titanio es un semiconductor de bajo costo, con una amplia banda prohibida que ha atraído un considerable interés debido a sus propiedades fotoquímicas, fotocatalíticas y fotovoltaicas. Su fórmula química es TiO_2 , en la naturaleza se puede encontrar en tres formas, rutilo, anatasa y brookita. El rutilo es la forma más estable termodinámicamente. Sin embargo la forma anatasa es la estructura preferida en dssc debido a su mayor banda prohibida y a su mayor banda de conducción. En años recientes se ha creado un sustancial progreso en el desarrollo de métodos para sintetizar nuevas estructuras, como nano partículas, nano varillas, nano cables, nano laminas, nano tubos y materiales nano porosos.

Para realizar la síntesis de dióxido de titanio en pasta, necesitamos los siguientes materiales

- Dióxido de titanio Degussa P25
- Mortero de porcelana
- Acetil acetona
- Agua destilado
- Triton X-100

Con el siguiente procedimiento podemos obtener una suspensión nano porosa de dióxido de titanio:

- Agregamos 12 g de dióxido de titanio Degussa P25 en un mortero de porcelana.

- Agregamos 0.4 ml de acetyl acetona y 3.6 ml de agua destilada.
- Agitamos mecánicamente la mezcla por al menos 5 minutos.
- Agregamos 16 ml de agua destilada lentamente con un continuo aplastamiento de la mezcla.
- Agregamos 0.2 ml de tritón X-100 a la mezcla que nos ayudara a dispersarla sobre el sustrato

6.3. Síntesis del electrolito

Para la síntesis del electrolito ocuparemos la siguiente receta:

Tabla 2: Receta electrolito

Molaridad (M)	Compuesto
0.6	Yoduro butylmethylimidazolium (BMII)
0.05	Diyodo
0.1	LiI Yoduro de litio
0.5	Tert-butylpyridine

6.4. Síntesis de platino

Para la síntesis del platino utilizaremos ácido cloroplatinico en una solución de isopropanol, luego este se deposita directamente sobre el sustrato FTO y se sinteriza a 400° por 20 minutos.

6.5. Caracterización de las muestras

Con el fin de comprender completamente las celdas sensibilizadas por colorante y la interacción de sus componentes es esencial un estudio completo. Se realizaron las siguientes caracterizaciones a las películas y colorantes :

- Se utilizara un espectrofotometro para estudiar la absorbancia de las películas obtenidas y de los colorantes.
- Se realizara cromatografia en capa fina para determinar los diferentes componentes de los colorantes
- Se realizara la separación en columna para obtener los diferentes componentes por separado
- Se utilizara un simulador solar y un sistema de test de corriente-voltaje I-V para obtener las curvas de corriente (I) versus voltaje (V), además de obtener la eficiencia (η) y el factor de forma.

6.6. Extracción de colorantes naturales

La extracción [6–11] de la espinaca se produjo utilizando el siguiente procedimiento

- Se utilizaron 50 g de hojas de espinaca frescas, luego estas fueron trituradas en pequeños trozos.
- Se utilizo 700 ml de acetona como solvente.
- La solución fue agitada durante 1 hora.

- La solución fue filtrada y se cubrió el matraz triangular completamente con papel de aluminio para evitar la reacción con la luz.

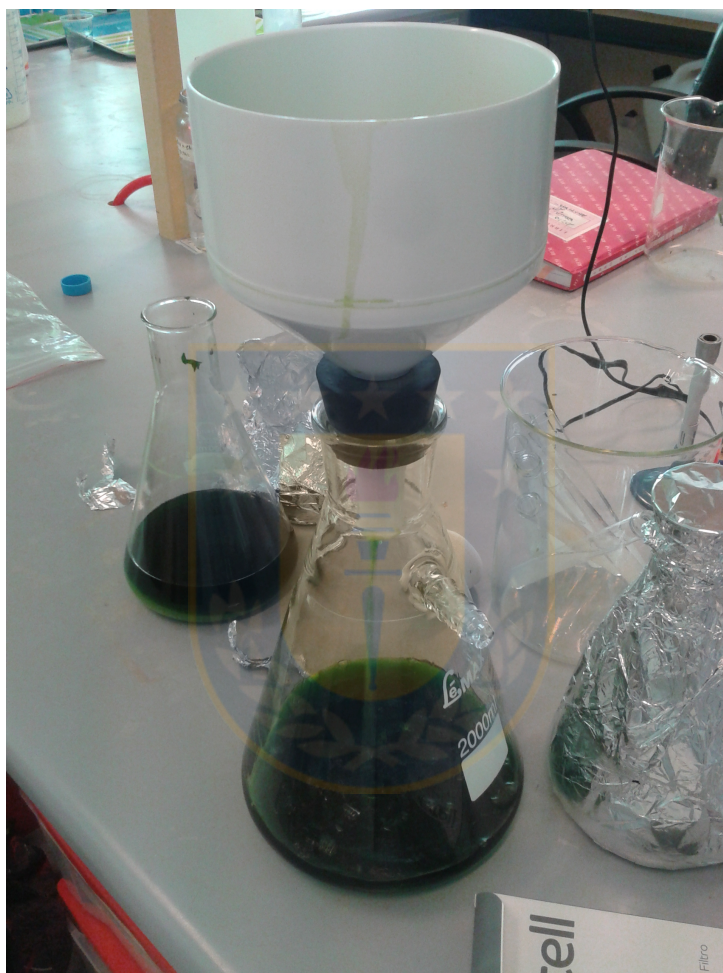


Figura 4: Filtración de espinaca

Para la extracción de la zanahoria y el zapallo estos fueron primeramente liofilizados.

- Se utilizaron 985 g de zapallo y 1050 g de zanahoria frescas, luego estas fueron cortadas en cubos y en rodajas.

- Luego del proceso de liofilización se utilizaron 50 g de zapallo y 49.4 g de zanahoria.
- Estas fueron trituradas hasta ser un fino polvo.
- Este polvo se introdujo en matraces triangulares y se utilizó hexano como solvente.
- Se agitaron durante una hora y fueron filtrados, también los matraces triangulares fueron cubiertos completamente con papel de aluminio.





Figura 5: Proceso de liofilización de zanahoria y zapallo

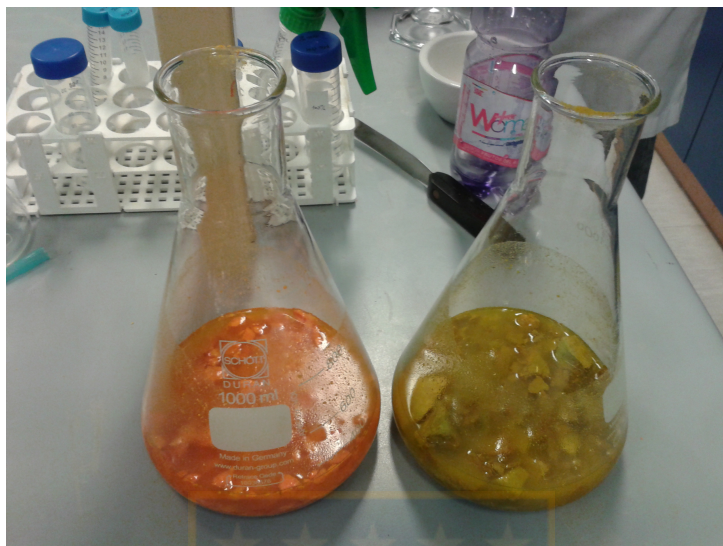


Figura 6: Polvo de zanahoria y zapallo en hexano

6.7. Preparación fotoelectrodo

Para preparar los fotoelectrodos que utilizaremos para medir las propiedades eléctricas de las celdas solares, necesitamos los siguientes materiales:

- sustrato de vidrio con una película de óxido de estaño dopado con flúor de 2.5x2.5 cm
- cinta mágica
- pasta de dióxido de titanio
- colorantes naturales

Debemos seguir el siguiente procedimiento

- debemos lavar el sustrato de vidrio en una solución que contiene 10 ml de agua desionizada y 10 ml de acetona.

- utilizando la cinta mágica cubrimos el sustrato como se muestra en la figura 10.
- depositamos la pasta de dióxido de titanio directamente sobre el sustrato con el método doctor blade.
- realizamos un tratamiento térmico de 30 minutos a 450°C.



Figura 7: Preparación fotoelectrodos

Para preparar los fotoelectrodos que utilizaremos para medir la absorbancia de los sustratos sólidos necesitamos los siguientes materiales:

- sustrato de vidrio de 2.5x2.5 cm
- cinta mágica
- pasta de dióxido de titanio

Utilizamos un sustrato de vidrio solamente y no un sustrato con FTO para que este no influya en las mediciones de absorbancia.

Debemos seguir el siguiente procedimiento

- debemos lavar el sustrato de vidrio en una solución que contiene 10 ml de agua desionizada y 10 ml de acetona.
- Utilizamos la cinta mágica para cubrir el sustrato como muestra la figura.
- depositamos directamente sobre el sustrato de vidrio la pasta de dióxido de titanio utilizando la técnica de doctor blade.
- realizamos un tratamiento térmico de 30 minutos a 450°C.

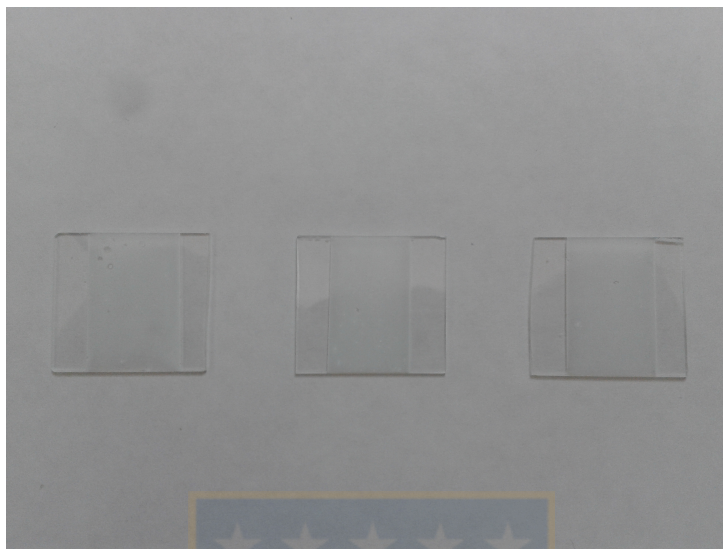


Figura 8: Fotoelectrodo final

6.8. Preparación contraelectrodo

Para preparar los contraelectrodos necesitamos los siguientes materiales.

- sustrato de vidrio con una película de óxido de estaño dopado con flúor de 2.5x2.5 cm.
- ácido cloroplátinico

Debemos seguir el siguiente procedimiento

- Debemos lavar el sustrato de vidrio en una solución que contiene 10 ml de agua desionizada y 10 ml de acetona.
- Depositamos directamente sobre el sustrato de vidrio el ácido cloroplátinico.

- Realizamos un tratamiento térmico de 30 minutos a 450°C.

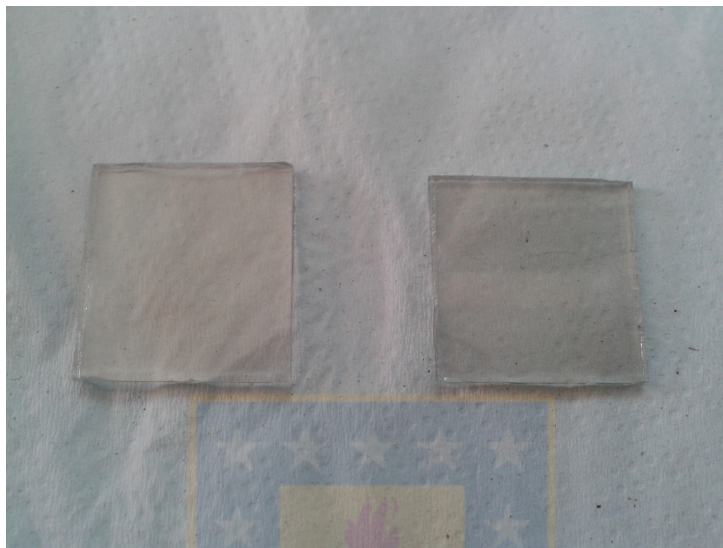


Figura 9: Contraelectrodo

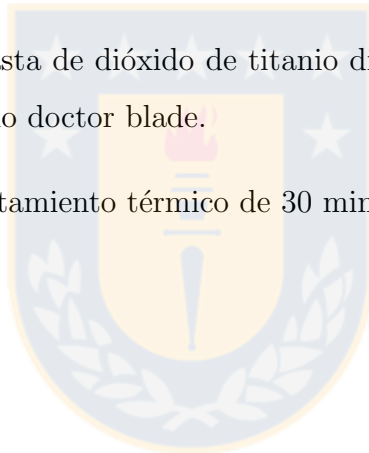
6.9. Preparación fotoelectrodo en modulo tipo Z

Para preparar el fotoelectrodo en modulo necesitamos los siguientes materiales

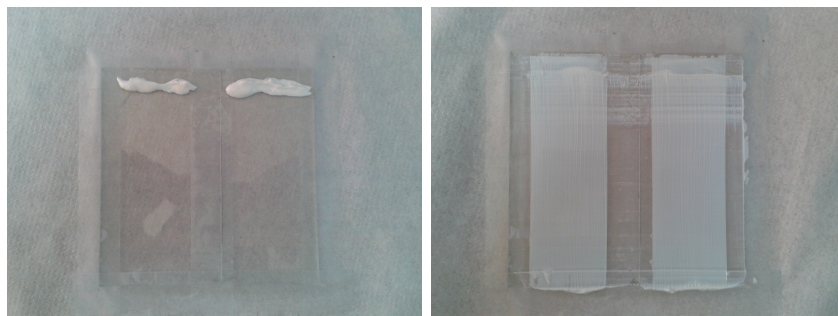
- sustrato de vidrio con una película de oxido de estaño dopado con flúor de 10x10 cm.
- un marcador de vidrio
- cinta mágica
- pasta de dióxido de titanio
- colorantes naturales

Debemos seguir el siguiente procedimiento :

- Debemos lavar el sustrato de vidrio en una solución que contiene 10 ml de agua desionizada y 10 ml de acetona.
- Utilizamos el marcador de vidrio para realizar una línea en el vidrio dividiendo la película de óxido de estaño dopado con flúor en dos partes.
- Utilizando la cinta mágica cubrimos el sustrato como se muestra en la figura 7.
- Depositamos la pasta de dióxido de titanio directamente sobre el sustrato con el método doctor blade.
- Realizamos un tratamiento térmico de 30 minutos a 450°C.

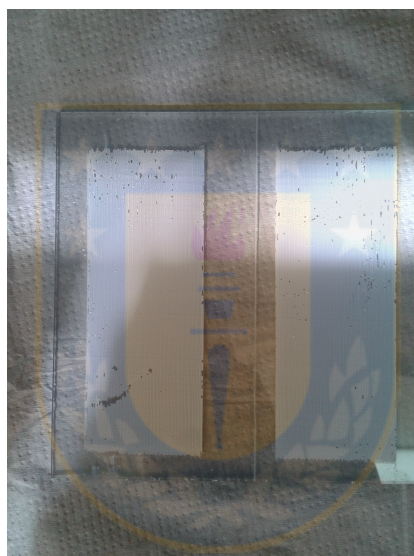


6.10 Preparación contraelectrodo en modulo tipo Z 6 METODOLOGÍA



(a) Sustrato FTO con pasta TiO_2

(b) Sustrato FTO/ TiO_2



(c) Sustrato FTO sinterizado

Figura 10: Fotoelectrodos preparados con tecnica doctor blade

6.10. Preparación contraelectrodo en modulo tipo Z

Para preparar el contraelectrodo en modulo necesitamos los siguientes materiales

- sustrato de vidrio con una película de oxido de estaño dopado con flúor

6.10 Preparación contraelectrodo en modulo tipo Z 6 METODOLOGÍA

de 10x10 cm.

- un marcador de vidrio
- ácido cloroplatinico

Debemos seguir el siguiente procedimiento :

- Debemos lavar el sustrato de vidrio en una solución que contiene 10 ml de agua desionizada y 10 ml de acetona.
- Utilizamos el marcador de vidrio para realizar un linea en el vidrio dividiendo la película de oxido de estaño dopado con flúor en dos partes.
- Depositamos directamente sobre el sustrato de vidrio el ácido cloroplatinico.
- Realizamos un tratamiento térmico de 30 minutos a 450°C.

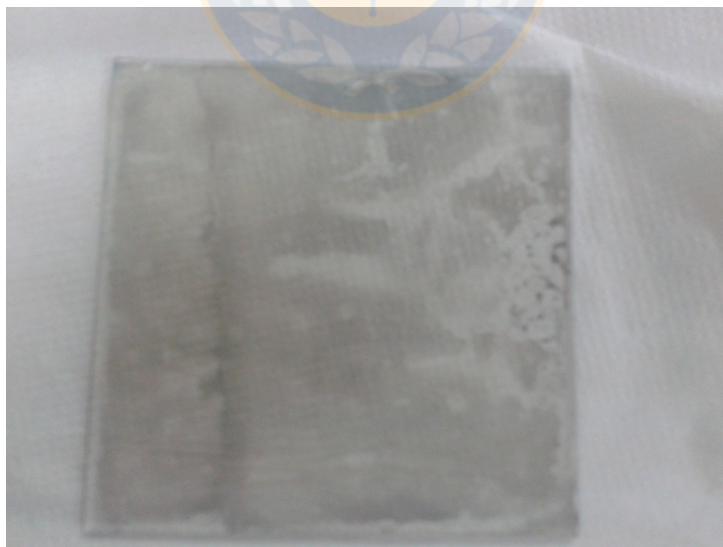


Figura 11: Contraelectrodo en modulo

7. Resultados

7.1. Absorbancia

En la figura 12 se observan las curvas de absorbancia de los colorantes naturales, estas curvas fueron obtenidas utilizando un espectofotometro en el rango ultravioleta-visible, el analisis de las curvas para encontrar los picos de absorbancia se realizo con el programa Origin. La espinaca es de la curva de color negro, esta presenta 3 picos entre los 400-500 nm y un pico entre los 650-700 nm, estos 4 picos se corresponden a los que presenta la clorofila a y b. El maqui es la curva roja, esta presenta un pico a los 550 nm, este se corresponde con los fitoquimicos antocianinas. La zanahoria es de color azul, esta presenta 2 picos uno entre los 450-500 nm y otro entre los 650-700nm, estos se corresponden con los fitoquimicos carotenoides. La curva del zapallo es de color celeste, esta presenta 4 picos, 3 picos entre los 400-500 y un pico entre los 650-700 nm, estos picos se corresponden con los fitoquimicos carotenoides. La idea principal de utilizar estos colorantes es que presentan absorbancias que al utilizar más de un colorante se completa la absorbancia en el rango visible.

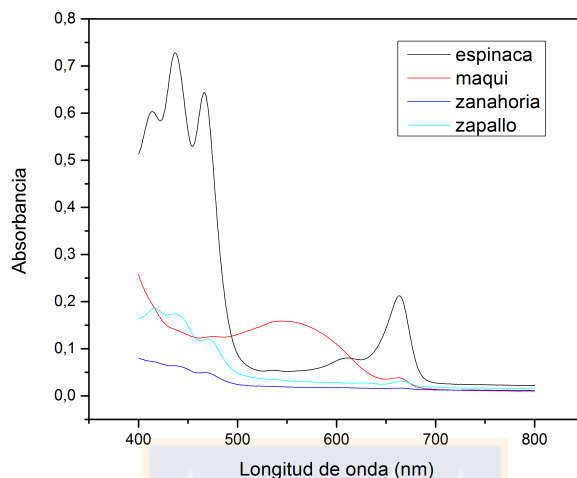


Figura 12: Comparacion absorbancia de los colorantes

7.2. Absorbancia sobre sustratos

En la figura 13 se observan las curvas de absorbancia de los sustratos teñidos con los diferentes colorantes y el dióxido de titanio sin teñir, estas curvas fueron obtenidas utilizando un espectrofotómetro en el rango ultravioleta-visible, el análisis de las curvas fue realizado con el programa Origin. El dióxido de titanio es de color rojo, podemos observar que presenta una muy débil absorción y que esta es casi completamente plana en el rango 400-800 nm, pero como podemos ver de las demás curvas el dióxido de titanio al ser teñido con los distintos colorantes, estos presentan distinta absorbancia en el rango visible. El sustrato teñido con maqui es de color verde, este presenta una buena absorbancia entre los 400-450 nm y una buena absorbancia entre los 500-600 nm. El sustrato teñido con zanahoria es de color azul, este pre-

senta una buena absorbancia entre los 400-450 nm. El sustrato teñido con zapallo es de color celeste, este presenta una buena absorbancia entre los 400-500 nm. El sustrato teñido con espinaca es de color morado, este presenta una buena absorbancia entre los 400-500 nm y entre los 600-700 nm.

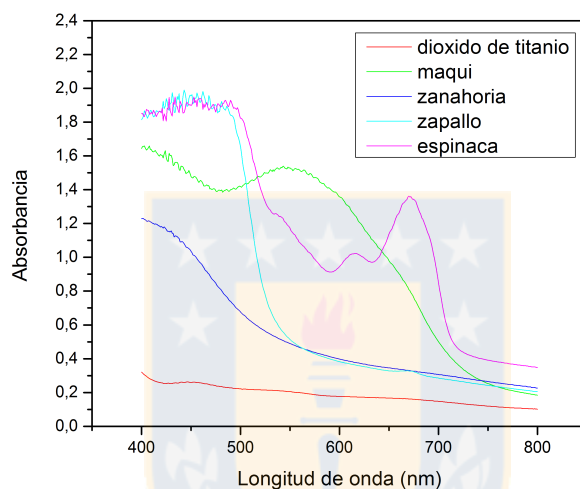


Figura 13: Comparacion absorbancia FTO-colorantes con Dioxido de titanio

En la figura 14 se observan las curvas de absorbancia de los sustratos teñidos utilizando un 50 % de colorante de maqui y un 50 % de colorante de espinaca, un sustrato utilizando una capa de espinaca y otra capa de maqui, las curvas de espinaca y maqui son para comparación, estas curvas fueron obtenidas utilizando un espectrofotómetro en el rango ultravioleta-visible, el análisis de las curvas fue realizado con el programa Origin. La curva con 50 % de maqui y 50 % de espinaca es de color negro, podemos ver que presenta una buena absorbancia a entre los 400-450 nm y una leve absorbancia entre los 650-700 nm. La curva con una capa de espinaca y otra capa de maqui es de

color rojo, podemos ver que esta presenta una buena absorbancia entre los 400-450 nm y una buena absorbancia entre los 500-600 nm, además podemos observar que presenta una absorbancia similar al del maqui solo.

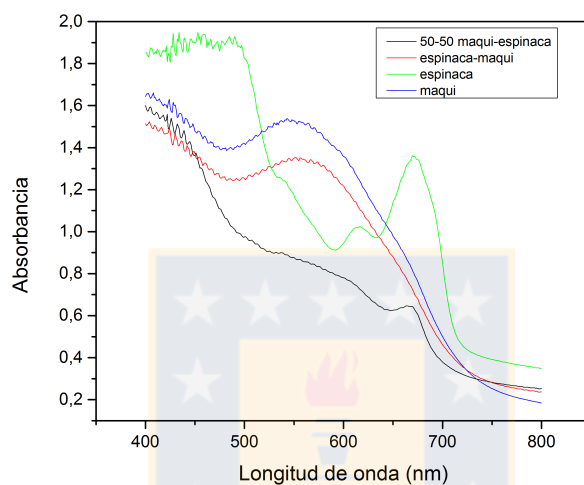


Figura 14: Comparacion absorbancia FTO-colorantes

7.3. Eficiencia

En la tabla 3 se resumen los parámetros eléctricos principales de una celda solar sensibilizada por colorante, podemos observar que el mayor voltaje en circuito abierto se obtuvo para el zapallo, la mayor corriente en circuito cerrado se obtuvo para la zanahoria, el mayor factor de forma se obtuvo para la zanahoria-maqui y la mayor eficiencia se obtuvo con la zanahoria.

Tabla 3: Eficiencia de las celdas solares con distintos colorantes

Colorante	$V_{oc}(V)$	$I_{sc}(mA)$	FF	η %
maqui	0.0929	0.06	0.29	0.0005
maqui-espinaça	0.1616	0.06	0.29	0.0010
zanahoria	0.3848	2.50	0.31	0.0100
zanahoria-maqui	0.0200	0.90	0.34	0.0020
zapallo	0.4000	0.10	0.29	0.0050

8. Conclusiones

Como conclusiones pudimos obtener los colorantes naturales extraídos de las distintas fuentes naturales y realizar los distintos sustratos FTO, logramos además realizar un módulo de silicio con una eficiencia de 3.78% y un módulo de celda solar sensibilizada, como podemos ver en la figura 13 logramos aumentar la absorbancia de los sustratos FTO en comparación con realizar un sustrato FTO solo con dióxido de titanio. La celda solar con la que obtuvimos la mejor eficiencia a sido con la de zanahoria.

9. Productividad

9.1. Póster presentado

- 2015-2 "Natural dyes for dye sensitized solar cell", Conferencia internacional sobre ciencia de materiales ICMS 2015, Valdivia.

9.2. Artículos escritos

- “Natural dyes as sensitizers to increase the efficiency in sensitized solar cell”, Journal of Physics: Conference Series Proceedings del XIX Simposio Chileno de Física, Aceptado.
- “Natural dye in dye sensitized solar cell”, Solar Energy Materials Solar Cells, Recepcionado.
- “Fotoelectrodos co-sensibilizados con mas de un colorante natural para su aplicación en celdas solares sensibilizadas”, En desarrollo.



Referencias

- [1] Ainka A. Granderson. Making sense of climate change risks and responses at the community level: A cultural-political lens. *Climate Risk Management*, (3):55–64, 2014.
- [2] Bequerel. A.e.c.r. *Acad. Sci. Paris*, 1839.
- [3] G.L. Pearson D.M. Chapin, C.S. Fuller. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, page 676, 1954.
- [4] E. Eser R.W. Birkmire. Polycrystalline thin film solar cells: Present status and future potential. *Annual Review of Materials Science*, 27:625, 1997.
- [5] Gratzel M. O'Regan B. A low cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal tio₂ films. *Nature*, 353:737–740, 1991.
- [6] Dona Mathew Bismi Basheer. An overview on the spectrum of sensitizers: The heart of dye sensitized solar cells. *Solar Energy*, 108:479–507, 2014.
- [7] Norasikin A. Ludin. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye-sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31:386–396, 2014.
- [8] S. Ananth. Natural dye extract of lawsonia inermis seed as photo sensitizer for titanium dioxide based dye sensitized solar cells. *Spectrochimica*

- Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 128:420–426, 2014.
- [9] Huizhi Zhou. Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 219:188–194, 2011.
- [10] M. Hamadani. Uses of new natural dye photosensitizers in fabrication of high potential dye-sensitized solar cells (dsscs). *Materials Science in Semiconductor Processing*, 27:733–739, 2014.
- [11] Hubert Hug. Biophotovoltaics: Natural pigments in dye-sensitized solar cells. *Applied Energy*, 115:216–225, 2014.

