

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES
SENSIBILIZADAS DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ MODIFICADAS CON NiO”**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE INGENIERO FÍSICO

ELABORADO POR

MARÍA VICTORIA GALICIA TORALVA

ASESOR

Dra. MÓNICA MARCELA GÓMEZ LEÓN

LIMA – PERÚ

2016

Contenido

PRÓLOGO	3
DEDICATORIA	4
AGRADECIMIENTO	5
RESUMEN	6
ABSTRACT	7
LISTA DE SÍMBOLOS.....	8
LISTA DE ACRÓNIMOS	10
CAPÍTULO UNO: INTRODUCCIÓN	12
1.1 OBJETIVOS	12
1.2 PERSPECTIVA ENERGÉTICA.....	12
1.3 FUENTES DE ENERGÍAS RENOVABLES	20
1.4 ENERGÍA SOLAR.....	24
CAPÍTULO DOS: FUNDAMENTOS DE LAS CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS	27
2.1 SEMICONDUCTORES EMPLEADOS.....	27
2.2 ARQUITECTURA DE LA CELDA SOLAR	30
2.2 FUNDAMENTO DE FUNCIONAMIENTO	36
CAPÍTULO TRES: SÍNTESIS DE LAS NANOPARTICULAS DE NiO Y ARMADO DE CELDA.....	45
3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTICULAS DE NiO	45
3.2 ELABORACION DEL ELECTRODO NANOESTRUCTURADO DE TiO₂ MODIFICADO CON NiO	45
3.3 ELABORACIÓN DEL CONTRAELECTRODO	47
CAPÍTULO CUATRO: TÉCNICAS EXPERIMENTALES	48
4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	48
4.2 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER	50
4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO	53
4.4 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA	55
CAPÍTULO CINCO: CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA	56
5.1 EFICIENCIA CONVERSIÓN: FOTÓN INCIDENTE – ELECTRÓN GENERADO	56
5.2 CARACTERIZACIÓN CORRIENTE – VOLTAJE	57
CAPÍTULO SEIS: RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	60
CAPÍTULO SIETE: DISCUSIONES Y CONCLUSIONES.....	72

REFERENCIAS..... 79

ANEXOS 84

PRÓLOGO

Debido a la crisis energética que mundialmente venimos atravesando, la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, viene apostando en la búsqueda de nuevas energías, energías limpias y renovables que puedan en un futuro suplir a las energías ya convencionales con las que actualmente nos regimos.

Desde hace más de tres décadas la Facultad de Ciencias se comprometió con el estudio de las energías renovables con énfasis en la energía solar, y es desde el año 2001 donde cobra un mayor impulso obteniéndose registros de trabajos de investigación referentes al desarrollo y fabricación de celdas solares, usando como referente principal al dióxido de titanio, y es justamente desde dicho año que la Facultad de Ciencias viene comprometiéndose por la optimización y la continua investigación en dicho tema, motivo por el cual ya se tienen presentados diversos trabajos de tesis y simposios orientados a las celdas solares.

El presente trabajo ha sido y será parcialmente presentado (ver anexos):

- 1) FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS DE TiO_2 MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE NiO, María Galicia Toralva, J.L. Solís, M.M. Gómez, a ser sometido a la Revista de la Sociedad Química del Perú.

- 2) XIX Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XIX- SPES), Puno, 12 -17.11.2012 - CELDAS SOLARES DE DIÓXIDO DE TITANIO NANOESTRUCTURADO COMO ALTERNATIVA PARA LA GENERACIÓN FOTOVOLTAICA EN EL PERÚ - María Galicia, Vanessa Martínez, Alcides, José Solís, Mónica Gómez.

- 3) XXI Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XXI- SPES), Piura, 10 -14.11.2014 - SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTÍCULAS DEL OXIDO DE NIQUEL Y SU INFLUENCIA COMO MODIFICADOR EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS DE ÓXIDO DE TITANIO - María Galicia, Evelyn Segovia, José Solís, Mónica Gómez.

DEDICATORIA

El presente trabajo de investigación está dedicado a mi familia, a ellos que siempre están conmigo, apoyándome, cuidándome pero sobre todo amándome incondicionalmente, a mi mamá Amelia, a mi mamá Norma, a mi papá Victoriano, a mi hermana Vicky, a mi hermano Jesús, a mi cuñado Máximo y a mi pareja Luis, personas que siempre me motivaron a cumplir a mis sueños y a siempre seguir adelante, pero sobre todo quiero expresar mi agradecimiento absoluto y eterno a mi abuelita Victoria, quién es el ejemplo de todo lo bueno que se puede ser en esta vida, quien desde pequeña me inculcó el amor por la UNI, a quien desde pequeña le prometí que sería ingeniera y a quien llevo en mi corazón todos los días.

AGRADECIMIENTO

Para la realización del presente trabajo de investigación agradezco al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería por la financiación individual recibida.

Este trabajo ha sido desarrollado gracias al auspicio recibido por del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación del Perú (CONCYTEC) por medio de la Cátedra en Energías Renovables y Eficiencia Energética de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

Aprovecho para agradecer con mucha estima a la Dra. Mónica Gómez por su constante motivación, apoyo y paciencia brindada desde que la conocí en las aulas de la Facultad.

Finalmente agradezco a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, lugar donde no sólo me inculcaron los mejores conocimientos y un profundo amor por las ciencias que siempre llevo en mi vida profesional, sino también porque conocí a los mejores amigos con los que llevé una maravillosa experiencia universitaria y son también una familia para mí.

RESUMEN

La energía es la línea de vida de la economía global, y sin ella no sería posible pensar en el mundo como lo conocemos hoy. La energía tiene un efecto directo y trascendental sobre la economía, puesto que un precio bajo y estable de la energía ayuda a estimular la economía, reduciendo los gastos de las empresas y personas, que pueden utilizarla en diferentes sectores productivos.

La energía no es solo de gran importancia para la economía, sino que también es necesaria para la provisión de servicios básicos como la educación y la salud. Sin ella las oportunidades de acceder a dichos servicios con calidad se ven fuertemente disminuidas. Más aun, las sociedades necesitan de servicios energéticos para cubrir las necesidades humanas básicas, incluyendo el alumbrado, la movilidad, la comunicación, y las actividades productivas.

En el presente trabajo se busca el contribuir en la búsqueda del desarrollo de nuevas energías que puedan en algún futuro próximo abastecer de manera cabal a lo necesitado por las sociedades.

Para este trabajo se ha empleado un polvo nanoporoso comercial de dióxido de titanio denominado P25, el cual ha sido modificado por óxido de níquel. Para el depósito de las películas se ha empleado el método del Dr. Blading sobre sustratos de vidrio recubiertos con un conductor transparente de $SnO_2:F$.

Para la sensibilización de los recubrimientos de óxido de titanio se ha empleado el compuesto *cis*-bis(isotiocianato)-bis(2,2'bipiridil-4,4'dicarboxilato)rutenio(II)bistetraetil amonio, también conocido como N719. El electrolito utilizado está constituido por el par redox I^- / I_3^- .

Las medidas reportan eficiencias de hasta 3.73 % para una irradiancia de 1000 W/m^2 usando un sistema constituido por una fuente de iluminación de 250 W, una cámara oscura, un banco óptico y un filtro IR.

ABSTRACT

Energy is the lifeline of the global economy, and without it would not be possible to think of the world as we know it today. The energy has a direct and far-reaching effect on the economy, since a low and stable price of energy helps to stimulate the economy by reducing the costs of businesses and people who can use it in different productive sectors.

Energy is not only of great importance for the economy, but is also necessary for the provision of basic services such as education and health, without it the opportunities to access these services with quality are greatly diminished. Moreover, societies need energy services to meet basic human needs, including lighting, mobility, communication, and productive activities.

This thesis seeks to contribute to energy development that can, in a near future, supply necessities for society.

In this work has been used a commercial nanoporous titanium dioxide powder called P25, which has been modified with nickel oxide. The deposition of the electrodes was performed by Dr. Blading method on transparent conductive ($SnO_2:F$) glass.

The sensitization of titanium oxide electrodes was obtained using the dye: cis-bis (isothiocyanate) bis (2,2'bipiridil-4,4'dicarboxilato) ruthenium (II) ammonium bistetrabutyl, also known as N719. The electrolyte used in the solar cells was the redox couple I^- / I_3^- .

Solar efficiencies reached values as high as 3.73%, at an irradiance of 1000 W/m^2 using a system consisting of a light source of 250 W, an optical bench and an IR filter, inside a dark camera.

LISTA DE SÍMBOLOS

H_2O	Agua
C_2H_5OH	Alcohol etílico
B	Ancho de la línea de difracción medida a la mitad de intensidad máxima (rad)
θ	Ángulo entre el haz incidente y el plano de cristal
E_g	Banda prohibida
q	Carga elemental ($1,6 \times 10^{-19} C$)
H^+	Catión hidrógeno, hidrón
N719	Cis - bis (isotiocianato) – bis (2,2' bi piri dil -4,4' di carboxilato) rutenio (II) bis tetra butil amonio
C_2H_5Cl	Cloroetano
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	Cloruro de níquel (II) hexahidrato
$NaCl$	Cloruro de sodio
S	Colorante en el estado fundamental
S^*	Colorante excitado
S^+	Colorante oxidado
h	Constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} J \cdot s$)
I_{sc}	Corriente de cortocircuito (de los términos en inglés “ <i>short circuit current</i> ”) (mA)
i	Densidad de fotocorriente producida (mA/cm ²).
t	Diámetro de la partícula cristalina (nm)
CO_2	Dióxido de carbono
TiO_2	Dióxido de titanio
η	Eficiencia (%)
e^-	Electrón
$\Gamma(\lambda)$	Flujo de fotones dado a la longitud de onda (fotones/cm ² ·s).
ν	Frecuencia correspondiente a una determinada longitud de onda (Hz, cm ⁻¹)
$-COOH$	Grupo carboxílico

He	Helio
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
Ni(OH) ₂	Hidróxido de níquel
λ	Longitud de onda (nm)
Ne	Neón
TCO	Óxido conductor transparente (de los términos en inglés " <i>Transparent Conductor Oxide</i> ")
SnO ₂ :F, FTO	Óxido de estaño dopado con flúor
InO ₂ :Sn, ITO	Óxido de indio dopado con estaño
NiO	Óxido de níquel
Pt	Platino
TiO ₂	Polvo nanoestructurado de TiO ₂
P _{in}	Potencia incidente (W)
P _{máx}	Potencia máxima (W)
P	Potencia óptica sobre el sistema (mW/cm ² , W/m ²)
I ₃ ⁻	Triyoduro
V _{oc}	Voltaje de circuito abierto (de los términos en inglés " <i>open circuit voltage</i> ")
V _{sc}	Voltaje de la celda en corto circuito (de los términos en inglés " <i>short circuit voltage</i> ")
Wp	Watt pico
I ₂	Yodo molecular/ diyodo
I ⁻	Yoduro
LiI	Yoduro de litio
KI	Yoduro de potasio
NaI	Yoduro de sodio

LISTA DE ACRÓNIMOS

AA	Espectroscopía de absorción atómica
AIE	Agencia Internacional de la Energía
AM	Masa de aire (de los términos en inglés “ <i>Air Mass</i> ”)
CB	Banda de conducción
COP	Conferencia de las Partes
CSP	Energía de concentradores solares de alta potencia (de los términos en inglés “ <i>Concentrated solar power</i> ”)
DRX	Difracción de rayos X (de los términos en inglés “ <i>X-ray diffraction</i> ”)
DSSC	Celdas solares sensibilizadas por (de los términos en inglés “ <i>Dye sensitized solar cells</i> ”)
eV	Electrón voltio
FCC	Cúbica centrada en sus caras (de los términos en inglés “ <i>Cubic cristal system</i> ”)
FF	Factor de forma
FTIR	Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (de los términos en inglés “ <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> ”)
GEF	Fondo del Medio Ambiente Mundial
GEI	Gases de Efecto Invernadero
GLP	Gas licuado de petróleo
HOMO	Orbital molecular ocupado más alto (de los términos en inglés “ <i>High occupied molecular orbital</i> ”)
IPCC	Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático (de los términos en inglés “ <i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i> ”)
IPCE	Eficiencia del fotón incidente en la conversión de corriente eléctrica (de los términos en inglés “ <i>Incident Photon to Current Efficiency</i> ”)
IPEN	Instituto Peruano de energía Nuclear
IR	Infrarrojo
JCPDS	Centro internacional de datos de difracción (de los términos en inglés “ <i>Joint committee on powder diffraction standards</i> ”)
LUMO	Orbital molecular desocupado más bajo (de los términos en inglés “ <i>Low unoccupied molecular orbital</i> ”)

MEM	Ministerio de Energía y Minas
MMPCD	Millones de pies cúbicos diarios
Mtoe	Millones de toneladas equivalentes de petróleo
MW	Megavatios
NHE	Electrodo normal de hidrógeno (de los términos en inglés " <i>Normal Hydrogen Electrode</i> ")
ONU	Organización de las Naciones Unidas
PNUD	Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo
SEM	Microscopía electrónica de barrido (de los términos en inglés " <i>Scanning Electron Microscopy</i> ")
SENAMHI	Servicio Nacional de Meteorología e Hidrología
SNMPE	Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía
USGS	Agencia científica para las ciencias naturales (de los términos en inglés " <i>Scientific agency for natural sciences</i> ")
UV	Ultravioleta
VB	Banda de valencia

CAPÍTULO UNO: INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se presenta un extracto de uno de los mayores desafíos a los que la sociedad se enfrentará en pleno siglo XXI y este es, la búsqueda del desarrollo sostenible, económico y social a nivel mundial; teniendo como principal reto los limitados recursos a los que actualmente ya está siendo sujeto y el cuantioso mayor cuidado del medio ambiente. El tema energético es cada vez más importante, debido a que no sólo empieza a hacer falta la energía convencional, sino también que el uso constante de la misma genera una serie de consecuencias negativas propias del consumo de combustibles fósiles [1].

1.1 OBJETIVOS

El presente trabajo de investigación tiene como objetivo principal la fabricación y caracterización de celdas solares sensibilizadas de nanopartículas de TiO_2 modificadas con NiO con el propósito de optimizar la eficiencia de este tipo de dispositivos fotovoltaicos.

Se tiene además como un objetivo secundario la obtención de la concentración óptima del NiO para la correspondiente modificación, con el propósito de mejorar la eficiencia con relación a la celda constituida únicamente por TiO_2 .

Asimismo, se tiene también como objetivo secundario la síntesis, caracterización estructural y morfológica de las partículas de NiO obtenidas por sonoquímica.

Con el presente trabajo de investigación se busca además la contribución respectiva a la investigación para las aplicaciones de conversión de la energía solar a corriente eléctrica.

1.2 PERSPECTIVA ENERGÉTICA

Hasta hace unas décadas atrás, la sostenibilidad energética se creía que estaba en términos de su disponibilidad en relación con su tasa de uso. Hoy, se encuentra en el contexto del marco ético del desarrollo sostenible, incluyendo la particular preocupación por el calentamiento global y los efectos ambientales.

A razón del cambio climático, existe una creciente preocupación acerca de cómo abordar las necesidades de energía de forma sostenible. La población mundial continuará creciendo durante varias décadas por lo menos. La demanda de energía puede aumentar aún más rápido, y la proporción suministrada por la electricidad también crecerá más rápido todavía. Sin embargo, las opiniones divergen en cuanto a si continuará la demanda de electricidad para ser utilizada predominantemente con grandes sistemas de la red, o si habrá una fuerte tendencia a la generación distribuida (cerca de los puntos de uso). Esa es una cuestión de política importante en sí, pero de cualquier manera, no se evitaría la necesidad de energía de la red suministrada a gran escala, especialmente en las zonas urbanizadas, en las próximas décadas. Gran parte de la demanda es por el suministro continuo y confiable de electricidad a gran escala, y esta consideración cualitativa continuará dominando.

La pregunta clave es cómo generamos esa electricidad. Hoy en día, en todo el mundo, básicamente se depende en un porcentaje altamente mayoritario de los combustibles fósiles para la generación de energía y un porcentaje mucho menor de fuentes renovables.

PERSPECTIVA MUNDIAL

Mientras que la mayoría de nosotros damos por sentado la energía como un derecho básico, una quinta parte de la población mundial todavía no tiene acceso a electricidad reduciendo drásticamente sus posibilidades de obtener una educación y una mejor calidad de vida [2].

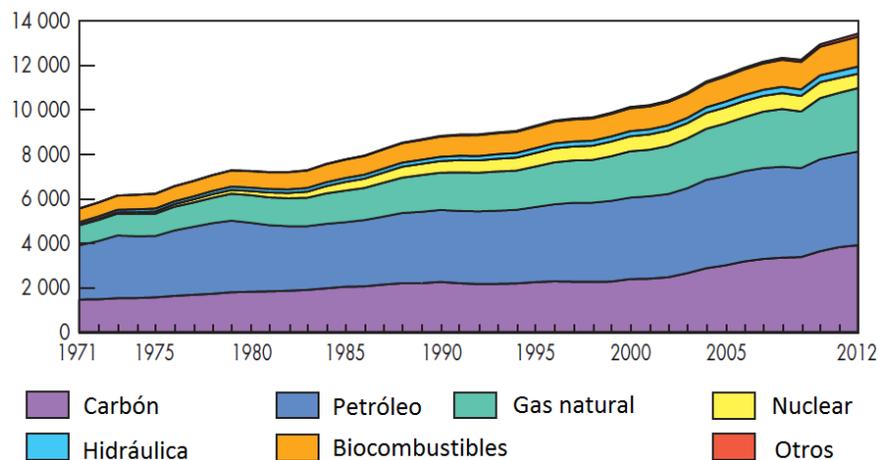


Fig. 1. Oferta de energía mundial de energía en los años del 1971-2012 por diferentes tipos de combustibles (Mtoe) [3].

Según la AIE, existen más de 1 300 millones de personas que no cuentan con energía y 2 700 millones utilizan fuentes energéticas contaminantes, como el carbón de madera y leña. Para resolver éste problema y lograr un desarrollo sostenible, la humanidad tiene que recurrir a la implementación de procesos científicos y tecnológicos para el desarrollo a gran escala de energías renovables y limpias [4]. Es por esto, que el mundo está urgido de desarrollar nuevas tecnologías y de generar una exitosa transición energética hacia las fuentes renovables.

Existen múltiples consecuencias negativas de nivel mundial originadas por el uso constante de la energía convencional, entre las principales tenemos:

A. **Escasez de energía**; debido a que con la limitación y la desigual distribución de las fuentes convencionales de energía, el suministro de energía de la mayoría de los países está llegando al punto de no poder satisfacer las demandas del desarrollo económico. Por lo tanto, la población mundial se está enfrentando al agotamiento de los combustibles fósiles, por lo que urge encontrar energías alternativas que puedan suplir y abastecer la demanda actual. Por esto, dentro de unas décadas se vivirá un periodo de crisis energética, es por tanto que la AIE, en la 12va Convención Anual de Petróleo, colocó diversos escenarios de estimación de producción de petróleo en base a las tasas de alternativas de crecimiento de la demanda mundial del mismo (Fig. 2) [5] donde se observa que la producción mundial de petróleo convencional empezará a disminuir, al encontrarse actualmente en su límite de producción por la gran demanda a la que está sometida [6].

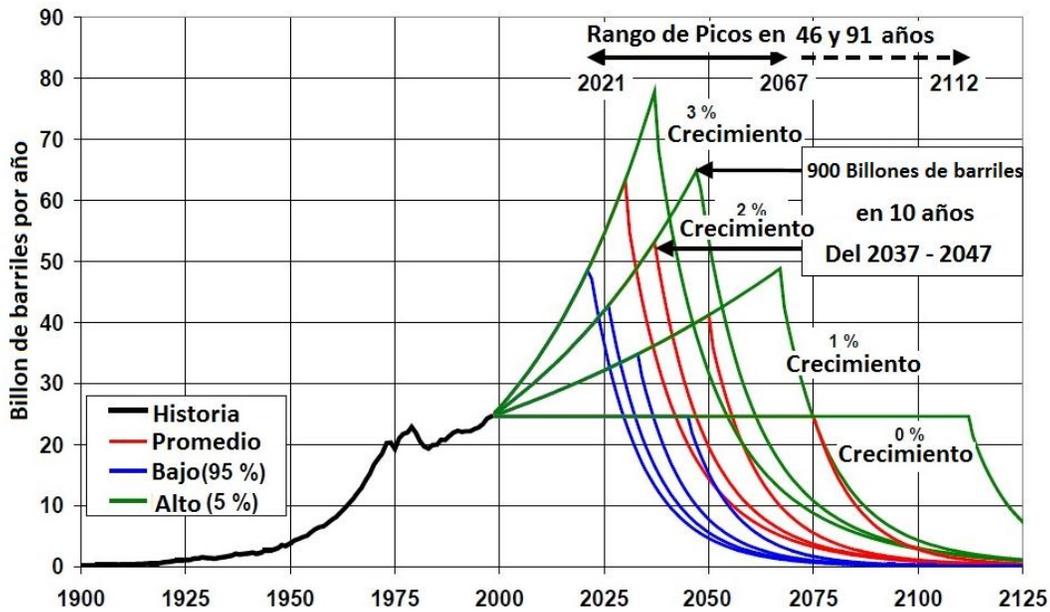


Fig. 2. Escenarios basados en dos tasas alternativas de crecimiento de la demanda mundial de petróleo y del Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS) para un 5%, 95%. Estimaciones medias de últimos recursos petrolíferos convencionales [5].

B. **Contaminación ambiental;** debido a la quema de combustibles fósiles, sustancias contaminantes son emitidas constantemente hacia la atmósfera, el medio ambiente, el suelo y el agua. Debido a los problemas generados por ésta contaminación, la humanidad eventualmente debe de cambiar las fuentes de energías utilizadas y basarse en el uso de la energía solar u otras fuentes de energías renovables limpias.

C. **Efecto invernadero;** ya que el uso de combustibles convencionales también provoca el efecto invernadero por las grandes cantidades de emisiones de CO_2 , lo que resulta en la alteración del clima global. Su impacto ha sido aún más grave que la contaminación del medio ambiente [7]. De acuerdo al IPCC, en manera de visualización se presenta la Figura 3, donde se evidencia el notorio aumento en las concentraciones de CO_2 , desde el año 1958 hasta el año 2010 [8].

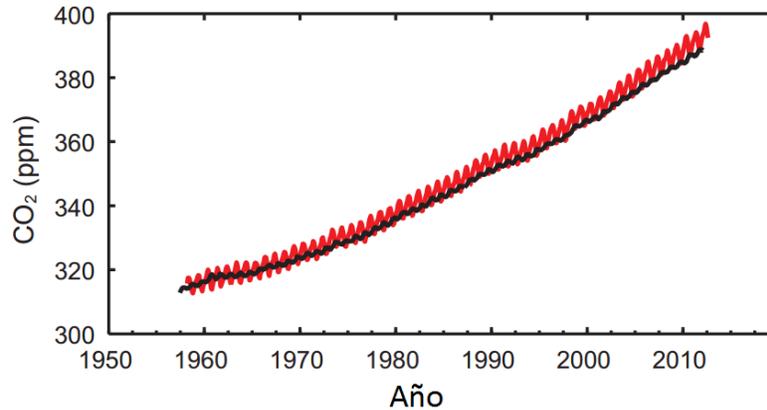


Fig.3 Concentraciones atmosféricas de dióxido de carbono (CO₂) desde 1958 hasta el 2010 [8].

PERSPECTIVA NACIONAL

De acuerdo al Plan Energético Nacional del periodo 2014-2025, se espera que el consumo final de energía continúe creciendo en función al desarrollo de la economía interna, el aumento de la población urbana y la ampliación de la cobertura energética, a pesar de la aplicación de medidas de uso eficiente de la energía en los sectores residencial, servicios, industrial y transporte (Fig. 4). Sin embargo, la dependencia a los combustibles fósiles seguirá siendo determinante, y la contribución de los hidrocarburos líquidos y gaseosos en la matriz energética alcanzará el 76%, ligeramente menor a la actual contribución que alcanza el 80% [9].

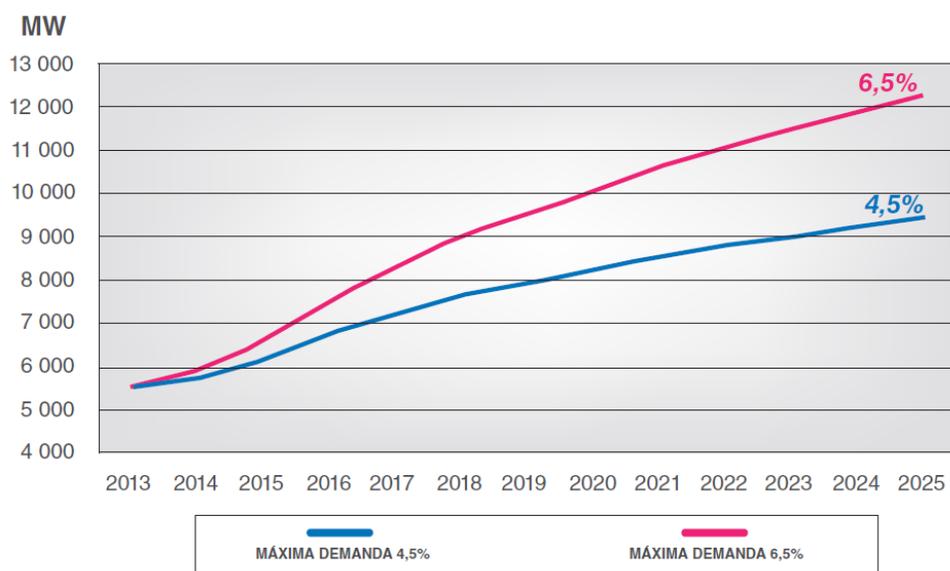


Fig. 4. Proyección de la Máxima Demanda Eléctrica 2014-2025 [9]

Por su parte, el gas natural (Fig. 5) será el recurso energético con mayor participación en la estructura del consumo final de energía. Los energéticos con mayor tasa de penetración serán el gas natural y el GLP, mientras que el petróleo residual y los derivados de la biomasa (leña, bosta y yareta) tendrán menor participación, debido a su reemplazo en los mercados residenciales e industriales. Asimismo, la contribución de las energías renovables no convencionales (solar, eólica, geotérmica) aún será pequeña; sin embargo, las energías renovables convencionales (hidroelectricidad) continuarán con una alta participación.

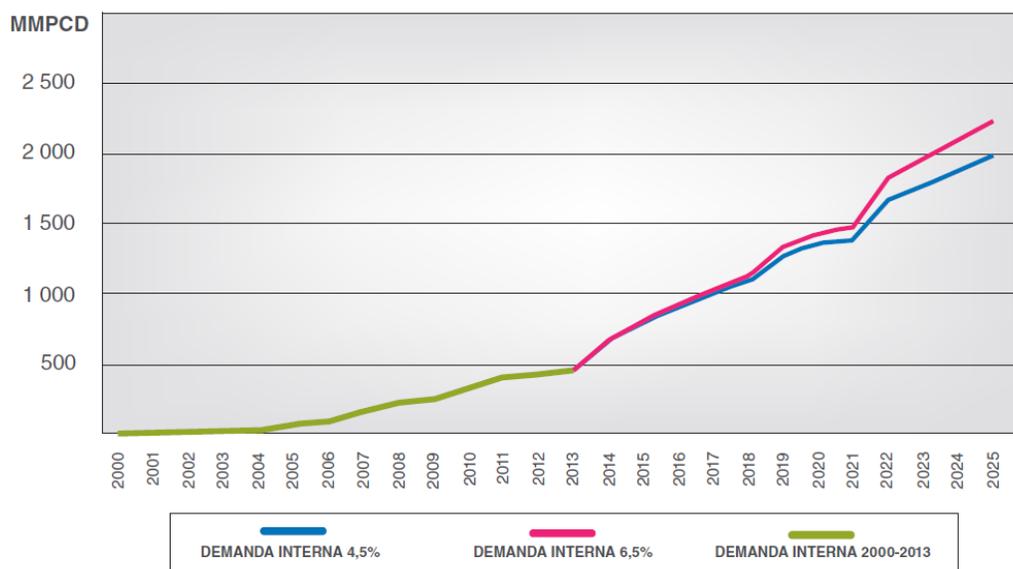


Fig. 5. Crecimiento de la Demanda de Gas Natural histórica (2000-2013) para dos escenarios diferentes de demanda interna. [9].

Respecto a la energía solar, el Perú se encuentra en la etapa de desarrollo e instalación de sistemas solares aislados en las zonas rurales donde la llegada de la electrificación es de difícil acceso [10], así como también la de plantas fotovoltaicas en el sur del país de 96 MW[9].

Por encontrarse el Perú en una zona tropical se cuenta con una gran oferta solar durante todo el año, especialmente en algunas zonas de nuestro país. Así lo muestra el Atlas Solar del Perú que fue desarrollado por el MEM en conjunto con el SENAMHI en junio del 2003. El atlas fue desarrollado como parte del "Proyecto PER/98/G31: Electrificación Rural a Base de Energía

Fotovoltaica en el Perú" financiado por el Fondo del Medio Ambiente Mundial (GEF), a través del Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo (PNUD)[11]. El atlas indica una elevada radiación solar anual en la Sierra de aproximadamente 5,5 a 6,5 kWh/m², y 5,0 a 6,0 kWh/m² en la Costa y en la Selva de aproximadamente 4,5 a 5,0 kWh/m², siendo el promedio mensual en la mayor parte del Perú es 5 ± 1 kWh/m² día. De acuerdo al Atlas Solar, la radiación solar incidente diaria promedio anual se presenta en la Fig. 6.

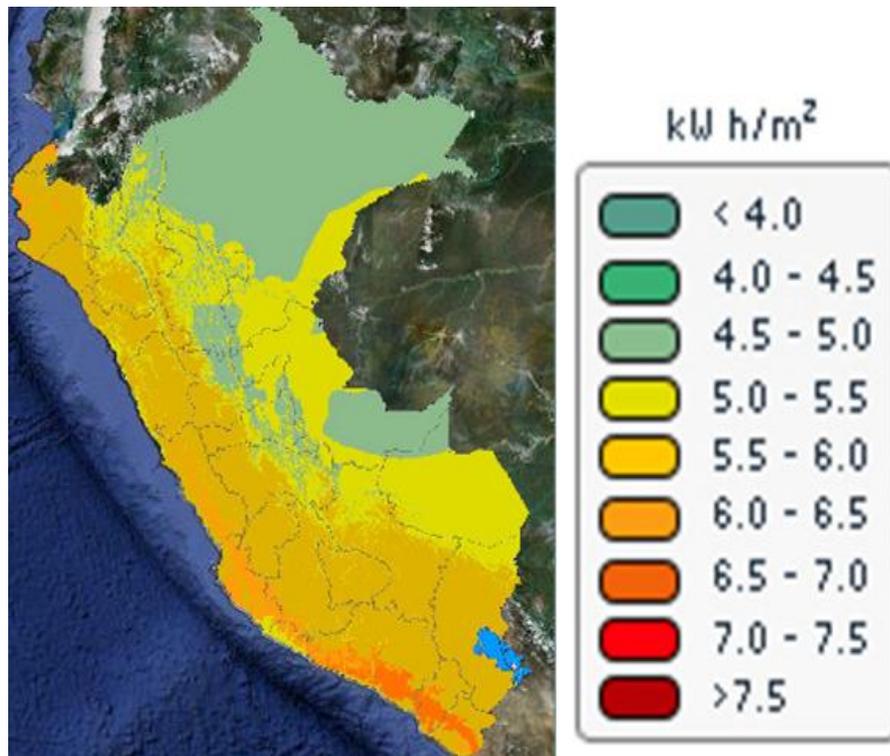


Fig. 6. Energía solar incidente diaria promedio anual [12].

Según el MEM [13], sólo en el 2011 se produjo un crecimiento del 10 % en lo que respecta a la demanda energética, confirmándose que el abastecimiento de dicha demanda está asegurada hasta el 2016. Sin embargo se resalta la necesidad de buscar alternativas de generación eléctrica para los años subsiguientes.

De acuerdo a la Lista de Localidades No-electrificadas y Localidades a Electrificarse por Energías Renovables de acuerdo al "Estudio del Plan Maestro de Electrificación Rural con Energía

Renovable en la República del Perú" [14], el plan a largo plazo que se presenta en base a los datos proporcionados por el MEM en el 2008 es el siguiente:

El número total de las localidades no electrificadas se cuantificó en 33 701 localidades con 361 847 viviendas, de las cuales las localidades y viviendas por electrificarse con energías hidroeléctricas son 519 localidades y 18 498 viviendas, mientras tanto el restante de las localidades, 33 182 localidades (Fig. 7) y 343 349 viviendas (Fig. 8), serán electrificadas en base a la energía solar mediante paneles solares[14].

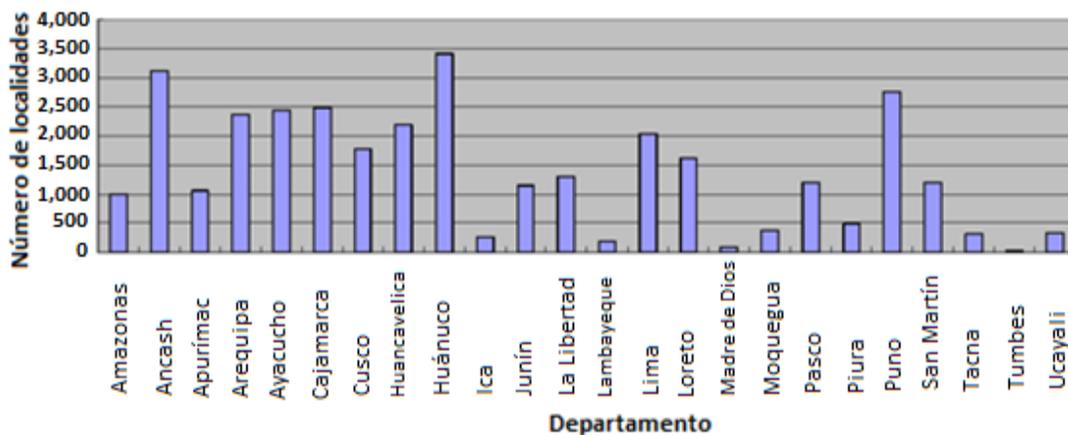


Fig. 7. Número de localidades que serán electrificadas con paneles solares: 33 182 localidades [14].

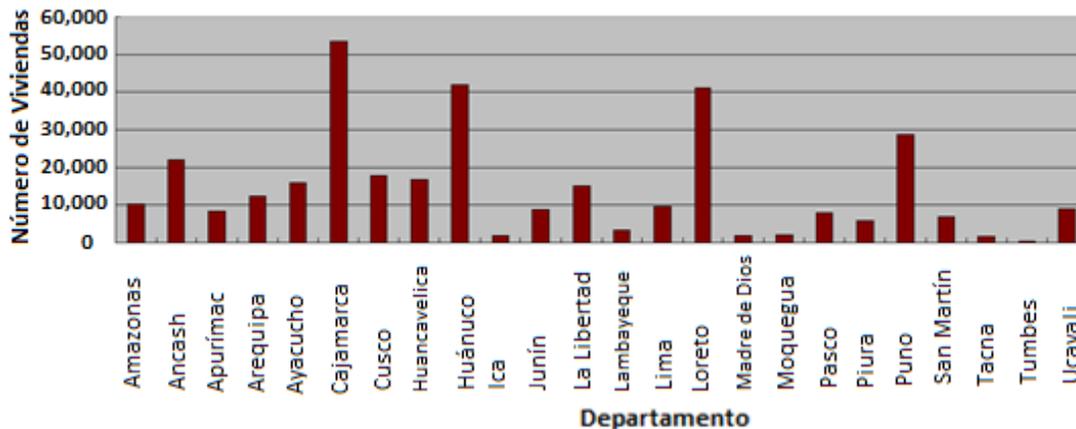


Fig. 8. Número de viviendas que serán electrificadas con paneles solares: 343 349 viviendas [14].

La Cumbre sobre Cambio Climático de la ONU, o propiamente la Conferencia de las Partes, también denominada como “COP”, es el principal espacio donde nuestros países buscan llegar a un acuerdo internacional y vinculante para reducir las emisiones de CO₂ y hacerle frente a la crisis climática, ambiental, y sistémica causada en su mayor parte por los países industrializados. La COP 20, realizada en diciembre del 2014 en Lima, fue la última reunión en el proceso hacia este acuerdo internacional a finales del 2015.

En dicho evento, el MEM, mediante el entonces Viceministro de Energía, Edwin Quintanilla Acosta, en el panel: “Competitividad de las energías renovables: la experiencia del Perú” organizado por el Pabellón de Energía, en Voces por el Clima, señaló que la meta del sector es lograr que en los próximos tres años el 5% de la matriz energética esté compuesta por sistemas renovables no convencionales.

En el mismo foro organizado por la Sociedad Nacional de Minería, Petróleo y Energía (SNMPE), sobre los aportes del sector minero energético frente al cambio climático, el MEM anunció la pronta convocatoria a una nueva subasta de energías renovables alternativas, para completar el 5% de participación en el mercado eléctrico de acuerdo a lo dispuesto en el Decreto Legislativo 1002: “DECRETO LEGISLATIVO DE PROMOCIÓN DE LA INVERSIÓN PARA LA GENERACIÓN DE ELECTRICIDAD CON EL USO DE ENERGÍAS RENOVABLES” [15], ya que hasta la fecha sólo se ha alcanzado un 2,7%. De esta manera el cambio logrado es la diversificación de la matriz energética del Perú con más energías limpias [16].

En esta perspectiva, es necesario formular un plan nacional energético con visión a largo plazo, orientado precisamente a la racionalidad energética y, por tanto, que incluya una reducción paulatina del consumo interno de petróleo y un fomento del uso masivo de fuentes renovables, especialmente de las energías solar, eólica e hidráulica.

1.3 FUENTES DE ENERGÍAS RENOVABLES

La energía renovable es la energía que se deriva de procesos naturales (por ejemplo, la luz solar y de viento) y que se restituyen, por lo menos a la misma tasa de la que es consumida. La energía solar, eólica, geotérmica, hidroeléctrica, la bioenergía y la energía oceánica son fuentes de energía

renovable. El papel de las energías renovables sigue aumentando en diversos sectores productivos [4]. Las fuentes de energía renovables son fuentes de energías limpias y no dan lugar a la contaminación. Por otra parte, las fuentes de energía renovables, tienen algunas desventajas, como que son intermitentes, aún presentan costos mayores que el de los combustibles fósiles y en algunos casos su almacenamiento no es eficiente.

Los recursos renovables, sostenibles e inagotables en la naturaleza, son (casi) inofensivos para el medio ambiente, ampliamente distribuibles y adecuados para la explotación in situ y su correspondiente utilización. Estos incluyen principalmente a los recursos solares, eólicos, hidráulicos, de biomasa, geotérmicos y mareomotrices.

Aunque hay una diversificación de las fuentes energéticas, la matriz global sigue estando compuesta principalmente por combustibles fósiles: petróleo, carbón y gas natural, los cuales representan 78,4% (Fig. 9) [17]. Los combustibles fósiles son grandes generadores de Gases de Efecto Invernadero (GEI), convirtiendo al sector energético en uno de los principales contribuidores del cambio climático.

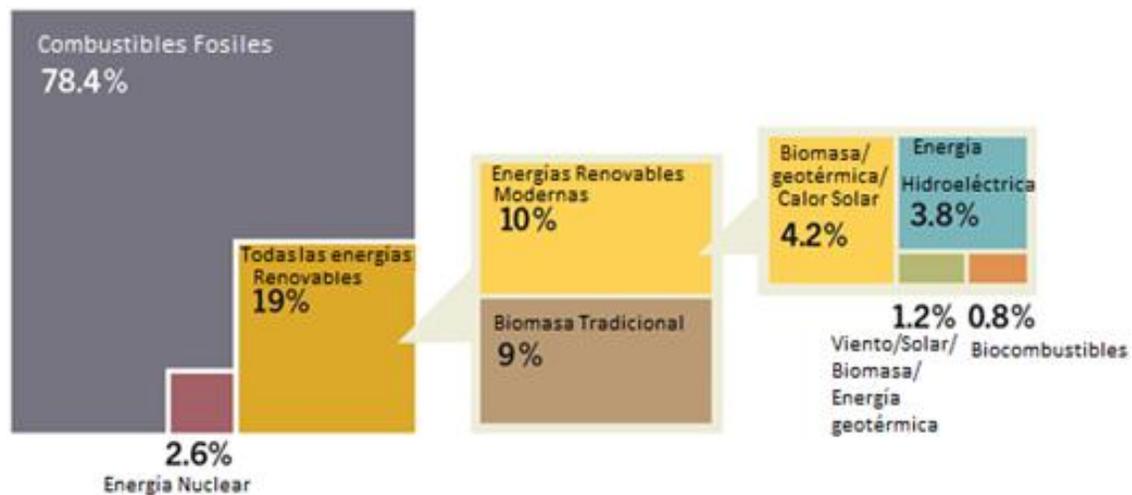


Fig. 9. Matriz energética mundial para el año 2012 [17].

Las fuentes de energía convencionales proveen la mayor parte de la generación eléctrica mundial pero las fuentes renovables están aumentando su participación en los últimos años.

Durante los años 2009 hasta 2013, las tecnologías de energías renovables han crecido en un ritmo rápido, particularmente en el sector energía (Fig. 10). Durante este período, la energía solar fotovoltaica ha experimentado el crecimiento más rápido con respecto a cualquier otra tecnología, a pesar de que el viento muestra la mayor capacidad de potencia añadida de cualquier tecnología renovable. El uso de las energías renovables modernas para la calefacción y la refrigeración presentan un progreso constante, ya que los estudios demuestran que estamos frente a una alternativa sustentable y económica a nivel mundial.

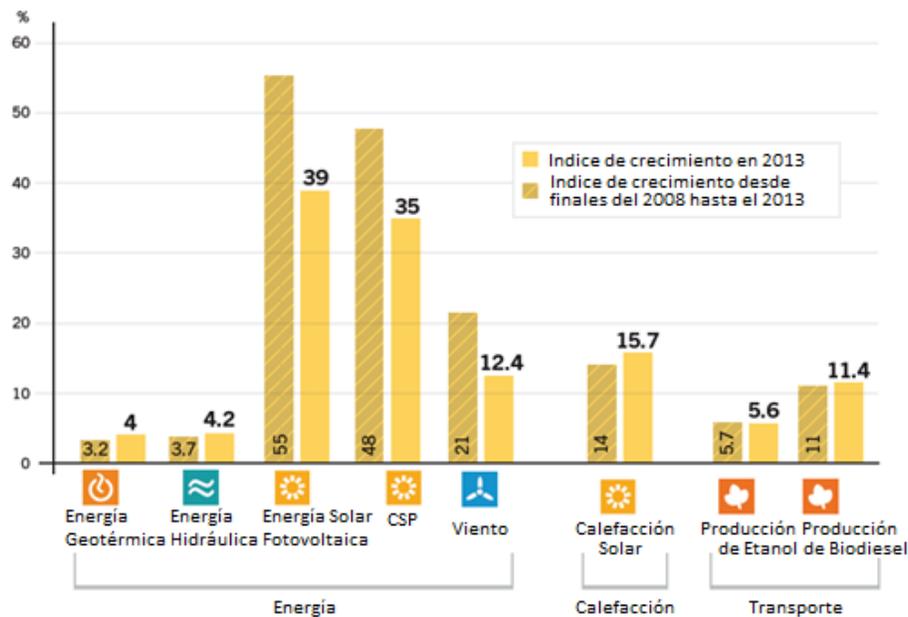


Fig. 10. Tasas promedio de crecimiento anual de la capacidad de energía renovable y de producción de biocombustibles [17].

Actualmente, las energías renovables se encuentran en una etapa de rápido desarrollo lo que fue evidenciado en el foro de la COP 20, en el cual se resaltó el hecho de que “América Latina es la región más renovable del planeta porque tiene una alta composición de energía renovable y un potencial extraordinario”[16].

Las principales características de la explotación y la utilización de la energía solar son las siguientes:

- A. **Reserva infinita**; debido a que la energía solar que llega a la superficie de la Tierra en un año es un millón de veces las actuales reservas probadas de las principales fuentes de energía convencional del mundo [18]. Según datos establecidos, la vida útil del Sol es de por lo menos 4 millones de años más, por lo que en relación con la Tierra, el Sol puede suministrar continuamente energía en un tiempo infinito [19], así, frente a la energía convencional finita, la reserva de la energía solar es inagotable. Esto determina que la energía solar será la fuente más eficaz de resolver la escasez y el agotamiento de la energía convencional.
- B. **Universal**; aunque las diferencias en las latitudes y condiciones climáticas provocan una radiación solar irregular, la energía solar está disponible en la mayoría de las áreas. Esto proporciona un gran panorama para resolver el problema energético en países y regiones que carecen de la energía convencional.
- C. **No contaminante**; Al igual que el viento, las mareas y otras fuentes limpias de energía, el uso de la energía solar produce muy poca contaminación.

Dado que la distancia Sol -Tierra (una distancia promedio de $1,5 \times 10^8$ km) es muy grande, ésta puede ser considerada como constante y por lo tanto la intensidad de la radiación solar fuera de la atmósfera de la Tierra es casi una constante, llamada "constante solar" con el valor de $1\,367\text{ W/m}^2$ [20].

Debido a los diferentes ángulos de la luz solar incidente, que aplican en diferentes espesores de la atmósfera, el concepto de masa de aire (AM) se utiliza por lo general para representar la ruta incidente de la luz del sol [21]. Dicha definición es expresado como:

$$AM = \frac{1}{\cos \theta} \quad (1)$$

Donde el ángulo cenital θ es el ángulo que forma el cenit, con la posición del Sol, siendo el cenit el eje perpendicular al plano del observador que pasa por el punto de observación. Cuando la irradiación vertical de la luz del sol es fuera de la atmósfera, AM es 0; cuando el ángulo entre la luz solar incidente y el suelo es de 90° , AM es 1, como se muestra en la Fig. 11.

En general, el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos solares se mide bajo condiciones estándar de lo que representa: iluminación solar simulada de AM 1,5, con una irradiancia de 1 kW/m^2 y a una temperatura de $27 \text{ }^\circ\text{C}$, también representado como W_p [10].

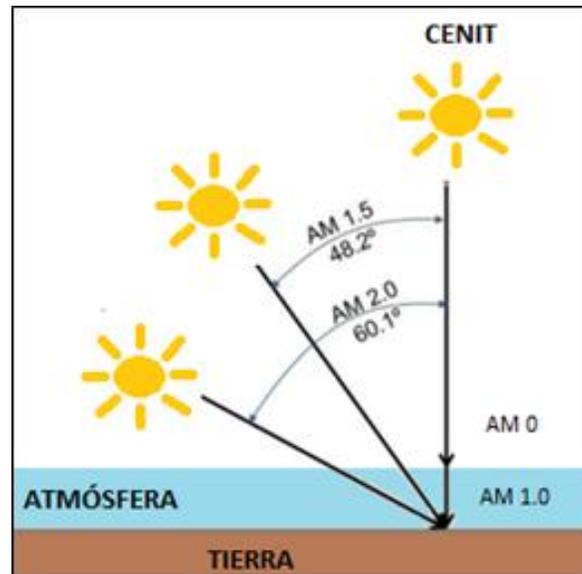


Fig. 11. Longitud de trayectoria de la radiación solar en unidades de masa de aire.

1.4 ENERGÍA SOLAR

La radiación solar es emitida desde el Sol a $5\,900 \text{ K}$ de temperatura, lo que le da una distribución espectral que se asemeja mucho a la de un cuerpo negro a la temperatura correspondiente como se muestra en la Fig. 12 [22]. Pasando a través de la atmósfera de la tierra, la radiación solar es atenuada por la dispersión de las moléculas de aire, aerosoles y partículas de polvo, así como por la absorción de las moléculas de aire, en particular del oxígeno, ozono, vapor de agua y dióxido de carbono. Esto da una huella digital característica para el espectro de la radiación solar en la superficie de la Tierra.

La radiación solar disponible en un determinado lugar depende de la latitud, altitud, tipo clima, temporada, hora del día y de las condiciones climáticas en un tiempo específico. La radiación solar anual total en la superficie es $700 - 1\,000 \text{ kWh/m}^2$ en el norte de Europa, $900 - 1\,300 \text{ kWh/m}^2$ en Europa Medio, $1\,300 - 1\,800 \text{ kWh/m}^2$ en Europa del Sur, $1\,800 - 2\,300 \text{ kWh/m}^2$ en el Ecuador, y 2

000 – 2 500 kWh/m² en el llamado "cinturón solar", es decir se sitúa entre las latitudes $\pm 35^\circ$ respecto al ecuador [23].

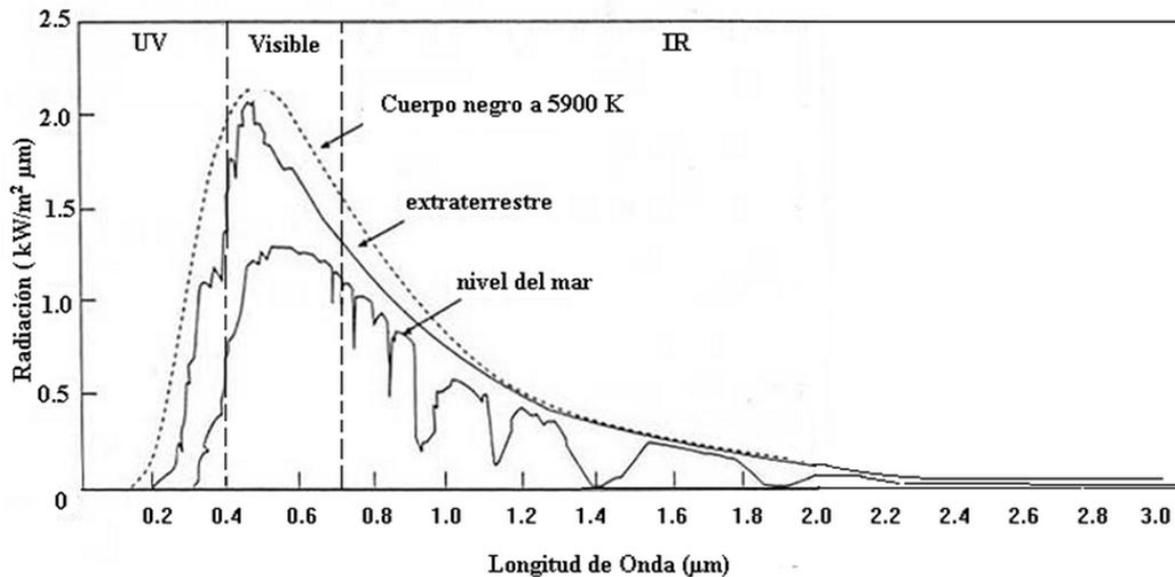


Fig. 12. Distribución espectral de la energía solar [22].

La luz del Sol llega a la superficie de la Tierra a través de la atmósfera por la absorción de los diversos componentes de la atmósfera y la reflexión con las nubes. La radiación media, considerando una atmósfera despejada, es de alrededor de 1 kW/m², mientras la luz del Sol llega a la superficie de la Tierra en forma de luz directa y difusa. Una vez que los fotones entran en la atmósfera, el espectro solar continuo se divide en bandas espectrales de acuerdo a las distintas longitudes de onda que lo componen (Fig. 12).

Según estudios realizados sólo un 40% de la energía emitida por el Sol es aprovechable, una cifra que representa varios cientos de veces la energía que se consume actualmente en forma mundial [24]. Cada metro cuadrado de superficie esférica de la Tierra fuera de la atmósfera recibe un promedio durante todo el año de 342 W de radiación solar, el 31% de lo que se refleja inmediatamente de vuelta al espacio por las nubes, por la atmósfera, y por la superficie de la Tierra. Los restantes 235 W/m² son absorbidos en parte por la atmósfera, pero la mayoría (168 W/m²) calienta la superficie de la Tierra: la tierra y el océano. La superficie de la Tierra retorna el

calor a la atmósfera, en parte en forma de radiación infrarroja, en parte como calor sensible y como vapor de agua que libera su calor cuando se condensa más arriba en la atmósfera [25] (Fig. 13).

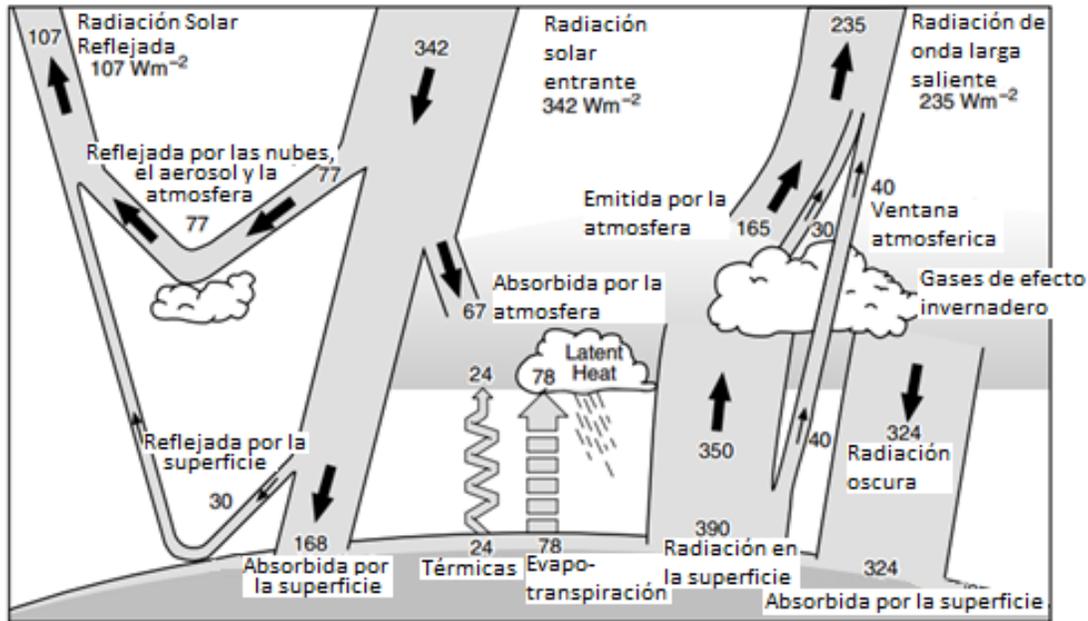


Fig. 13. Balance medio anual y global de la energía de la Tierra. De la radiación solar entrante, 49% ($168 W/m^2$) es absorbida por la superficie. Ese calor se devuelve a la atmósfera como calor sensible, como evapotranspiración (calor latente) y la radiación infrarroja como térmica. La mayor parte de esta radiación es absorbida por la atmósfera, que a su vez emite radiación tanto hacia arriba y hacia abajo. La radiación perdida en el espacio viene de las nubes superiores y regiones atmosféricas mucho más frías que la superficie [25].

CAPÍTULO DOS: FUNDAMENTOS DE LAS CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS

El presente capítulo presenta una descripción detallada de las celdas solares sensibilizadas con colorante, más conocidas por sus siglas en inglés DSSC. Entre las ventajas de este tipo de celdas tenemos como principales el bajo costo, la facilidad de producción que promueve su fabricación a gran escala y la gran disponibilidad de los materiales utilizados en las celdas [26].

Este tipo de celda solar podría facilitar la aceptación de las tecnologías de energías renovables, en particular mediante el establecimiento de nuevos estándares de comodidad y economía.

La eficiencia de las DSSC se logra mediante el uso de una película semiconductora altamente porosa recubierta con una monocapa de colorante sensibilizador como electrodo de trabajo. Esta tecnología fue presentada inicialmente por O'Regan y Grätzel en 1991 [26]. El concepto de la conversión de energía de las ondas electromagnéticas a la corriente eléctrica se basa en la transferencia de carga de un electrón excitado del colorante a la película de nanopartículas de TiO_2 sobre un ánodo conductor transparente. El cátodo proporciona electrones a las moléculas de colorante a través de un mediador redox. La tensión máxima es la diferencia entre el nivel de Fermi [27] de la banda de conducción del TiO_2 y el potencial redox del electrolito, también llamado mediador.

2.1 SEMICONDUCTORES EMPLEADOS

La conductividad de los semiconductores depende del número de portadores y su movilidad. Un semiconductor es un semiconductor intrínseco cuando presenta el mismo número de electrones y agujeros. La adición de impurezas mejora la conductividad del semiconductor intrínseco denominándose al material dopado obtenido como un semiconductor extrínseco [28]. El semiconductor se llama de tipo n cuando es dopado con impurezas cuyos átomos tienen un electrón más que el material semiconductor [29]. En este caso el nivel de Fermi, que se encuentra situado en el medio de la banda prohibida de semiconductores intrínsecos, se mueve hacia la banda de conducción al aumentar la concentración de dopantes [28].

Si los átomos dopantes tienen un electrón menos generándose un déficit de carga negativa se dice que el semiconductor es de tipo p [30]. En este caso, el nivel de Fermi se mueve hacia la banda de valencia. En equilibrio térmico, los dos niveles de Fermi coinciden. Ellos se pueden separar por vertimiento energía en el semiconductor de una fuente de energía externa [28].

A. Dióxido de titanio

El dióxido de titanio es un semiconductor de bajo costo, no tóxico, que se utiliza como un pigmento blanco en pintura de pared, pasta de dientes, o protector solar. Se presenta principalmente en las fases de anatasa, rutilo y brookita (Fig. 14). Siendo sus fases cristalinas más relevantes las dos primeras. A pesar de que el rutilo posee una absorción insignificante en el rango visible [31], la excitación de su banda prohibida (E_g) de 3,0 eV genera huecos que actúan como oxidantes disminuyendo la estabilidad de la celda a lo largo del tiempo, motivo por el cual se prefiere la modificación anatasa para el uso en aplicaciones fotovoltaicas debido a la presencia de actividad fotocatalítica, una mejor absorción de colorante, un transporte eficiente de electrones y una mayor estabilidad en el tiempo [32]. El dióxido de titanio es un semiconductor sensible a la luz que absorbe radiación electromagnética cerca de la región UV y al ser de color blanco insensible a la luz visible transmitiendo prácticamente toda la radiación de luz visible a la que es sometida.

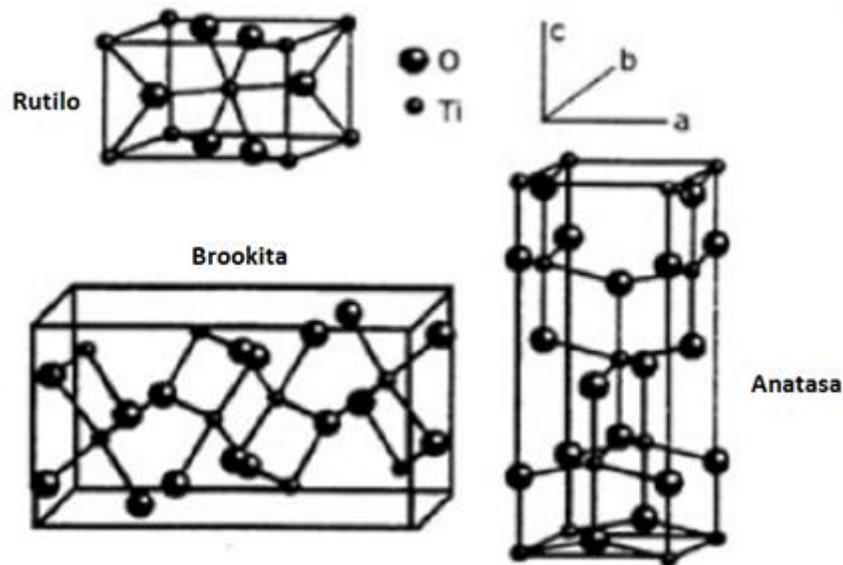


Fig. 14. Estructuras cristalinas del dióxido de titanio: rutilo, anatasa y brookita [33].

B. Óxido de Níquel

El óxido de níquel (NiO), es un importante semiconductor de tipo p con una amplia energía de la banda prohibida en el rango de 3,6 a 4,0 eV [34]. El NiO es generalmente un cristal no estequiométrico que revela las características de tipo p por el transporte de huecos originado a partir de las vacantes de níquel y/o las intersticiales de oxígeno [35].

Es considerado como un material prometedor, con aplicaciones potenciales en diversos campos, incluyendo catalizadores, materiales de electrodo para baterías de iones de litio, dispositivos fotovoltaicos, electrodos de celdas de combustible, supercondensadores electroquímicos, películas electrocrómicas, materiales magnéticos y sensores de gas [36, 37].

El NiO exhibe una actividad catalítica excelente debido a que su estructura de bandas de valencia puede recoger fácilmente agujeros del electrolito además de también poseer una fuerte interacción con electrolitos de solución basada en yodo. Sin embargo, debido a su mala conductividad, el óxido de níquel requiere ser combinado con otro componente eléctricamente conductor [38].

Presenta una estructura cúbica centrada en sus caras (FCC) (Fig. 15), similar al cloruro de sodio ($NaCl$) con un parámetro de red de 0,4177 nm [39]. La estructura se conoce comúnmente como sal de roca [40].

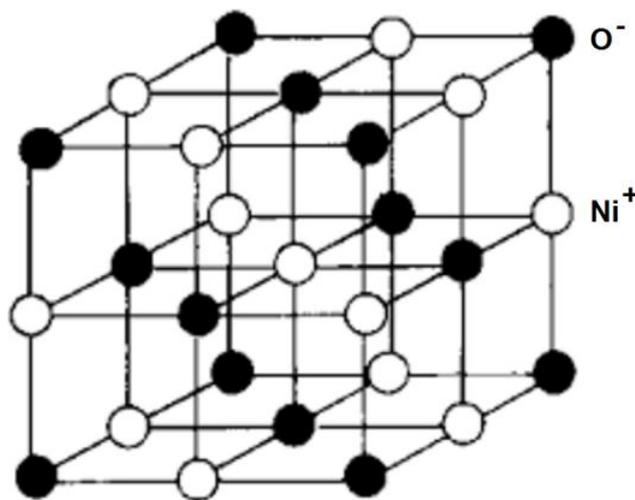


Fig. 15. Estructura cristalina del óxido de níquel [41].

2.2 ARQUITECTURA DE LA CELDA SOLAR

La estructura esquemática de la DSSC construida por el grupo del profesor Grätzel se muestra en la Fig. 16. La composición de dicha celda se describe a continuación.

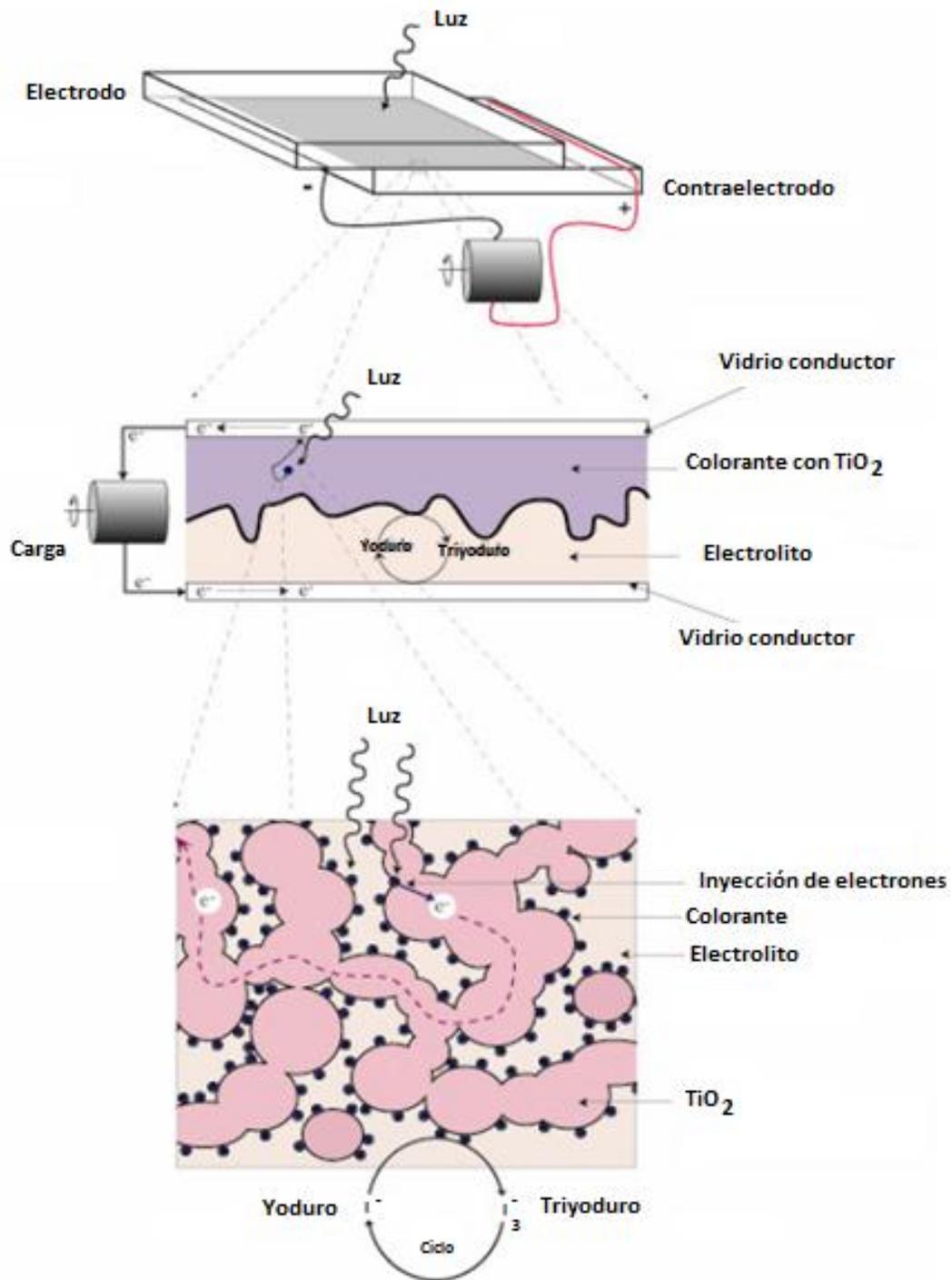


Fig. 16. Estructura esquemática de una celda solar sensibilizada con colorante [42].

A. Sustrato de vidrio conductor

Los sustratos que se emplean para la construcción de las celdas DSSC son por lo general láminas transparentes (vidrio o polímero) recubiertas por películas delgadas constituidas mayoritariamente por compuestos como óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$ ó FTO) (Fig. 17) u óxido de indio dopado con estaño ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ o ITO) más conocidas como TCO (por sus siglas de los términos en inglés *Transparent Conductor Oxide*), [43]. Siendo el primero el usado en ésta investigación debido a la estabilidad de su resistencia eléctrica en altas temperaturas en comparación con el segundo, que presenta una baja resistencia a temperatura ambiente [44].

El revestimiento conductor del sustrato funciona como un colector de corriente y el material del sustrato se comporta tanto como una estructura de soporte a la celda, y como una capa protectora entre la celda y el ambiente.

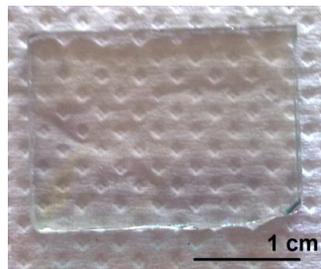


Fig. 17. Vidrio cubierto con una película delgada conductora de $\text{SnO}_2:\text{F}$.

B. Óxido semiconductor

Los electrodos hechos de materiales basados en óxidos semiconductores, especialmente el TiO_2 , tienen buena estabilidad química en solución frente a la radiación solar; además algunos de ellos, no son tóxicos y son de bajo costo.

Para la presente tesis se trabajó con un polvo comercial denominado P25 (Fig. 18), polvo de TiO_2 altamente dispersado proveniente de la empresa Dyesol, que presenta un tamaño de partícula promedio de 21 nm [45]. El TiO_2 presenta una banda prohibida de $E_g = 3,2$ eV.



Fig. 18. Polvo de dióxido de titanio

C. Colorante

En las DSSC se utiliza un colorante para captar la luz, obteniéndose los mejores resultados con sensibilizadores a base de complejos de rutenio [46]. Para la sensibilización se ha empleado el compuesto *cis*-bis (isotiocianato) – bis (2,2' bipyridil 4,4' di carboxilato) rutenio (II) bistetrabutil amonio, también conocido como N719 que se muestra en la Fig. 19. Los grupos carboxílicos son los responsables del anclaje a la superficie de TiO_2 [47].

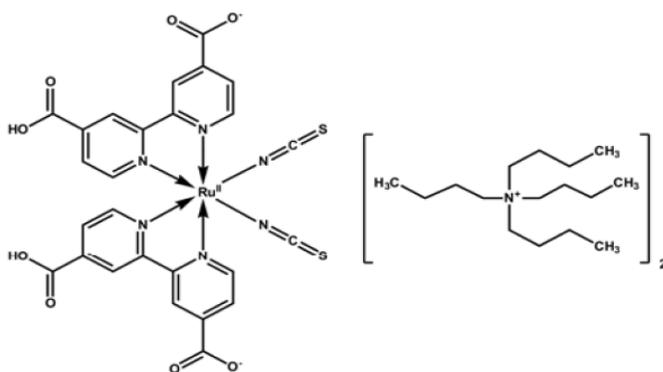


Fig. 19. Estructura molecular del colorante empleado en la evaluación de las celdas solares fabricadas en el presente trabajo [23].

Si además se considera al colorante adsorbido en la superficie del TiO_2 en una monocapa, la cantidad de colorante que puede ser adsorbida en esta capa aumentará considerablemente (del

orden de 10^{-7} moles por cm^2), resultando en un aumento de la eficiencia de captación de luz (esta eficiencia dependerá también del espectro de absorción del colorante).

El colorante debe poseer las siguientes características:

- ✓ Amplio espectro de absorción; de preferencia desde el UV hasta el infrarrojo, con el fin de poder absorber la mayor cantidad de fotones incidentes en la celda.
- ✓ Fuerte anclaje al semiconductor; debe ser capaz de permanecer anclados por un promedio de 20 años en la superficie de las moléculas del semiconductor.
- ✓ Rapidez en el proceso de inyección de electrones; esto debido a que se debe evitar las posibles reacciones químicas de recombinación [48].
- ✓ La energía del estado excitado del colorante debe ser ligeramente mayor que la banda de conducción del semiconductor, de tal manera que se pueda generar una fuerza de movimiento para la inyección de electrones, por ese mismo motivo el estado no excitado del colorante debe encontrarse levemente por debajo del potencial redox del electrolito, para que éste último pueda reducirlo y generar un proceso unidireccional.
- ✓ Baja toxicidad.
- ✓ Alta estabilidad; no debe ser volátil ya que debe perdurar por al menos 20 años de operación expuesto a la luz del sol [49].

D. Electrolito

Es una solución que se adiciona para contrarrestar las corrientes de migración que se producen por el movimiento de partículas cargadas en el campo eléctrico, de tal forma que se asegure su conductividad.

El electrolito utilizado en las celdas DSSC contiene iones I^-/I_3^- , cuyos electrones se encuentran entre el fotoelectrodo de TiO_2 y el contraelectrodo. Se emplean mezclas de yoduros como LiI , NaI , KI , y otros complejos basados en el yodo. La viscosidad de la solución afecta directamente a la conductividad de los iones en el electrolito, y en consecuencia al rendimiento de la celda, por lo que es deseable una baja viscosidad para mejorar el rendimiento [50].

En las celdas de Grätzel una película de TiO_2 sensibilizada con colorante se utiliza en combinación con un electrolito líquido que contiene un par redox yoduro / triyoduro disuelto en un líquido orgánico [26]. Recientemente, se ha informado que la máxima eficiencia de conversión de energía de las DSSC ha llegado al valor del 13% [51].

Las características que debe presentar son:

- ✓ No debe absorber la luz visible.
- ✓ Debe ser químicamente inerte con los demás componentes de la celda.
- ✓ Baja volatilidad en la temperatura de operación.
- ✓ Alta estabilidad del par redox para posibilitar un largo tiempo de operación.
- ✓ Debe permitir la regeneración del colorante.
- ✓ El potencial redox de éste debe ser mayor al estado fundamental del colorante, para maximizar el voltaje de la celda y debe ser mayor a +0,54 [52].

Actualmente se usan electrolitos sólidos que son portadores de huecos y no de electrones como el primer caso. Estos sistemas, conductores de iones, incluyen aquellos materiales en los cuales la existencia de defectos de la red, o de estructuras de canales, permiten que los iones fluyan rápidamente a través de ellos [53]. Cabe mencionar que en la actualidad las celdas solares emplean electrolitos sólidos que han alcanzado eficiencias superiores al 20% [54]

Los compuestos iónicos representan una alternativa para el electrolito para evitar la evaporación y aumentar la vida útil de los dispositivos [55].

Para este trabajo se utilizó el electrolito de par redox yoduro / triyoduro de código EL-HSE.

E. Contraelectrodo

En el contraelectrodo se reducen iones triyoduro (I_3^-) a iones I^- . Para reducir los iones tri-yoduro, el contraelectrodo (cátodo) debe tener una alta actividad electrocatalítica.

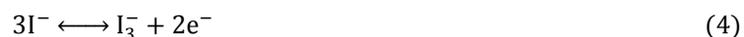
En el electrodo TiO_2 el colorante oxidado, dejado por el electrón inyectado al TiO_2 , se regenera por el I^- en el electrolito según la reacción:



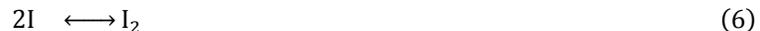
Mientras que, en el sentido opuesto, el ión I_3^- se reduce a I^- en la reacción:



El I_3^- se produce en el electrodo de TiO_2 y es consumido en el contraelectrodo. Debido a esto, el I_3^- es a menudo etiquetado como el portador agujero para extraer similitudes con las celdas solares convencionales con unión pn. Del mismo modo, el ión I^- se produce en el contraelectrodo y se difunde en la dirección opuesta en el electrolito. Esta reacción redox en el electrolito es una reacción de dos electrones [56]:



Que se compone de una serie de reacciones sucesivas:



La recombinación de los electrones generados con agujeros en el electrodo de TiO_2 nanoestructurado sensibilizado por colorante puede suceder ya sea después de la inyección de electrones o durante su difusión en el electrodo de TiO_2 en su camino hacia el contacto posterior eléctrico [57].

La absorción de la luz y el transporte electrónico se llevan a cabo en diferentes lugares de la celda, realizándose por separado estos procesos, evitándose la recombinación en la separación de cargas debido a la cinética de transferencia de electrones en comparación con la regeneración del colorante [58], de tal forma que sólo los electrones son transportados a través de las partículas de semiconductores, mientras que los agujeros son llevados por el electrolito. Así, la celda de colorante funciona como un dispositivo portador mayoritario, que es similar a una unión de metal-semiconductor [59].

La reacción de recombinación neta al TiO_2 con el electrolito es una reacción de dos electrones:



Compuesta por tres sub reacciones:



La ecuación (9) de reacción muestra que el aceptor de electrones real en la reacción de recombinación es I_2 . La última ecuación es una reacción de dismutación lenta y limitadora de la velocidad en la reacción neta de recombinación.

Las características que debe presentar son:

- ✓ No debe absorber la luz visible.
- ✓ Debe ser químicamente inerte con los demás elementos de la celda.
- ✓ Alto coeficiente de difusión del electrolito.
- ✓ Baja volatilidad en la temperatura de operación.
- ✓ Alta estabilidad del par redox para posibilitar un largo tiempo de operación.

2.2 FUNDAMENTO DE FUNCIONAMIENTO

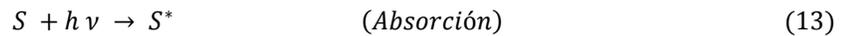
El principio de funcionamiento básico de una celda solar, consiste en convertir la luz solar en energía eléctrica, para tal objetivo presenta etapas para su funcionamiento, en primer lugar se da la absorción de los fotones, por parte de las moléculas coloreadas por el colorante, seguidas por una transferencia de electrones al semiconductor. Una vez obtenidos los electrones se da la separación de cargas, que se alcanza a través de la interfaz de semiconductores donde se encuentra un electrón en el TiO_2 y un hueco en la molécula de colorante oxidado. Los electrones son llevados al vidrio conductor siendo canalizados a un circuito externo donde se produce la recolección de carga y donde puede realizar trabajo. Consecutivamente se dirige al contraelectrodo

donde realiza contacto con el electrolito que reduce el colorante que se encontraba oxidado completando el circuito de la celda.

En la celda se produce la siguiente reacción:



Las reacciones químicas producidas en el ánodo de la celda son las siguientes:



La reacción química producida en el cátodo de la celda está representada por la ecuación (3).

El esquema se representa en la Fig. 20.

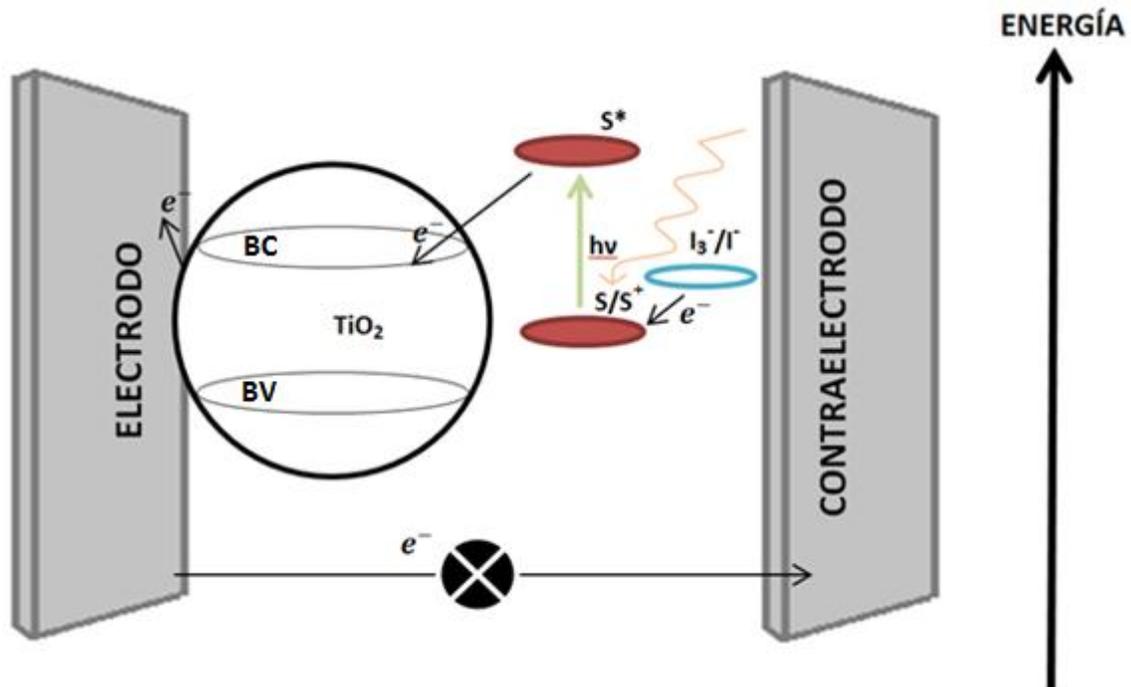


Fig. 20. Principio de funcionamiento de una celda solar. Donde el círculo representa a la nanopartícula de TiO_2 , S representa a la molécula de colorante, S^* representa al colorante excitado y S^+ la reducción del colorante oxidado.

El funcionamiento de una celda fotovoltaica se puede dividir generalmente en cuatro pasos básicos:

A. Absorción de luz

La absorción de la luz se lleva a cabo gracias al colorante debido a la excitación de los estados electrónicos del colorante debido a los complejos metálicos del rutenio. Esto se genera por una transferencia de carga del metal al ligando ya que tras la absorción de la luz el colorante se excita permitiendo que un electrón se movilice del orbital molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) [23]. Esto quiere decir que espacialmente el nivel HOMO se encuentra más cerca del metal o el donante, en este caso rutenio, y el nivel LUMO cerca del aceptor que está representada por la especie ligando (anillos bipyridílo del colorante).

La adsorción del colorante a la superficie del semiconductor se lleva a cabo puntualmente por medio de grupos especiales de coordinación, en el colorante que se usó para el presente trabajo, que es el ya mencionado N719, vienen a ser los grupos de coordinación (-COOH) que se encuentran al final de los anillos bipyridílo (Fig. 21). Esta fijación causa una gran interacción electrónica entre los ligandos del colorante y la banda de conducción del TiO_2 , resultando en una efectiva inyección de electrones desde el colorante al semiconductor [23].

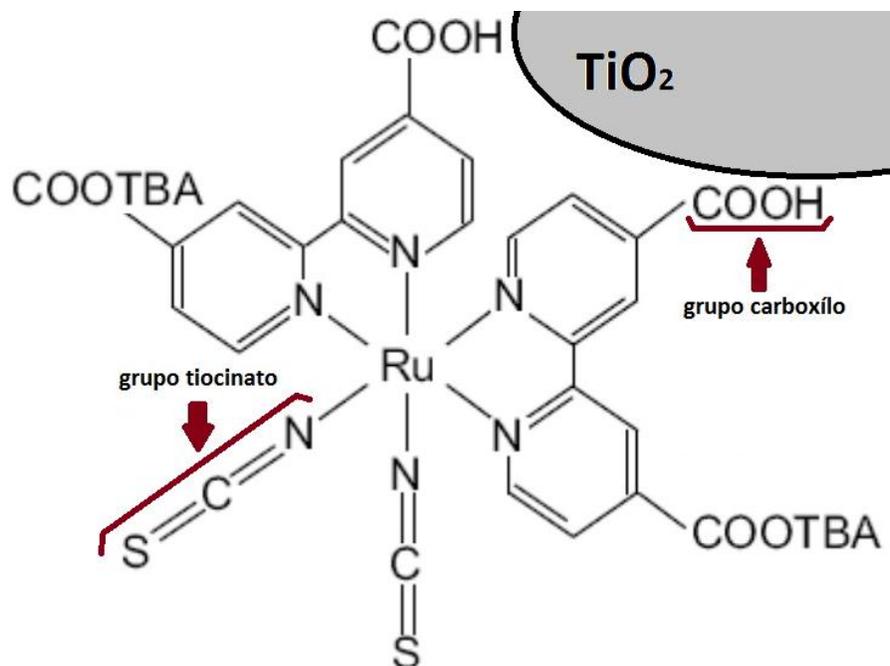


Fig. 21. Esquema de la adsorción de una molécula de colorante en la superficie del óxido de titanio.

El nivel LUMO se extiende incluso hasta los grupos de coordinación $-\text{COOH}$, que se encuentra cerca de la superficie del semiconductor, lo cual significa que hay una superposición significativa entre las funciones de onda del electrón del nivel LUMO del colorante y la banda de conducción del TiO_2 generando entonces una alta probabilidad de transferencia de carga.

En la DSSC, la sensibilización se realiza mediante el recubrimiento de la superficie interna del electrodo de TiO_2 poroso, con moléculas de colorante que absorben los fotones entrantes [60].

La Fig. 22 muestra el espectro de absorción del colorante N719. De acuerdo a la figura se aprecian picos de absorción en la longitud de onda del rango visible de aproximadamente 530 nm y 380 nm y un pico de absorción en el rango de la región ultravioleta de 310 nm.

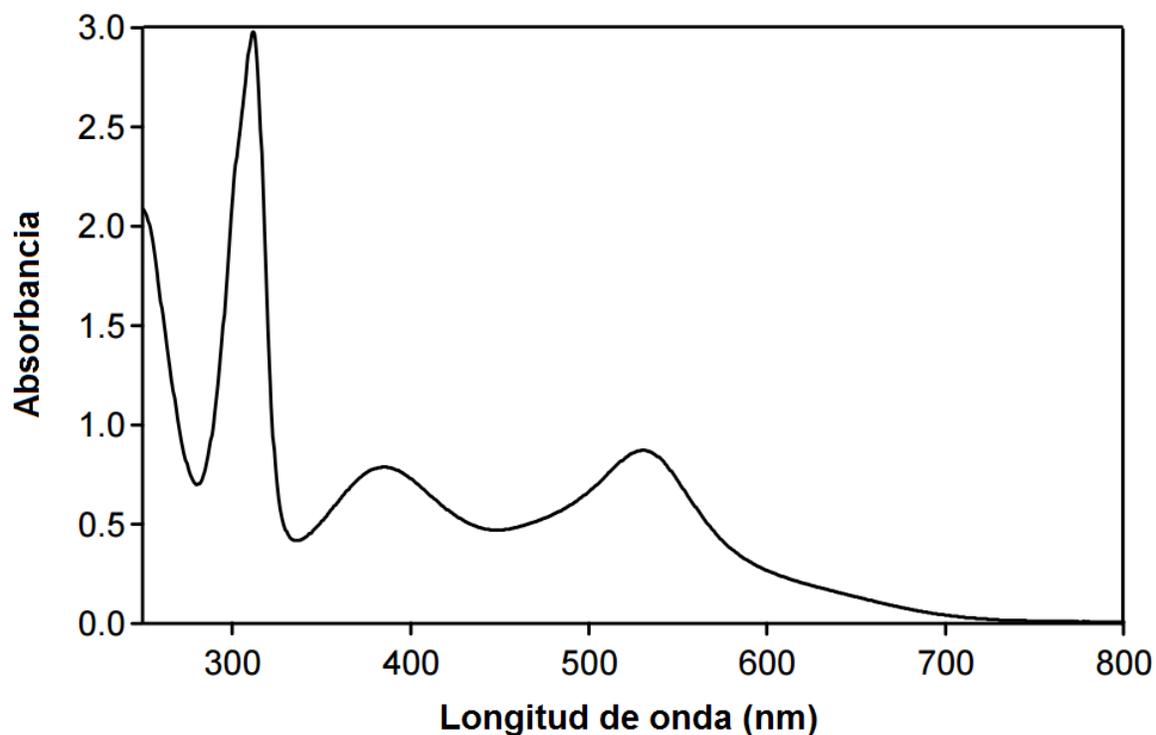


Fig. 22. Espectro de absorción del colorante N719 [61].

El pico de 530 nm permite utilizar a éste colorante como un elemento característico para la absorción de la luz, pero lamentablemente cuenta con la limitación de absorber solo una parte de la región visible y no en la mayoría de este.

B. Separación de carga

La separación de carga en DSSC se basa en un proceso de transferencia de electrones desde la molécula de colorante hacia el semiconductor y un proceso de transporte de huecos a partir del colorante oxidado al electrolito.

En el caso de las celdas sensibilizadas no se presentan campos eléctricos significativos presentes entre las nanopartículas individuales en el interior del electrodo [23]. Si la película de nanopartículas, en conjunto, fuera suficientemente gruesa podría tener una carga espacial colectiva, sin embargo el electrolito que rodea todas las partículas desacopla eficazmente las

partículas y apantalla todos los campos eléctricos existentes en aproximadamente un máximo de un nanómetro [23].

La inyección de electrones se ve favorecida por la posición de los niveles de energía del estado excitado del colorante, la banda de conducción del semiconductor, el potencial redox del electrolito y por su cercanía espacial. La energía del estado excitado (LUMO) del colorante debe ser ligeramente mayor que la banda de conducción del semiconductor, de tal manera que se pueda generar una fuerza de movimiento para la inyección de electrones, por ese mismo motivo el estado no excitado del colorante (HOMO) debe encontrarse sutilmente por debajo del potencial redox del electrolito, para que éste último pueda reducirlo y generar un proceso unidireccional.

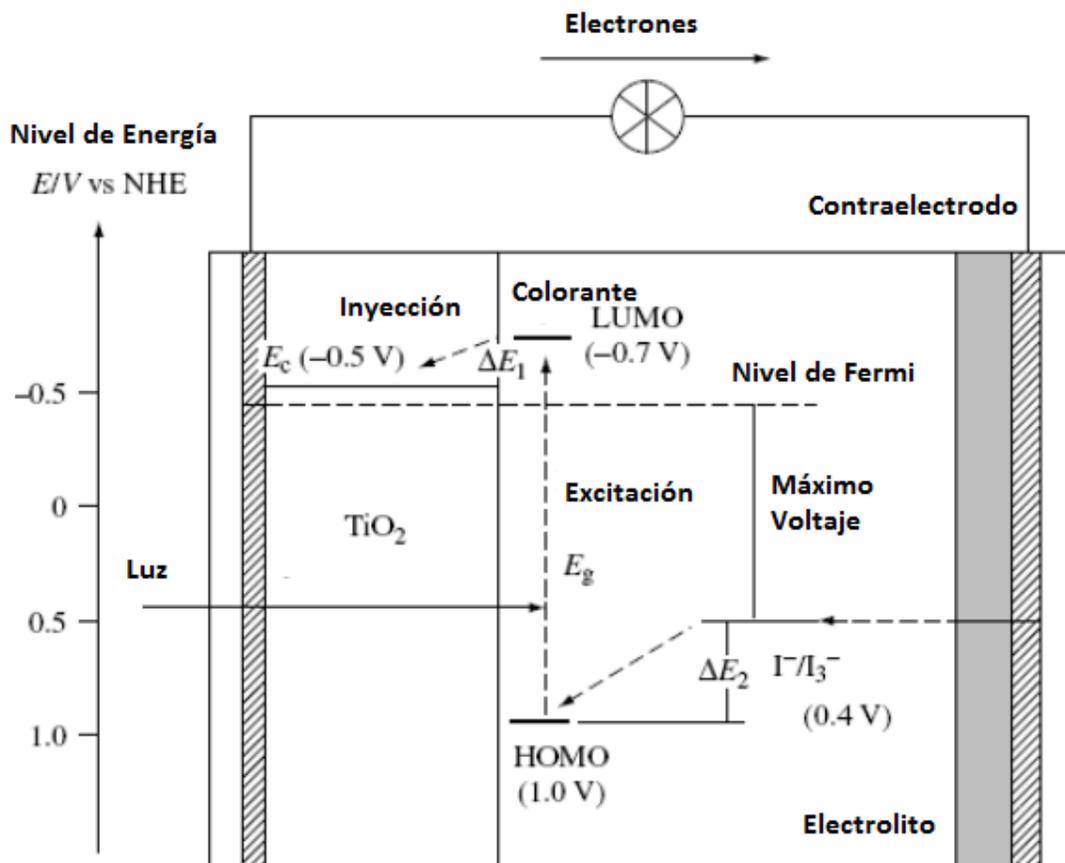


Fig. 23. Diagrama de bandas de energía de una celda solar sensibilizada con colorante [62].

De esta manera, huecos y electrones se separan, y portadores de carga libres se generan. Por lo tanto, los electrones y agujeros se transportan por separado a través de diferentes materiales.

Impulsados por la gradiente en la concentración de portadores de carga, los electrones y los agujeros son transportados hacia el electrodo frontal y posterior, respectivamente. Después de haber alcanzado los electrodos, los portadores de carga pueden ser extraídos mediante una resistencia externa.

C. Transporte de carga

El proceso de transferencia del electrón desde el colorante hacia el semiconductor y de los huecos de parte del colorante oxidado hacia el electrolito, es debido al campo eléctrico generado en la interface semiconductor – electrolito, ya que como el primero se encuentra con el colorante, éste posee el grupo carboxilo ($-\text{COOH}$) que se fija al catión hidrógeno (H^+) y se libera a la superficie oxidada del semiconductor dejando a la molécula del colorante cargada negativamente [23].

Como se aprecia en la Fig. 24, el nivel LUMO del colorante se encuentra por encima de la banda de conducción del semiconductor, mientras que el nivel HOMO por debajo del potencial químico del par redox (I^-/I_3^-) favoreciendo la transferencia de carga de manera unidireccional del colorante al semiconductor.

Los electrones del colorante son inyectados en el semiconductor, por lo que éste se comporta como un medio de transporte de dichos electrones. Al ser iluminado el TiO_2 se produce una gradiente de concentración de electrones en el propio electrodo, lo que genera que los electrones se movilen hasta el contacto posterior [63].

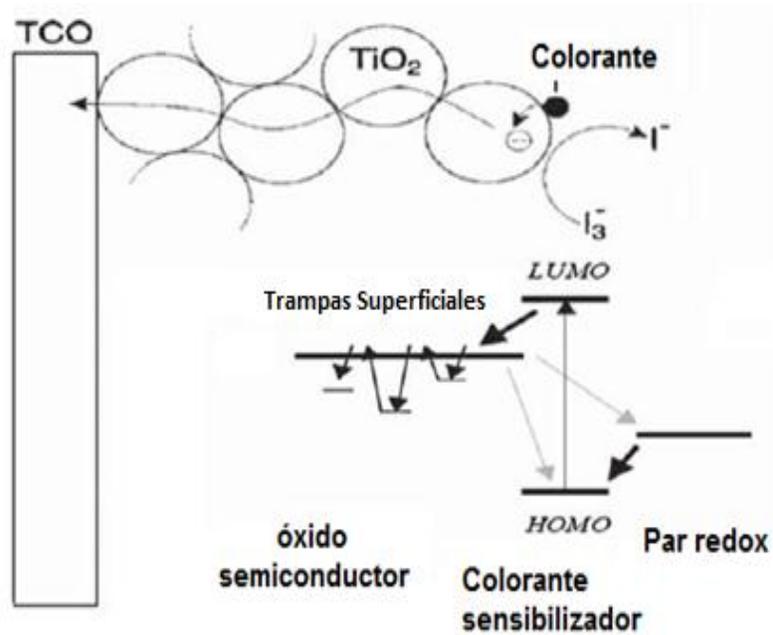


Fig. 24. Transporte de electrones a través del semiconductor [64].

Las nanopartículas de semiconductor utilizados en las celdas solares son conglomerados de cristalitos unidos al azar y, como consecuencia, se generan defectos superficiales en las superficies de los cristalitos que desarrollan e influyen en la dispersión de electrones y actúan como trampa de electrones.

Se tiene comprobado que el transporte ocurre por difusión [63], en la que se producen saltos de electrones a través de trampas superficiales de diferentes profundidades de potencial del material semiconductor. Esas trampas de electrones son estados energéticos localizados justo debajo de la banda de conducción del TiO_2 y ellos juegan un papel significativo en el transporte de electrones [63, 64].

D. Regeneración del colorante

El triyoduro (I_3^-) al entrar en contacto con los electrones, se reduce a su forma de yoduro (I^-), trasladándose al electrolito para regenerar al colorante oxidado, dejándolo listo para volver a realizar nuevamente el proceso y al producir esto vuelve a convertirse en triyoduro trasladándose

por difusión hacia el contraelectrodo, motivo por el cual el I_3^- es llamada también portadora de huecos [65].

El potencial redox del electrolito debe encontrarse por encima de la energía del estado no excitado del colorante para producir de manera espontánea la regeneración del colorante [48, 64].

Considerando que el transporte de los electrones inyectados a través de la película de TiO_2 se realiza de forma rápida, en el orden de los femtosegundos [63], la recombinación debe ser lenta. De hecho, la velocidad de recombinación ha sido estimada del orden de los micros o milisegundos en cortocircuito y por lo tanto no limita la densidad de fotocorriente de cortocircuito [58]. Sin embargo, cuando el potencial del electrodo de trabajo se hace más negativo (por ejemplo, como los cambios de voltaje de la celda de corto circuito (V_{sc}) a su voltaje de circuito abierto (V_{oc}), la velocidad de reacción aumenta. En circuito abierto, no fluye corriente y la tasa de fotogeneración de carga es igual a la tasa total de recombinación de carga [66].

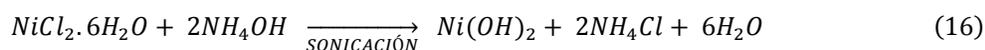
La rápida regeneración del colorante oxidado también contribuye a separar las cargas.

CAPÍTULO TRES: SINTESIS DE LAS NANOPARTICULAS DE NiO Y ARMADO DE CELDA

En el presente trabajo de investigación se obtuvieron electrodos de trabajo de TiO₂ modificado con NiO, para ello se empleó el Método de la Mezcla Homogénea que se presentará en el siguiente capítulo. Se detalla los pasos a seguir para la fabricación de las celdas.

3.1 SÍNTESIS DE NANOPARTICULAS DE NiO

La síntesis se realizó por el método sonoquímico [67] utilizando un precursor de NiCl₂·6H₂O, agua y etanol químicamente puro, a éste se le agregó unas gotas de amoniaco hasta un pH aproximado de 9. La suspensión se expuso a radiación por ultrasonido (42 kHz) en un espacio de 2 horas. Finalmente se centrifugó y sometió a tratamiento térmico de 450°C por 30 minutos obteniéndose así un polvo de color verde para su respectiva caracterización. Las ecuaciones 16 y 17 presentan las reacciones químicas propuestas [68].



3.2 ELABORACION DEL ELECTRODO NANOESTRUCTURADO DE TiO₂ MODIFICADO CON NiO

La preparación del electrodo de TiO₂ se realizó empleando el polvo comercial P25 [69]. Para ello se preparó una mezcla de 0,5 g de dicho polvo con 2 ml de etanol, con una bagueta se homogenizó hasta no encontrar presencia de grumos. Luego de esto se sometió a agitación magnética por espacio de 30 min, en este punto se inicia el Método experimental de Mezcla homogénea, que se presentará más adelante.

Se finalizó llevando la mezcla a sonicación por espacio de 10 min. Se debió tener cuidado de no exponer la mezcla al medio ambiente debido a que el etanol es una sustancia muy volátil lo que conllevaría a que éste se evapore.

Mientras se iban realizando los pasos anteriores, en paralelo debió trabajarse con los vidrios conductores. Para esto, después de tener debidamente limpio el vidrio, con ayuda de la cinta Magic Tape (cinta especial que no deja rastros del pegado), se cubrió el vidrio dejando libre un cuadrado de 5 mm de lado sobre el cual se depositó la mezcla de TiO_2 por la técnica del Dr. Blade [70]. Para ello se usó un porta muestra, para distribuir de forma homogénea sobre el área de trabajo una capa de la mezcla hecha anteriormente de P25. Se debió esperar unos minutos a que de la mezcla se evapore el solvente y se pueda despegar la cinta.

Terminado esto, se pasó a realizar el tratamiento térmico sometándolo a 450 °C por espacio de 45 min produciendo la película de TiO_2 modificada con NiO. Se hizo esto para sinterizar las nanopartículas, así también eliminar los componentes orgánicos que se encuentren presentes.

Esta película presenta una estructura mesoporosa [70], ya que el tamaño de sus poros se encuentra en los 2 y 50 nm [71].

MÉTODO DE MEZCLA HOMOGÉNEA

En la parte de la agitación magnética explicada anteriormente, a los 15 minutos se le debió añadir en agitación constante, gotas de una suspensión etanólica de $Ni(OH)_2$ en diferentes concentraciones del precursor.

Tabla 1. Cuadro de molaridades de la suspensión, porcentaje en peso calculado de $Ni(OH)_2$ en la suspensión y concentración esperada de níquel en las películas modificadas:

N°	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (M)	$Ni(OH)_2$ (%W)	Concentración Ni (ppm)
1	0	0	0
2	0,0125	$8,3 \times 10^{-3}$	52,83
3	0,0250	$16,6 \times 10^{-3}$	105,66
4	0,0500	$33,3 \times 10^{-3}$	211,32
5	0,1000	$66,7 \times 10^{-3}$	422,64

Cabe señalar que para la obtención la Tabla 1 se realizó el cálculo del volumen de las gotas para cada una de las concentraciones.

Seguidamente someterlo a los restantes 15 minutos de agitación magnética, sonicación y tratamiento térmico de la manera que se mencionó inicialmente.

Después de la preparación de las películas, el colorante fotosensibilizador se ancla en la superficie del electrodo. Para lograr la interacción entre el colorante y el TiO_2 , la película de TiO_2 se sumergió en una solución etanólica de colorante a temperatura ambiente y posteriormente se almacenó durante 07 horas. Este tratamiento produjo una coloración intensa de la película. Después de su uso, la película se lavó con alcohol para eliminar el exceso de colorante adsorbido dentro de la película de TiO_2 mesoporosa.

3.3 ELABORACIÓN DEL CONTRAELECTRODO

El contraelectrodo es una película delgada de platino [62] que se depositó sobre el sustrato de vidrio conductor FTO usando la técnica del Dr. Blade [70], mencionada en la sección 3.2 del presente informe, y sinterizándolo a una temperatura de $450\text{ }^\circ\text{C}$.

Para el armado de la celda se procedió a usar una estructura de capas. Al electrodo que contiene el depósito del semiconductor se le añadió una gota de electrolito, y se le recubrió con el contraelectrodo como lo indica la Fig. 25. Toda la estructura se sostuvo mediante ganchos.

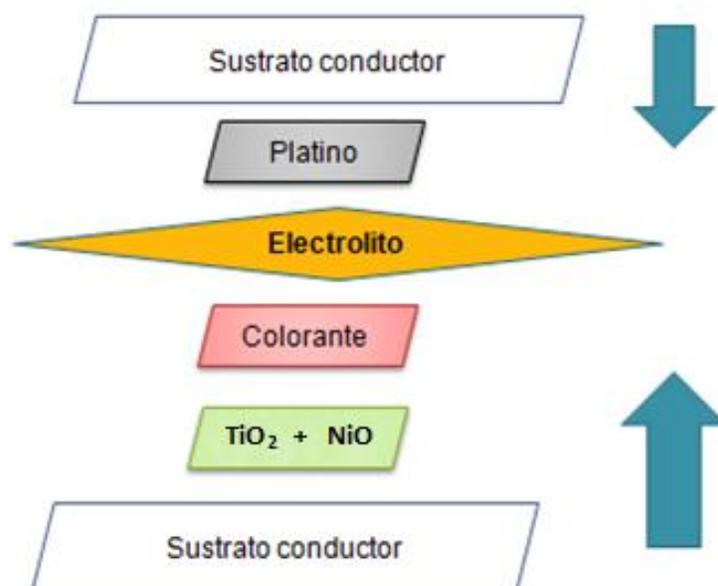


Fig. 25. Armado de la celda.

CAPÍTULO CUATRO: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se describen las técnicas experimentales que se emplearon para la caracterización de los materiales que constituyen la celda solar sensibilizada con colorante. A continuación se presentan las técnicas usadas en el presente trabajo de investigación.

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos X es un método analítico versátil, no destructivo para analizar las propiedades del material como la composición de fase, estructura, textura y muchos más de muestras de polvo, muestras sólidas o incluso muestras líquidas [72]. Consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas de rayos X que se produce en determinadas direcciones de espacio. Esto significa que las ondas deben encontrarse en fase, lo que ocurre cuando su diferencia de trayectoria es cero o un múltiplo entero de longitudes de onda [73].

El método más habitual y práctico de producción de rayos X, se basa en el hecho de que cuando una partícula, con masa muy pequeña y dotada de una gran energía cinética, choca contra un material, una pequeña parte de dicha energía se convierte en la producción de rayos X [74].

Los elementos básicos de los tubos de rayos X son: un filamento de tungsteno capaz de emitir electrones por calentamiento, que hace de cátodo, y un ánodo metálico, situados ambos dentro de una ampolla de vidrio con vacío en su interior.

Los electrones emitidos por el filamento incandescente son fuertemente acelerados hacia el ánodo, produciendo, en el choque con él, la emisión de rayos X en todas las direcciones [74].

El material analizado se puede identificar ya que es un único conjunto de espaciamientos de red, asimismo el tamaño de los cristalitos se puede estimar por el tamaño ensanchamiento de los picos. El esquema del funcionamiento de los Rayos X se presenta en la figura 26.

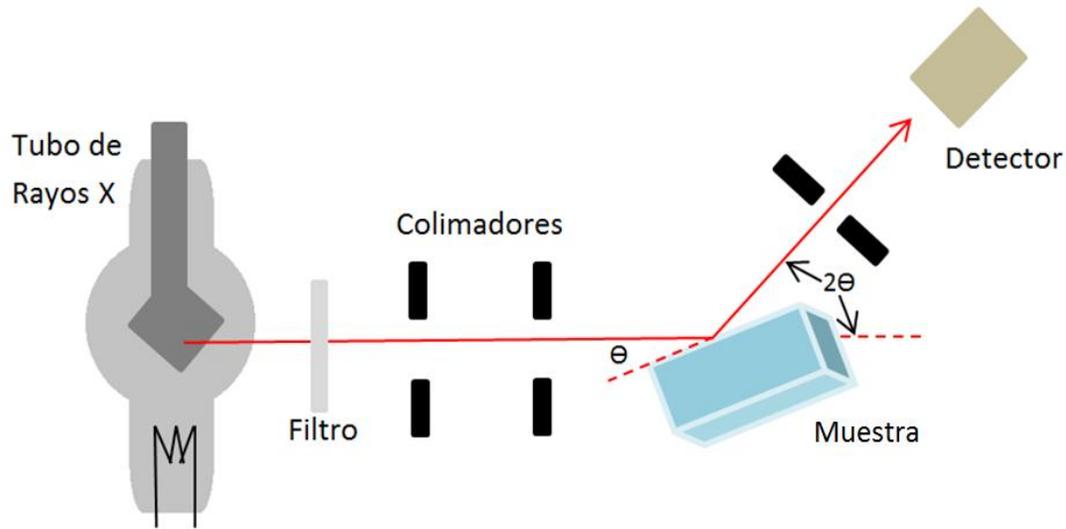


Fig. 26. Esquema del sistema de funcionamiento de los rayos X [75].

Para el presente experimento se usó el refinamiento de Rietveld, método de análisis de perfeccionamiento de estructuras cristalinas que utiliza el método de mínimos cuadrado y en el que todos los factores de contribuciones de las intensidades pueden ser a la vez refinados hasta realizar un ajuste teórico del patrón de difracción [76].

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, etc., así como los experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación al perfil completo del difractograma en polvo [77].

Mediante un conjunto de iteraciones, el programa busca minimizar los errores existentes entre el modelo experimental y el modelo cristalográfico (teórico) de tal manera que se logre convergir dichos valores.

Para obtener el tamaño del cristal de la muestra se utilizó el software TOPAS [78], programa que permite cuantificar las fases mediante el Método Rietveld y de una manera no tan complicada permite determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos de la muestra.

Para el cálculo de la forma y ensanchamiento de los picos se utilizó el método de Debye Scherrer [74], que permite determinar el tamaño promedio del dominio o cristalito en cuestión.

$$t = \frac{0.9 \lambda}{B \cos(\theta)} \quad (18)$$

Donde:

t: diámetro de la partícula cristalina

B: ancho de la línea de difracción medida a la mitad de intensidad máxima (rad)

θ : ángulo entre el haz incidente y el plano de cristal

λ : longitud de onda del haz de rayos X (nm)

La caracterización estructural por DRX de la nanopartícula de NiO se realizó en las instalaciones del Instituto Peruano de energía Nuclear (IPEN), empleando un difractómetro Rigaku Miniflex II Desktop operado con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) a 30 kV, 20 mA y con una velocidad de barrido de $3^\circ/\text{min}$.

4.2 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

En la espectroscopia infrarroja, la radiación IR se hace pasar a través de una muestra. Parte de la radiación infrarroja es absorbida por la muestra y parte de ella es transmitida. El espectro resultante representa la absorción molecular y la transmisión, creando una especie de huella digital molecular de la muestra. Por ser una huella digital, no hay dos estructuras moleculares únicas que producen el mismo espectro infrarrojo. Esto hace que la espectroscopia infrarroja útil para varios tipos de análisis [79].

La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre $12800\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$. Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los instrumentos se puede dividir en tres zonas: IR cercano: $12800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, IR medio: $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$; IR lejano: $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$, siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales. Una de las grandes ventajas de la espectroscopia IR es su versatilidad, ya que permite estudiar prácticamente

cualquier muestra con independencia del estado en que se encuentre: líquidos, disoluciones, pastas, polvos, fibras, films, gases o superficies son algunos ejemplos [80].

Los espectrofotómetros con transformada de Fourier tienen los mismos componentes básicos que el resto de aparatos utilizados en procesos de absorción, por ejemplo en el estudio de la zona visible-ultravioleta del espectro [80].

Básicamente, los componentes vienen a ser:

1. La Fuente: Caracterizada por energía infrarroja que se emite desde una fuente de cuerpo negro brillante. Para el alineamiento del montaje se utilizó un láser de He-Ne. Este haz pasa a través de una abertura que controla la cantidad de energía presentado a la muestra (y, en última instancia, al detector) [79].

2. El Interferómetro: formado por una lámina divisora, una lámina compensadora y dos espejos planos y ortogonales, uno de los cuales tiene asociado un motor que lo desplaza a velocidad constante [81].

3. La Muestra: El haz entra en el compartimento de la muestra donde se transmite a través o se refleja fuera de la superficie de la muestra, dependiendo del tipo de análisis que se esté realizado. Aquí es donde las frecuencias específicas de la energía, que son de forma única característica de la muestra, se absorben.

4. El Detector: El haz pasa finalmente al detector para la medición final. Los detectores utilizados están especialmente diseñados para medir la señal especial del interferograma. Esto se consigue con la ayuda de equipos electrónicos para amplificar y digitalizar las señales [79, 80].

5. El Computador: La señal medida se digitaliza y se envía al equipo en el que la transformación de Fourier se lleva a cabo. El espectro infrarrojo final se presenta entonces al usuario.

Su funcionamiento es el siguiente: un haz colimado, proveniente de una fuente que emite en toda la región infrarroja, incide sobre un divisor de haz. El haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual energía, uno de los cuales incide sobre el espejo móvil y el otro sobre el

espejo fijo. Los haces son reflejados por ambos espejos y se recombinan al llegar al divisor de haz. Esto da lugar a una interferencia, la cual puede ser constructiva o destructiva dependiendo de la posición relativa del espejo móvil con respecto del espejo fijo. El haz resultante pasa a través de la muestra, en donde sucede una absorción selectiva de longitudes de onda y, finalmente llega al detector [82]. El detector se emplea para convertir la señal óptica en una señal eléctrica fácilmente medible, como el voltaje. Esto se consigue con la ayuda de equipos electrónicos para amplificar y digitalizar las señales. Mientras que los primeros espectros se registraban de forma analógica sobre papel, hoy en día el ordenador es un componente esencial con múltiples posibilidades para procesar y almacenar los espectros. Los aparatos basados en el método de transformada de Fourier ofrecen una relación señal/ruido mucho mejor y mayor rapidez en la obtención de espectros, por lo que se imponen en el mercado [80].

Para las medidas se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo Shimadzu, modelo FTIR-8300 perteneciente a la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

La figura 27, mostrada a continuación esquematiza el instrumento mencionado:

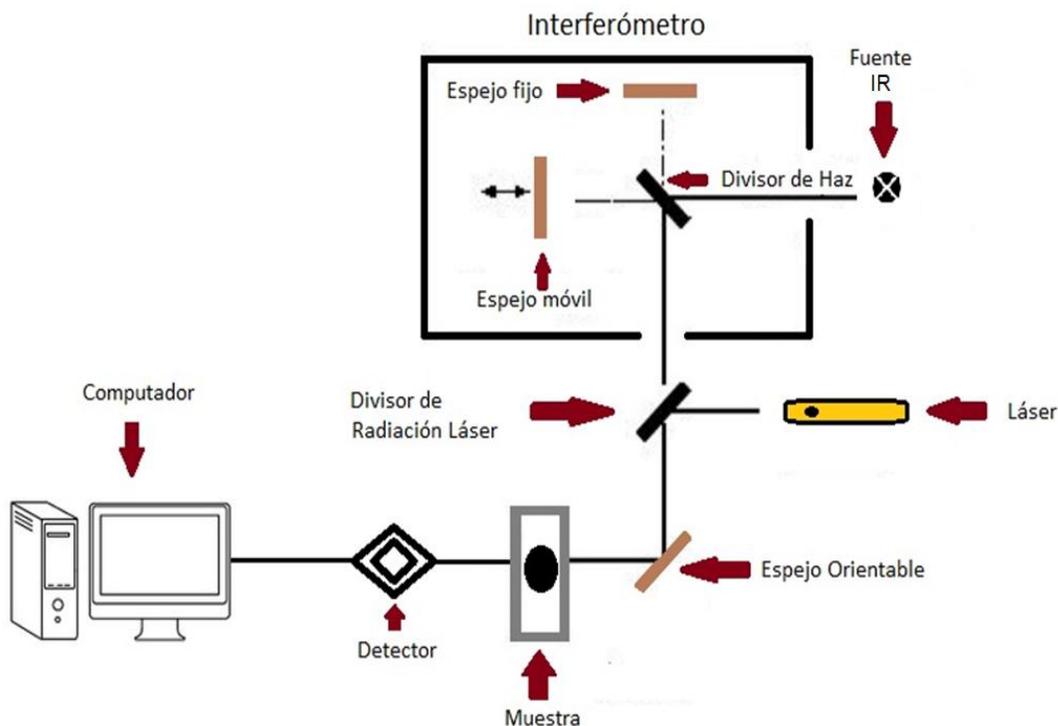


Fig. 27. Esquema del espectrómetro por transformada de Fourier [83].

4.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido o SEM (de los términos en inglés *Scanning Electron Microscopy*), es aquella que utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de fotones para mapear la superficie de una muestra [84].

La muestra es barrida por un haz de electrones acelerados por un cátodo y centrados por unos lentes condensadores, que presentan la función de colimar el haz, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). El haz se utiliza para explorar toda la superficie de un área determinada. Los electrones interactúan con los átomos en la superficie de la muestra en función de la tensión de aceleración. Los electrones retrodispersos y los secundarios son detectados por detectores que dan la intensidad de la zona muestreada, pudiendo proyectar la imagen de una manera digital. Esta señal se amplifica y produce una imagen en blanco y negro ampliada de la superficie de la muestra con las resoluciones en el rango de los nanómetros [85].

Los diferentes valores de escala de grises en la imagen SEM surgen de las diferencias en las densidades electrónicas de los materiales. Los elementos de número atómico superior aparecen más brillantes que las de número atómico inferior [86].

En el SEM es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico mediante una diferencia de potencial, para utilizar de eficientemente su comportamiento ondulatorio, de tal manera que se pueda ampliar objetos con mucho mayor detalle que con el microscopio óptico ordinario [87].

La primera aplicación del carácter ondulatorio de los electrones fue su utilización para ampliar objetos con mucho mayor detalle que con el microscopio óptico ordinario

La energía que pierden los electrones al impactar contra el material, hace que dicha energía se invierta en la producción de rayos X, electrones Auger, etc., siendo los más comunes los electrones secundarios que nos darán información de la topografía de la muestra [88]

Las partes principales de una SEM son (Fig. 28) [88, 89],:

- Unidad óptica-electrónica, que genera el haz que se desplaza sobre la muestra.
- Un portamuestra, que proviene con distintos grados de movimientos.
- Una unidad de detección de las señales que se originan en la muestra, seguida de un sistema de amplificación adecuado.
- Tubo de rayos catódicos, que es el sistema de visualización de las imágenes.
- Un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y un sistema de suministro eléctrico.
- Un sistema de registro fotográfico.

Para la caracterización de la muestra específica se usó el microscopio de barrido por emisión de campo JEOL JSM-7100FT operado con un Gentle Beam mode a un 1 kV de voltaje de aceleración en Jeol-Estados Unidos.

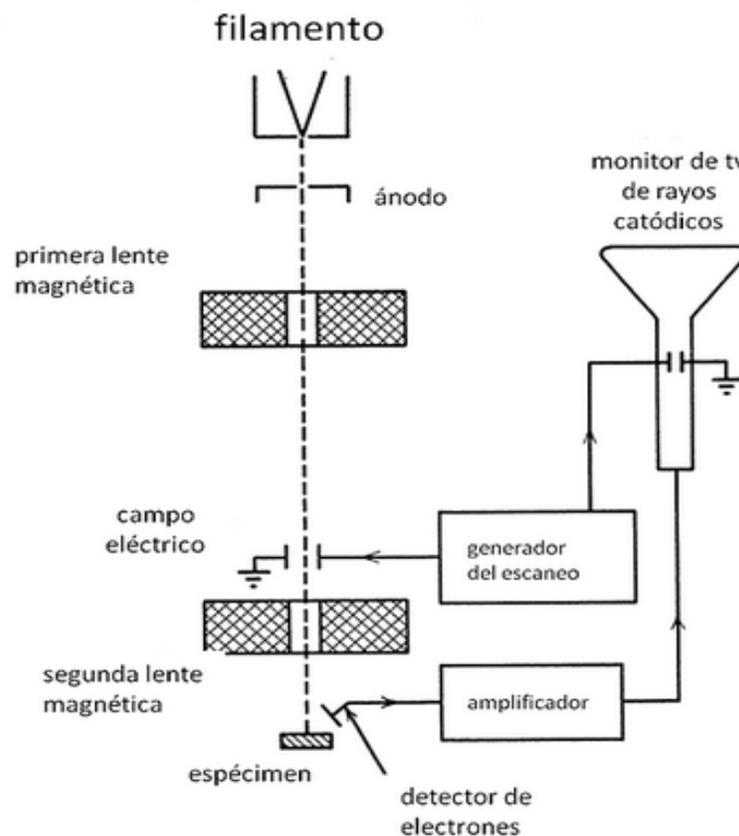


Fig. 28. Esquema de un SEM [88].

4.4 ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

La espectrofotometría de absorción atómica (AA) es un método para la detección y la determinación de elementos químicos, particularmente de elementos metálicos [90]. Los elementos, para su análisis, se tienen que romper en los átomos que lo constituyen colocándolo en un estado atómico neutro, no excitado y no ionizado, en un nivel energético bajo, por lo que es capaz de absorber radiación en un paso de banda muy estrecho (0,001 – 0,01 nm) [91]. Ello se realiza por pulverización en una llama a alta temperatura [90]. La fuente de radiación puede ser una de cátodo hueco o de descarga sin electrodos, que en cualquiera de los dos casos dependerá del metal a ser analizado [91]. Los componentes de básicos de un espectrofotómetro de absorción atómica se presentan en la figura 29.

Para el análisis de la muestra se usó un espectrofotómetro de absorción atómica SHIMADZU AA-7700 perteneciente al laboratorio químico LABICER de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería. El informe técnico correspondiente al mismo se presenta en el Anexo 1.

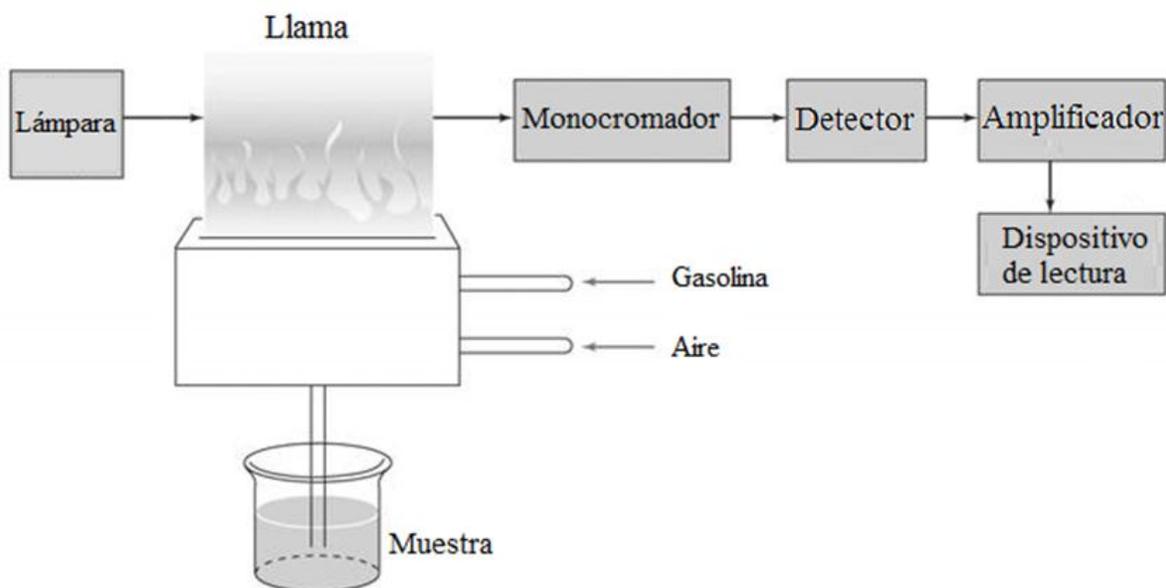


Fig. 29. Esquema de un espectrofotómetro de absorción atómica [92].

CAPÍTULO CINCO: CARACTERIZACIÓN FOTOELECTROQUÍMICA

En el presente capítulo se introducen las caracterizaciones fotoelectroquímicas que se le realizaron a la celda solar sensibilizada con colorante para poder evidenciar sus propiedades y eficiencias en la conversión de la energía solar a la eléctrica. A continuación se presentan las técnicas usadas en el experimento.

5.1 EFICIENCIA CONVERSIÓN: FOTÓN INCIDENTE – ELECTRÓN GENERADO

La eficiencia del fotón incidente en la conversión de corriente eléctrica (IPCE), a veces también llamada como la eficiencia cuántica externa de la celda solar, se describe como la cantidad de fotones entrantes en una longitud de onda que se convierten en electrones.

Experimentalmente, la fotocorriente se registra durante la iluminación con luz monocromática bajo condiciones de corto circuito y se presenta como una función de la longitud de onda de excitación [93].

El IPCE se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\text{IPCE}(\lambda) = \frac{i}{q\Gamma(\lambda)} \quad (14)$$

$$\Gamma(\lambda) = \frac{P}{h\nu} \quad (15)$$

Donde:

i: Densidad de fotocorriente producida (mA/cm^2).

$\Gamma(\lambda)$: Flujo de fotones dado a la longitud de onda ($\text{fotones}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$).

P: Potencia óptica sobre el sistema (mW/cm^2),

q: Carga elemental ($1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$)

h: Constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$)

ν : Frecuencia correspondiente a una determinada longitud de onda (Hz)

Tal que:

$$IPCE(\lambda) = 1240 \frac{i}{P\lambda q} \quad (16)$$

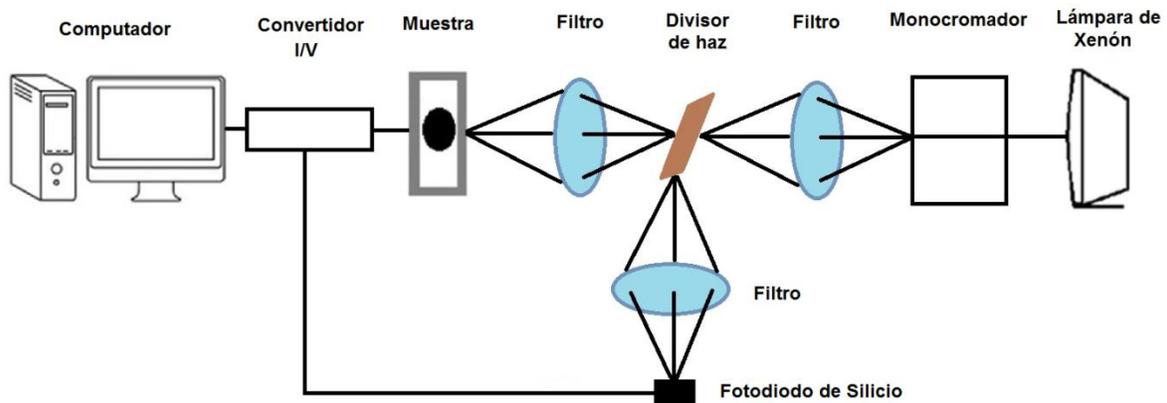


Fig. 30. Esquema del sistema de IPCE.

Para las evaluaciones realizadas se usó un sistema construido en la Facultad de Ciencias de la UNI, constituido por una lámpara de xenón de 1000 W de marca Oriel Instruments y un monocromador Corner Stone.

5.2 CARACTERIZACIÓN CORRIENTE – VOLTAJE

Las curvas corriente-voltaje (IV) representan el método de caracterización más importante y más directo para las DSSC y para las celdas solares en general. La tensión de circuito abierto (V_{OC}), corriente de cortocircuito (I_{SC}) y la forma de la curva IV determinan la eficiencia de la celda bajo cualquier condición de luz dada [94], la gráfica se observa en la Fig. 31.

La I_{SC} se define como la corriente que se mide cuando la tensión es igual a cero. El V_{OC} es la tensión generada por la celda cuando no hay carga externa está presente. I_M y V_M representan los valores de corriente y voltaje a la máxima potencia.

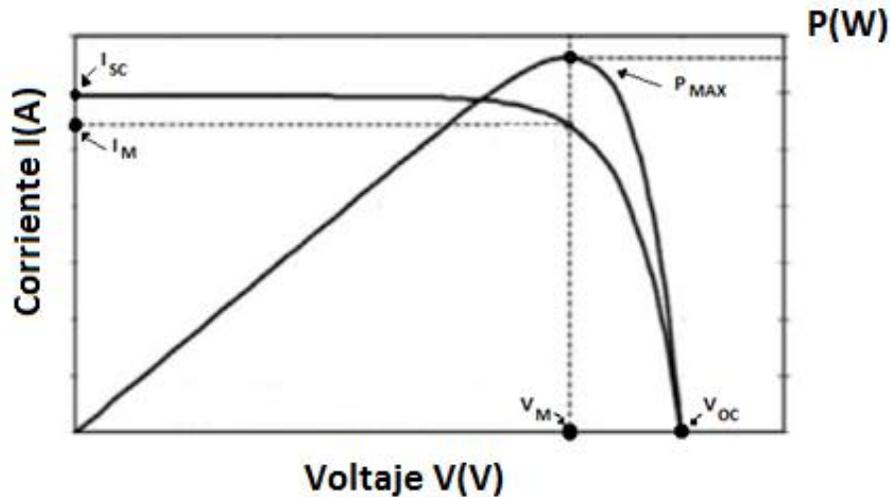


Fig. 31. Gráfica corriente voltaje de una celda fotovoltaica [95].

El factor de forma (FF) es la relación de la potencia máxima suministrada por la celda solar y el producto de la I_{sc} y el V_{oc} [95]:

$$FF = \frac{P_{m\acute{a}x}}{(V_{oc})(I_{sc})} \quad (16)$$

El FF puede interpretarse gráficamente como la relación de las áreas rectangulares representadas en la curva IV, que en el sistema se encuentra asociado a las pérdidas de la celda, que pueden ser representadas por resistencias tanto en serie como en paralelo. El parámetro principal que caracteriza una celda solar es η , que representa la eficiencia de conversión de energía, que se define como la relación de la salida de potencia eléctrica generada y la potencia de radiación incidente (P_{in}) [26]:

$$\eta(\%) = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad (17)$$

Por lo tanto, para optimizar la eficiencia de una celda solar, cada uno de estos parámetros I_{sc} , V_{oc} , y el FF tienen que ser maximizados.

Las evaluaciones como celda solar se realizaron en un sistema experimental construido en el Laboratorio de Energía Solar, de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería,

mostrado en la Fig. 32. Se utilizó una fuente de iluminación de 250W, una cámara oscura, un banco óptico y un filtro IR, representado por un recipiente de agua de 70 mm de recorrido. Se trabajó con una irradiancia de $1\ 000\ \text{W}/\text{m}^2$.

Configuración Simulador Solar

Fuente de Iluminación: 250 W

Irradiación: $1000\ \text{W} / \text{m}^2$

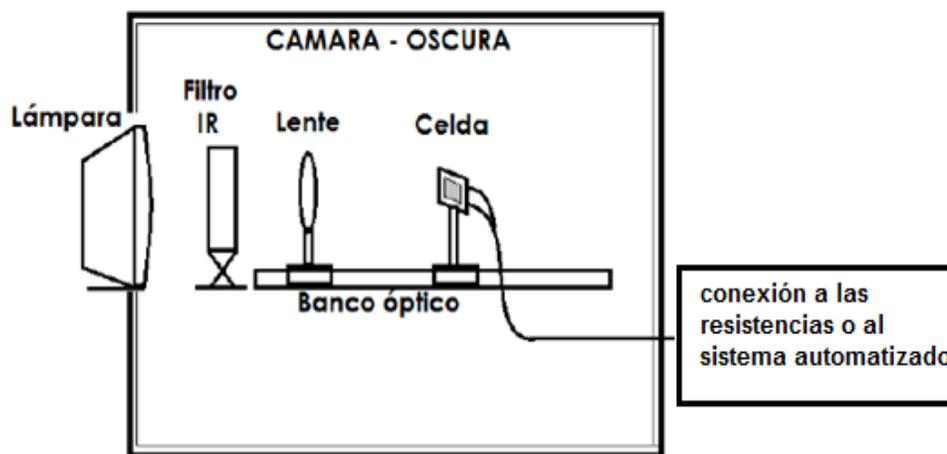


Fig. 32. Montaje experimental para las medidas I-V de la celda DSSC.

CAPÍTULO SEIS: RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se muestran los resultados experimentales de las técnicas que se emplearon para la caracterización de los materiales de la celda y las caracterizaciones fotoelectroquímicas realizadas a las celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con colorante y modificadas con NiO.

1. DIFRACCION DE RAYOS X

Los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de la síntesis del óxido de níquel usado para la preparación de la mezcla homogénea de la película antes del tratamiento térmico a una temperatura de $90\text{ }^\circ\text{C}$ se aprecian en la Figura 33.

De acuerdo a dicha gráfica se evidencia que los picos de difracción mostrados en la gráfica correspondieron al $\text{Ni}(\text{OH})_2$ debido a que los picos fueron asignados al patrón estándar de difracción presentado por la JCPDS (tarjeta N° 14-0117) [96].

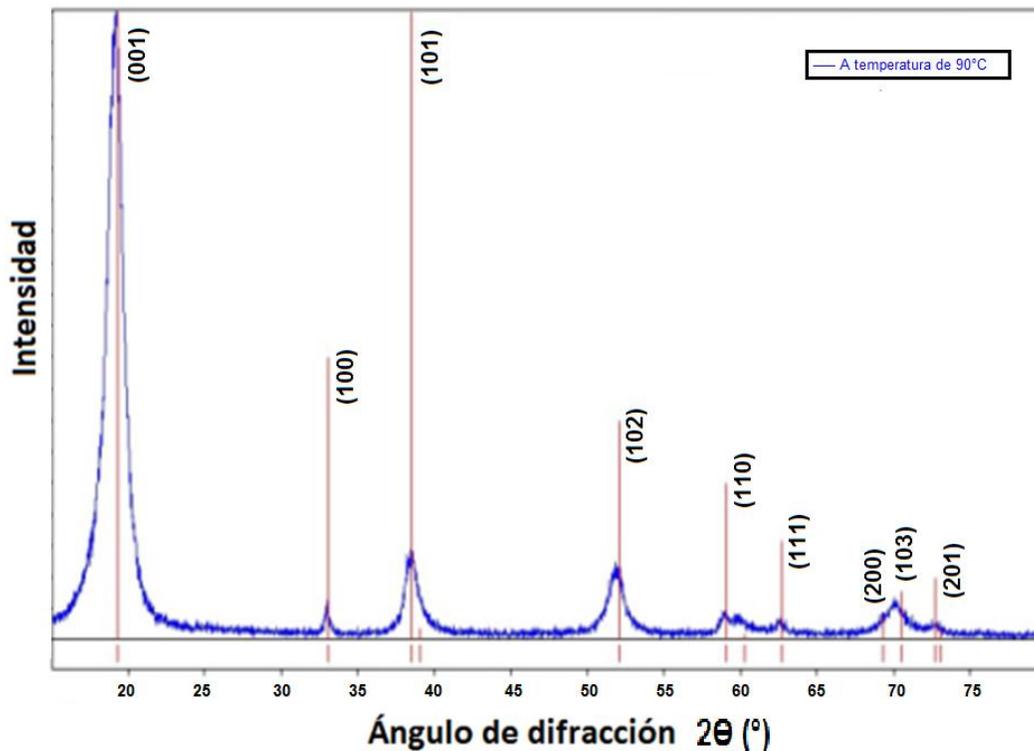


Fig.33. Caracterización por Difracción de Rayos X de las nanopartículas de óxido de níquel, se muestra el DRX antes del tratamiento térmico, mostrándose en su forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Para la obtención del NiO se mencionó que éste pasó por un tratamiento térmico a una temperatura de 350 °C, que al ser analizados mediante la caracterización por difracción de rayos X dieron como resultado la figura 34.

De acuerdo a dicha gráfica se evidencia que los picos de difracción mostrados en la gráfica corresponden al NiO debido a que los picos fueron asignados al patrón estándar de difracción presentado por la JCPDS (tarjeta N° 47-1049) [96]. Se puede observar los picos característicos del NiO que corresponden a los ángulos 2θ de 37,3° y 43,3°, junto con los planos de reflexión 111 y 200 respectivamente [97]. Los planos cristalográficos indican la formación de una fase cúbica (estructura del *NaCl*), tal como se había mencionada en la sección 2.1 del presente informe.

Como se observa en la figura 34, no se muestran picos correspondientes al Ni(OH)_2 , lo que significa, que luego del tratamiento térmico, la totalidad de ese compuesto se transformó en NiO.

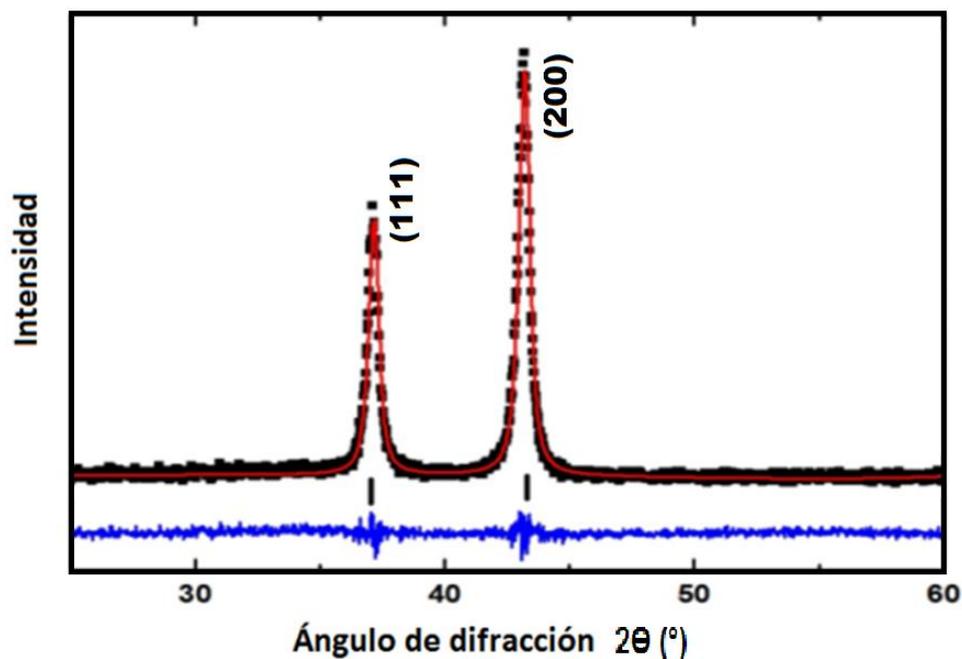


Fig. 34. Difracción de Rayos X del óxido de níquel mediante el Refinamiento de Rietveld por tratamiento térmico a 350°C.

Para el cálculo del tamaño promedio del cristalito se refinó el difractograma empleando el método de Rietveld [77], mencionado anteriormente, que sirve para ajustar y minimizar los errores teóricos

y experimentales de la muestra. Se usó un programa comercial llamado TOPAS [78] donde se le ingresó información de la muestra, así como sus condiciones experimentales.

La muestra obtenida presenta las siguientes características:

- Sistema cristalino cúbico centrado en sus caras.
- Parámetros de $a = 5,63 \text{ \AA}$.

Además se consideró el radio del goniómetro y otros datos con lo que se logró el refinamiento del difractograma, como se observó en la figura 33, obteniendo un tamaño del cristalito de 20 nm.

En este punto resulta importante el indicar que sólo se presenta el DRX del Ni(OH)_2 y del NiO debido a que, en el presente trabajo realizado, el porcentaje en masa del primero respecto al TiO_2 es notablemente menor como se puede apreciar en la Tabla 1 de la sección 3.2 del presente informe, valores que se encuentran debajo del límite de detección teórico del equipo de caracterización que es del valor de 0,1% [98], por lo que no nos permite el poder visualizarlo mediante esta técnica.

2. ESPECTROSCOPIA INFRAROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

Para la presente técnica se usaron muestras correspondientes al método de la mezcla homogénea, tomando en cuenta dos diferentes concentraciones de 0,05 y 0,025 molar de la sal precursora respecto al TiO_2 .

En la Figura 34 se observa una banda alrededor de 500 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace Ti-O-Ti [99], la banda a 600 cm^{-1} se asocia a los modos de vibración de tipo flexión de los grupos Ti-O y para la banda a 800 cm^{-1} se asocia al grupo funcional Ti-OH [99].

Las bandas prominentes a 2850 a 2950 cm^{-1} son típicos de las vibraciones del enlace C-H que proviene de la sal usada inicialmente en el experimento, por lo que se deduce que la reacción ha sido incompleta ya que la gráfica evidencia residuos del mismo. Del mismo modo, el pico ancho en torno a los 3500 cm^{-1} , correspondiente al enlace $-\text{OH}$ [100].

El enlace Ni-O se encuentra en el rango de los 600–700 cm^{-1} , rango que se encuentra superpuesto por el TiO_2 , que está presente en la muestra en mucha mayor cantidad, por lo que la presencia de las bandas de Ti-O y Ti-OH es notoriamente evidente a comparación que la del Ni-O.

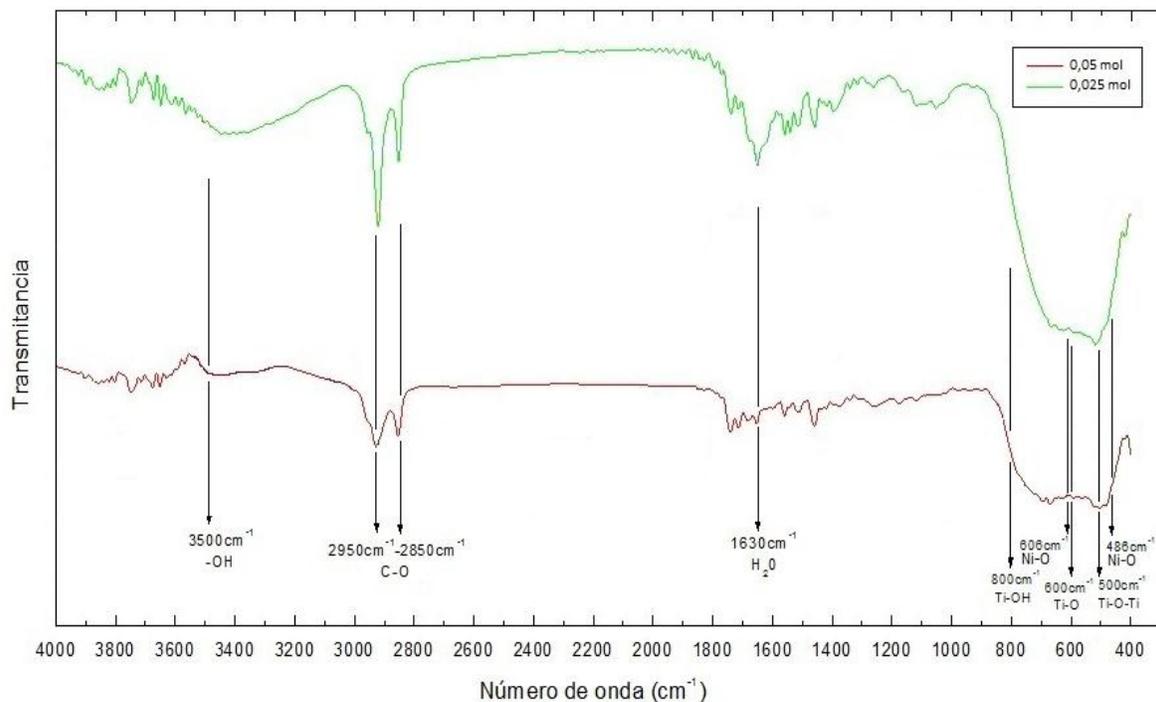


Fig.35. Espectro de absorción FTIR de las películas de TiO_2 sometidas a diferentes concentraciones de NiO

3. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO

La morfología del óxido de níquel fue evaluado con la muestra en polvo obtenida por el método sonoquímico.

En la figura 36 se observa el análisis de microscopía electrónica de barrido del NiO, evidenciándose una heterogeneidad en distribución de tamaños, ya que se pueden encontrar tamaños entre los 20 y 250 nm.

La micrografía también muestra la forma laminar de los conglomerados cristalinos y una homogeneidad de superficie en la muestra, lo que muestra la sintetización de la sal a su forma pura de NiO.

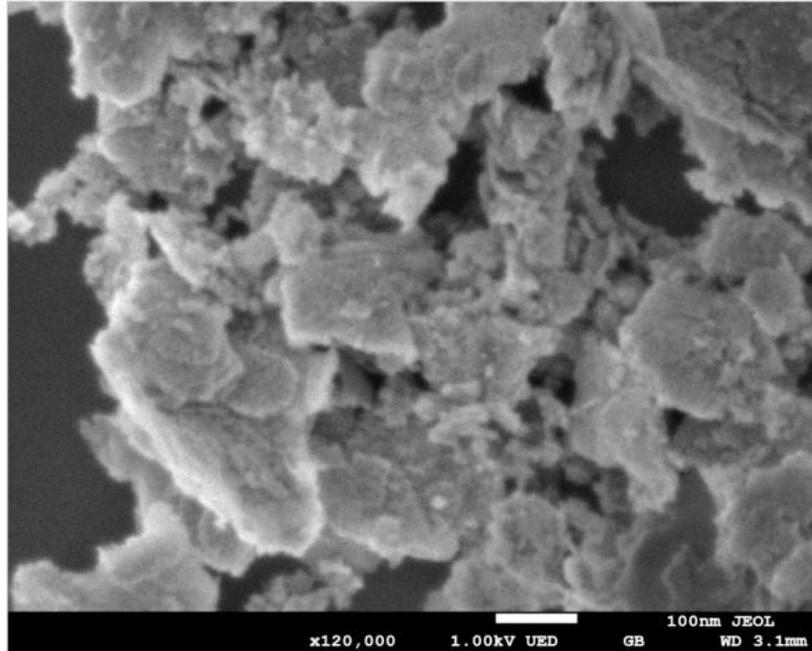


Fig.36. Micrografía electrónica de barrido del polvo de NiO obtenido por sonoquímica.

El espesor de la celda de TiO₂ modificado con NiO obtenido por el método sonoquímico fue evaluado también mediante microscopía electrónica de barrido como se puede apreciar en la figura 37 con el fin de poder analizar el espesor de la película.

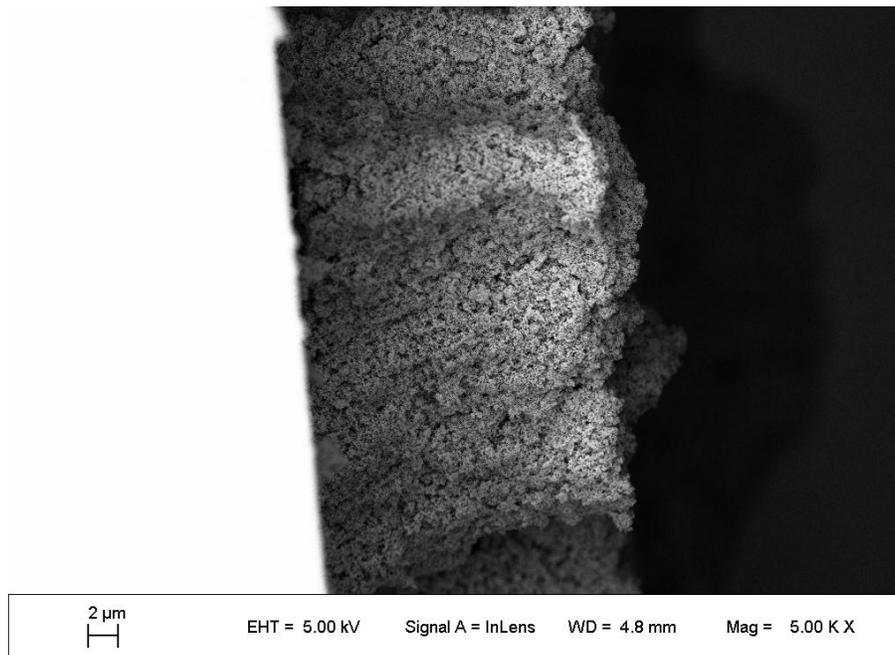


Fig.37. Micrografía electrónica de barrido del espesor de la celda.

La micrografía muestra una superficie de espesor no homogéneo, estando el espesor promedio en el rango de los 18 – 24 μm .

De similar forma que en el DRX, no se presenta una micrografía en esta técnica de caracterización debido a que la cantidad de masa de NiO presenta en la mezcla es muchísimo menor en comparación a los 0,5g de TiO_2 como se puede apreciar en la Tabla 1 de la sección 3.2 del presente informe.

4. EFICIENCIA CONVERSION: FOTON INCIDENTE – ELECTRON GENERADO

Para el presente análisis se utilizó una celda de dióxido de titanio modificado con óxido de níquel, trabajando en el sistema con un arreglo de 02 electrodos y considerando como el rango de estudio el de la luz visible (400 – 700 nm),

La figura 38 muestra el espectro del IPCE en función de la longitud de onda de la luz obtenida con el colorante N719.

Los resultados de IPCE para los recubrimientos muestran eficiencias de conversión por encima del 63% para el presente método de Mezcla Homogénea, teniendo un aproximado de longitud de onda de 530 nm para la máxima absorción y anchura de dicha región [61].

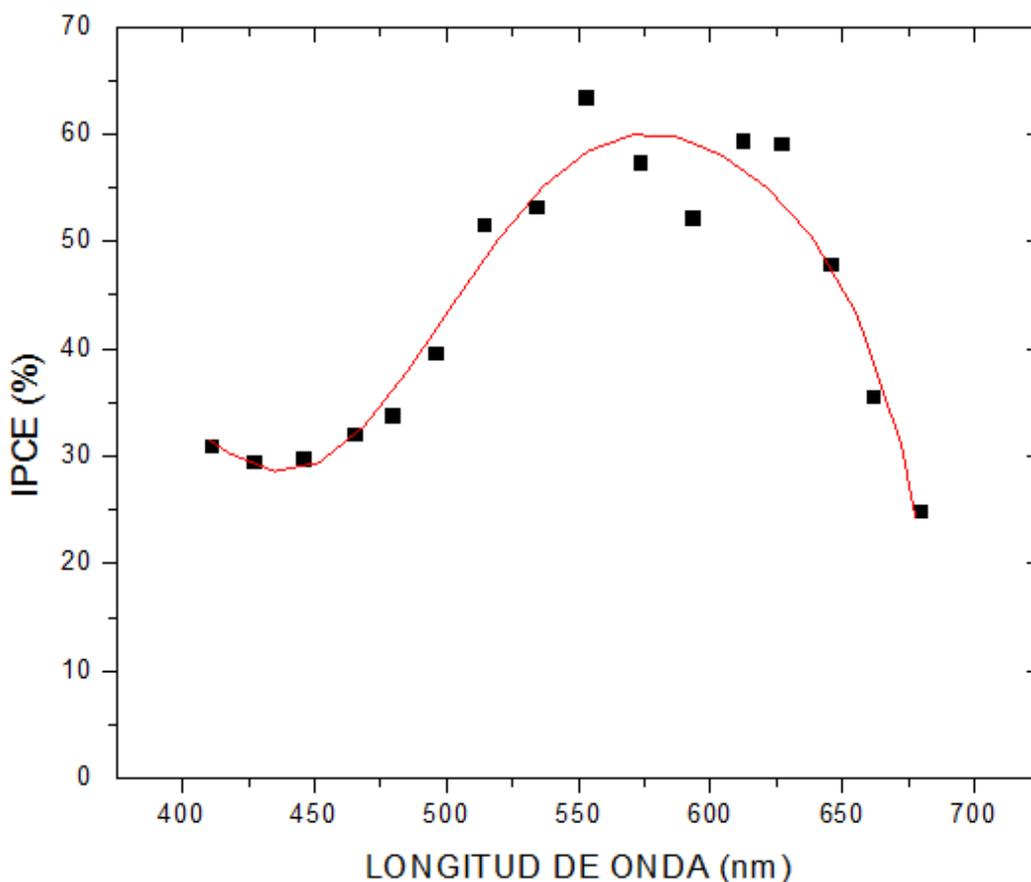


Fig. 38. Curva IPCE de las películas coloreadas por la Mezcla Homogénea.

Basándonos en la teoría [61], el resultado en la Figura 38 confirma el valor del pico de absorción del colorante que concuerda con la figura 22 presentada en el punto 2.2 del presente informe.

5. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA

En la presente técnica se usó una mezcla en polvo de TiO_2 y NiO que se preparó de una solución de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de concentración 0,025 M. El análisis de absorción atómica se realizó a condiciones ambientales una temperatura de 26,6 °C y una humedad relativa de 61%.

La Tabla 2 muestra los resultados obtenidos referentes a la cantidad de níquel en la muestra analizada.

Tabla 2. Resultado de ensayo de determinación de partes por millón de Níquel en muestra de polvo.

MUESTRA	DESCRIPCIÓN	ENSAYO	RESULTADO (ppm)
M1	Polvo de TiO_2/NiO	Níquel (Ni)	124.95

Comparando con la Tabla 1 se aprecia que la cantidad de Níquel teórica y experimental varía en 19,29 ppm lo que representa un margen de error del 15%.

6. CARACTERIZACIÓN CORRIENTE – VOLTAJE

Las Fig. 38 muestra la gráfica de la evaluación corriente-voltaje de la celda solar empleando como electrodo de trabajo una película de óxido de titanio depositada de una pasta preparada usando P25 mediante el método de Mezcla Homogénea, considerando las concentraciones presentadas en la Tabla 1 del presente informe.

Se observa que el voltaje de circuito abierto alcanza un valor promedio de 740 mV y la corriente en corto circuito presenta un máximo de 1,88 mA para cuando es sometido a la mezcla de TiO_2 con una concentración de 0,0250 molar de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Como se puede observar de acuerdo a la siguiente gráfica, se tiene un valor máximo para el caso que representa una concentración de 0,025 molar, decayendo las eficiencias luego de dicha concentración.

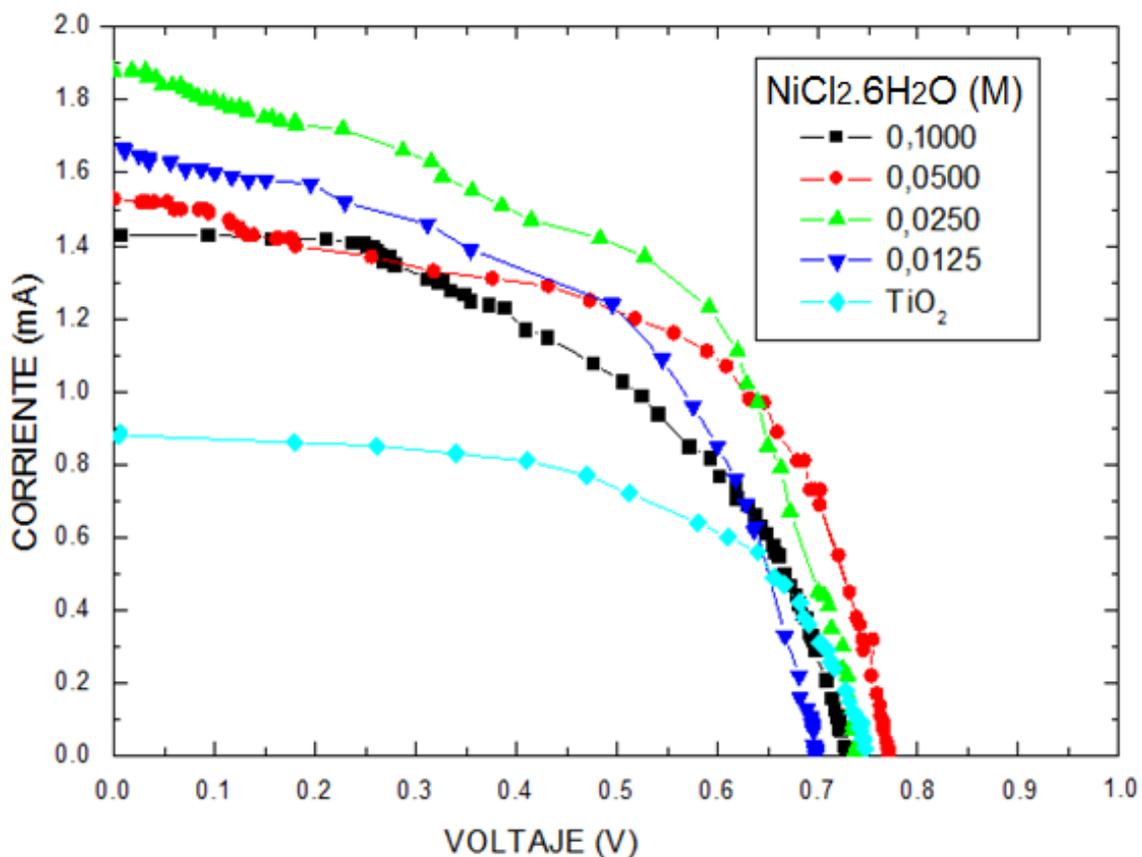


Fig.39. Característica corriente-voltaje para una celda solar usando el método de Mezcla Homogénea y sometido a diferentes concentraciones de la sal precursora.

Como se aprecia en la Fig. 39 y en la Tabla 3, a medida que la concentración de la sal precursora disminuye el valor de la eficiencia aumenta, siendo el máximo permisible de una concentración de 0,0250 molar de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, valor que representa el máximo de saturación que la celda puede tolerar para propiciar una transferencia electrónica eficiente al TiO_2 .

A continuación en la Tabla 3 se presentan los datos experimentales obtenidos a diferentes concentraciones de la mezcla homogénea.

Tabla 3. Cuadro comparativo de eficiencias de acuerdo a las concentraciones de las diluciones empleadas.

N°	NiCl ₂ ·6H ₂ O (M)	Voc (V)	Isc (mA)	η (%)	Pmáx (W)	FF
1	0	0,75	0,88	1,48	0,37	0,56
2	0,0125	0,70	1,63	2,39	0,60	0,53
3	0,0250	0,74	1,88	3,73	0,93	0,68
4	0,0500	0,77	1,52	2,51	0,63	0,53
5	0,1000	0,73	1,43	2,09	0,52	0,50

Para una mejor visualización de los resultados obtenidos en el presente método, se presenta a continuación en la figura 40, una gráfica comparativa de corriente, voltaje, factor de forma y eficiencia versus la concentración de la sal precursora en la mezcla homogénea.

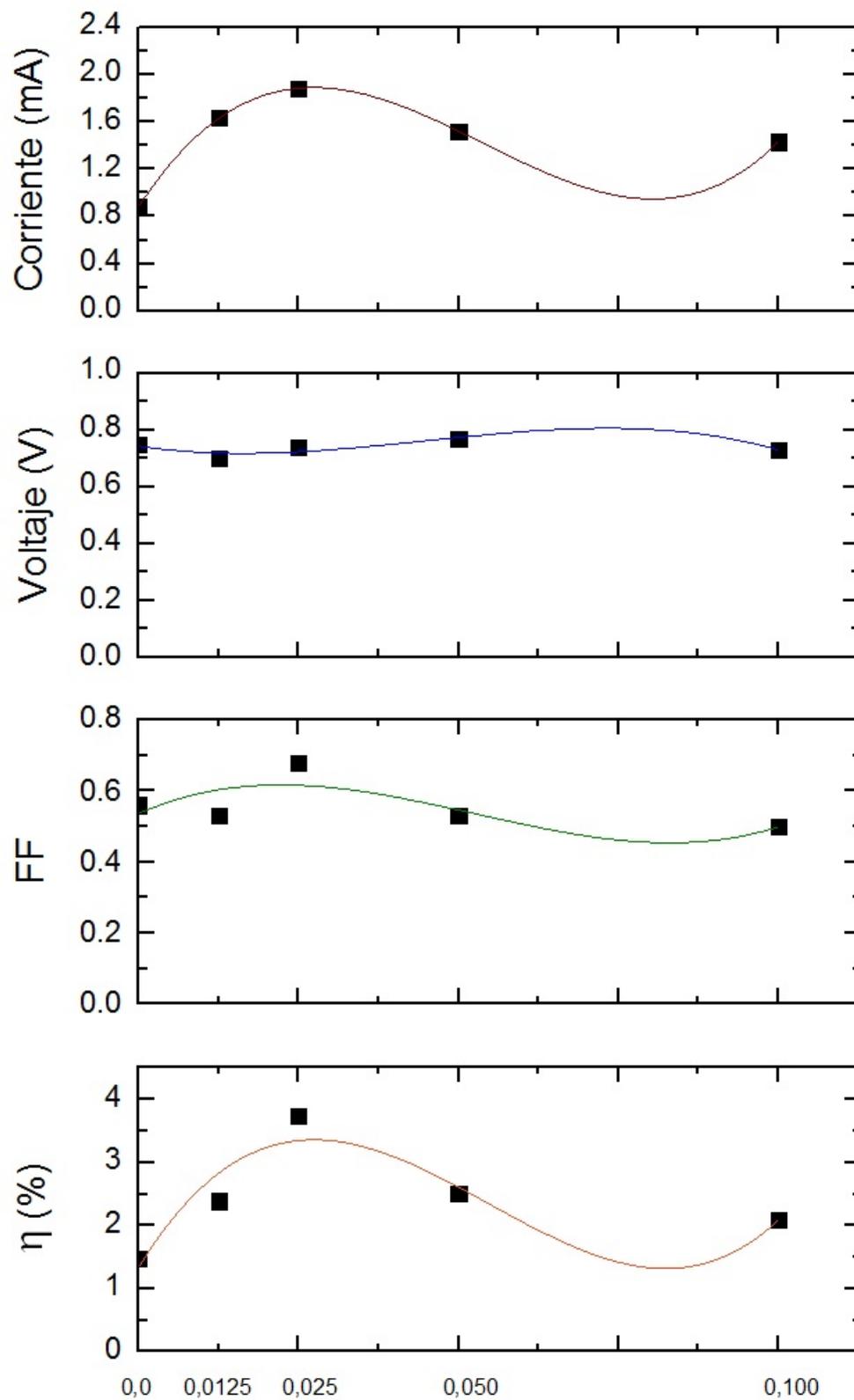


Fig.40. Gráfica de corriente, voltaje, factor de forma (FF) y eficiencia (η) vs la concentración de dilución de la sal precursora (Líneas trazadas como guías visuales).

De acuerdo a las gráficas anteriores se puede evidenciar que la corriente es la encargada de definir el comportamiento de la eficiencia de la celda, se observa que la corriente presenta un valor mínimo de 0,88 mA para la celda convencional de TiO_2 , con una eficiencia de 1,48%, y de un máximo de 1,88 mA para la celda que cuenta con una concentración de 0,025 M de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que refiere a una eficiencia de 3,73%.

Se observa para los casos referentes al voltaje y al factor de forma no cambian significativamente con las modificaciones de NiO realizadas a las celdas; el voltaje en circuito abierto varía entre los 0,70 y 0,75 V, mientras que el factor de forma se encuentra entre los 0,50 y 0,68.

Se observa a partir de los resultados que a medida que se incrementa la concentración de NiO la eficiencia de la celda disminuye, dado que el NiO actuaría como un aislante evitando el transporte de electrones en el semiconductor.

CAPÍTULO SIETE: DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

En el presente capítulo se detallan las discusiones referentes al análisis de los resultados y las propuestas planteadas en el presente trabajo, así como también se indican las conclusiones a las que se llegaron con la obtención de la mejoría de las celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con colorante y modificadas con NiO y las sugerencias de mejoría para las siguientes investigaciones futuras.

DISCUSIONES

Las celdas solares de TiO_2 sensibilizadas con colorante y modificadas con NiO fueron fabricadas en el presente estudio utilizando el método de la mezcla homogénea.

Debido a que la relación en masas de TiO_2 respecto al NiO es ampliamente mayoritaria, se espera que el NiO presente una distribución heterogénea sobre toda la superficie de partículas de TiO_2 , es decir la superficie del electrodo de la celda será dispersa en su totalidad. Por lo tanto, luego de sensibilizar la celda en la solución del colorante N719, el colorante se puede adherir directamente a cualquiera de la superficie de partículas de TiO_2 , o a la superficie del NiO . A continuación se propone el siguiente esquema de acuerdo al realizado de la mezcla homogénea.

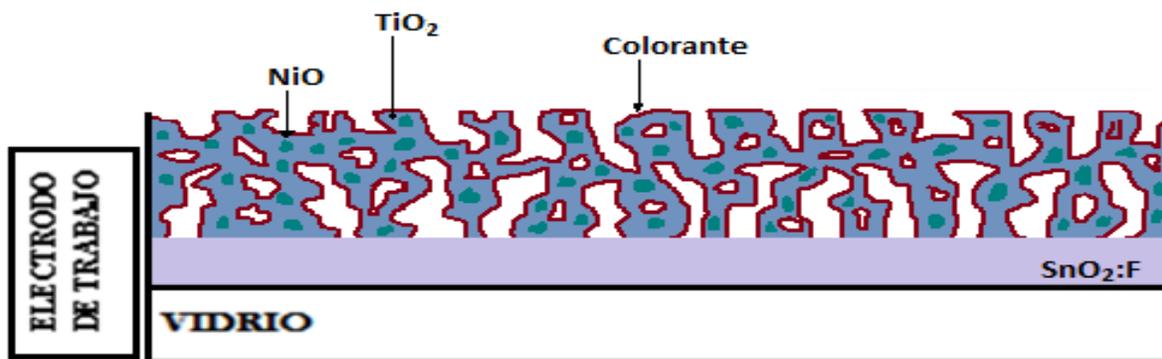


Fig. 41. Esquema propuesto para la celda solar sensibilizada por colorante usando mezcla homogénea.

De acuerdo a lo trabajado se espera que los ligandos del colorante se anclen en el NiO , al momento de sensibilizarlo, de similar forma que el TiO_2 dado que ambos son semiconductores con la diferencia de que el primero es un tipo p y el segundo un tipo n.

En el presente trabajo lo que se espera es una mezcla sólida constituido por ambos materiales, no un material compuesto ya que no se están obteniendo cristales de óxido de níquel y de dióxido de titanio.

La modificación de la suspensión de TiO_2 con $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, afecta al rendimiento de la celda solar de diferentes maneras, dependiendo principalmente de la concentración de NiO presente en la composición.

Los electrones excitan al colorante debido a la absorción de la luz, lo que genera que pueda inyectar electrones al TiO_2 , debido a que el LUMO del colorante (- 0,7 eV) está por encima de la de banda de conducción del TiO_2 (- 0,5 eV), como se muestra en la figura 40. Este mecanismo es idéntica a la de la DSSC convencional [26].

El incremento de la eficiencia de la celda se atribuiría a los siguientes procesos:

- Para las partículas de TiO_2 , cuyas superficies se encuentran total o parcialmente adheridas con NiO y que no lograron recubrirse directamente con el colorante; los electrones energizados pueden transferirse a la banda de conducción del TiO_2 cruzando la banda prohibida del NiO por medio del efecto túnel [101], ya que el nivel LUMO del colorante es inferior a la de banda de conducción del NiO (- 2,36 eV), como se muestra en la figura 42.

Entre las funciones del NiO se tiene que permite que los electrones atraviesen el túnel con cierta probabilidad finita hacia el semiconductor de TiO_2 .

Actualmente se tienen investigaciones sobre si el efecto túnel puede dar lugar a estructuras óptimas que cuenten con mejores eficiencias que sin este efecto, de las cuales se investigaron que sólo si el semiconductor principal tiene una banda prohibida óptima y el semiconductor secundario una banda prohibida más grande, el efecto túnel genera una estructura favorable. En todos los demás casos, un túnel sólo genera un disminución de la eficiencia [102].

Al ser la presencia del óxido de níquel lo suficientemente pequeña, permite el paso de electrones por efecto túnel; caso contrario si hubiera sido predominante la presencia de NiO , hubiera disminuido la eficiencia de la celda solar.

- El NiO que se adhiere a la superficie de las partículas de TiO₂ actúa como un aislante o una barrera para evitar la recombinación de electrones (figura 40), lo que lleva a una eficiencia de conversión de potencia mayor de DSSC.

Teniendo en cuenta las muy pequeñas cantidades de óxido de níquel utilizados en estos experimentos, los resultados deben interpretarse con cuidado, pero parecen confirmar la hipótesis de que las nanopartículas de óxido de níquel presentes entre las partículas de TiO₂ reducen la velocidad del transporte de electrones debido a la formación de la mencionada barrera de energía.

El transporte relativamente lento de electrones en el electrodo de TiO₂ se podría explicar mediante el uso de un modelamiento de trampas. Las trampas son estados localizados de energías por debajo del borde de la banda de conducción y situadas en la superficie del material semiconductor o en la interfaz del semiconductor/electrolito. Los electrones pueden ser capturados así como puestos en libertad después de algún tiempo por excitación térmica.

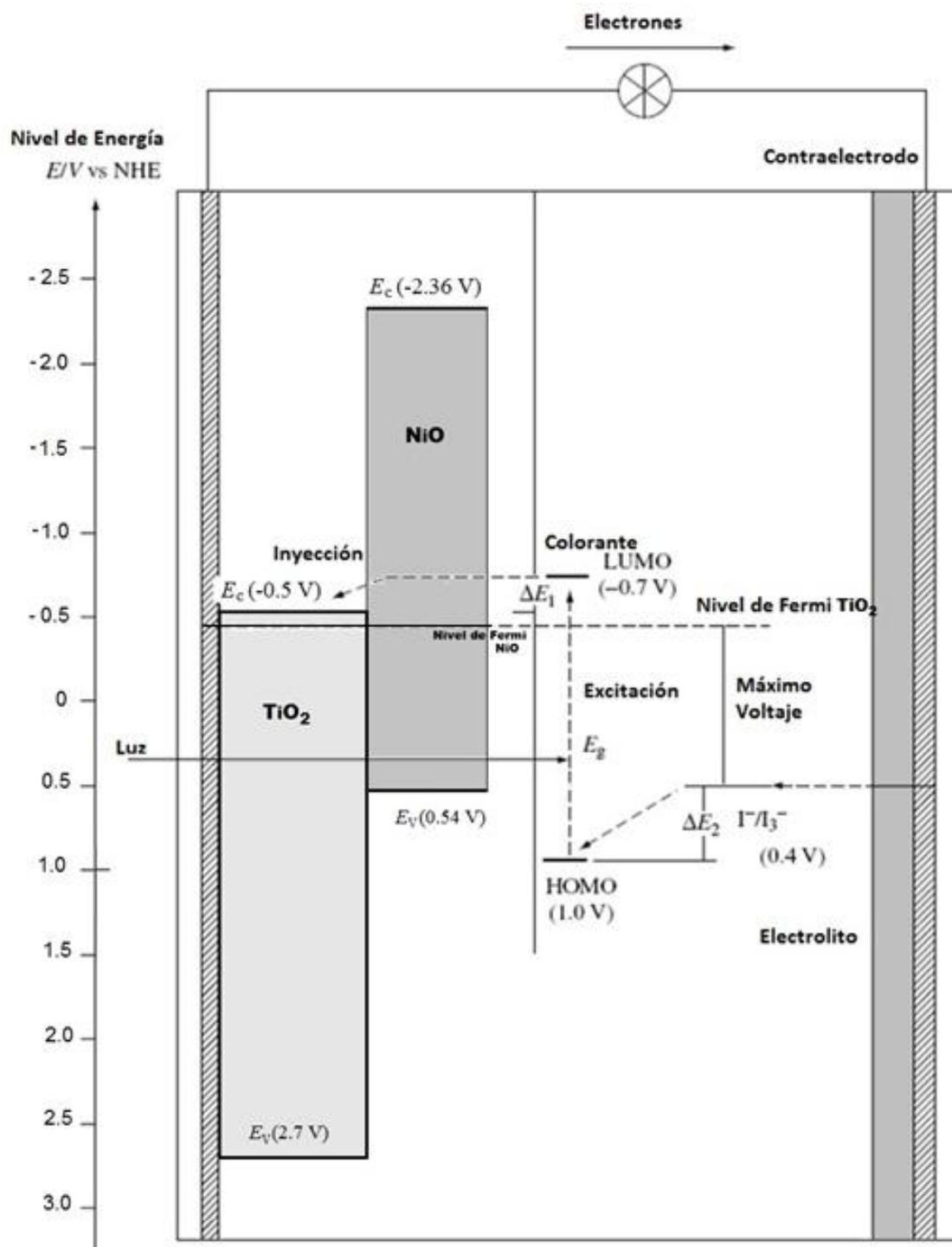


Fig.42. Diagrama de bandas de energía de una celda solar sensibilizada de TiO₂ modificada con

NiO

La función del NiO es adherirse a la superficie de las partículas de TiO₂ de tal manera que actúe como una barrera que evite la recombinación de electrones, y que conlleve a una eficiencia de conversión de potencia mayor que una celda convencional.

Para poder apreciar correctamente el comportamiento del NiO con el TiO₂, hace falta de estudios que expliquen el tipo de unión de estos dos semiconductores en el electrodo de trabajo, como la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución o un estudio de transporte para verificar la homogeneidad de la pasta en el vidrio conductor.

CONCLUSIONES

Como conclusiones del presente trabajo se pueden destacar las siguientes:

Este estudio demostró la viabilidad del uso de DSSC de TiO₂ modificadas con NiO obtenidos por mezcla homogénea en la mejora de la eficiencia de conversión de potencia de una DSSC.

La obtención del NiO se realizó sin métodos complejos, utilizando el método sonoquímico y la técnica del Dr. Blade.

Los resultados de DRX mostraron que las muestras obtenidas presentan un tamaño de dominio cristalino de 20 nm para el caso del NiO.

Los resultados del FTIR evidencian la presencia de TiO₂ en la celda. Dado que el TiO₂ está presente en la muestra en mucha mayor cantidad superpone al rango del NiO, lo que no permite su visualización de manera directa.

Los resultados de MEB indican que las partículas se encuentran aglomeradas en formas laminares de tamaño micrométrico y que la celda presenta un espesor de 18 -24 μm.

Los resultados del IPCE muestran eficiencias de conversión por encima del 63% para el presente método de Mezcla Homogénea.

Los resultados del AA evidencian la presencia de níquel en la mezcla homogénea, mostrando un valor de 105,66 ppm.

Se analizó el comportamiento de las celdas a diferentes concentraciones de NiO, conociendo la evolución de los distintos parámetros característicos en función del mismo.

Se logró mejorar la eficiencia de la celda consiguiendo un incremento del 146,7%, para un valor de 0,025 M de concentración de NiCl₂·6H₂O respecto a la DSSC convencional.

Se evidenció que luego de obtener el pico máximo de eficiencia de las celdas, los valores obtenidos disminuyen debido a la cada vez menor concentración de NiO que no lograría generar el efecto buscado para el mejoramiento de la celda [103]. Esto podría deberse a que la cantidad de NiO llega a un punto que sobresatura la celda e impide el paso de la corriente eléctrica, es decir el NiO actúa como un aislante ya que como se ha mencionado anteriormente el óxido de níquel con referencia al colorante N719, presenta una banda de conducción mayor al LUMO del colorante, lo que genera que no se pueda dar el salto electrónico a través de éste semiconductor.

Básicamente el incremento de la eficiencia se estaría generando debido a que la banda prohibida del NiO se asemeja a un túnel por el que atraviesan los electrones para poder llegar al TiO₂ y por el comportamiento de barrera que impide la recombinación de electrones en la celda.

Si bien los resultados muestran valores satisfactorios, se pueden en un futuro desarrollar mejoras para las futuras investigaciones, como las siguientes:

- Optimizar el proceso de la fabricación de la celda con el uso del equipo de Screen Printing, que serviría para garantizar un espesor constante y homogéneo del semiconductor en el vidrio conductor.
- Reemplazar las DSSC con electrolitos sólidos, polímeros que permiten que los iones fluyan rápidamente a través de ellos, ya que actualmente a nivel mundial la eficiencia de estas celdas llegan al 20%.
- Reemplazar las DSSC con colorantes inorgánicos como la perovskita, que junto al electrolito sólido forman la denominada celda sólida.
- Trabajar con un simulador solar que pueda emular mejor las características del espectro solar.

- Implementar el sellado de la celda con el fin de evitar las pérdidas generadas por la evaporación y/o desplazamiento del electrolito.
- Utilizar la técnica de capas de bloqueo (de los términos en inglés "*Blocking Layer*") para optimizar el rendimiento de las DSSC incrementando la eficiencia de la celda ya que evita el contacto del electrolito y del vidrio conductor.

De acuerdo a lo mencionado inicialmente en el informe, las DSSC son celdas que se pueden desarrollar a un bajo costo, ya que no requiere de costosos equipos ni condiciones muy controladas. Su manufactura es sencilla y presenta una buena eficiencia en relación a la simplicidad de su elaboración y costo.

REFERENCIAS

1. Eyraud, L. and B. Clements, *Hacia una energía verde*. Finanzas & Desarrollo, 2012: p. 34-37.
2. WWF, *The energy report 100% renewable energy by 2050*. World Wildlife Fund of Nature, 2011: p. 1-269.
3. IEA, *Key World Energy Statistics*, 2014, International energy agency: France. p. 1-80.
4. <http://www.iea.org/>.
5. Greene, D. and J. Hopson, *Running out of and into oil: Analyzing global oil depletion and transition through 2050*, 2003, Oak ridge national laboratory. p. 1-61.
6. Lahèrre, J., *Oil and gas: what future?* Groningen annual Energy Convention 21, 2006: p. 1-31.
7. Caballero, M., S. Lozano, and B. Ortega, *Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra* Revista Digital Universitaria, 2007. **8**(10): p. 1067-6079
8. IPCC, *Climate change 2013: The Physical Science Basis*. Intergovernmental Panel on Climate Change., 2013: p. 1-1535.
9. MEM, *Plan energético nacional 2014-2025*, 2014, Ministerio de Energía y Minas: Lima-Perú. p. 1-31.
10. Horn, M., *Los retos energéticos del Perú*. Perú económico, 2006. **XXIX**(11): p. 10-11.
11. SENAMHI and MEM, *Atlas de energía solar del Perú*, 2003: Lima Perú.
12. SENAMHI. *Energía solar incidente diaria promedio anual. 1975-1990*; Available from: <http://www.senamhi.gob.pe/>.
13. <http://www.mem.gob.pe/>.
14. MEM, *Estudio del Plan Maestro de Electrificación Rural con Energía Renovable en la República del Perú*, 2008, Ministerio de Energía y Minas: Lima-Perú. p. 1-58.
15. MEM, *Decreto legislativo de promoción de la inversión para la generación de electricidad con el uso de energías renovables*, 2010, Ministerio de Energía y Minas: Lima-Perú. p. 1-7.
16. <http://www.cop20.pe/>.
17. REN21, *Renewables 2014 Global Status Report*. . 2014: p. 1-214.
18. Anikeeva, P.O., et al., *Quantum Dot Light-Emitting Devices with Electroluminescence Tunable over the Entire Visible Spectrum*. Nano Letters, 2009(9): p. 2532-2536.
19. Huynh, W., J. Dittmer, and A. Alivisatos, *Hybrid nanorod-polymer solar cells*. Science, 2002. **295**: p. 2425.
20. Kopp, G. and J. Lean, *A new, lower value of total solar irradiance: Evidence and climate significance*. Geophysical Research Letters, 2011. **38**(1): p. 1-7.
21. Wurfel, P., *The Physics of Solar Cells*. Wiley-VCH, 2005: p. 1-182.
22. McCartney, M. and M. Unsworth, *Spectral distribution of solar radiation. I: direct radiation*. 1987. **104**: p. 699-718.
23. Halme, J., *Dye sensitized nanostructured and organic photovoltaic solar cells technical review and preliminary test* Máster Thesis, Helsinki University of Technology, Finland, 2002.
24. Energía, S.d., *Energías Renovables*, 2008: Argentina. p. 1-13.
25. Houghton, J., Y. Ding, and D. Griggs, *Climate change 2001: the scientific basis*. Intergovernmental Panel on Climate Change., 2001. **2**: p. 89-91.
26. O'Regan, B. and M. Grätzel, *A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films*. Nature, 1991. **353**: p. 737-740.

27. Alonso-Vante, N., *Electroquímica y electrocatálisis- Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*. Vol. Ia. 2002, Buenos Aires: e-libro.net.
28. Callister, W., *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*. Editorial Reverté S.A. Vol. 2. 2007, España.
29. Espí, J., G. Camps, and J. Muñoz, *Fundamentos de electrónica analógica*, ed. E. Materials. 2006, España.
30. Sharpe, A., *Química Inorgánica*. Editorial Reverté S.A. Vol. 2. 1993, España.
31. Auger, J., V. Martinez, and B. Stout, *Theoretical study of the scattering efficiency of rutile titanium dioxide pigments as a function of their spatial dispersion*. Journal of Coatings Technology and Research, 2009. **6**: p. 89-97.
32. Park, N., J. Van de Lagemaat, and A. Frank, *Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cells*. Journal of Physical Chemistry B, 2000. **104**: p. 8989-8994.
33. Feltrin, J., et al., *Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity*. Scielo, 2013. **59**: p. 620-632.
34. Yang, H., et al., *Solid-state synthesis and electrochemical property of SnO₂/NiO nanomaterials*. Elsevier, 2008. **459**: p. 98-102.
35. Yang, J., Y. Lai, and J. Chen, *Effect of heat treatment on the properties of nonstoichiometric p-type nickel oxide films deposited by reactive sputtering*. Thin Solid Films, 2005. **488**: p. 242-246.
36. Borgstrom, M., et al., *Sensitized hole injection of phosphorus porphyrin into NiO: toward new photovoltaic devices*. J. Phys. Chem. B, 2005. **109**: p. 22928–22934.
37. Rauta, B., et al., *New process for synthesis of nickel oxide thin films and their characterization*. Elsevier, 2011. **509**: p. 9065– 9070.
38. Ahmad, W., et al., *P-type NiO nanoparticles enhanced acetylene black as efficient counter electrode for dye-sensitized solar cells*. Materials Research Bulletin, 2015. **67**: p. 185-190.
39. Fievet, F., et al., *Lattice parameter, microstrains and non-stoichiometry in NiO. Comparison between mosaic microcrystals and quasi-perfect single microcrystals*. J. Appl. Cryst, 1979. **12**: p. 1-387.
40. Al-Ghamdi, A., et al., *Structural, optical and photo-catalytic activity of nanocrystalline NiO thin films*. Materials Research Bulletin, 2015. **75**: p. 71-77.
41. Kittel, C., *Introducción a la física del estado sólido*. Editorial Reverté S.A. **3**: p. 1-785.
42. Smestad, G., *Education and solar conversion: Demonstrating electron transfer*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998. **55**: p. 157-178.
43. Gordon, R.G., *Criteria for Choosing Transparent Conductors*. MRS Bulletin, 2000. **25**(8): p. 52-57.
44. Ait, M., et al., *Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis*. Materials Research Bulletin, 2009. **44**: p. 1458-1461.
45. <http://www.dyesol.com/>.
46. Snaith, H., et al., *Efficiency enhancements in solid-state hybrid solar cells via reduced charge recombination and increased light capture*. Nano Letters, 2007. **7**: p. 3372-3376.
47. Schmidt-Mende, L., S. Zakeeruddin, and M. Gratzel, *Efficiency improvement in solid-state-dye-sensitized photovoltaics with an amphiphilic Ruthenium-dye*. Applied Physics Letters, 2005. **86**: p. 013504-013504-3.
48. Hardin, B., H. Snaith, and M. McGehee, *The renaissance of dye-sensitized solar cells*. Nature Photonics, 2012. **6**: p. 162-169.
49. Hagfeldt, A. and M. Gratzel, *Molecular Photovoltaics*. Account of Chemical Researchs, 2000. **33**: p. 269.

50. Hara, K., et al., *Influence of electrolytes on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ Solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001. **70**: p. 151–161.
51. Mathew, S., et al., *Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers*. Nat. Chem, 2014. **6**(3): p. 242-247.
52. Grätzel, M., *Dye-sensitized solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2003. **102**: p. 145-153.
53. Huanosta, A., *Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis*. Reo;la Mexicana de Física, 1992. **38**(4): p. 677-689.
54. Sun, L., *Crystal crosslinking*. Nature Chemistry, 2015: p. 1-2.
55. Kuang, D., *Efficient and stable solid-state dye-sensitized solar cells based on a high-molar-extinction-coefficient sensitizer*. Small, 2007. **6**: p. 319–324.
56. Ferber, J.S., R., *An electric model of the dye-sensitized solar cell*. Solar Energy Materials and Solar Cells,, 1998. **53**: p. 29-54.
57. Zaban, A., *Electric Potential Distribution and Short-Range Screening in Nanoporous TiO₂ Electrodes*. The Journal of Physical Chemistry, 1997. **101**: p. 7985-7990.
58. Friedrich, D., *A study of charge transfer kinetics in dye-sensitized surface conductivity solar cells*. Institut für Solare Brennstoffe und Energiespeichermaterialien, 2011: p. 1-140.
59. Green, M.A., *Solar Cells, Operating Principles, Technology, and System Applications*. Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, Inc. 1982, United States: Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ. 175.
60. Grätzel, M., *The advent of mesoscopic injection solar cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 2006. **14**(5): p. 429–442.
61. Wang, Z., et al., *Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell*. Coordination Chemistry Reviews, 2004. **248**: p. 1381–1389.
62. Montesinos, F., *Dispositivos fotoelectrocrómicos: viabilidad de la utilización de electrodos sensibilizados con colorante in Área de Energías Renovables2010*, Universidad Politécnica de Cartagena: Cartagena.
63. Hagfeldt, A., et al., *Practical Handbook of Photovoltaics*. Academic Press, 2012: p. 479–542.
64. Zhang, Q. and G. Cao, *Nanostructured photoelectrodes for dye sensitized solar cells*. Nano Today, 2011. **6**: p. 91-109.
65. Chen, L., et al., *Novel platinum nanoparticles/vapor grown carbon fibers composite counter electrodes for high performance dye sensitized solar cells*. Elsevier, 2013(112): p. 698-705.
66. Ramamurthy, V. and K. Schanze, *In Semiconductor photochemistry and photophysics*. CRC Press 2003. **X**: p. 1-384.
67. Wang, H., et al., *Preparation of copper monosulfide and nickel monosulfide nanoparticles by sonochemical method*. Elsevier, 2002. **55**: p. 253-258.
68. Nalage, S., et al., *Sol-gel synthesis of nickel oxide thin and their characterization*. Thin Solid Films, 2012. **520**: p. 4835-4840.
69. <http://www.novochem.ro/letoltes/aeroxide%20tio2%20p25%20en.pdf>.
70. Pérez, M., *Películas orgánicas delgadas preparadas mediante diversos métodos, in Departamento de Química Física y Termodinámica Aplicada 2005*, Universidad de Córdoba Córdoba
71. Yu, J., et al., *Effects of hydrothermal temperature and time on the photocatalytic activity and microstructures of bimodal mesoporous TiO₂ powders*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. **69**(3-4): p. 171-180.

72. Detlef, M., *XRD for the analyst getting acquainted with the principles*. PANalytical. Vol. 2. 2011: PANalytical GmbH.
73. Haydn, C., *Surface/Interface X-ray Diffraction Review*. Materials Chemistry and Physics, 1996. **43**(2): p. 116-125.
74. Cullity, B., *Elements of X-ray diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1956: p. 1-514.
75. Spectrometer, B., *Bragg's Law*. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/bragg.html>.
76. De Santos, A., et al., *Síntesis y Refinado por el Método Rietveld de la fase perovskita obtenida a partir del Método de Co-precipitación vía Oxalato*. 22, 2011. **1**: p. 17-28.
77. Petrick, S. and R. Castillo, *Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas*. REVCUNI, 2004: p. 1-5.
78. BRUKER, *TOPAS: Total Pattern Analysis Solution*, www.bruker.com, Editor 2011. p. 1-12.
79. ThermoNicolet, *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*, ed. T.N. Corporation. 2001, U.S.A. 1-7.
80. Serrano, J., *Espectroscopía infrarroja 1*, in *Departamento de Ingeniería Minera, Geológica y Cartográfica.*, Universidad Politécnica de Cartagena: Colombia.
81. Cortés, J., *Espectroscopía de Transformada de Fourier*, 2006.
82. Gómez, R. and R. Murillo. *Espectroscopía infrarroja*. Available from: <http://sistemas.fcencias.unam.mx/~fam/Infrarroja.pdf>.
83. Skoog, D. and D. West, *Análisis Instrumental*. Mac Graw Hill Interamericana, 1994. **4**.
84. Cazaux, J., *Recent developments and new strategies in scanning electron microscopy*. Journal of Microscopy-oxford 2005. **217**: p. 16-35.
85. Michler, G., *Electron Microscopy of Polymers*. Springer Laboratory, 2008. **XX**: p. 1-473.
86. Dunlap, M., *Introduction to the Scanning Electron Microscope*, in *FACILITY FOR ADVANCED INSTRUMENTATION*1997. p. 1-47.
87. Marín, M. and R. M., *Física moderna: Introducción a la física relativista y a la física cuántica*, 2009: España.
88. Koch, W. and L. A., *Coherent and incoherent effects on the imaging and scattering process in transmission electron microscopy and off-axis electron holography*. 2010. 1297-1403
89. Hafner, B., *Scanning Electron Microscopy Primer*. University of Minnesota, 2007: p. 1-29.
90. Dekker, M., *Modern chemical analysis and Instrumentation*. 2005.
91. Silva, M. and J. García, *Técnico especialista en laboratorio de atención primaria* ed. E. MAD. Vol. 1. 2006.
92. http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/execute%20de%20agosto/leccin_26_microscopia_electrnica_de_barrido_sem.html.
93. Hagfeldt, A. and M. Graetzel, *Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems*. Chemical Reviews, 1995. **95**: p. 49–68.
94. Desilvestro, H., *What Physical Factors Affect Current-Voltage Characteristics of Dye Solar Cells?* Dyesol Ltd 2008: p. 1-16.
95. Petkov, M., D. Markova, and P. S., *Modelling of electrical characteristics of photovoltaic power supply sources*. Contemporary Materials, 2011: p. 171-177.
96. Zhang, W., et al., *Synthesis of NiO flower-like microspheres and their Electrochemical Performance*. Int. J. Electrochem. Sci, 2013. **8**: p. 12719 - 12725.
97. Tanabe, E. and E. Assaf, *Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de no com CO*. Quím. Nova, 2009. **32**(5): p. 1678-7064.

98. Jenkins, R. and R. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*. A Wiley-Interscience publication. 1996, United States of America.
99. Babonneau, F., et al., *Structural investigation of sol-gel derived hybrid siloxane-oxide materials using silicon-29 MAS-NMR spectroscopy*. Materials Research Society Symposium, 1993. **286**: p. 289-294.
100. Xing, W., et al., *Synthesis and electrochemical properties of mesoporous nickel oxide*. ELSEVIER, 2004. **134**: p. 324-330.
101. Bandara, J. and J. Yasomanee, *P-type oxide semiconductors as hole collectors in dye-sensitized solid-state solar cells*. Semiconductor Science and Technology, 2007(22): p. 20-24.
102. De Visschere, P. and H. Pauwels, *The influence of tunneling effects on the efficiency of heterojunction solar cells*. Applied Physics, 1978. **15**: p. 413-422.
103. Wang, J., J. Ball, and E. Barea, *Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/ TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells*. American Chemical Society, 2013. **1**: p. 724-730.

ANEXOS

ANEXO 1

FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS DE TiO₂ MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE NiO

María Galicia Toralva^a, J.L. Solís^a, M.M. Gómez^{*a}

RESUMEN

Electrodos de trabajo de celdas solares sensibilizadas de óxido de titanio (TiO₂) fueron modificados con nanopartículas de óxido de níquel (NiO), las cuales fueron sintetizadas a partir de cloruro de níquel (NiCl₂·6H₂O). El depósito del electrodo de trabajo se realizó mediante la técnica del Dr. Blade y la sensibilización del mismo se realizó utilizando como fotosensibilizador al colorante comercial: Di-tetrabutylammonium cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II), también conocido como N719. La caracterización estructural y morfológica de los electrodos de trabajo se realizó mediante difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, respectivamente. La caracterización fotoelectroquímica de los electrodos de trabajo y de las celdas solares se realizó mediante la medición de la eficiencia de conversión fotón incidente-electrón generado (IPCE), y la caracterización corriente-voltaje, respectivamente. Las medidas de eficiencia como celda solar, reportan para las celdas obtenidas con TiO₂ modificado con NiO (TiO₂·NiO) un valor de 3,7 %, mayor que el correspondiente a la celda obtenida solo con TiO₂, que alcanzó una eficiencia de 1,4 %.

Palabras clave: celdas solares sensibilizadas, dióxido de titanio, óxido de níquel, nanopartículas.

FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF SENSITIZED SOLAR CELLS BASED ON TiO₂ MODIFIED WITH NiO NANOPARTICLES

ABSTRACT

Sensitized solar cells working electrodes of titania (TiO₂) nanoparticles were modified with nickel oxide (NiO), which were synthesized from nickel chloride (NiCl₂·6H₂O). The deposit of the working electrode was performed by Dr. Blade technique and the sensitization process was performed using commercial dye: Di-tetrabutylammonium cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II), also known as N719. The structural and morphological characterization of the working electrodes were performed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy, respectively. The photoelectrochemical characterization of the working electrodes and solar cells was performed by measuring the Incident Photon to Current Efficiency (IPCE) and the current-voltage, respectively. Efficiency measurements as solar cell, for TiO₂ modified with NiO (TiO₂·NiO) reached a value of 3.7%, greater than that obtained for solar cells base only on TiO₂, which reached an efficiency of 1, 4 %.

Keywords: sensitized solar cells, titanium dioxide, nickel oxide, nanoparticles.

INTRODUCCIÓN

El TiO₂ es un semiconductor de bajo costo, no tóxico, que se utiliza como un pigmento blanco en pinturas de pared, pastas de dientes, y protectores solares. Se presenta

^a Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Lima 25, Perú
mgomez@uni.edu.pe.

principalmente en las fases de anatasa, rutilo y brookita, siendo sus fases cristalinas más relevantes las dos primeras. Para aplicaciones en celdas solares la fase cristalina anatasa es la más empleada debido a una mejor absorción de colorante, un transporte eficiente de electrones y una mayor estabilidad en el tiempo[1].

En el presente trabajo se utilizó un polvo comercial de TiO₂ denominado P25, de la empresa Dyesol, el cual posee un tamaño de partícula promedio de 21 nm [2] y una banda prohibida (E_g) = 3,2 eV.

El NiO es un importante semiconductor tipo p con un valor de E_g en el rango de 3,6 a 4,0 eV [3]. Es considerado como un material prometedor, con aplicaciones potenciales en diversos campos, incluyendo catalizadores, dispositivos fotovoltaicos, electrodos de celdas de combustible, entre otros. [4, 5].

La conversión de energía solar en energía eléctrica en una celda sensibilizada se puede explicar en dos etapas: primero la absorción de los fotones por parte de las moléculas del colorante, y segundo el transporte de electrones en el semiconductor [6]. Luego los electrones son llevados a través del semiconductor al vidrio conductor y después son canalizados a un circuito externo donde se produce la recolección de carga y donde puede realizar trabajo. Finalmente se dirigen al contraelectrodo donde realizan contacto con el electrolito, reduciendo el colorante que se encontraba oxidado, y se completa el circuito de la celda.

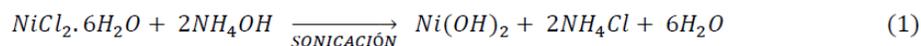
Se utilizó el método sonoquímico y la técnica del Dr. Blade [7] para la obtención del óxido de níquel y el depósito del electrodo de trabajo, respectivamente.

La preparación del NiO se obtuvo empleando como precursor el NiCl₂·6H₂O, el cual fue solubilizado etanol en una proporción de 3:1.

En este trabajo se buscó la optimización de la eficiencia de las celdas solares sensibilizadas de TiO₂, modificándolo con diferentes concentraciones de NiO (TiO₂ · NiO).

PARTE EXPERIMENTAL

La síntesis se realizó por el método sonoquímico [8] utilizando una solución 0,1 M de NiCl₂·6H₂O y etanol en la proporción de 3:1. A esta solución se le agregaron unas gotas de amoníaco concentrado hasta alcanzar un pH de 9, punto en el cual se formó una suspensión verdosa, que se expuso a radiación ultrasónica (42 kHz) durante 2 h. Finalmente, la suspensión se centrifugó y el precipitado se secó a 80°C durante 30 min y luego se sometió a tratamiento térmico de 450°C por 30 min obteniéndose así un polvo de color verde. Las ecuaciones 1 y 2 presentan las reacciones químicas propuestas [9]:



La preparación del electrodo de TiO₂ se realizó empleando el polvo comercial P25 [10]. Para ello se preparó una pasta empleando 0,5 g de dicho polvo con 2 ml de etanol, con una bagueta se homogenizó hasta no encontrar presencia de grumos. Luego de esto se sometió a agitación magnética por espacio de 30 min, en este punto se inició el proceso denominado Mezcla Homogénea que se presenta en la Figura 1.

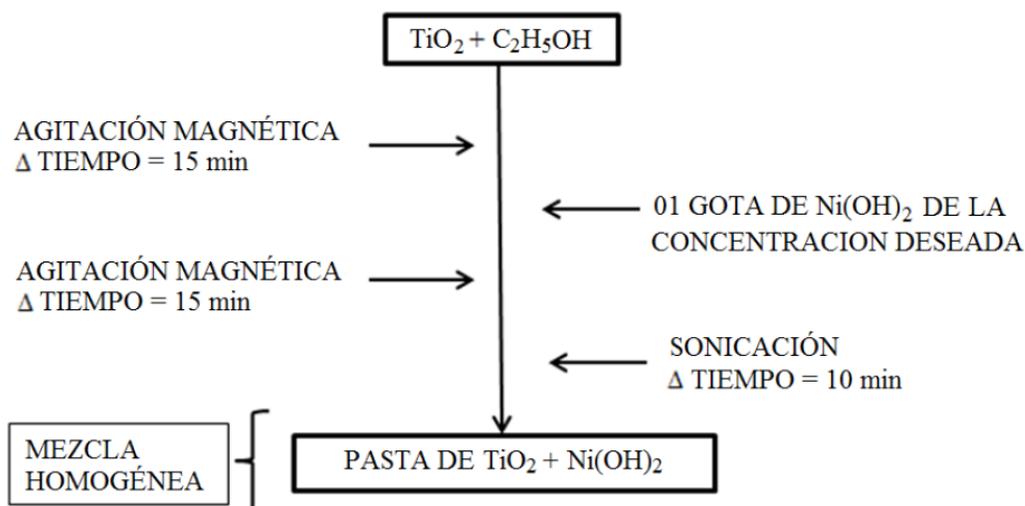


Figura 1. Esquema del método de Mezcla Homogénea.

Para homogenizar completamente la pasta esta se expuso a radiación ultrasónica durante 10 min. Se debió tener cuidado de no exponer la pasta al medio ambiente debido a que el etanol es una sustancia volátil lo que conllevaría a que éste se evapore.

La preparación de los sustratos, donde se depositaron las películas, consistió en lavarlos cuidadosamente y luego colocar sobre ellos una máscara (con ayuda de la cinta Magic Tape), que dejó un área de trabajo cuadrada de 5 mm de lado, sobre la cual se depositó la pasta de TiO_2 por la técnica del Dr. Blade. El tratamiento térmico de la película se realizó a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 45 min obteniéndose la película de TiO_2 modificado con NiO. A los 15 min de iniciada la agitación magnética para la homogenización de la pasta, se añadieron unas gotas de una suspensión etanólica de Ni(OH)_2 en las concentraciones indicadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Cuadro de concentraciones de las diluciones molares de Ni(OH)_2 empleadas para la preparación de la pasta a ser usada en el electrodo de trabajo y los porcentajes en peso respecto al TiO_2 .

N°	Ni(OH)_2 (mM)	Concentración. Ni(OH)_2 (ppm)
1	0	0
2	12,5	64
3	25,0	128
4	50,0	258
5	10,0	514

La sensibilización de las películas se realizó usando una solución del colorante Di-tetrabutylammonium cis-bis (isothiocyanato) bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) ruthenium (II), también conocido como N719, en la cual se sumergieron durante 7 h, luego las películas fueron lavadas con alcohol para eliminar el exceso de colorante adsorbido en la superficie de las películas. Este tratamiento produjo películas de coloración carmín oscuro.

El contraelectrodo de la celda consistió en una película delgada de platino [11] que se depositó sobre un sustrato de vidrio conductor FTO usando la técnica del Dr. Blade, y fue sinterizado a una temperatura de 450 °C.

El armado de la celda (Figura 2) se procedió colocando entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo una gota del electrolito correspondiente al par redox/ triyoduro (I^-/I_3^-).

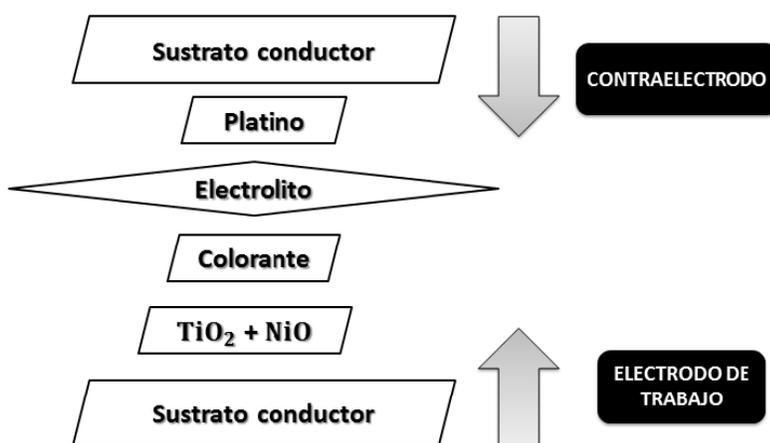


Figura 2. Armado de la celda.

La caracterización estructural por difracción de rayos X de las partículas de $Ni(OH)_2$ y de NiO se realizó empleando un difractómetro Rigaku Miniflex II Desktop operado con una fuente de radiación de $CuK\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) a 30 kV, 20 mA y con una velocidad de barrido de $3^\circ/\text{min}$. Los estudios de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo se realizaron en un microscopio JEOL JSM-7100FT.

La evaluación fotoelectroquímica del electrodo de trabajo fotón incidente-electrón generado (IPCE de los términos en inglés *Incident Photon to Current Conversion Efficiency*) se realizó en un sistema como el mostrado en la Figura 3, el cual estaba constituido por una lámpara de xenón de 1000 W (marca Oriel Instruments), un sistema óptico constituido por un monocromador Corner Stone, un divisor de haz, un filtro, un fotodetector y un sistema de adquisición de datos. Se trabajó con un arreglo de 2 electrodos y considerando como el rango de longitudes de onda entre 400 y 700 nm.

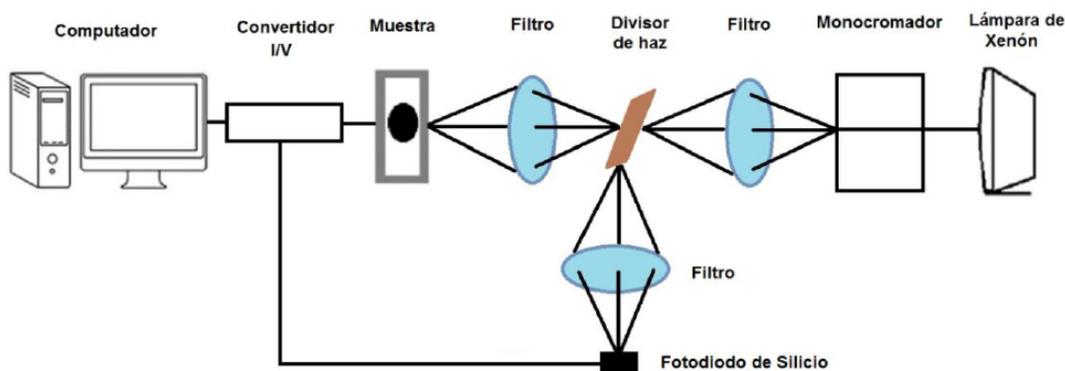


Figura 3. Esquema del sistema de IPCE.

Las evaluaciones como celda solar se realizaron en un montaje experimental como el presentado en la Figura 4, el cual se ubicó en una cámara oscura y constó de una fuente de iluminación de 250 W, que brindó una irradiancia de 1000 W/m^2 sobre la celda evaluada, un banco óptico, un filtro IR, y un sistema de adquisición de datos voltaje-corriente.

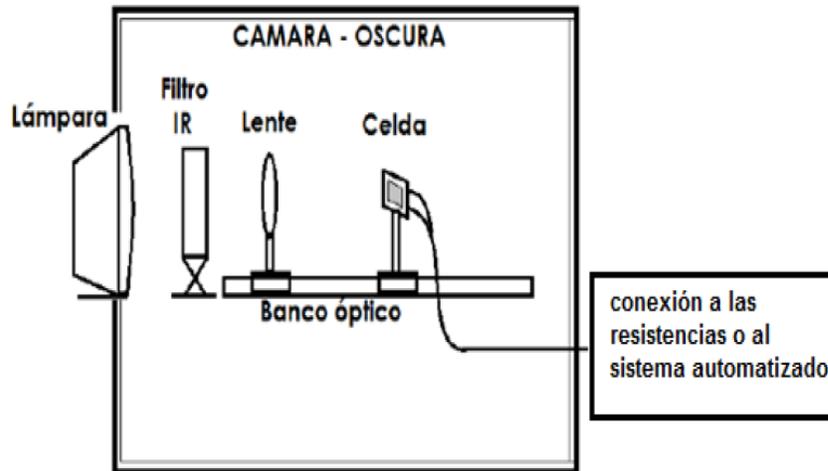


Figura 4. Montaje experimental para las medidas I-V de las celdas solares.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante el proceso de síntesis del NiO, el precipitado verdoso que se obtuvo luego de secar el material a 80°C fue analizado por difracción de rayos X y se confirmó la presencia del $\text{Ni}(\text{OH})_2$, como lo muestra la Figura 5.

De acuerdo a dicha gráfica se evidencia que los picos de difracción mostrados en la figura correspondieron al $\text{Ni}(\text{OH})_2$ debido a que los picos fueron asignados al patrón estándar de difracción presentado por la JCPDS (tarjeta N° 14-0117) [12].

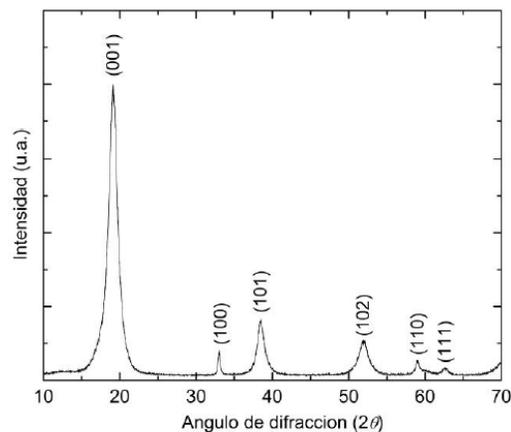


Figura 5. Caracterización por Difracción de Rayos X de las nanopartículas de óxido de níquel, se muestra el DRX antes del tratamiento térmico, mostrándose en su forma de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Luego de realizar un tratamiento térmico del $\text{Ni}(\text{OH})_2$, a una temperatura de 450°C se obtuvo el NiO, como se aprecia en el difractograma presentado en la Figura 5. Donde se

evidencian los picos de difracción a los ángulos 2θ de $37,3^\circ$ y $43,3^\circ$, asignados a los planos de reflexión 111 y 200, respectivamente [13], según los datos JCPDS (tarjeta N° 47-1049) [12]. Como se observa en la Figura 6, no se muestran picos correspondientes al $\text{Ni}(\text{OH})_2$, lo que significa, que luego del tratamiento térmico, la totalidad de ese compuesto se transformó en NiO .

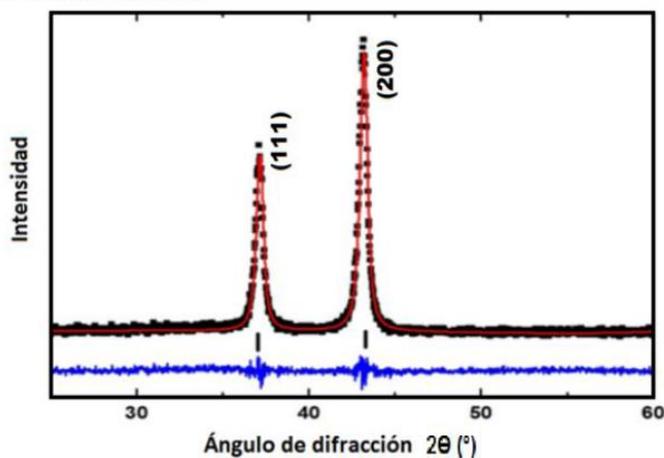


Figura 6. Difractograma de rayos X del NiO empleado para la modificación del electrodo de trabajo de las celdas solares sensibilizadas.

Para el cálculo del tamaño promedio del cristalito se refinó el difractograma empleando el método de Rietveld [14], usando un programa comercial llamado TOPAS [15], obteniendo un tamaño del cristalito de 20 nm.

En la Figura 7 se observa el análisis de microscopía electrónica de barrido del NiO , evidenciándose conglomerados cristalinos laminares con gran heterogeneidad en distribución de tamaños, ya que se pueden encontrar entre los 20 y 250 nm.

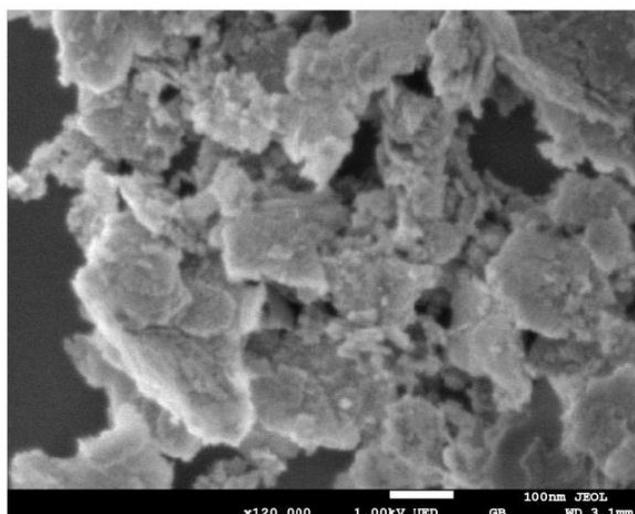


Figura 7. Micrografía electrónica de barrido del polvo de NiO obtenido por soniquímica.

La caracterización fotoelectroquímica para el electrodo de trabajo sensibilizado de $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}$ (concentración de 0,0250M de $\text{Ni}(\text{OH})_2$) evaluado mediante la medición del IPCE, se presenta en la Figura 8, donde se observa un valor por encima del 63% para una de longitud de onda de 530 nm, que está en concordancia con el máximo de absorción del colorante N719 empleado en este trabajo [16].

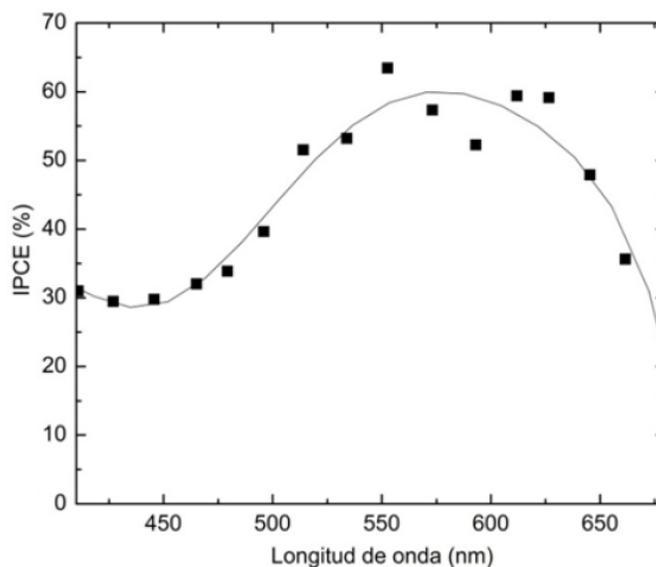


Figura 8. Curva de IPCE de la celda solar construida con el electrodo de trabajo $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}$.

Las Figura 9 muestra las medidas de la evaluación corriente-voltaje de la celda solar empleando como electrodo de trabajo $\text{TiO}_2 \cdot \text{NiO}$ con diferentes concentraciones de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ mostradas en la Tabla 1.

Se observa que el voltaje de circuito abierto alcanza un valor promedio de 740 mV y la corriente en corto circuito presenta un máximo de 1,88 mA para cuando es sometido a la mezcla de TiO_2 con una concentración de 0,0250 molar de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Como se puede observar de acuerdo a la siguiente gráfica, se tiene un valor máximo para el caso que representa una concentración de 0,025 molar, decayendo las eficiencias luego de dicha concentración.

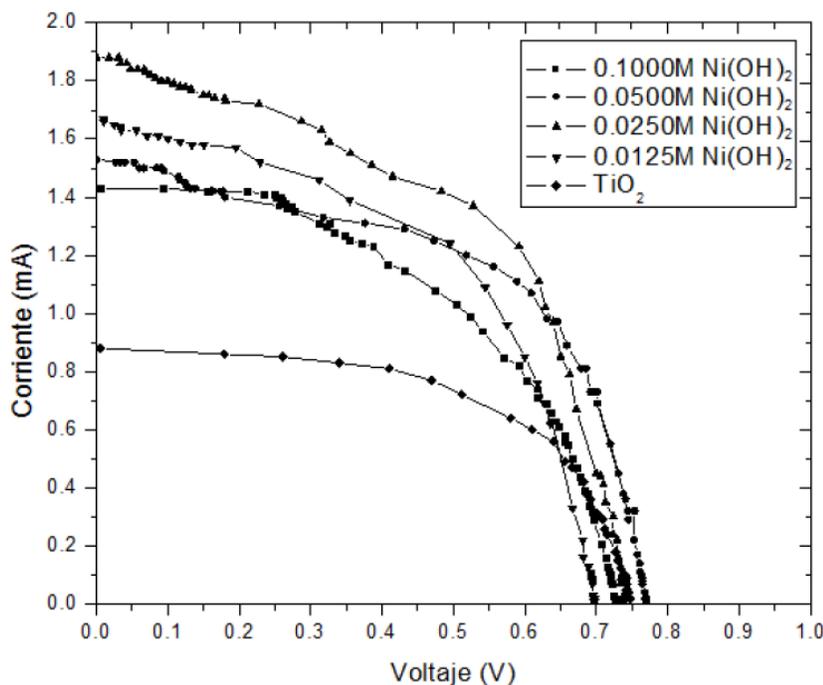


Figura 9. Característica corriente-voltaje para celdas solares construidas con electrodos de trabajo preparados con diferentes concentraciones de Ni(OH)₂.

Como se aprecia en la Figura 9 a medida que la concentración del hidróxido de níquel disminuye el valor de la eficiencia aumenta, siendo el máximo permisible una concentración de 0,0250 molar de Ni(OH)₂, valor que representa el máximo de saturación que la celda puede tolerar para propiciar una transferencia electrónica eficiente al TiO₂.

A continuación se presentan los datos experimentales obtenidos a diferentes concentraciones de la mezcla homogénea.

Tabla 2. Cuadro comparativo de eficiencias de acuerdo a las concentraciones de las diluciones empleadas:

Ni(OH) ₂ (M)	I _{sc} (mA)	V _{oc} (V)	FF	η (%)
0	0,88	0,75	0,56	1,48
0,0125	1,63	0,70	0,53	2,39
0,0250	1,88	0,74	0,68	3,73
0,0500	1,52	0,77	0,53	2,51
0,1000	1,43	0,73	0,50	2,09

Para una mejor visualización de los resultados obtenidos para las celdas solares, se presenta a continuación en la Figura 10, donde se presentan la corriente de corto circuito, voltaje el voltaje de circuito abierto, el factor de forma (FF) y eficiencia como celda solar (η), versus la concentración de hidróxido de níquel en la pasta preparada empleando la mezcla homogénea.

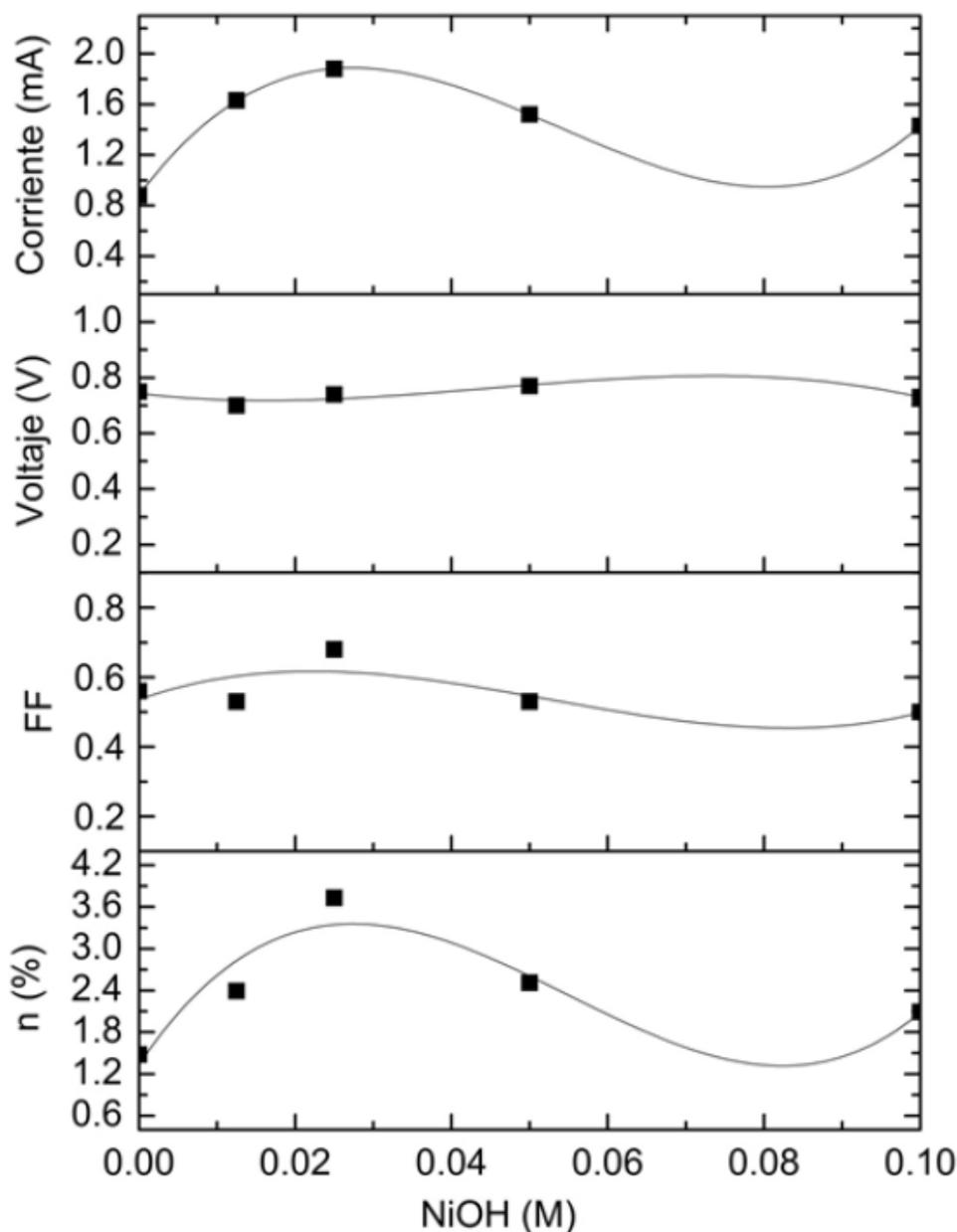


Figura 10. Gráfica de corriente, voltaje, factor de forma (FF) y eficiencia (η) vs la concentración de dilución del hidróxido de níquel (las líneas se han trazado como guías visuales).

De acuerdo a la gráfica anterior se puede evidenciar que la corriente es la encargada de definir el comportamiento de la eficiencia de la celda, se observa que la corriente presenta un valor mínimo de 0,88 mA para la celda convencional de TiO_2 , con una eficiencia de 1,48%, y de un máximo de 1,88 mA para la celda que cuenta con una concentración de 0,025 M de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ que refiere a una eficiencia de 3,73%.

Se observa para los casos referentes al voltaje y al factor de forma no cambian significativamente con las modificaciones de NiO realizadas a las celdas; el voltaje en

circuito abierto varía entre 0,70 y 0,75 V, mientras que el factor de forma se encuentra entre 0,50 y 0,68.

Se observa a partir de los resultados que a medida que se incrementa la concentración de NiO la eficiencia de la celda disminuye, dado que el NiO actuaría como un aislante evitando el transporte de electrones en el semiconductor.

CONCLUSIONES

La modificación de la suspensión de TiO_2 con $\text{Ni}(\text{OH})_2$, afecta al rendimiento de la celda solar de diferentes maneras, dependiendo principalmente de la concentración de NiO presente en la composición del electrodo de trabajo de la celda solar.

El incremento de la eficiencia de la celda se atribuiría a los siguientes procesos:

a) Para las partículas de TiO_2 , cuyas superficies se encuentran total o parcialmente adheridas con NiO y que no lograron recubrirse directamente con el colorante; los electrones energizados pueden transferirse a la banda de conducción del TiO_2 cruzando la banda prohibida del NiO por medio del efecto túnel [17], ya que el nivel LUMO del colorante es inferior a la de banda de conducción del NiO (- 2,36 eV).

Al ser la presencia del óxido de níquel lo suficientemente pequeña, permite el paso de electrones por efecto túnel; caso contrario si hubiera sido predominante la presencia del NiO, hubiera disminuido la eficiencia de la celda solar.

b) El NiO que se adhiere a la superficie de las partículas de TiO_2 actúa como un aislante o una barrera para evitar la recombinación de electrones, lo que lleva a una eficiencia de conversión de potencia mayor de DSSC.

Teniendo en cuenta las muy pequeñas cantidades de óxido de níquel utilizados en estos experimentos, los resultados deben interpretarse con cuidado, pero parecen confirmar la hipótesis de que las nanopartículas de óxido de níquel presentes entre las partículas de TiO_2 reducen la velocidad del transporte de electrones debido a la formación de la mencionada barrera de energía.

Se evidenció que luego de obtener el pico máximo de eficiencia de las celdas, los valores obtenidos disminuyen debido a la cada vez menor concentración de NiO que no lograría generar el efecto buscado para el mejoramiento de la celda [18]. Esto podría deberse a que la cantidad de NiO llega a un punto que sobresatura la celda e impide el paso de la corriente eléctrica, es decir el NiO actúa como un aislante ya que en referencia al colorante N719, el primero presenta una banda de conducción mayor al LUMO del colorante, lo que genera que no se pueda dar el salto electrónico a través de éste semiconductor.

AGRADECIMIENTO

Las autoras (M. Galicia y M. Gómez) agradecen al Instituto General de Investigación de la Universidad Nacional de Ingeniería por la financiación individual recibida.

Este trabajo ha sido desarrollado gracias al auspicio recibido por del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación del Perú (CONCYTEC) por medio de la Cátedra en Energías Renovables y Eficiencia Energética de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

BIBLIOGRAFÍA

1. Park, N., J. Van de Lagemaat, and A. Frank, *Comparison of dye-sensitized rutile- and anatase-based TiO₂ solar cells*. J. Phys. Chem. B 2000; **104**: 8989-8994.
2. <http://www.dyesol.com/>.
3. Yang H., Tao Q., Zhang X., Tang A., Ouyang J., *Solid-state synthesis and electrochemical property of SnO₂/NiO nanomaterials*. J. Alloy. Compd. 2008; **459**: 98-102.
4. Borgstrom M., Blart E., Boschloo G., Mukhtar E., Hagfeldt A., Hammarstrom L., et al., *Sensitized hole injection of phosphorus porphyrin into NiO: toward new photovoltaic devices*. J. Phys. Chem. B 2005; **109**: 22928–22934.
5. Raut B.T., Pawar S.G., Chougule M.A., Sen S., Patil V.B., *New process for synthesis of nickel oxide thin films and their characterization*. J. Alloy. Compd. 2011; **509**: 9065– 9070.
6. Halme J., *Dye sensitized nanostructured and organic photovoltaic solar cells technical review and preliminary test*, Master Thesis, Helsinki University of Technology, Finland, 2002.
7. Pérez M., *Películas orgánicas delgadas preparadas mediante diversos métodos: Propiedades ópticas, morfológicas y eléctricas*, Tesis Doctoral, Universidad de Córdoba, España, 2005.
8. Wang H., Zhang J-R, Zhao X-N, Xu S., Zhu J-J, *Preparation of copper monosulfide and nickel monosulfide nanoparticles by sonochemical method*. Mater. Lett. 2002; **55**: 253-258.
9. Nalage S., Chougule M.A., Sen S., Joshi P.B., Patil V.B., *Sol-gel synthesis of nickel oxide thin and their characterization*. Thin Solid Films 2012; **520**: 4835-4840.
10. <http://www.novochem.ro/letoltes/aerioxide%20tio2%20p25%20en.pdf>.
11. Montesinos F., *Dispositivos fotoelectrocrómicos: viabilidad de la utilización de electrodos sensibilizados con colorante*, Tesis de Maestría, Universidad Politécnica de Cartagena, España, 2010.
12. Zhang W., Han Y., Zhang H., Li S., Wang C., *Synthesis of NiO flower-like microspheres and their Electrochemical Performance*. Int. J. Electrochem. Sci. 2013; **8**: 12719 - 12725.
13. Tanabe E., Assaf E., *Óxidos do tipo perovskita para reação de redução de no com CO*. Quím. Nova 2009; **32**(5): 1678-7064.
14. Young R.A. (ed.), *The Rietveld Method*, IUCr Monographs on Crystallography N° 5, Oxford University Press, New York, 1993.
15. Cheary R.W., Coelho A.A. *A Fundamental Parameters Approach to X-ray Line-Profile Fitting*, J. Appl. Cryst. 1992; **25**: 109-121.
16. Wang Z-S, Kawauchi H., Kashima T., Arakawa H., *Significant influence of TiO₂ photoelectrode morphology on the energy conversion efficiency of N719 dye-sensitized solar cell*. Coord. Chem. Rev. 2004; **248**: 1381–1389.
17. Bandara J., Yasomanee J., *P-type oxide semiconductors as hole collectors in dye-sensitized solid-state solar cells*. Semicond. Sci. Technol. 2007; **22**: 20-24.
18. Wang J. T-W, Ball J.M., Barea E.M., Abate A., Alexander-Webber J.A., Huang J., et al., *Low-Temperature Processed Electron Collection Layers of Graphene/TiO₂ Nanocomposites in Thin Film Perovskite Solar Cells*. Nano Lett. 2014; **14**: 724-730.

ANEXO 2

XIX Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XIX- SPES), Puno, 12 -17.11.2012

CELDA SOLARES DE DIÓXIDO DE TITANIO NANOESTRUCTURADO COMO ALTERNATIVA PARA LA GENERACIÓN FOTOVOLTAICA EN EL PERÚ

¹María Galicia – mavi1503@hotmail.com

¹Vanessa Martínez – vanessac.rojas@gmail.com

^{1,2}Alcides López – alcideslopez@uni.edu.pe; alopez@ipen.gob.pe

^{1,2}José Solís – jsolis@uni.edu.pe; jsolis@ipen.gob.pe

¹Mónica Gómez – mgomez@uni.edu.pe

¹Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias

²Instituto Peruano de Energía Nuclear, Dirección de Investigación y Desarrollo

Resumen. En el presente trabajo se detalla la elaboración de celdas solares sensibilizadas con colorante empleando como electrodo de trabajo el óxido de titanio nanoestructurado.

Los recubrimientos de óxido de titanio han sido obtenidos empleando polvo nanoporoso del semiconductor comercial (P25), así también como la pasta comercial adquirida de la empresa Dyesol. Para el depósito de las películas se ha empleado el método del Dr. Blading sobre sustratos conductores de $\text{SnO}_2:\text{F}$.

Las películas de óxido de titanio obtenidas presentan un espesor del orden de micrómetros. Según los análisis de difracción de rayos se obtiene que el óxido depositado está constituido básicamente por la fase anatasa y en menor proporción por la fase rutilo.

Para la sensibilización de las películas de óxido de titanio se ha empleado el compuesto *cis-bis(isotiocianato)-bis(2,2'bipiridil-4,4'dicarboxilato)rutenio(II)bistetraetilamonio*, también conocido como N719. Como contraelectrodo se ha utilizado una superficie conductora de $\text{SnO}_2:\text{F}$ platinizada. El electrolito utilizado está constituido por el par redox I^+/I^3^- . Para la evaluación corriente-voltaje de las celdas sensibilizadas se ha construido un sistema constituido por una fuente de iluminación de 250W, una cámara oscura, un banco óptico y un filtro IR. Las medidas reportan eficiencias de hasta 4,7% para una irradiancia de 1000 W/m^2 para una celda con pasta de polvo comercial p25 y 7,4% para pasta comercial.

Palabras clave: Celdas solares sensibilizadas, Óxido de titanio, Nanopartículas

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas sensibilizadas han cobrado gran importancia en los últimos años y vienen siendo intensamente estudiadas (O'Regan y Grätzel, 1991; Vougioukalakis, 2011) porque se presentan como una opción importante al requerimiento energético que el mundo, en unas décadas, se sabe enfrentará (REN 21).

Estas celdas constan de un sistema constituido por dos electrodos y un electrolito líquido. Uno de los electrodos, el denominado electrodo de trabajo, está constituido por un recubrimiento de un material semiconductor nanoestructurado que ha sido sensibilizado con un colorante que presenta su máximo de absorción a una longitud de onda 533 nm (Dyesol, 2012). La Fig. 1 muestra la estructura molecular de este colorante. El semiconductor más estudiado hasta el momento para este tipo de celdas es el óxido de titanio (Hagfeldt et al, 2012).

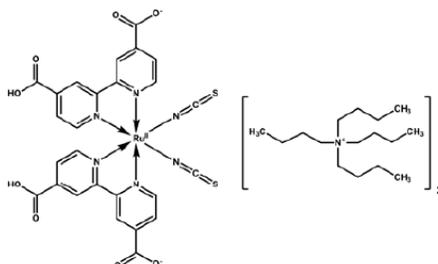


Figura 1 – Estructura molecular del colorante empleado en la evaluación de las celdas solares fabricadas en el presente trabajo (Dyesol, 2011).

En la Fig. 2 (Gómez, 2001) se muestra el esquema de los niveles de energía de los componentes de la celda solar nanoestructurada. Se puede apreciar que el máximo voltaje de la celda está definido por el potencial redox del electrolito (Bard y Falkner, 1980) y el nivel de Fermi del semiconductor (Sze, 1981). Esta es una de las principales diferencias de este tipo de celdas en relación a las celdas convencionales de silicio, donde el voltaje máximo está definido entre la diferencia de los niveles de Fermi de las regiones n y p del semiconductor.

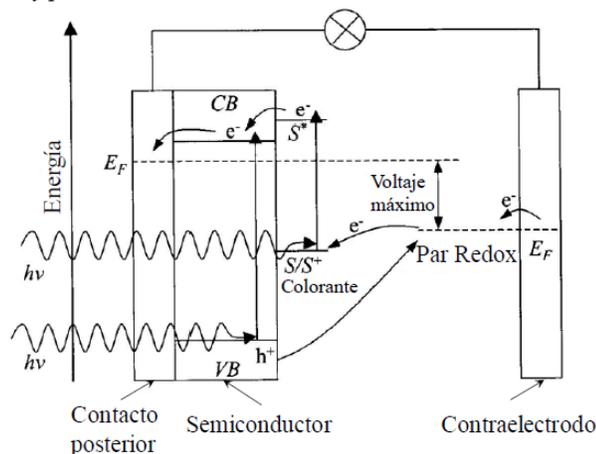


Figura 2 – Esquema de niveles de energía para una celda solar sensibilizada nanoestructurada. Con el paso de la luz ($h\nu$) el colorante se excita y pasa a un nivel energético excitado (S^*), desde allí inyecta electrones a la banda de conducción del semiconductor (CB). Estos electrones pasan al circuito y regresan al sistema por el contraelectrodo que reduce el par redox del electrolito y este a su vez regenera el colorante (Gómez, M. 2001).

En el presente trabajo se presentan las primeras medidas realizadas en la Facultad de Ciencias de la UNI donde estamos implementando todo el proceso de fabricación y caracterización de celdas nanoestructuradas a base de óxido de titanio. Para ello las películas del electrodo de trabajo se han depositado usando dos pastas, una preparada con polvo comercial P25 y otra adquirida de la empresa Dyesol.

2. DEPOSITO DE LAS PELICULAS DE ÓXIDO DE TITANIO

Las películas de oxido de titanio nanoporoso son depositadas por la técnica del Dr. Blading (Naupa, 2012) luego son sometidas a tratamiento térmico a 450 °C durante 45 minutos para eliminar el solvente de la pasta y lograr la sinterización de las nanopartículas entre sí. Las áreas depositadas son cuadradas con 0.5 cm de lado.

3. CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DE ÓXIDO DE TITANIO

La microestructura cristalina y la morfología de las películas del semiconductor son de gran importancia para interpretar su comportamiento en la fotorespuesta de la celda solar.

La microestructura ha sido estudiada por dos técnicas complementarias, Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

3.1 Difracción de Rayos X

La característica estructural de las películas de oxido de titanio fue analizada por DRX, usando el difractor RIGAKU Miniflex II Desktop X Ray con ánodo de Cu, operado con radiación CuK_α ($\lambda=0.15045$ nm) 30 kV y 20 mA con una velocidad de barrido de $3^\circ/\text{min}$, en un montaje experimental convencional θ - 2θ . La Figura 3 muestra la información para una película de oxido de titanio obtenida de una pasta elaborada de P25. Como se puede observar las nanopartículas muestran dos picos de reflexión prominentes (101) y (004) correspondientes a la fase anatasa, también se observan dos pequeños picos de reflexión asignados a la fase rutilo (110) y (101).

Empleando la ecuación de Scherrer y el refinamiento de RITVEL en el programa TOPAS Académico se obtuvo que el tamaño de cristalito para fase anatasa es de 41 nm y la fase rutilo en 103 nm.

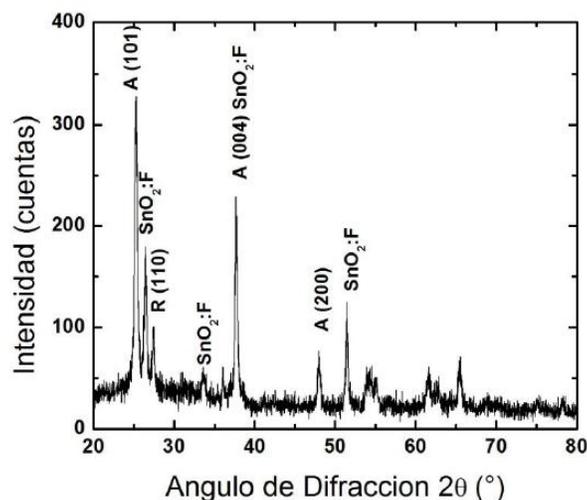


Figura 3 – Difractograma de rayos X para una película de óxido de titanio depositada de una pasta de P25, sobre sustrato de vidrio precubierto de $\text{SnO}_2\text{:F}$. Los picos de difracción son asignados para las reflexiones de las fases estructurales anatasa (A) y rutilo (R). Los picos adicionales corresponden al $\text{SnO}_2\text{:F}$.

3.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

La estructura de las nanopartículas de P25 fue analizada por microscopía electrónica de transmisión usando un microscopio Philips EM 400 operado a 120 kV de aceleración. La Fig. 4 muestra la micrografía electrónica de transmisión de campo brillante así como la difracción de la muestra analizada. Se puede observar una distribución de tamaños en las nanopartículas que varía entre algunos nanómetros pequeños alrededor de 30 y 50 nm y otros más grandes de ~100 nm. El tamaño obtenido para las nanopartículas coincide con la información obtenida por difracción de rayos X para las dos fases presentes.

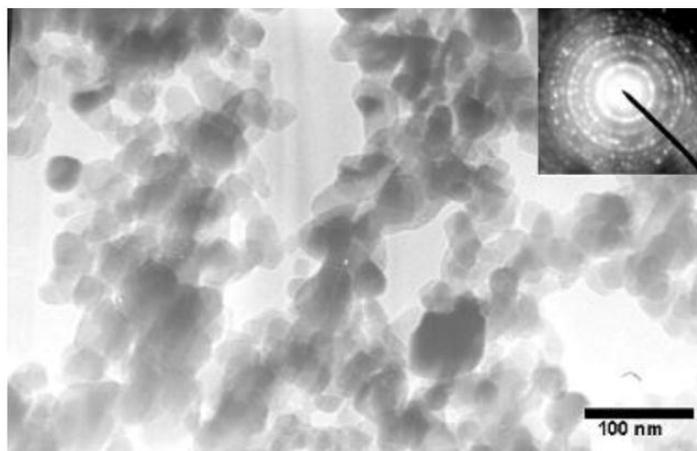


Figura 4 – Micrografías electrónicas de transmisión de nanopartículas de óxido de titanio. En la pequeña inserción se muestra el patrón de difracción de las nanopartículas.

3.3 Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología superficial de las películas de óxido de titanio fue estudiada por microscopía electrónica de barrido empleando el microscopio PHILLIPS 505 operado a 80 kV. La Fig. 5 muestra las micrografías de las películas como depositadas empleando una pasta a base de P25 y una pasta comercial. Como se puede observar se presentan rajaduras superficiales en ambos recubrimientos. La película obtenida de pasta a base de P25 muestra mayor número de rajaduras que están en el orden de micrómetros; mientras en la película obtenida de pasta comercial Dyesol se observa menor presencia de rajaduras de mayor tamaño (decenas de micrómetro).

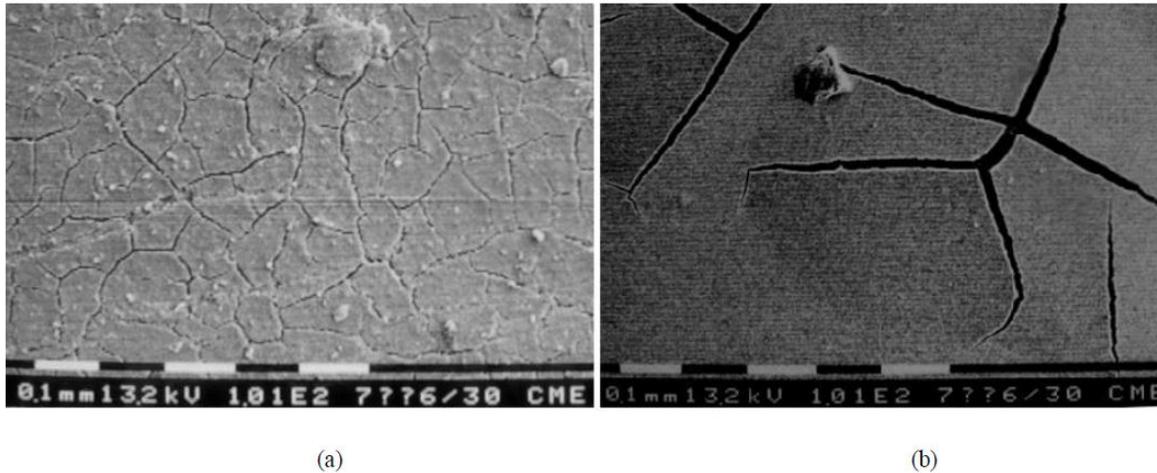


Figura 5 – Micrografías electrónicas de barrido de películas de óxido de titanio depositado sobre sustrato precubierto de $\text{SnO}_2\text{:F}$ para (a) pasta a base de P25 y (b) pasta comercial (Dyesol). Magnificación 100x

La Fig. 6 muestra las magnificaciones de la Fig. 5. Claramente se puede apreciar como la muestra obtenida de la pasta de P25 presenta conglomerados de mayor tamaño observándose notorias irregularidades superficiales. Por otro lado la película obtenida de pasta comercial (Dyesol) presenta una distribución uniforme de las partículas y no se observan cavidades superficiales notorias a la magnificación analizada.

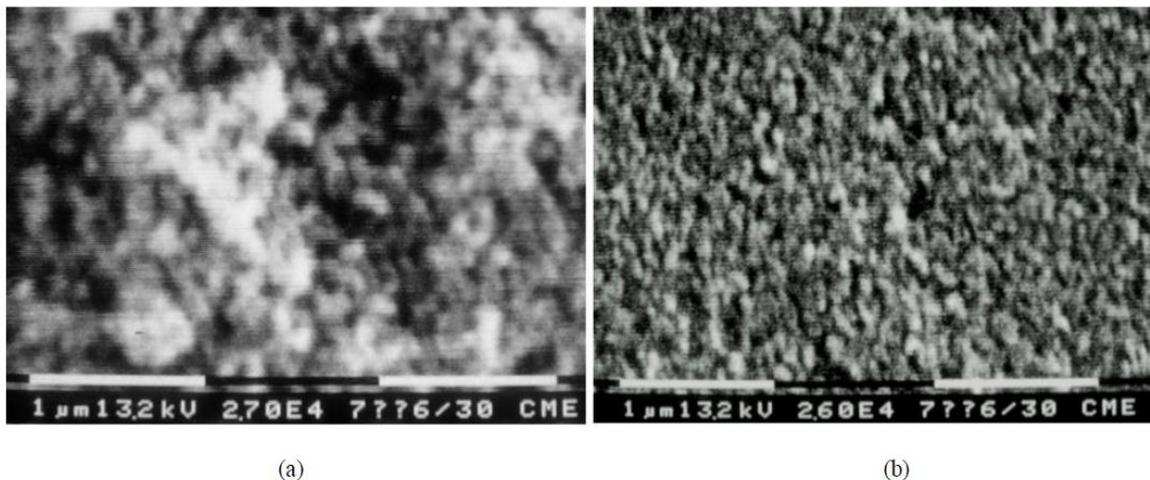


Figura 6 – Micrografías electrónicas de barrido de películas de óxido de titanio depositado sobre sustrato precubierto de $\text{SnO}_2\text{:F}$ para (a) pasta a base de P25 y (b) pasta comercial (Dyesol). Magnificación 27000x

FOTORESPUESTA

El propósito de esta sección es presentar los resultados obtenidos comparativamente para celdas solares armadas empleando la pasta a base de P25 y la pasta comercial Dyesol. Las evaluaciones como celda solar se realizaron en un sistema experimental como el mostrado en la Fig. 7. Como fuente luminosa se empleó una lámpara halógena de 250W.

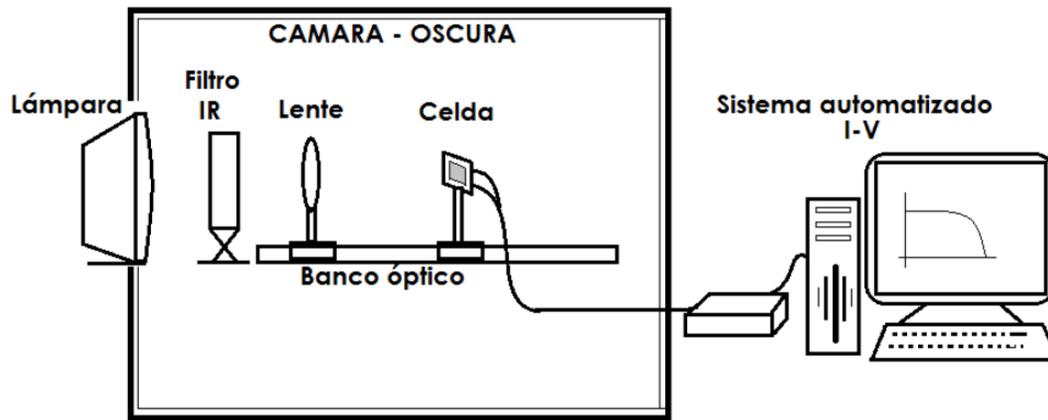


Figura 7 – Montaje experimental para las medidas corriente-voltaje de las celdas solares nanoestructuradas.

El arreglo del montaje de la celda con relación a la incidencia de la luz se muestra en la Fig. 8, donde se observa que la luz incide primero sobre el electrodo de trabajo, luego atraviesa el electrolito y finalmente el vidrio platinizado.

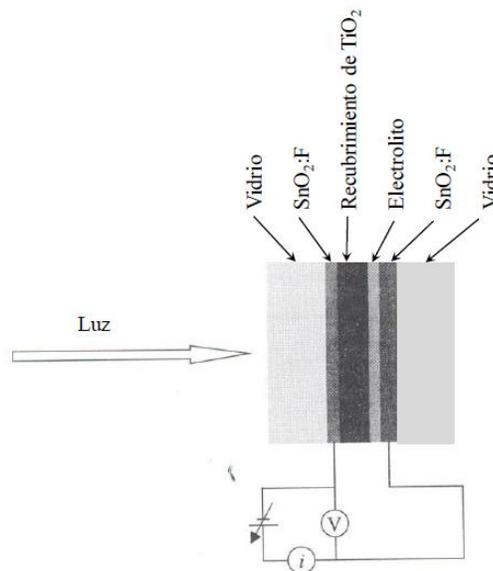


Figura 8 – Detalle de la incidencia de la luz sobre la celda solar sensibilizada. Se muestra también el principio de las medidas corriente (i)-voltaje (V) (Gómez, M. 29001).

La Fig.9 muestra la evaluación corriente-voltaje de una celda solar ensamblada empleando como electrodo de trabajo una película de óxido de titanio depositada de una pasta preparada usando P25. Como se puede observar el voltaje de circuito abierto alcanza un valor de hasta 880 mV y la corriente de corto circuito un valor de 2.7 mA. La eficiencia calculada para esta celda a una radiación de 1000 W/m^2 fue de 4.7 %.

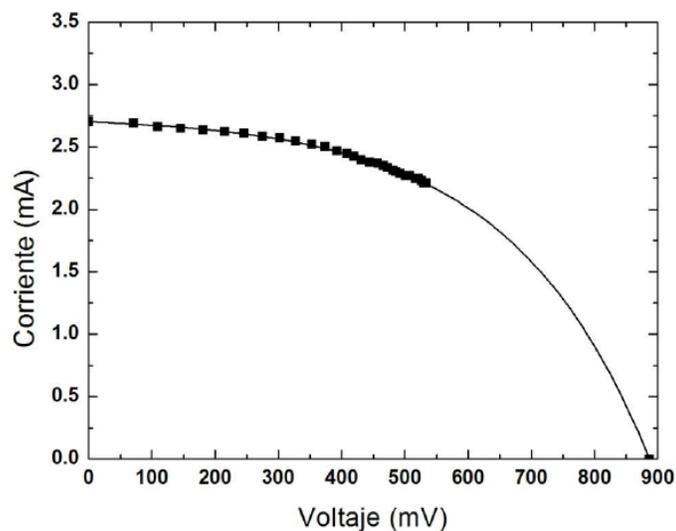


Figura 9 – Característica corriente-voltaje para una celda solar basada en una pasta preparada a base de nanopartículas de óxido de titanio comercial P25.

Por otro lado la Fig 10 muestra la curva característica corriente-voltaje para una celda ensamblada usando un electrodo de trabajo depositado empleando la pasta comercial Dyesol. Se puede observar que el voltaje de circuito abierto muestra un valor aproximado de 830 mV y la corriente de corto circuito esta aproximadamente en 3.26 mA. La eficiencia de esta celda para una irradiancia de 1000 W/m^2 fue de 7.4%.

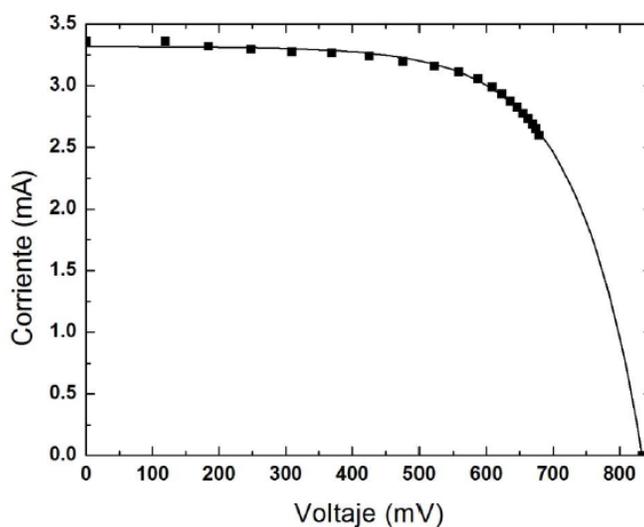


Figura 10 – Característica corriente-voltaje para una celda solar basada en pasta comercial de óxido de titanio Dyesol.

4. DISCUSIONES Y CONCLUSIONES

Se han obtenido celdas solares nanoestructuradas de óxido de titanio empleando dos tipos de pastas, una a base del polvo P25, y otra pasta comercial de la empresa Dyesol. Las eficiencias para ambos casos fué de 4,7 y 7,4 respectivamente.

Del análisis morfológico de las películas se puede observar que para ambos casos se presentan microrajaduras. Para el recubrimiento obtenido de P25 las rajaduras se presentan en mayor número que para el polvo comercial, pero por otro lado, el tamaño es menor que en el caso del polvo comercial, donde las microrajaduras están en el orden de decenas de micrometro.

El análisis estructural por difracción de rayos X coincide con el análisis por microscopía electrónica de transmisión, donde se obtiene que el tamaño de grano esta aproximadamente 40 nm para la fase anatasa y 100 nm para la fase rutilo..

De las características corriente-voltaje de las celdas evaluadas, se observa que el factor de llenado de la celda procedente del electrodo de trabajo fabricado a base de P25 es menor que el obtenido de la celda que usa el electrodo de trabajo elaborado con pasta comercial. Esto puede estar ligado a la mayor presencia de rajaduras que permite el contacto del electrolito con la superficie conductora donde se deposita el oxido de titanio.

Agradecimientos

Este trabajo se ha realizado con el auspicio del Concejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación (CONCYTEC). Uno de nosotros (V.M.) agradece al CONCYTEC por la beca dentro del programa de la Cátedra en Energías Renovables y Eficiencia Energética de la Universidad Nacional de Ingeniería.

5. REFERENCIAS

- Bard, A. y Faulkner, L. 1980. *Electrochemical Methods*, Wiley & Sons.
- Dyesol, Product Catalogue, Mar2011. (www.dyesol.com).
- Gómez, M. 2001. *Photoelectrochemical and Physical Properties of Sputter Deposited Titanium Oxide Electrodes: A new option for dye-sensitized nanocrystalline solar cells*, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Ingeniería-Universidad de Uppsala, LIMA.
- Hagfeldt, A. 2012. *Dye-Sensitized Photoelectrochemical Cells*, Practical Handbook of Photovoltaics, Elsevier Ltd.
- Naupa, A. 2012. *Fabricación y construcción de celdas solares a base de dióxido de titanio nanoestructurado*, Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, LIMA.
- O'Regan B. y Grätzel, 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films, *Nature*, vol. 353, pp. 737 – 740.
- REN, Renewables 2012, Global Status Report. (www.ren21.net).
- Sze, S. 1981. *Physics of Semiconductors Devices*, John Wiley & Sons.
- Vougioukalakis, G. 2011. Contributions to the development of ruthenium-based sensitizers for dye-sensitized solar cells, *Coordination Chemistry Reviews* vol. 255 pp. 2602– 2621.

ANEXO 3

XXI Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente (XXI- SPES), Piura, 10 -14.11.2014

SINTESIS Y CARACTERIZACION DE NANOPARTÍCULAS DEL OXIDO DE NIQUEL Y SU INFLUENCIA COMO MODIFICADOR EN CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS DE ÓXIDO DE TITANIO

Maria Galicia – mavigt1503@gmail.com

Evelyn. Segovia – esegoviatt@gmail.com

Jose L. Solis – jsolis@uni.edu.pe

Mónica M. Gómez – mgomez@uni.edu.pe

Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Av. Tupac Amaru 210, Lima - Peru

Resumen. *En el presente trabajo se estudia la influencia de las nanopartículas de óxido de níquel (NiO) en celdas solares sensibilizadas basadas en óxido de titanio (TiO₂) en el FTO-vidrio (dopado con fluorina de óxido de estaño, SnO₂:F). Las nanopartículas de NiO fueron sintetizadas por precipitación asistida con ultrasonido empleando como elemento precursor al Cloruro de Níquel. La modificación del TiO₂, empleado para depositar el electrodo de trabajo, se realizó por dos vías: por Rociado Piroclítico y Mezcla Homogéneas. El armado de las celdas se obtuvo luego de sensibilizar el electrodo de trabajo con el fotosensibilizador N719 y con una irradiancia de 1000 W/m². Las medidas de eficiencia solar reportan que para las celdas obtenidas con TiO₂ modificado por rociado pirolítico se consiguen 2,79%, mientras que para las celdas obtenidas con TiO₂ modificado como mezcla homogénea se obtiene 3,73%. Valores que contrastan con el obtenido para un electrodo de trabajo de solo TiO₂ que presenta un valor de eficiencia como celda solar de 1,48%.*

Palabras-clave: *Celda solares sensibilizadas, Óxido de Titanio, Óxido de Níquel, Nanopartículas.*

INTRODUCCIÓN

Las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSSC debido a los términos en inglés *Dye-Sensitized Solar Cell*) ofrecen ventajas sobre las celdas solares de semiconductores ya que refieren menores costos en su fabricación. Sin embargo, la eficiencia de las DSSC en conversión de energía solar son más bajos que muchas tecnologías fotovoltaicas en competencia.

A nivel mundial las DSSC están generando gran repercusión en el ámbito de la energía solar, y es en las últimas décadas que han venido siendo intensamente estudiadas (Grätzel 1991), ya que se presentan como una importante alternativa al requerimiento energético al que el mundo se enfrentará (REN 2012).

Con el fin de mejorar el rendimiento de una DSSC, en los últimos años, han sido adoptados diversos métodos particulares para modificar el electrodo, el transporte de electrones (B. F. Martinson 2006), para sintetizar nuevos sensibilizadores (Ioannis Zegkinoglou 2013) y para preparar nuevos electrolitos para extender la vida útil de DSSC (H. Wang 2009). En este trabajo el dióxido de titanio (TiO₂) es el óxido de metal utilizado predominantemente, siendo el óxido de níquel (NiO) uno de los óxidos empleados para modificar las propiedades físicas de la celda. Las películas delgadas de TiO₂ se depositaron sobre el vidrio semiconductor utilizando el método del Dr. Blade (Martineau 2012). Se usaron dos técnicas para la incorporación del NiO; éstas fueron: Rociado Piroclítico y Mezcla Homogénea, encontrando mejora en las eficiencias de los resultados tal como se ha observado anteriormente por otros autores en los que la modificación se hizo por el método sol-gel (J. Bandara 2005).

Las DSSC aun siguen siendo de gran interés en la comunidad científica, dado que su fabricación no demanda técnicas costosas, lo que las convierte en una opción energética accesible para diversas aplicaciones tecnologicas (M. Ait Auaj 2009).

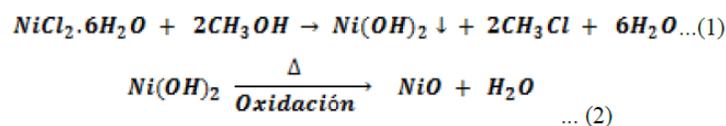
DETALLES EXPERIMENTALES

A continuación se presentará la síntesis del óxido de níquel en forma de nanopartículas, así como su caracterización estructural y morfológica. Posteriormente se evaluará la influencia en la eficiencia de las celdas de óxido de titanio modificado con las nanopartículas de NiO.

Síntesis del Óxido de Níquel

La síntesis de las nanopartículas de NiO se realizó por el método de precipitación asistida con ultrasonido. Se utilizó como precursor el $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, diluido en un solvente acuo-alcohólico. Luego se agregó al sistema gotas de amoníaco hasta alcanzar un pH 9. Esta solución fue puesta en radiación ultrasonido (42kHz) por 2h. Durante este último proceso se observa la formación del hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) que es posteriormente centrifugado, lavado, secado y sometido a un tratamiento térmico de 350°C por 30 min. Obteniéndose así un polvo gris.

La reacciones propuesta son (S. R. Nalage 2012):



Preparación de los electrodos de trabajo

Las nanopartículas de TiO_2 modificado con nanopartículas de NiO se depositaron sobre sustratos conductores con un área aproximada de 25 mm^2 por el método doctor Blade. Se trabajó con dos procedimientos para su obtención:

Rociado pirolítico: Se usó una mezcla de 0.5g de polvo nanoporoso del semiconductor comercial (P25) con 2 ml de etanol. Después, se somete a agitación magnética por espacio de 30 min. Luego se lleva a sonicación por 15 min. Al depositar en el vidrio conductor se somete a tratamiento térmico a 450°C por espacio de 30 min. Obtenida la pasta sinterizada se procedió al rociado pirolítico de la muestra con una suspensión de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. El método del rociado pirolítico consiste en llevar el sustrato de vidrio con la pasta a altas temperaturas de 300°C y luego de un tiempo se roció la suspensión del $\text{Ni}(\text{OH})_2$ durante diferentes tiempos: para obtener diferentes cantidades de NiO sobre los recubrimientos de TiO_2 a 0, 2, 5, 10 y 15 minutos. Luego la muestra se sinterizó a 400°C por 20 minutos. La tabla 1 presenta los tiempos de rociado pirolítico de la suspensión de NiOH para la fabricación de los electrodos de trabajo, y las respectivas eficiencias obtenidas para las celdas solares fabricadas con estos electrodos. La Figura 1, muestra un esquema de la configuración interna propuesta para la DSSC obtenida por esta ruta.

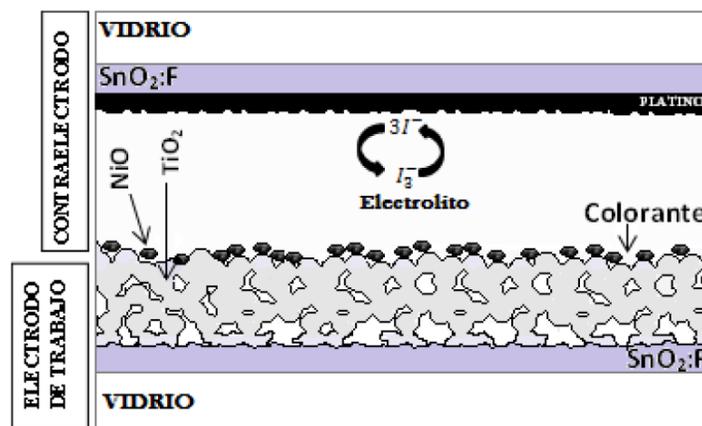


Figura 1. Esquema de una DSSC por rociado pirolítico.

Mezcla Homogénea: Similar al punto anterior se inicia utilizando una mezcla de 0.5g de polvo nanoporoso del semiconductor comercial (P25) con 2 ml de etanol. A la solución anterior se añade en agitación constante, de acuerdo a la Tabla 2, gotas de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a diferentes concentraciones, seguidamente se somete a agitación magnética, sonicación y tratamiento térmico de igual forma que el Procedimiento 1. En la Figura 2, se presenta el esquema de una DSSC usando la mezcla homogénea como hipótesis a lo obtenido.

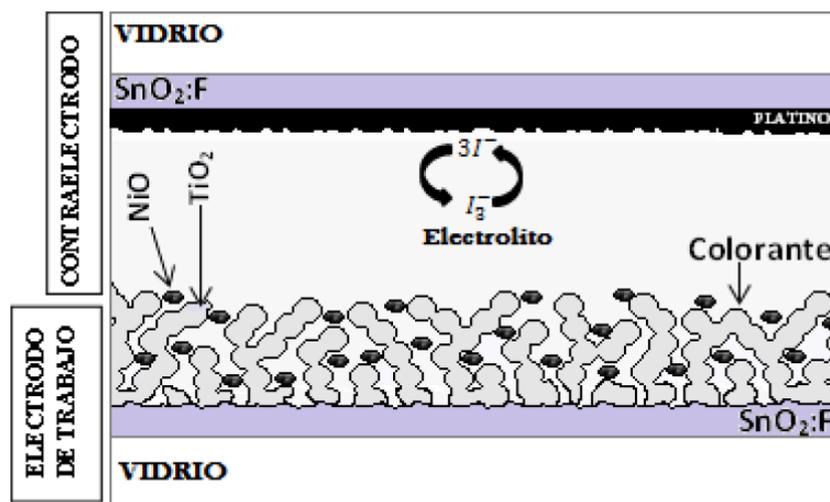


Figura 2. Esquema de una DSSC usando mezcla homogénea.

Ambos procedimientos requieren de una sensibilización con el colorante N719 (cis-bis (isotiocianato)-bis (2,2'bipiridil - 4,4' dicarboxilato) rutenio (II) bistetrabutil amonio) por espacio de 7 horas. La Fig. 1 y Fig. 2 representan la esquemización del primer y segundo método utilizado respectivamente.

Caracterización del NiO

Las propiedades estructurales y morfológicas de las nanopartículas de NiO fue investigada por tres técnicas complementarias: Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Difracción de Rayos X

La caracterización estructural de la nanopartícula de NiO se realizó por DRX empleando un difractómetro Rigaku Miniflex II Desktop operado con una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0.15045 \text{ nm}$) a 30 kV, 20 mA y con una velocidad de barrido de $3^\circ/\text{min}$. Se muestra en la Fig. 3, los picos característicos del NiO en los ángulos 2θ de 37° y 42° , siendo los planos de reflexión 111 y 200 respectivamente. La Fig. 4, se observa la muestra del NiO por Refinamiento de Rietveld la cual presenta estructura cúbica con tamaño de dominios cristalinos entre 18 y 25 nm.

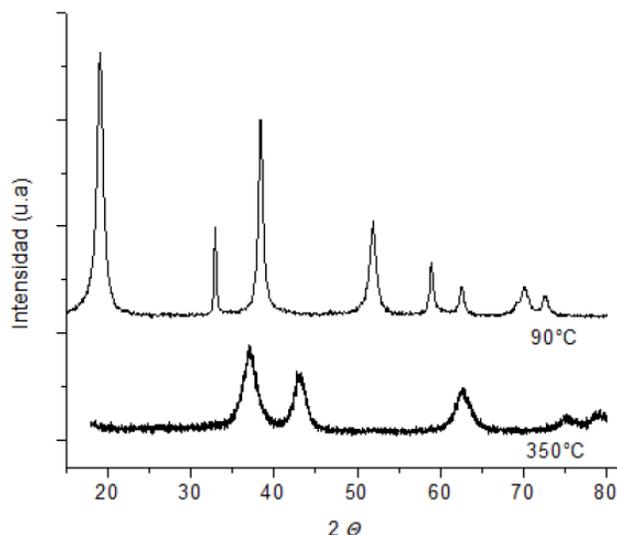


Figura 3- Difracción de Rayos X (DRX) a temperatura de 90°C (secado), se encuentra en su forma de hidróxido de níquel y después de sintetizar a 350°C, se encuentra en óxido de níquel.

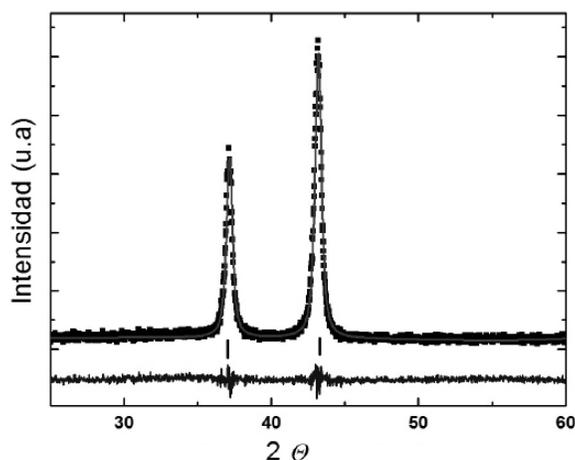


Figura 4- Difracción de Rayos X (DRX) del óxido de níquel mediante el Refinamiento de Rietveld por tratamiento térmico a 350°C.

Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier

La espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier fue empleada para analizar las muestras de hidróxido y óxido de níquel. Las medidas se realizaron en el rango de número de onda entre 400-4000 cm^{-1} se utilizó el espectrofotómetro infrarrojo Shimadzu, modelo FTIR-8300. La Fig. 5 muestra los espectros para el $\text{Ni}(\text{OH})_2$ y el NiO . En ambos casos se observa el espectrofotograma para la muestra seca del hidróxido de níquel mostrando dos bandas de vibración de aproximadamente 2850 y 2890 cm^{-1} que corresponde al etanol presente en la síntesis. Para las nanopartículas de NiO , se muestra varios picos de absorción significativas. La amplia banda de absorción en la región de 600-700 cm^{-1} se asigna al modo de vibración stretching del Ni-O (S. V.Ganachari 2012). En la banda de absorción centrada a 3440 cm^{-1} se atribuye a la banda de vibración stretching de O-H y la banda débil cerca de 1635 cm^{-1} se asigna al modo vibracional bending del H-O-H debido a la adsorción de agua en el aire cuando se prepararon las muestras para FTIR al aire libre.

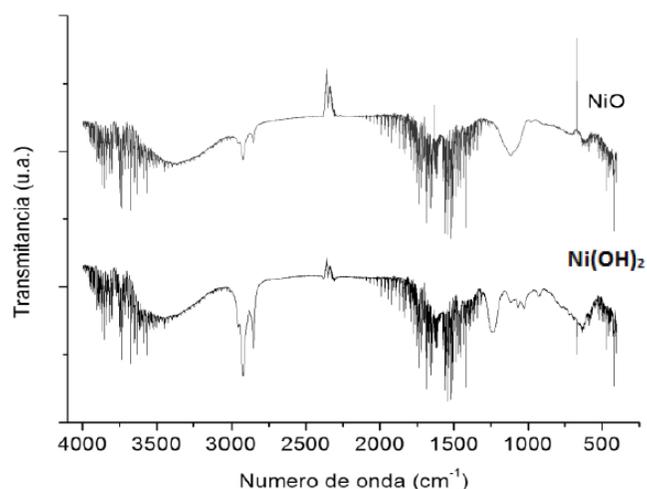


Figura 5- Espectrofotometría FTIR del NiO y Ni(OH)₂.

Microscopia Electronica de Barrido

Para el análisis morfológico de los nanopulvos de NiO se utilizó la microscopía electrónica de barrido usando un microscopio electrónico marca PHILLIPS 505 operado con una aceleración de electrones de 80 kV. La Fig. 6 se observa la muestra del óxido de níquel presentando conglomerados en forma laminar en tamaños entre 15 y 20nm.

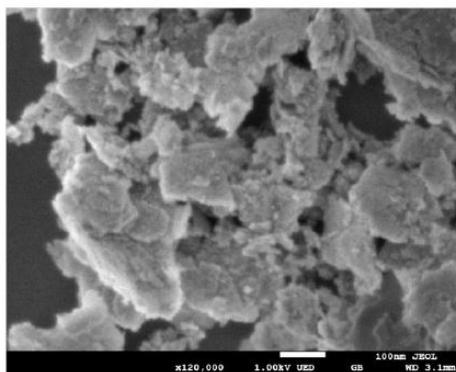


Figura 6- Micrografías electrónicas de barrido de la síntesis del NiO. Magnificación 2400x

Caracterización de los electrodos de trabajo

Las propiedades de las nanopartículas de TiO₂ modificado con nanopartículas de NiO en dos tipos de procedimientos, fue investigada por diversas técnicas como Espectroscopía Infraroja con Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Electronica de Barrido (MEB) y la Curva de Corriente y Voltaje (I-V).

Por Rociado Piroclítico

Microscopia Electronica de Barrido

La Fig. 7, se observa la micrografía electrónica de las películas de óxido de titanio depositado sobre sustrato recubierto de SnO₂:F y sprayado con NiO para 15 min. La micrografía fue tomada en la escala de 200µm, mostrando el contrastes de las partículas de oxido de níquel (manchas blancas) de aproximadamente de 2 a 5µm, las fisuras están sobre el sustrato de TiO₂ producidas por el calentamiento a 350°C.

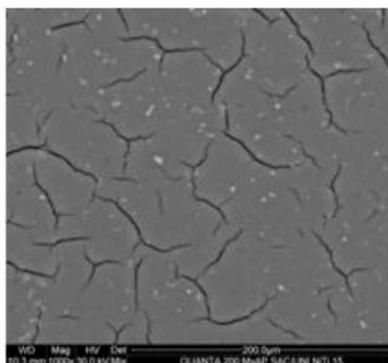


Figura 7- Micrografías electrónicas de barrido de películas de óxido de titanio-óxido de níquel por rociado pirolítico.

Curva Corriente-Voltaje

Para la evaluación I-V (Corriente- Voltaje) de las celdas sensibilizadas se utilizó un sistema simulador solar constituido por una fuente de iluminación de 250W, una cámara oscura, un banco óptico y un filtro IR.

La Fig. 8, se observa las curvas I-V evaluadas a diferentes tiempo del rociado pirolítico de óxido de níquel sobre el sustrato de óxido de titanio, obteniendo la curva I-V para 5 minutos en $I_{sc} = 1.65\text{mA}$ y $V_{oc} = 0.78\text{V}$ la más óptima.

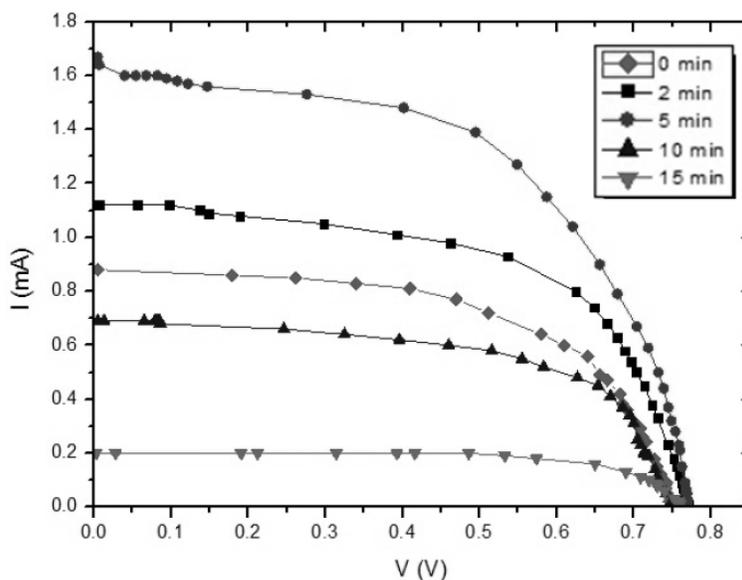


Figura 8- Curva corriente-voltaje para una celda solar basada en una pasta preparada a base de nanopartículas de óxido de titanio comercial P25 y el rociado pirolítico de NiO.

Tabla 1- Cuadro comparativo de eficiencias de acuerdo al tiempo empleado en el rociado pirolítico.

t (min)	η (%)
0	1.48
2	2.00
5	2.79
10	1.22
15	0.42

Estos datos fueron obtenidos con el análisis experimental de la Fig.8. La Fig. 9 se observa el gráfico entre la eficiencia y el tiempo del rociado.

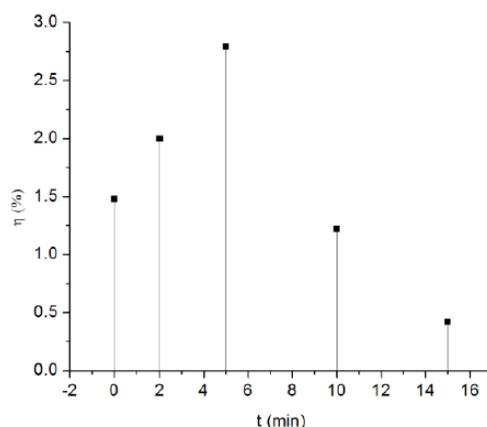


Figura 9- Eficiencia obtenida vs tiempo de rociado

Por Mezcla Homogénea

Espectroscopía Infraroja con Transformada de Fourier

La Fig. 10 se observa el espectrofotograma evaluado a concentración de 0.025M $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$, para la muestra del óxido de níquel se muestra la banda característica del Ni-O en el rango $600\text{--}700\text{cm}^{-1}$. Para la muestra seca del hidróxido de níquel mostrando dos bandas de aproximadamente 2850 y 2890cm^{-1} que corresponde al etanol presente en la síntesis, también se observa la banda característica del OH- en el rango de $600\text{--}700\text{cm}^{-1}$.

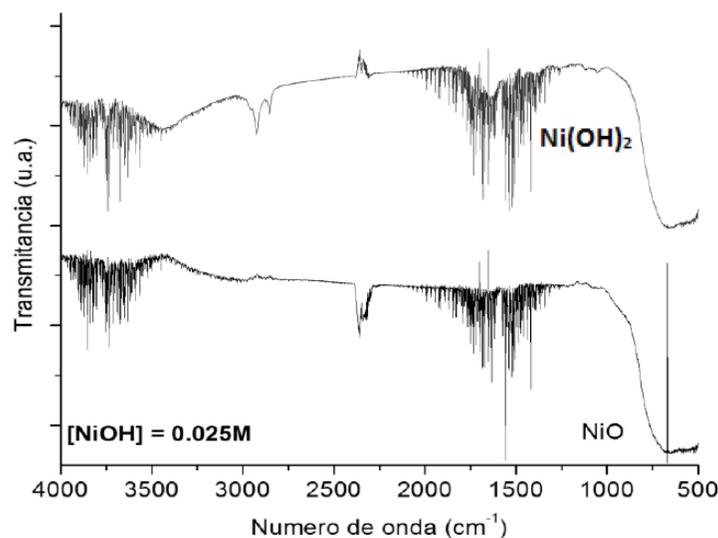


Figura 10- Espectrofotometría FTIR por mezcla homogénea con $[\text{Ni}(\text{OH})_2]=0.025\text{M}$ secada a temperatura de 90°C y sinterizado a 400°C en conjunto con el TiO_2 .

Curva Corriente-Voltaje

La Fig. 11, se observa las curvas I-V evaluadas a diferentes concentraciones de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, por este método homogéneo se obtiene la curva I-V con nanopartículas de óxido de titanio comercial P25 con mezcla homogénea de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ a 0.025M en $I_{sc} = 1.90\text{mA}$ y $V_{oc} = 0.75\text{V}$ la más óptima en el grupo.

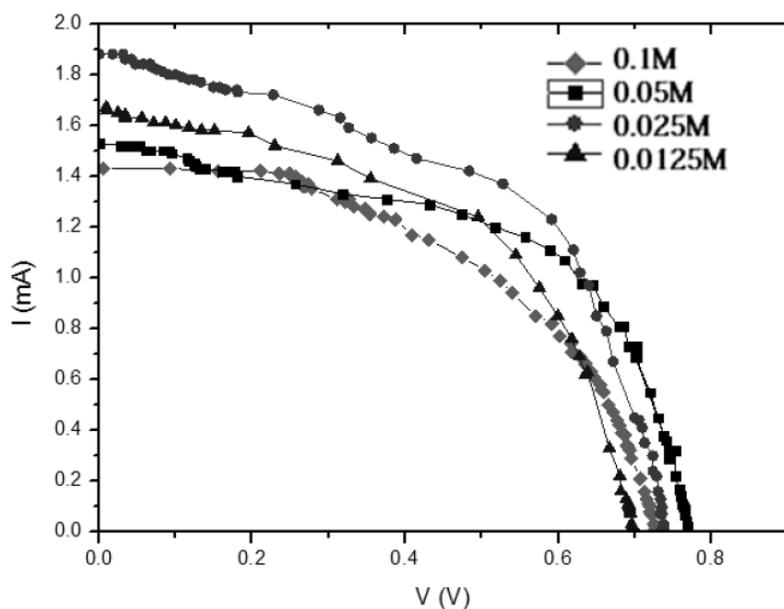


Figura 11- Curva corriente-voltaje para una celda solar basada en una pasta preparada a base de nanopartículas de óxido de titanio comercial P25 con mezcla homogénea de NiO.

Tabla 2- Cuadro comparativo de eficiencias de acuerdo a las concentraciones de las diluciones empleadas.

DILUCIONES	[Ni(OH) ₂] M.	η (%)
0	0.1	2.09
1	0.05	2.51
2	0.025	3.73
3	0.0125	2.39

Estos datos fueron obtenidos con el análisis experimental de la Fig. 11. La Fig. 13 se observa el gráfico entre la eficiencia y el tiempo del rociado.

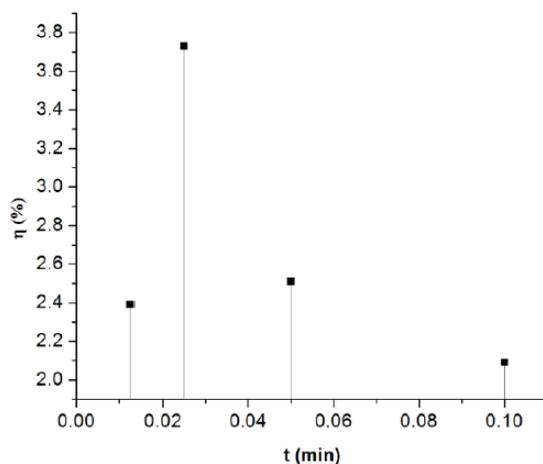


Figura 13- Eficiencia obtenida vs concentración de dilución.

CONCLUSIONES

Se obtuvo el NiO por medio del método de precipitación asistida con ultrasonido que caracterizado por DRX dio una fase cúbica y por SEM se observó conglomerados en forma laminar de tamaños entre 15 y 20 nm.

Con relación a las celdas elaboradas con el TiO₂ modificado con NiO se observó que, para el método por rociado pirolítico expuesta a 5 min se obtuvo la eficiencia de 2.79% lo que representa un porcentaje de 1.31% mayor que el caso de celdas fabricadas solo con electrodos de TiO₂.

Para el método por mezcla homogénea con concentración de Ni(OH)₂ de 0.025M se obtuvo la eficiencia de 3.73% lo que representa un porcentaje de 2.25% mayor que el caso de celdas fabricadas solo con electrodos de TiO₂.

Se concluye que el método por mezcla homogénea presento mayor eficiencia en comparación con el caso de las celdas fabricadas solo con electrodos de TiO₂ que presento un valor de eficiencia como celda solar de 1.48%.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido posible gracias a la financiación recibida de parte del Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación del Perú (CONCYTEC) por medio de la Cátedra en Energías Renovables y Eficiencia Energética de la Facultad de Ciencias-UNI.

Los autores agradecen a la Dra. Gladys Ocharan por las imágenes de MEB.

Uno de nosotros ,Evelyn Segovia, agradece la beca recibida por CONCYTEC para realizar los estudios de maestría.

REFERENCIAS

Grätzel, O. R. B. y. (1991). "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films." *Nature* **353**: 737-740.

REN (2012). "Global Status Report." *Renewables*. from www.ren21.net.

Martineau, D. (2012). "Dye Solar Cells for real, The assembly guide for making your own solar cells." (SOLARONIX): 1-40.

Ioannis Zegkinoglou, M. E. R., C. D. Pemmaraju, Phillip S. Johnson, David F. Pickup, Jose Enrique Ortega, David Prendergast, Gema de la Torre, F. J. Himpsel (2013). "Spectroscopy of Donor -pi-Acceptor Porphyrins for Dye-Sensitized Solar Cells." *THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY* **117**: 13357-13364 .

H. Wang, Y. L., H. Xu, X. Dong, H. Shen, Y. Wang, H. Yang (2009). "An investigation on the novel structure of dye-sensitized solar cell with integrated photoanode." *Renewable Energy* **34**: 163–1638.

A. B. F. Martinson, J. E. McGarrah, M. O. K. Parpia, J. T. Hupp (2006). "Dynamics of charge transport and recombination in ZnO nanorod array dye-sensitized solar Cells." *Physical Chemistry Chemical Physics* **8**, 4655–4659.

J. Bandara, U. W. P., R.G.S.J. Bandara (2005). "The role of n-p junction electrodes in minimizing the charge recombination and enhancement of photocurrent and photovoltage in dye sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology*." *A: Chemistry* **170**: 273-278.

M. Ait Aouaj, R. D., A. Belayachi, F. Rueda, M. Abd-Lefdil (2009). "Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis." *Materials Research Bulletin* **44**: 1458-1461

S. R. Nalage, M. A. C., Shashwati Sen, P. B. Joshi, V. B. Patil (2012). "Sol-gel synthesis of nickel oxide thin and their characterization." *Thin Solid Films* **520**: 4835-4840.

S. V. Ganachari, R. Bhat, R. Deshpande, Venkataraman A (2012). "Synthesis and characterization of nickel oxide nanoparticles by self-propagating low temperature combustion method." *Science and Technology* **4**, 50-53.

ANEXO 4



UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS
LABICER (Laboratorio N° 12)
ANÁLISIS QUÍMICO, CONSULTORÍA E INVESTIGACIÓN



INFORME TÉCNICO N° 0361 – 16 – LAB. 12

1. DATOS DEL SOLICITANTE
 - 1.1 NOMBRE DEL SOLICITANTE : MARIA GALICIA
2. FECHA DE EMISIÓN : 07 / 03 / 2016
3. ANÁLISIS SOLICITADO : DETERMINACION DE COBRE Y NIQUEL
4. DATOS REFERENCIALES DE LA MUESTRA
 - 4.1 IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA :

MUESTRA	DESCRIPCIÓN
M1	POLVO DE TiO_2/NiO
M2	POLVO DE TiO_2/CuO

5. LUGAR DE RECEPCIÓN : LABORATORIO N°12 - FACULTAD DE CIENCIAS
6. CONDICIONES AMBIENTALES : Temperatura: 26.6 °C; Humedad relativa: 61%
1. EQUIPOS UTILIZADOS : Espectrofotómetro de absorción atómica SHIMADZU AA-7000

7. RESULTADOS

MUESTRA	ENSAYO	RESULTADO (ppm)	METODO UTILIZADO
M1	Níquel (Ni)	124.95	Espectrofotometría de absorción atómica
M2	Cobre (Cu)	1392.71	

8. VALIDEZ DEL INFORME TÉCNICO
El informe técnico es válido solo para la muestra y las condiciones indicadas en los ítems del uno (1) al cuatro (4) del presente informe técnico.


Quim. Haris R. Gomez Janampa
Analista Químico
LABICER – UNI


M.Sc. Otilia Acha de la Cruz
Jefa de Laboratorio
CQP 202

El Laboratorio no se responsabiliza del muestreo ni de la procedencia de la muestra.