# UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA DE LA SELVA

### FACULTAD DE RECURSOS NATURALES RENOVABLES



# EFICIENCIA ENERGÉTICA DE LAS PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ZIRCONIO CON DIÓXIDO DE TITANIO PARA LA ELABORACIÓN DE CELDAS SOLARES Tesis

Para optar el título de:

# **INGENIERO AMBIENTAL**

L,

Presentado por:

#### JUAN PERCY ROJAS CUEVA

Promoción 2014

Tingo María – Perú

2014



#### T AMB

### Rojas Cueva, Juan Percyl

-

Eficiencia energética de las películas de Dióxido de Zirconio con Dióxido de Titanio para la elaboración de celdas solares.

54 páginas; 07 cuadros; 35 figuras; 14 ref.; 30 cm. Tesis (Ingeniero Ambiental) Universidad Nacional Agraria de la Selva, Tingo María (Perú). Facultad de Recursos Naturales Renovables

2.

## 1. CELDAS SOLARES

## PELÍCULAS

3. SENSIBILIZADAS CON COLORANTE



UNIVERSIDAD NACIONAL AGRARIA DE LA SELVA Tingo María – Perú



FACULTAD DE RECURSOS NATURALES RENOVABLES

# ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS

Los que suscriben, Miembros del Jurado de Tesis, reunidos con fecha 16 de diciembre de 2014, a horas 2:00 p.m. en la Sala Grados de la Facultad de Recursos Naturales Renovables, para calificar la Tesis titulada:

# "EFICIENCIA ENERGÉTICA DE LAS PELÍCULAS DE DIÓXIDO DE ZIRCONIO CON DIÓXIDO DE TITANIO PARA LA ELABORACIÓN DE CELDAS SOLARES"

Presentado por el Bachiller: **JUAN PERCY ROJAS CUEVA**, después de haber escuchado la sustentación y las respuestas a las interrogantes formuladas por el Jurado, se declara aprobado con el calificativo de **"MUY BUENO"** 

En consecuencia, el sustentante queda apto para optar el Título de INGENIERO AMBIENTAL, que será aprobado por el Consejo de Facultad, tramitándolo al Consejo Universitario para la otorgación del Título correspondiente.

Tingo María, 29 de diciembre de 2014.

Ing. Mg. WILFREDO ALVA Ing. M.SC. ROWALD M. PUERTA TUESTA VAI DIVIEZO PRESIDENTE Ing. VICTOR M BETET ÁLVARADO Dr. CÉSAR SAMUEL **OPF**7 vocâl ASESOR

#### DEDICATORIA

A mis padres Rosa y Juan: por

el amor, esfuerzo y

perseverancia con sus hijos

A mi hermana Katia: razón de mi superación y por la felicidad que me brinda

> A mí enamorada Natalia por su comprensión y ayuda en el logro de mis objetivos para alcanzar las metas de mi profesión.

A mis hermanos: Talita, Daysi, y Damaris; por su cariño y apoyo en los momentos difíciles.

#### AGRADECIMIENTO

- A DIOS, por darme la vida y/o salud para poder permitirme culminar satisfactoriamente mi especialización profesional.
- A la Universidad Nacional Agraria de la Selva y docentes de la Facultad de Recursos Naturales Renovables, por contribuir en mi especialización profesional.
- Al Dr. Cesar López López, asesor del presente trabajo de investigación científica, por su aporte durante el trabajo de investigación.
- A los jurados de tesis: Ing. Víctor Beteta Alvarado, Ing. Ronald Hugo Puerta Tuesta, Ing. Alva Valdivieso Wilfredo por sus oportunas sugerencias.
- A todas las personas que de una u otra forma me brindaron su apoyo moral y muy en especial a la Dr. María Quintana Caceda, Ing.Rusel Nazario Villacorta, a mi compañero y hermano Bacilio Tavera Jimy.

# ÍNDICE

-----

# Página

1.	INTE	RODUCCIÓN1				
II.	REV	/ISIÓN DE LITERATURA				
	2.1.	Efecto	invernadero	4		
		2.1.1.	Causas del efecto invernadero	4		
		2.1.2.	Consecuencias del efecto invernadero	5		
	2.2.	Proble	mas ambientales por la emisión de los gases de efecto			
		inverna	adero	5		
	2.3.	Sistem	a sensibilizado para celdas solares	7		
		2.3.1.	Principio de funcionamiento	9		
		2.3.2.	Electrolito	13		
		2.3.3.	Semiconductor en contacto con el electrolito	14		
		2.3.4.	El colorante	15		
		2.3.5.	Contraelectrodo	16		
		2.3.6.	Absorción de la luz	16		
		2.3.7.	Transporte de carga en el semiconductor y regeneración			
			del colorante	17		
		2.3.8.	Dióxido de titanio mezclado con óxidos aislantes para			
			mejorar la eficiencia	18		
	2.4.	Rend	imiento fotovoltaico	19		

	2.5.	Descripción de la situación y tendencias mundiales en energía y	
		transición energética sobre la emisión de gases de efecto	
		invernadero 22	2
		2.5.1. Descripción del desempeño del sector del Sistema	
		Eléctrico Interconectado Nacional	2
		2.5.2. Descripción del desempeño del Sector Eléctrico a nivel	
		Mundial 27	7
		2.5.3. Transición energética	)
III.	ΜΑΤ	TERIALES Y MÉTODOS 32	2
	3.1.	Descripción de la zona de trabajo	3
		3.1.1. Lugar de ejecución 32	2
		3.1.2. Aspectos metereológicos	>
	3.2.	Materiales y equipos	ł
		3.2.1. Materiales	ł
		3.2.2. Equipos 34	ł
	3.3.	Metodología	\$
		3.3.1. Preparación de celdas solares sensibilizadas con colorantes .3	5
		3.3.2. Ensamblaje	,
		3.3.3. Datos de las películas de ZrO <sub>2</sub> y TiO <sub>2</sub> 38	\$
		3.3.4. Datos de fotoelectroquímica de las películas de las celdas a	
		registrar	\$
IV.	RES	ULTADOS 40	)
	4.1.	Preparación de las celdas solares sensibilizadas con	
		colorante 40	)

	4.2.	Obtención de las curvas de intensidad de corrientes versus	
		voltaje de las celdas a irradiancia de la lámpara de	
		xenón	41
	4.3.	Obtención de las curvas IPCE versus longitud de	
		onda	42
	4.4.	Comparación de la eficiencia de la película de dióxido de titanio	
		con las tres películas de dióxido de zirconio y TiO2 para el tipo	
	·	sensibilizado	43
V.	DISC	CUSIÓN	45
	5.1.	Preparación de las celdas solares sensibilizadas con	
		colorante	45
	5.2.	Obtención de las curvas de intensidad de corrientes versus	
		voltaje de las celdas a irradiancia de la lámpara de	
		xenón	46
	5.3.	Obtención de las curvas IPCE versus longitud de	
		onda	47
	5.4.	Comparación de la eficiencia de la película de dióxido de titanio	
		con las tres películas de dióxido de zirconio y TiO2 para el tipo	
		sensibilizado	48
VI.	CON	NCLUSIONES	49
VII.	REC	COMENDACIONES	50
VIII.	ABS	STRACT	51
IX.	REF	ERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52
X.	ANE	XOS	54

	4.3.	Obtención	de	las	curvas	IPCE	versus	longitud	de	
		onda					••••••		•••••	34
	4.4.	Comparaciór	n de la	ı efici	encia de	la pelíci	ula de dió	xido de tita	anio	
		con las tres	pelícu	las d	e dióxido	de zirc	onio y TiC	D <sub>2</sub> para el	tipo	
		sensibilizado								35
V.	DIS	CUSIÓN		•••••						49
VI.	CONCLUSIONES									95
VII.	REC	COMENDACIC	NES		••••••					97
IX.	REF	ERENCIAS B	IBLIO	GRÁF	ICAS					100
Х.	ANE	XOS				•••••				106

## ÍNDICE DE CUADROS

# Página

1.	Consumo de energía por habitante	23
2.	Datos de consumo de energía primaria total a nivel mundial	28
3.	Datos de consumo mundial de energía total por sector en el año 2010	29
4.	Datos de las películas de dióxido de titanio con diferentes pasadas de	
	solución de dióxido de titanio	41
5.	Resumen de los datos ordenados para cada celda	43
6.	Datos de la caracterización de las celdas solares de dióxido de titanio	
	con 2, 4, 6 y sin pasadas de solución de dióxido de zirconio	55
7.	Datos IPCE y longitud de ondas para las celdas sensibilizadas con	
	colorante	56

# ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1.	Esquema de una celda solar sensibilizada con colorante. Se observan
	sus principales componentes como el colorante, el semiconductor,
	vidrios conductores, platino y electrolito, que juntos transforman los
	fotones en corriente eléctrica 9
2.	Diagrama de energía para un semiconductor tipo-n en contacto con un
	electrolito a) antes y b) después del equilibrio
3.	Proceso de transferencia de carga desde el metal hacia el ligado y
	proceso de transferencia de carga desde el colorante hacia el
	semiconductor 17
4.	Transporte de electrones a través del semiconductor debido a una
	distribución de coeficientes de difusión relacionados a la presencia de
	estados energéticos trampa. La alta actividad electrocatalítica del
	platino favorece la formación de los iones de iodo que regeneran al
	colorante oxidado cerrando de esa manera el circuito de la celda
	solar
5.	Curva característica de una celda solar. Curva I versus V 21
6.	Variación del consumo de energía por habitante del año 1990 hasta el
	2010

	7.	Consumo total de energía por sectores expresados en porcentajes en	
		el año 2012	24
	8.	Consumo total de energía por combustibles expresados en porcentaje	
		en el año 2012	25
·	9.	Datos sobre evolución de la estructura de consumo de energía por	
		productos en el periodo 1970 - 2009	26
	10.	Distribución de la demanda de energía del SEIN durante el año	
		2010	27
	11.	Distribución del uso mundial de energía primaria total	28
	12.	Emisiones de gases de efecto invernadero por sectores a nivel mundial	
		en el año 2010	30
	13.	Ingreso, energía, emisiones e intensidades a nivel mundial	31
	14.	Curvas de voltaje versus corriente de las celdas	41
	15.	Curvas de longitudes de ondas versus IPCE obtenidas para cada	
		celda solar	42
	16.	Eficiencia obtenida versus el número de pasadas de solución de	
		dióxido de zirconio	44
	17.	Mecanismo de reacción del TiO2 sensibilizado y modificado con ZrO2	
		en presencia de la luz	63
	18.	Proceso de medidas de eficiencia en la conversión fotón incidente	
		corriente (IPCE)	63
	19.	Pesando el dióxido de titanio y dióxido de zirconio	64
	20.	Sonicación de la mezcla de dióxido de titanio y dióxido de	
		zirconio	64

,

21.	Agitación de la mezcla de dióxido de titanio y posteriormente de la	
	mezcla de dióxido de zirconio	65
22.	Realizando las mascaras de las celdas en una área de 0.25 cm <sup>2</sup>	65
23.	Películas depositadas sobre los vidrios conductores de 0.25 cm <sup>2</sup> de	
	área	66
24.	Preparación del electrolito para sensibilizar a las celdas	66
25.	Tratamiento térmico de las celdas a 450°C	67
26.	Imagen de la sección transversal del sustrato con la capa para 2	
	pasadas tomada por un MBE a una escala de 300 nm	67
27.	Imagen de la sección transversal del sustrato con la capa para 4	
	pasadas tomadas por un MBE a una escala de 100 nm	68
28.	Superficie para la capa de 6 pasadas, a una escala de 2 $\mu m$	68
29.	Celdas depositadas en el colorante	69
30.	Retiro de las celdas del colorante, después de 12 horas	69
31.	Celdas pigmentadas de dióxido de titanio y dióxido de titanio con	
	dióxido de zirconio	70
32.	Preparación del contraelectrodo platinizado	70
33.	Tratamiento térmico de los contraelectrodos a 450°C	71
34.	Celdas armadas sin sellar, se le adicionó el electrolito para la	
	evaluación	71
35.	Sistema utilizado para la determinación de las curvas corriente versus	
	voltaje	72

#### RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se prepararon y se evaluaron la eficiencia energética de las películas de dióxido de zirconio con dióxido de titanio respecto al dióxido de titanio sensibilizados con colorante, se basó en la metodología de Blading para depositar las películas a los substratos conductores con un tratamiento térmico a 450 °C, sensibilizados con colorante (N719). Se agregó una capa adicional de dióxido de zirconio en el electrodo, debido que el electrodo tiene gran porosidad y no tiene un buen contacto con el vidrio conductor (FTO) por eso se propuso agregar una capa más compacta que ayude a la transferencia del electrón del electrodo al contraelectrodo y evite el contacto directo entre el vidrio conductor (FTO) y el electrolito. De ese modo se evita la recombinación del electrón del vidrio (FTO) con el hueco de electrolito. Posteriormente se realizó determinadas caracterizaciones para visualizar el espesor de la capa mediante Microscopia de Barrido Electrónico. Finalmente se determinó la curva I-V y la curva IPCE-longitud de onda para analizar su eficiencia con una radiación de 1000W/m<sup>2</sup>, la película de dióxido de titanio con 6 pasadas de solución de dióxido de zirconio alcanzó una eficiencia de 1.88%.

#### I. INTRODUCCIÓN

En la industria de la generación de energía fotovoltaica son varias las necesidades para el uso de este sistema, tales como ahorrar fuentes de energía no renovable y evitar la contaminación ambiental por la generación de electricidad. La energía fotovoltaica se debe al espectro solar, contiene luz visible (fotones difusores emitidas) y radiaciones tipo UV, IR, X, etc. Estos fotones inciden en las células fotovoltaicas, creándose un campo de electricidad, cuanto más intensa sea la luz, mayor será el flujo de electricidad. Así se genera un circuito eléctrico por acción de la radiación difusa en diversas células fotovoltaicas de celdas solares. Desde su aparición se ha pasado por varias generaciones de celdas solares, la tercera de ellas nace aproximadamente en el año 1994 como producto de la nanotecnología, teniendo distintos tipos, como las celdas en base a puntos cuánticos, las celdas sensibilizadas con colorante o las celdas orgánicas, que están todas aún en proceso de investigación pero que cuentan con notables resultados que alientan a continuar las investigaciones.

Los dispositivos fotovoltaicos se basan en el concepto de separación de carga eléctrica en una interfaz de dos materiales de conducción de diferente mecanismo, capaces de transformar directamente la energía solar en energía eléctrica, en este contexto se han diseñado diversas aplicaciones de películas de óxidos semiconductores para la obtención de energía fotovoltaica.

Según GRATZEL (2003), con respecto a las películas y polímeros conductores su fabricación es de bajo costo y cuyas características serían facilitando su demanda en el mercado. En la actualidad es posible almacenar y separar la carga eléctrica en las películas de óxidos semiconductores por sustitución de la fase de contacto en un electrolito liquido, gel o sólida, formando una fotocélula electroquímica profunda.

Es importante el uso de películas semiconductoras nanocristalinas sensibilizadas con colorante como dispositivos de energía fotovoltaica para la generación de energía eléctrica, debido a su área pequeña bajo, generando eficientemente la energía eléctrica como alternativa de energía renovable, su aplicación en beneficio del hombre: no contamina el ambiente y su potencia disponible puede ser considerable. En esta investigación se buscará demostrar la obtención de la energía fotovoltaica a través de celdas solares con películas de ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> y un colorante.

Como interrogante se planteó ¿El uso de películas de dióxido de zirconio con dióxido de titanio para elaborar celdas solares, será capaz de generar energía eléctrica?

Se plantea como hipótesis: las celdas a base películas de TiO<sub>2</sub> con diferentes pasadas de solución de ZrO<sub>2</sub> alcanzará una eficiencia energética superior a la de la película de TiO<sub>2</sub>.

2

Determinar la eficiencia energética de las películas del dióxido de zirconio con dióxido de titanio respecto al dióxido de titanio sensibilizados con colorante.

#### 1.1.1. Objetivos específicos

- Preparar celdas solares sensibilizadas con colorante.
- Obtener curvas de intensidad de corrientes versus voltaje de las celdas a irradiancia de la lámpara de xenon.
- Obtener curvas de eficiencia de conversión de los fotones en electrones
  (IPCE) versus longitud de onda.
- Comparar la eficiencia de la pelicula de dióxido de titanio con las tres películas de dióxido de zirconio y dióxido de titanio para el tipo sensibilizado.

#### II. REVISIÓN DE LITERATURA

#### 2.1. Efecto de invernadero

Es un fenómeno por el cual los gases que se encuentran en la atmósfera retienen el calor emitido por la Tierra. Este calor proviene de la radiación solar, pero cuando rebota sobre la superficie terrestre queda atrapado por la barrera de gases. Al quedarse estos gases entre suelo y atmósfera, sin poder quedar liberados al espacio, el efecto producido a escala planetaria es muy similar al de un invernadero. El efecto invernadero es la principal causa del calentamiento global (GARCIA, 2000).

#### 2.1.1. Causas del efecto invernadero

Los gases responsables de este efecto son principalmente el dióxido de carbono y el metano. Estos gases, junto a otros, han existido desde los orígenes de la tierra. Pero su presencia en la atmósfera empezó a multiplicarse durante la revolución industrial, momento en el que los avances tecnológicos obligaron al uso de combustibles fósiles. A partir de entonces, esta dinámica no ha hecho más que incrementarse, alcanzando un 35% más de dióxido de carbono que en los niveles preindustriales. La dependencia casi total de un modelo energético basado en el carbón, el gas y el petróleo nos

está conduciendo a unas alteraciones en el clima de efectos desastrosos para la vida en el planeta. Las emisiones de gases aumentan en torno al 0,4% anual y seguirán haciéndolo si no modificamos nuestro abastecimiento de energético. El 80% de la energía que utilizamos en Perú proviene de combustibles fósiles, y casi toda ella es importada. Si seguimos con esta tendencia estaremos alentando una situación insostenible y cambios irreversibles sobre el clima. Debemos revisar nuestro modelo energético, apostar por las energías renovables y gestionar mejor nuestros recursos energéticos (SALAZAR, 2010).

#### 2.1.2. Consecuencias del efecto de invernadero

Las consecuencias del efecto invernadero ya se dejan ver y provocan consecuencias terribles, sobre todo en las zonas más pobres del planeta. Las consecuencias más comunes son: La deforestación, desertización, inundaciones, huracanes, tifones, sequía y fusión de los casquetes polares (GARCIA, 2000).

# 2.2. Problemas ambientales por la emisión de los gases de efecto invernadero

La problemática ambiental se constituye fundamentalmente por dos componentes, el cambio climático y la reducción o pérdida de biodiversidad, y es causada principalmente por la utilización inadecuada que ha hecho el ser humano del territorio y de sus recursos naturales, lo que ha conducido a una crisis que coloca de manifiesto la necesidad de replantear la relación hombre y la naturaleza, como único medio para garantizar su supervivencia en el planeta. El 84% de las emisiones por quema de combustibles fósiles en el planeta provienen de países miembros del G20 (Alemania, Arabia Saudita, Argentina, Australia, Brasil, Canadá, China, Corea del Sur, Estados Unidos, Francia, India, Indonesia, Italia, Japón, México, Reino Unido, Rusia, Sudáfrica, Turquía y la Unión Europea). El nivel de emisiones de GEI en la atmósfera está ocasionando cambios en el sistema climático de nuestro planeta (RAUPACH, 2009; FRIEDLINGSTEIN *et al.*, 2009; HOUGHTON *et al.*, 2010).

Los combustibles fósiles son los depósitos geológicos de materiales orgánicos, como plantas y animales, enterrados y en descomposición, que al estar sometidos al calor a la presión se convierten en petróleo crudo, carbón o gas natural. Esta fuente de energía es no renovable, o sea que es importante buscar alternativas a esta fuente en pos del medioambiente, ya que se estima que se agotarán en menos de 100 años.

El uso industrial de estos productos generan contaminantes químicos y físicos perjudiciales para la salud. Tanto las radiaciones electromagnéticas, como las substancias como el arsénico, el plomo, el benceno o el uranio producen efectos nocivos en la salud del ser humano, que entra en contacto con ellas. Los combustibles fósiles son utilizados para producir energía térmica y eléctrica. Pero la combustión, la extracción, la elaboración y el transporte de estos combustibles fósiles tienen una consecuencia directa en el efecto invernadero. Casi un 80% de las emisiones de dióxido de carbono provienen del consumo y de la transformación de los combustibles fósiles en energía, siendo el mayor contaminante y productor del efecto invernadero (SALAZAR, 2010).

#### 2.3. Sistema sensibilizado para celdas solares

Son sistemas fotovoltaicos que se obtienen por iluminación de un electrodo que se encuentra inmerso en un electrolito, pero fue hasta 1954 cuando se empieza a estudiar este tipo de dispositivo fotovoltaico. Reportando una eficiencia de 6% cuando se realiza la unión de dos semiconductores de silicio.

Una celda solar consiste de la unión de semiconductores que son capaces de generar electrones y huecos por acción de la luz, se conocen diferentes clases de uniones pero la más común constituye las uniones de semiconductores tipo p y tipo n (GRATZEL, 2003).

En contraste con todos los semiconductores sólidos convencionales, la celda solar sensibilizadas es una celda fotoelectroquímica, que se usa un electrolito liquido que sirve de conducción de los iones, es decir un medio para el transporte de carga.

La celda solar sensibilizada es un dispositivo electroquímico donde la absorción de la luz ocurre en las moléculas del colorante las cuales están adheridas al material semiconductor, el material con el que se obtiene hasta el momento los mejores resultados es el dióxido de titanio. El principio general de este dispositivo se asemeja a lo que ocurre en la fotosíntesis donde se genera una cierta energía cuando la luz es absorbida por las hojas de color verde de las plantas.

La absorción de la luz se realiza a través del colorante lo cual origina una promoción del electrón de sus orbitales moleculares hacia la banda de conducción del semiconductor, una sola capa del colorante sobre el semiconductor sólo puede absorber un mínimo porcentaje de luz cando solamente las moléculas del colorante serán los que contribuyan a la generación de carga

Para que la absorción sea mayor se utiliza nanopartículas del semiconductor que tiene un área superficial mucho mayor lo que permite que se tenga una mayor cantidad de colorante en contacto con el semiconductor y con el electrolito (ALARCON, 2005).

Fueron inventadas en el año 1991 en Suiza, las celdas solares sensibilizadas con colorante (CSSC) proveen una técnica económica alternativa de fabricación de los sistemas fotovoltaicos convencionales, los materiales que se usan para su elaboración son: vidrio conductores, nanocristales semiconductores además de otros como colorantes y electrolito que son medianamente caros. Sus niveles de eficiencia bordean actualmente el 10% mientras continua en investigación (GRATZEL, 2003).

#### 2.3.1. Principio de funcionamiento

Este tipo de celda solar usa moléculas coloreadas adsorbidas sobre óxidos semiconductores nanocristalinos como TiO<sub>2</sub> o óxido de aluminio y s para colectar la luz del sol, la absorción de la luz (por los colorantes) y el proceso de colección de la carga (por el semiconductor que actúa como electrodo) son separados, imitando de esta manera a la natural absorción de la luz en la fotosíntesis. La carga producida es transportada y aprovechada hacia un resistor externo y luego llega hasta un contraelectrodo donde se completa el circuito mediante el uso de un electrolito (fig. 1). Se puede dividir el proceso de funcionamiento de la celda en tres pasos: absorción de la luz, transporte de la carga y regeneración (NAUPA *et al.*, 2011).



Figura 1. Esquema de una celda solar sensibilizada con colorante. Se observan sus principales componentes (NAUPA *et al.*, 2011).

La manera como funciona una celda solar sensibilizada se muestra en la Figura .Cuando la luz interactúa con el colorante ocurre una excitación del electrón de tal manera que un electrón es excitado del nivel energético HOMO hacia el nivel energético LUMO el que luego es transferido hacia la banda de conducción del semiconductor de dióxido de titanio.

El dióxido de titanio recoge este electrón y lo transfiere a la superficie conductora en la cual se encuentra depositado (SnO<sub>2</sub>: F), este electrón luego es canalizado por un circuito externo hacia el contra electrodo que en este caso es una película delgada de platino. El colorante es oxidado cuando pierde el electrón por acción de la luz, luego ocurre la reducción del electrolito por acción del electrón transferido del contra electrodo (ALARCON, 2005).

#### 2.3.1.1. Semiconductor

De acuerdo a la teoría cuántica, la interacción que se presenta entre dos orbitales atómicos está representada por la suma de dos funciones de onda que representan los niveles discretos de energía para un electrón en el átomo. La interacción entre los estados energéticos depende del acoplamiento de los orbitales, del apantallamiento nuclear de las nubes electrónicas y de las diferentes energías de los orbitales. En un sólido, los átomos se agrupan en forma de una red cristalina, lo que origina el desdoblamiento de los niveles energéticos, este desdoblamiento puede ser muy pequeño de tal forma que se formen sistemas continuos llamadas bandas electrónicas. El semiconductor actúa no solo como un electrodo de gran área superficial para las moléculas del colorante sino también como un medio de transporte para los electrones inyectados desde el colorante. La generación de electrones hacia la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> bajo iluminación resulta en un gradiente de concentración de electrones en el electrodo y de esta manera los electrones son llevados por difusión. A partir de las moléculas del colorante hasta el otro extremo del semiconductor (NAUPA *et al.*, 2011).

#### 2.3.1.2. Dióxido de Titanio

El dióxido de titanio es un semiconductor tipo n de alta dureza y resistente al ataque de ácidos; es bastante usado en procesos industriales como en la fabricación de tintes, pastas dentrífica, etc.

El dióxido de titanio es el material con el que en la actualidad se obtienen los mejores resultados en celdas solares debido a sus propiedades ópticas, es de un color blanquecino que permite la coloración de sus moléculas fácilmente. Existen tres tipos de estructuras cristalinas: rutilo, anatasa y brokita; estos pueden ser sintetizados por diferentes métodos tales como, sol gel, sputtering, etc. Las fases más comunes son anatasa y rutilo, los cuales son transparentes en el rango visible y en el infra rojo cercano (ALARCON, 2005).

#### 2.3.1.3. Óxido de Zirconio

El óxido de zirconio se encuentra en la naturaleza formando parte de diversos minerales, los más importantes son: Badeleyita (ZrO<sub>2</sub>) y Zircón (ZrSiO<sub>4</sub>), principales fuentes de obtención de la circonita. El Zircón, aunque necesita un tratamiento mayor, es mucho más utilizado como materia prima para obtener circonita que la Badeleyita, debido a que el Zircón es uno de los minerales más abundantes en la corteza terrestre (WIBERG, 1995)

Al ZrO<sub>2</sub> se le conoce con varios nombres: óxido de circonio, dióxido de circonio o circona. Si está en su forma cristalina se llama circonia cúbica o circonita. El óxido de circonio es un material de gran interés industrial y tecnológico. El ZrO<sub>2</sub> se presenta en tres fases cristalinas diferentes dependientes de la temperatura: Monoclínica (estable termodinámicamente a la temperatura ambiente hasta 1170 °C), tetragonal (estable de 1170 °C hasta 2370 °C) y la cubica (estable hasta su punto de fusión, 2650 °C).

El mayor empleo del zirconio corresponde a sus compuestos para la industria cerámica: refractarios, vidriados, barnizados, moldes fundidos y arenas abrasivas, componentes de cerámica eléctrica. La incorporación del óxido de zirconio al vidrio incrementa significativamente su resistencia a los álcalis. El zirconio metálico se utiliza casi exclusivamente para el revestimiento de los elementos combustibles de uranio en las plantas nucleares. Otra aplicación significativa es la de los flashes fotográficos (OROSCO; PERES, *et al.* 2003).

#### 2.3.2. Electrolito

A diferencia de los metales y semiconductores, en un electrolito la corriente es transportada por iones. Estos iones son formados por la disociación de sales en un solvente dado. En contraste con los semiconductores donde solo se tienen dos tipos de portadores donde uno es el que prevalece debido a las impurezas que tenga (tipo –n o tipo-p) en el caso de los electrolitos se tienen siempre presentes los iones que se forman en iguales concentraciones(anión y catión).

El par redox utilizado para la celda solar sensibilizada es la relacion entre anion iodo y aniones triodo  $(I^-/I_3^-)$ , El  $(I^-)$  previene la recombinación del electron de la especie oxidada del colorante y el  $I_3^-$ es el que cede el electrón al colorante. Algunas características necesarias para determinar el par redox para una celda solar:

- tiene que tener potencial redox termodinámicamente favorable con respecto al potencial redox del colorante.
- alta solubilidad en el solvente a ser usado en la celda, para tener una alta concentración de cargas en el electrolito.
- alto coeficiente de difusión.
- alta estabilidad de las formas oxidadas y reducidas, que hará que se operen durante un largo tiempo.
- químicamente inerte con todos los componentes de la celda.
  (ALARCON, 2005).

#### 2.3.2.1. Solvente

Otro aspecto importante en la preparación del electrolito es el solvente en el cual se va a disolver el par redox de la relación de los aniones de ioduro y tríodo  $(I^-/I_3^-)$ , para el caso de la celda solar sensibilizada no es posible usar al agua como solvente, debido a que el colorante es soluble en soluciones acuosas, entonces es conveniente utilizar solventes orgánicos.

#### 2.3.2.2. Aditivos

El rendimiento de la celda solar puede ser incrementada adicionando algunos aditivos al electrolito, uno de los componentes redox es el tríodo que absorbe la luz a una longitud de onda menor de 500 nm, por consiguiente la concentración del tríodo (I<sub>3</sub>) no debe ser muy alta. Para poder suplir este problema se adiciona el tetrabutiilamonio (TBA), el cual convierte la absorción en el rango visible del tríodo ( $I_3^-$ ) en una solución menos coloreada de iones I0<sup>-</sup> el cual es reducido a I<sup>-</sup> + OH<sup>-</sup> en el contraelectrodo. (NAUPA *et al.*, 2011).

#### 2.3.3. Semiconductor en contacto con el electrolito

Según ALARCON (2005), cuando un semiconductor sólido está inmerso en un electrolito líquido con un potencial redox, presenta un equilibrio electroquímico entre el sólido y el líquido, es decir que los potenciales químicos del sólido ( $\mu_e$ ) serán los mismos que los potenciales químicos de liquido ( $V_{redox}$ ). Al establecer el equilibrio para un semiconductor tipo n, los electrones

en el semiconductor son transferidos al electrolito hasta alcanzar el potencial redox de la solución, originando entonces una deficiencia de electrones en la parte superficial del sólido, esta deficiencia origina una deflexión energética (W) como se muestra en la Figura 2





#### 2.3.4. El colorante

Según ALARCON (2005), el colorante es una de las partes más importantes en este tipo de dispositivos, porque es el lugar donde se lleva a cabo la conversión cuántica del electrón y su uso se debe principalmente a tres factores importantes: la absortividad, el potencial electroquímico y el tiempo de vida del estado excitado.

#### 2.3.5. Contraelectrodo

Se usa como contra electrodo al platino, éste se puede depositar sobre un semiconductor tipo n (SnO<sub>2</sub>: F) por diferentes métodos, por ejemplo spin coating o por técnica de Chemical Vapor deposition, en la actualidad se usa una solución del H<sub>6</sub>PtCl<sub>6</sub> que se deposita sobre un substrato y posteriormente es tratada térmicamente obteniéndose una capa delgada de platino

#### 2.3.6. Absorción de la luz

La absorción de la luz se lleva a cabo recubriendo la superficie de los electrodos semiconductores porosos con moléculas sensibilizadas, ajustadas para absorber la luz o fotones incidentes. La adsorción de la molécula sobre la superficie del semiconductor se da específicamente en los grupos carboxílicos (COOH) al final de los anillos piridílo de la molécula colorante N719 y N3, formando enlaces con la superficie del TiO<sub>2</sub> (Fig. 7) (NAUPA *et al.*, 2011).

Según ALARCON (2005), la absorción de un fotón por una molécula de colorante ocurre por una excitación entre los estados electrónicos de la molécula. La excitación de los complejos de rutenio vía absorción fotónica es una transferencia de carga del metal hacia el ligando (TCML) (Fig7). Cuando ocurre la excitación, un electrón va desde el nivel HOMO al nivel LUMO.

16



Figura 3. Proceso de transferencia de carga desde el metal hacia el ligado y proceso de transferencia de carga desde el colorante hacia el semiconductor (ALARCON, 2005).

# 2.3.7. Transporte de carga en el semiconductor y regeneración del colorante

Según ALARCON (2005), el semiconductor actúa no solo como un electrodo de gran área superficial para las moléculas del colorante sino también como un medio de transporte para los electrones inyectados desde el colorante. La generación de electrones hacia la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> bajo iluminación resulta en un gradiente de concentración de electrones en el electrodo y de esta manera los electrones son llevados por difusión hasta el otro extremo del semiconductor hasta la película conductora. Las mediciones han mostrado que la difusión de electrones está caracterizada por una

distribución de coeficientes de difusión, las cuales han sido relacionados a saltos de los electrones a través de estados trampas de distintas profundidades.



Figura 4. Transporte de electrones a través del semiconductor debido a una distribucion de coeficientes de difusion relacionados a la presencia de estados energéticos trampa. La alta actividad electrocatalítica del platino favorece la formacion de los iones de iodo que regeneran al colorante oxidado cerrando de esa manera el circuito de la celda solar (ALARCON, 2005).

# 2.3.8. Dióxido de titanio mezclado con óxidos aislantes para mejorar la eficiencia:

Según ALARCON (2005), dentro de las posibles formas de incrementar la eficiencia del dispositivo es la de mezclar el dióxido de titanio con óxidos aislantes por ejemplo: óxido de aluminio, óxido de zirconio, óxido de manganeso, etc. Uno de los estudios actúales es el uso de recubrimiento de los nanoporos del óxido de titanio con óxido de aluminio, la razón por el que se usa este óxido de aluminio es porque reduce la recombinación existente en este dispositivo.

La recombinaciones se presenta tanto en la fase sólida (trampas) como en la interface sólido-líquido, estas recombinaciones son producidas cuando los fotones entran en contacto con el colorante de la celda solar produciéndose el salto del electrón de un nivel de menor energía HOMO (Hight Occupied Molecular Orbital) a otro de mayor energía LUMO (Low Unoccupied Molecular Orbital.

#### 2.4. Rendimiento fotovoltaico

Según LEÓN *et al.* (2011), para saber el rendimiento de la celda se realizará la curva de la corriente versus voltaje, donde incluirán la determinación de la corriente máxima, la corriente de cortocircuito, voltaje máximo, voltaje máxima obtenidos a corriente cero, factor de forma (FF) y la eficiencia (n)| generadas por la irradiación de luz monocromática. A continuación se presentan los términos con sus respectivas formulas:

#### Voc (Tensión de circuito abierto)

Es el máximo valor de tensión en extremos de la célula y se da cuando esta no está conectada a ninguna carga.

19

En este punto de funcionamiento la potencia entregada a una carga es máxima.

#### Corriente en corto circuito (lsc)

Se define como el máximo valor de corriente que circula por una célula fotovoltaica y se da cuando la célula está en cortocircuito.

#### Factor de forma (FF)

Este parámetro es indicativo de la calidad de la célula y se calcula como el cociente de potencia máxima que se puede entregar a una carga entre el producto de la tensión de circuito abierto y la intensidad de cortocircuito. Se calcula de la siguiente manera:

$$FF = \frac{l_m V_m}{l_{sc} V_{oc}} \tag{1}$$

Donde:

 $I_m$ .  $V_m$ : Es la potencia máxima entregada a la carga

Isc : Corriente en corto circuito

V<sub>oc</sub> : Voltaje en circuito abierto

#### Rendimiento (n)

Se calcula como el cociente entre la máxima potencia eléctrica que se puede entregar a la carga (PM) y la irradiancia incidente (PL) sobre la célula, que es el producto de la irradiancia incidente G por el área de la célula S.

$$n = \frac{P_M}{S.G} \tag{2}$$



(ALARCON, 2005).

Según ALARCON (2005), se tiene referencia que el aumento del espesor de la matriz de compacta se ha traducido en un aumento de  $V_{0C}$  y  $I_{SC}$ . Puede tenerse en cuenta que nanodimensiones, es decir, el espesor de la matriz utilizada para el transporte de electrones desempeñan un papel fundamental. Se ha reportado que las nanoestructuras de mayor grosor proporcionan una mayor eficiencia.

Otro indicador del rendimiento es el IPCE. El IPCE es un parámetro que depende del espectro y de las propiedades fotofísicas de los colorantes, de la inyección de carga del colorante al semiconductor y también de la eficiencia colectora de luz. En el IPCE se mide el porcentaje de conversión de la luz que incide en una célula solar en electrones para cada longitud de onda, obteniendo así una gráfica donde se representa el porcentaje de conversión a cada longitud de onda (NAUPA *et al.*, 2011). Según ALARCON (2005), comparando dos fotorespuesta es fácil identificar quien tiene más eficiencia IPCE, las películas que presenta de mayor espesor tendrán más eficiencia.

Con respecto al rendimiento de una celda solar a base de película de dióxido de titanio nanocristalino con el colorante N719, produce una eficiencia del 0.6 % ( $I_{SC} = 1.5 - 2.2 \text{ mA/cm}^2 \text{ y V}_{OC} = 0.4 - 0.5 \text{ V}$ ) con respecto al El IPCE máximo fue del 19 % en el pico de la banda de absorción visible del colorante Si el grosor de estas películas pudiera ser aumentada moderadamente, la eficiencia de la célula solar sería mejorada como resultado del incremento de movilidad iónica en el electrolito (ALARCON, 2005).

- 2.5. Descripción de la situación y tendencias mundiales en energía y transición energética sobre la emisión de gases de efecto invernadero
  - 2.5.1. Descripción del desempeño del sector del Sistema Eléctrico Interconectado Nacional
    - 2.5.1.1. Evolución del consumo de energía

Según el MINEM (2012), a través de su matriz energética representa los datos registrados del consumo de energía por habitante en el Perú, tomados por el sector Eléctrico Interconectado Nacional, estos datos fueron tomados entre los años 1990 y 2010; En el cuadro 2 se presenta los datos de consumo de energía percapita y en la Figura 6 se muestra el crecimiento irregular del consumo de energía en su evolución durante el
### periodo 1990 - 2010.

Año	Consumo de energía percapita (TJ/10)
1990	17
1992	16
1994	18
1996	18.2
1998	18.9
2000	17.3
2002	17.5
2004	18.3
2006	17.4
2008	20.7
2010	21.14





#### 2010.

Fuente: MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINAS (2012).

#### 2.5.1.2. Cambio en la estructura de consumo energético

Según el MINEM (2012), el sector transporte es el que más consumo de energía tuvo el Perú en el año 2012 expresados en porcentajes, la cual se representa en la Figura 7 y la Figura 8 muestra el consumo total de energía por combustibles expresados en porcentaje en el año 2012, estos datos fueron registrados por el sector Eléctrico Interconectado Nacional, registrándose como consumo final total de energía de 654,115 TJ



Figura 7. Consumo total de energía por sectores expresados en porcentajes en

#### el año 2012.

Fuente: MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINAS (2012).



Figura 8. Consumo total de energía por combustibles expresados en porcentaje en el año 2012.

Fuente: MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINAS (2012).

Según el MINEM (2012), muestra en la Figura 9 datos sobre la evolución de la estructura del consumo de energía por productos en el período 1990 – 2009, contrastando la preponderancia de las fuentes fósiles y la creciente participación del gas natural fuente de energía desde el año 2004. En el caso de la generación de electricidad, la contribución del gas natural pasó de 5.9% en el año 2003 al 35.4% en el 2010.





Fuente: MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINAS (2012).

#### 2.5.1.3. Consumo de Energía Eléctrica

Según el MINEM (2012), la demanda total de energía eléctrica durante el 2010, este consumo fue 35,907 GWh, de los cuales el 58.3% corresponde a hidroelectricidad, 35.5% con gas natural, 3.3% con carbón mineral, 2.7% con Diesel y petróleo residual y 0.2% con biomasa (bagazo de caña), lo cual se contrasta en la Figura 10.



Figura 10. Distribución de la demanda de energía del SEIN durante el año 2010 Fuente: MINISTERIO DE ENERGÍA Y MINAS (2012).

# 2.5.2. Descripción del desempeño del Sector del Eléctrico a nivel Mundial

### 2.5.2.1. Evolución del consumo de energía primaria total

Según WORLD BANK (2012), el consumo de energía primaria total, registrados por el Banco Mundial en los años de 1950 hasta el 2006 se representa en la Figura 11 y en cuadro 3 se muestra la distribución del uso mundial de energía primaria total.

Año	Biomasa	Carbón	Petróleo	Gas	Hidroenergía y otras renovables	Nuclear
1850	40	45	49	49	49	0
1875	42	48	49	50	49	0
1900	44	51	52	50	56	47
1925	47	56	64	67	70	78
1950	48	78	87	120	130	135
1975	41	87	200	275	280	285
2000	47	120	286	380	400	420
2006	50	159	322	440	448	500

Cuadro 2. Datos de consumo de energía primaria total a nivel mundial.

Fuente: WORLD BANK (2012).



Figura 11. Distribución del uso mundial de energía primaria total.

Fuente: WORLD BANK (2012).

# 2.5.2.2. Consumo mundial de energía total por sector de uso final (billones de BTU) en el año 2010

Según WORLD BANK (2012), los datos registrados del consumo mundial por sector de uso final, cabe mencionar que el sector de energía eléctrica interna contrasta un dato aparte de los demás que no está incluido a nivel global, este dato representa al sector de energía eléctrica interna y es propia del país en estudio esta dato es categorizado exclusivamente para EEUU. En el cuadro 4 se presentan estos valores.

Cuadro 3.Datos de consumo mundial de energía total por sector en el año

	Energía Uso Final	Las pérdidas de electricidad	Total de Energía Uso 4	Porcentaje del total de energía Uso
Uso final de los Sectores				
Comercial	29	34	62	12%
Industrial	200	66	266	50%
Residencial	52	40	92	18%
Transporte	101	2	103	20%
Total de uso final de los Sectores	382	142	524	
Sector de Energía Eléctrica Interna	204			39%

2010.

Fuente: WORLD BANK (2012).

#### 2.5.3. Transición energética

# 2.5.3.1. Cambio climático como reto para el sistema energético

Según WORLD BANK (2012), el sector que emite mayor emisiones de gases de efecto de invernadero es el sector electricidad y el que emite en menor cantidad son los edificios residenciales y comerciales. El nivel de emisiones de CO2 que está presente en la atmósfera en el año 2010 fue de 389 ppm. En la Figura 12 se contrasta estos datos.





Fuente: Moomaw et a.l, 2011.

En la Figura 13 muestra el ingreso, energía primaria, emisiones e intensidades a nivel mundial; contrastando la creciente relación directa de la demanda con el ingreso y la disminución en la intensidad energética desde el año 1970 hasta el 2000.





En la Figura 14 se muestran los valores máximos, medios y mínimos de las emisiones de gases de efecto invernadero en fuentes de energía renovable y convencionales.

### III. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Descripción de la zona de trabajo

#### 3.1.1. Lugar de ejecución

La investigación se realizó en las instalaciones del laboratorio de películas delgadas de la Universidad Nacional de Ingeniería, cuyas coordenadas son por el este 390326 y por el norte 897086, ubicado en la ciudad de Lima, provincia Lima y departamento de Lima, durante los meses de Junio a Setiembre del 2014.

#### 3.1.2. Aspectos meteorológicos

#### 3.1.2.1. Clima

En concordancia con la clasificación climática de Thornthwaite, el departamento de Lima tiene entre sus principales climas el tipo árido con deficiencia de lluvias durante todo el año (SENAMHI, 2008); es por ello que solo se presentan lloviznas ligeras entre los meses de abril y diciembre, con un ambiente atmosférico húmedo. Este tipo de clima incluye a las Provincias de Barranca, Huaura, Huaral, Cañete y Lima Metropolitana, todas ellas ubicadas

en el litoral costero. La provincia de Lima tiene un clima que se caracteriza por dos estaciones bien marcadas; el invierno y el verano:

- En los meses del invierno, de mayo a noviembre, la temperatura oscila entre 14 °C y 18 °C.
- Aunque el clima invernal parece suave, durante el invierno la alta humedad atmosférica produce una sensación mayor de frío.
- El litoral de la ciudad se cubre de una constante nubosidad y se ocurren intermitentes lloviznas o garúas.
- A pesar de la alta humedad atmosférica, las lluvias son escasas, teniendo un promedio de 0 a 10 mm al año.
- En verano, entre los meses de diciembre y abril, el clima es soleado y agradable, con cielos dominantemente despejados:
  la humedad atmosférica disminuye y las temperaturas oscilan entre 20 °C y 28 °C.
- El clima de la ciudad de Lima es muy particular, debido a que se caracteriza por presentar los días menos soleados de toda la franja costera a lo largo de todo el año (SENAMHI, 2008).

#### 3.2. Materiales y equipos

#### 3.2.1. Materiales

Los materiales que se usaron para la construcción de las celdas solares sensibilizadas con colorante fueron los: colorante de Ruthenizer 535bisTBA (N719), óxido semiconductor comercial (ZrO<sub>2</sub>), dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) con un tamaño promedio de partículas de 25nm, sustratos conductores, que serán los vidrios precubiertos con una película delgada conductora transparente de SnO<sub>2</sub>: F, contraelectrodos, que consistieron en vidrios conductores cubiertos con unas películas delgadas de platino formado, solución de H<sub>2</sub>PtC<sub>6</sub> (99.9% Aldrich), solvente isopropanol (99.5% Aldrich) y el electrolito que se preparó con soluciones de Lil, l<sub>2</sub> y metoxypropionitrilo.

El software que se utilizó es PEC-PRO, Data analyzing: conversion to spectral sensitivity, quantum efficiency.

#### 3.2.2. Equipos

Los equipos que se usaron para la ejecución del presente trabajo de investigación fueron: lámpara dicroica de 50 W alimentada con una fuente de 12V y 4A seguido de un filtro de agua, lámpara de xenón de 300 W de Cermax ILC Technologies con un monocromador CVI digikrom CM110 con medidor de corriente eléctrica Keithley 2400, balanza digital, estufa.

#### 3.3. Metodología

#### 3.3.1. Preparación de celdas solares sensibilizadas con colorante

#### 3.3.1.1. Limpieza y corte de vidrios FTO

Los substratos pueden tener diferentes tipos de contaminantes, sean orgánicos, como aceites y grasas, provenientes principalmente de su manipulación e inorgánicos, como pueden ser polvo u otros contaminantes que provengan del proceso de fabricación. Primero se cortó las placas de cristal conductor que fueron el soporte principal. El corte del cristal se efectuó marcándolo primero con un corta vidrio y luego fueron quebradas, a estas se lavaron con detergente y agua destilada (ALARCON, 2005).

#### 3.3.1.2. Preparación de las muestras de ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>

Las celdas solares se construyeron formando sistemas laminares de dos electrodos. El electrodo de trabajo consistió en una película de dióxido de zirconio nanocristalino y una película de dióxido de titanio nanocristalino que fueron depositados por la técnica del doctor Blading. Para ello se preparó una solución de ZrO<sub>2</sub> con Etanol. Esta solución consistió en preparar 20% de nanopartículas ZrO<sub>2</sub> con 80% de etanol. Para homogenizar la mezcla se empleó agitación mecánica 12 horas y agitación ultrasónica durante cincuenta minutos, con la finalidad de lograr una suspensión lo más homogénea posible y no aparezcan grumos en la película. Del mismo modo se procedió a realizar la suspensión del dióxido de titanio, se realizó la preparación como lo menciona (NAUPA *et al.*, 2011).

Se procedió preparar la muestra de TiO<sub>2</sub> con 6 pasadas de la solución de dióxido de zirconio, muestra de TiO<sub>2</sub> con 4 pasadas de solución de dióxido de titanio, muestra de TiO<sub>2</sub> con 2 pasadas de solución de dióxido de titanio y muestra de dióxido de titanio sin ninguna pasada de solución de ZrO<sub>2</sub>.

#### 3.3.1.3. Preparación de los electrodos

Existen diversas técnicas de deposición de películas a los substratos para preparar electrodos. Todas ellas dependen de las propiedades de los materiales y de la finalidad a la que estén destinados, así como de la calidad estructural del producto deseado y el coste dispuesto a asumir. Una de ellas más utilizada y fácil de llevar a cabo es mediante la técnica indicado por Blading *et al.* (2007) citado por ALARCON (2005), se usó una cinta adhesiva para formar el área de la película de 0.25 cm<sup>2</sup>, se depositó una película de dióxido de titanio sobre un vidrio conductor, se depositó 3 películas de dióxido de titanio en tres vidrios conductores y encima de estas tres películas se realizó diferentes pasadas de solución de dióxido de zirconio, estas fueron de 6, 4 y 2 pasadas expandiéndose con una varilla de vidrio, finalmente se llevó al horno a una temperatura de 380 °C y lo mantuvimos durante 45 min.

Estos electrodos se colocaron en una solución 5mM de N719 y se dejaron sumergidos durante aproximadamente 12 horas con la finalidad que las moléculas de colorante se adhieren a la superficie de las partículas del dióxido de titanio, dióxido de zirconio dopado con TiO<sub>2</sub>, al retirar estos electrodos tendrán color rojo, este procedimiento se realizó a lo que menciona (NAUPA *et al.*, 2011).

#### 3.3.1.4. Preparación del contraelectrodo

Se prepararó una solución de  $H_2PtC_6$  (99.9% Aldrich) en isopropanol (99.5% Aldrich) y posteriormente será tratada térmicamente para evaporar el solvente hasta obtener una capa delgada de platino, este se depositará sobre un sustrato conductor de SnO<sub>2</sub>, la finalidad del contra electrodo es almacenar y trasferir electrones en las celdas sensibilizadas.

#### 3.3.2. Ensamblaje

Habiendo preparado el electrodo, se sensibilizó con el tinte y contra electrodo de la célula solar, lo siguiente fue el ensamblaje físico de estos y la adición del electrolito, esencial para el funcionamiento de la célula. Una vez sellados ambos cristales se agregó con un soldador unos contactos de estaño en cada uno de los 4 costados libres de la celda evitando que estos contactos toquen ambos cristales, caso contrario habría cortocircuito y la celda no funcionaría. Finalmente se llenó el compartimento con el electrolito l<sub>3</sub>-/l<sub>2</sub>. El electrolito se prepararó con Lil, l<sub>2</sub> (s) (par redox) y 1-Metil Benzimidazol en 2metoxipropionitrilo como solvente (todos los solutos con aproximadamente 0,05M). Para poder ingresar el líquido (el cual se depositó en primera instancia sobre el orificio efectuado en el contraelectrodo) dentro de la celda se utilizará el recurso de aplicar vacío en sucesivas ocasiones para así ir evacuando el aire dentro del pequeño espacio y a medida que este escapaba fueron reemplazado por el líquido como lo menciona (MONTESINOS, 2010).

### 3.3.3. Datos de las películas de ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub> a registrar

## 3.3.3.1. Medición del espesor de la película depositada de ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>

Se realizó un corte transversal en la parte de la cara opuesta al depósito de la película de ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>, llevamos el sustrato a una superficie caliente y luego a una superficie fría con la finalidad de la ruptura completa del material, estas muestras se llevaron al profilometro DEKTAK para calcular el espesor de las películas.

# 3.3.4. Datos de fotoelectroquímica de las películas de las celdas a registrar

# 3.3.4.1. Caracterización fotovoltaica (medidas intensidad – corriente)

Para la caracterización fotovoltaicas de estas celdas se tomaron lecturas de los rendimientos en corriente y voltaje, estas lecturas fueron tomadas en el equipo, con la finalidad de graficar las curvas corriente vs voltaje. Se procedió a realizar la curva para encontrar el rendimiento mediante la fórmula:

$$n = \frac{P_{M}}{S.G} = \frac{P_{M}}{PL}$$
(3)

La potencia máxima de una celda solar es igual al producto de IMP y VMP como se expresa en la siguiente ecuación:

$$P_{M} = V_{MP.} I_{MP} \tag{4}$$

Donde (P<sub>M</sub>) es la máxima potencia eléctrica que se puede entregar a la carga y (PL) es la irradiancia incidente sobre la célula, que es el producto de la irradiancia incidente G por el área de la célula S.

#### 3.3.4.2. Caracterización IPCE de las celdas solares

Para la Caracterización fotoelectroquímicas de estas celdas se tomaron lecturas de los rendimientos de porcentaje y la caracterización de eficiencia de conversión de fotón a corriente (IPCE), estas lecturas fueron tomadas en el equipo de lámpara dicroica de 50 W alimentada con una fuente de 12V y 4A seguido de un filtro de agua, lámpara de xenón de 300 W de Cermax ILC Technologies con un monocromador CVI digikrom CM110 con medidor de corriente eléctrica Keithley 2400, con la finalidad de graficar la curva IPCE vs longitud de onda como lo menciona (NAUPA *et al.*, 2011).

#### IV. RESULTADOS

### 4.1. Preparación de las celdas solares sensibilizadas con colorante

Se han preparado tres celdas de películas delgadas de la solución de TiO<sub>2</sub> con diferentes pasadas de solución de ZrO<sub>2</sub> y una celda de película de TiO<sub>2</sub> sin ningún pasada de la solución de ZrO<sub>2</sub>, con respecto a la celda de dióxido de titanio a la que se le agregó 2 pasadas, 4 pasadas y 6 pasadas de solución de ZrO<sub>2</sub>; como se muestra en la Figura 23, tienen diferentes grosores observadas en el microscopio de barrido a diferentes escalas, contrastándose la formación de grietas que se observan en la películas de dióxido de titanio con 4 y 6 pasadas de solución de dióxido de zirconio como se muestra en la Figura 27 y 28. Estos electrodos de las celdas fueron pigmentadas adquiriendo un color rojo como se observa en la Figura 29 y posteriormente fue retirado del colorante adicionándose el electrolito contrastado en las Figuras 31 y 34; esto da como resultado una excitación de electrones y en la Figura 33 se observa el tratamiento térmico para los cuatro contra electrodos, adquiriendo un color quemado en el vidrio conductor; estos contra electrodos fueron ensamblados junto con los electrodos y en contacto con el electrolito da como resultado la impregnación del electrodo y contra electrodo, esto se puede observa en la Figura 34.

 N°	Pasadas	Espesor (nm)	Grietas	Sin grietas
 1	2	90		x
2	4	104.23		x
3	6	153.2	x	

Cuadro 4. Datos de las películas de dióxido de titanio con diferentes pasadas de la solución de dióxido de titanio.

# 4.2. Obtención de las curvas de intensidad de corrientes versus voltaje de las celdas a irradiancia de la lámpara de xenón

En la Figura 14 se muestra la curva característica corriente versus voltaje para las celdas ensambladas usando como electrodo de trabajo solución de dióxido de titanio con diferentes pasadas de dióxido de zirconio y solución de dióxido de titanio sin ninguna pasada de dióxido de zirconio. Se puede observar una corriente máxima igual a de 1.748 mA y un voltaje máximo de 756 mV, mientras que la celda preparada de la solución de dióxido de titanio sin ninguna pasada de dióxido de zirconio desarrolla una corriente máxima de 1.36 mA y un voltaje de 470 mV.



Figura 14. Curvas de voltaje versus corriente de las celdas.

#### 4.3. Obtención de las curvas IPCE versus longitud de onda

En la Figura 15 se muestra las fotorespuestas realizadas usando dióxido de titanio con diferentes pasadas de solución de ZrO<sub>2</sub> y dióxido de titanio sin ninguna pasada de solución de dióxido de zirconio. En términos generales se observa que tienen una tendencia similar. Sólo que la película que posee solución de TiO<sub>2</sub> muestra una foto respuesta de 0.5 a una longitud de onda de 513 nm, mientras que la película preparada de solución de dióxido de titanio con 6 pasadas de dióxido de zirconio alcanza sólo un máximo de 0.721 en la fotorespuesta a 540 nm de misma longitud de onda.





4.4. Comparación de la eficiencia de la película de dióxido de titanio con las tres películas de dióxido de zirconio y TiO2 para el tipo sensibilizado

En el cuadro 5 se muestran los resultados de las medidas realizadas de las celdas solares estándar y la irradiación equivalente, reuniendo así los datos necesarios para calcular la eficiencia de cada celda; la Figura 16 muestra las eficiencias de las celdas obtenidas de la curva intensidad de corriente versus voltaje, donde se observa una mayor eficiencia en la muestra de 6 pasadas y una menor eficiencia en la muestra de de dióxido de titanio sin ninguna pasada de dióxido de zirconio.

Variable	6 pasadas	4 pasadas	2 pasadas	Sin pasadas
Voc	756	688	589	470
Isc	1.748	1.679	1.58	1.36
V <sub>MP</sub>	510	472	400	317
I <sub>MP</sub>	0.924	0.84	0.8	0.745
FF	0.3566	0.3432	0.3439	0.3695
Eficiencia (n)	0.0188496	0.0158592	0.0128	0.0094466
Eficiencia (n) %	1.88496	1.58592	1.28	0.94466
Número de capas	6	4	2	0

Cuadro 5. Resumen de los datos ordenados para cada celda.





#### V. DISCUSIÓN

#### 5.1. Preparación de las celdas solares sensibilizadas con colorante

En la preparación de las celdas solares sensibilizadas con colorante el semiconductor actúa no solo como un electrodo de gran área superficial para las moléculas del colorante sino también como un medio de transporte para los electrones inyectados desde el colorante. La generación de electrones hacia la banda de conducción del TiO<sub>2</sub> bajo iluminación resulta en un gradiente de concentración de electrones en el electrodo y de esta manera los electrones son llevados por difusión. A partir de las moléculas del colorante hasta el otro extremo del semiconductor como lo menciona (NAUPA *et al.*, 2011). En nuestro caso se observa que las películas fueron depositadas en las celdas con un gran área de medio de transporte de 0.25 cm<sup>2</sup>, cabe resaltar que si aumentamos el área de las películas no se podrá llevar a cabo la distribución de los electrones y por ende no se generaría corriente eléctrica, esta área es considerada según la metodología de Blading.

# 5.2. Obtención de las curvas de intensidad de corrientes versus voltaje de las celdas a irradiancia de la lámpara de xenón

Según ALARCON (2005), el colorante es una de las partes más importantes en este tipo de dispositivos, porque es el lugar donde se lleva a cabo la conversión cuántica del electrón y su uso se debe principalmente a tres factores importantes: la absortividad, el potencial electroquímico que en nuestro caso el potencial electroquímico para la película de dióxido de titanio con 6 pasadas de solución de dióxido de zirconio es de 471 mv. El colorante utilizado es el N719, cumple el rol de la fotosíntesis, como distribuir los electrones desde el electrodo hacia el electrolito, generando así voltaje y corriente eléctrica como se muestra en la Figura 14.

Según ALARCON (2005), las posibles formas de incrementar la eficiencia del dispositivo es la de mezclar el dióxido de titanio con óxidos aislantes por ejemplo: óxido de aluminio, óxido de zirconio, óxido de manganeso, etc. En nuestro caso se observó que la celda solar con película de dióxido de titanio con 6 pasadas de solución de ZrO<sub>2</sub> sensibilizado con colorante presentó una corriente máxima igual 1.748 mA y un voltaje máximo de 756 mV, mientras que la celda preparada de solución de dióxido de titanio solo desarrolla una corriente de 1.36 mA y un voltaje de 470 mV; con ello se demostró cómo se incrementó la eficiencia en dicha celda.

Según ALARCON (2005), se tiene referencia que el aumento del espesor de la matriz de compacto se ha traducido en un aumento de  $V_{OC}$  y  $I_{SC}$ . Puede tenerse en cuenta que nanodimensiones, es decir, el espesor de la matriz utilizada para el transporte de electrones desempeñan un papel fundamental. Se ha reportado en el que las nanoestructuras de mayor grosor proporcionan una mayor eficiencia para  $TiO_2$ , donde se observó de manera ascendente la eficiencia fotovoltaica de las celdas debido a los grosores de las películas; tales como película de dióxido de titanio con 6 pasadas de solución de dióxido de zirconio > película de dióxido de titanio con 4 pasadas de solución de dióxido de zirconio, en contraste con sus valores de corriente 1.748 mA, y 1.679 mA, sus voltajes de 756mV y 688mV.

#### 5.3. Obtener curvas IPCE versus longitud de onda

Otro indicador del rendimiento es el IPCE. El IPCE es un parámetro que depende del espectro y de las propiedades fotofísicas de los colorantes, de la inyección de carga del colorante al semiconductor y también de la eficiencia colectora de luz como lo menciona (NAUPA *et al.*, 2011), la fotorespuesta para las películas de dióxido de titanio con 6 pasadas de solución de ZrO<sub>2</sub> y películas de dióxido de titanio sin ninguna pasada sensibilizados con colorante N719 como se muestra en la Figura 15. Se observa que la película preparada con TiO<sub>2</sub> sin ninguna pasada de dióxido de zirconio presenta una mínima eficiencia IPCE de 0.568 a una longitud de onda igual de 536 nm, mientras que para la película de TiO<sub>2</sub> con 6 pasadas de solución de dióxido de zirconio muestra un aumento notorio de la fotorespuesta a 0.721 a 540 nm de longitud

de onda. Incrementos posteriores de las películas de TiO<sub>2</sub> con diferentes pasadas de ZrO<sub>2</sub> resultan en subsecuentes aumentos en la fotorespuesta, comparando las dos fotorespuesta identificamos quien tiene más eficiencia IPCE es la que presenta mayor espesor como lo menciona (ALARCON, 2005).

# 5.4. Comparar la eficiencia de la pelicula de dióxido de titanio con las tres películas de dióxido de zirconio y TiO<sub>2</sub> para el tipo sensibilizado

Según ALARCON (2005), con respecto al rendimiento de una celda solar a base de película de dióxido de titanio nanocristalino con el colorante N719, produce una eficiencia del 0.6 % ( $I_{SC} = 1.1.3 \text{ mA/cm2}$  y  $V_{OC} = 400 \text{ mV}$ ); con respecto al IPCE máximo fue del 0.7 % en. Si el grosor de estas películas pudiera ser aumentada moderadamente, la eficiencia de la célula solar sería mejorada, como resultado se da el incremento de movilidad iónica en el electrolito. En nuestro caso para la película de dióxido de titanio con 6 pasadas de solución de dióxido de zirconio se observó una eficiencia del 1.88 % (Isc = 1.748 mA/cm2 y  $V_{OC}$  = 756 mV) con respecto al IPCE fue del 0.721; cabe resaltar porque estos datos superaron a las celdas estudiadas por Alarcón. Este aumento en la eficiencia se debe al incremento del grosor de la película. Los resultados obtenidos con respecto a las eficiencias de corriente y IPCE como podemos observar para las películas de dióxido de titanio con 4 pasadas. 2 pasadas de solución de dióxido de zirconio se muestran las siguientes eficiencias de corriente en el orden mencionado: 1.88%, 1.58% y 1.28%; y sus eficiencias IPCE de 0.721, 0.62, 0.568.

#### VI. CONCLUSIONES

- 1.- Se preparó cuatro celdas con diferentes deposiciones de películas las cuales mejora su eficiencia adicionando óxidos aislantes y un colorante sensibilizador, la celda con mayor espesor en películas es la película de dióxido de titanio con 6 pasadas de dióxido de zirconio
- 2.- Las celdas solares sensibilizadas, preparadas empleando el método del doctor Bading, producidas a partir de dióxido de titanio con 6 pasadas de solución de dióxido de zirconio, presentan una eficiencia de 1.8% mayor que aquella celda solar obtenidas a base sólo de películas de dióxido de titanio.
- 3.- La mejor fotorespuesta de las celdas solares se obtuvo a partir de aquellas fabricadas empleando películas de oxido con 6 pasadas de solución de dióxido de zirconio con una eficiencia de 0.721, esto generó debido al grosor de las películas que se forman cuando se realiza varias capas.

### VII. RECOMENDACIONES

- Continuar pruebas a diferentes concentraciones de óxidos aislantes para mejorar la eficiencia.
- 2. Realizar pruebas con diferentes colorantes para poder obtener una buena eficiencia.
- Realizar la caracterización de tiempo de vida para celdas solares sensibilizadas con colorante.

ĉ

4. Caracterizar las celdas armadas en módulos de paneles fotovoltaicos.

#### VIII. ABSTRACT

In the present work of investigation they were prepared and there was evaluated the energy efficiency of the films of dioxide of zirconio with dioxide of titanium with regard to the dioxide of titanium sensitized by colouring, it was based on Blading's methodology to deposit the films on the conductive substrates with a thermal treatment to 450 °C, sensitized with colouring (N719). It was added an additional layer of dioxide of zirconio in the electrode, due to the electrode has great porosity and does not have a good contact with the conductive glass (FTO) because of it we proposed to add a more compact film that it should help to the transfer of the electron of the electrode to counterelectrode and should avoid the direct contact between the conductive glass (FTO) and the electrolyte. Thereby there is avoided the recombination of the electron of the glass (FTO) by the hollow of electrolyte. Later certain characterizations were realized to visualize the thickness of the film by means of Microscopy of Electronic Sweep. . Finally there decides the curve I-V and the curved IPCE-length of wave to analyze its efficiency with a radiation of 1000W/m<sup>2</sup>, the film of dioxide of titanium with 6 spent ones of dioxide of zirconio solution reached an efficiency of 1.88 %.

#### IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALARCÓN, H. 2005. Celdas solares basadas en películas de dióxido de titanio sensibilizado y modificado con oxido de aluminio. Tesis de Maestría – UNI. Universidad Nacional de Ingeniería. Lima Perú.100 p.
- FRIEDLINGSTEIN, P., HOUGHTON, A., MARLAND, G., HACKLER, J., BODEN, T., CONWAY, K., CANADELL, M., RAUPACH. 2010. Update on CO<sub>2</sub> emissions. Nature Geoscience Eng. 56(3):321-356.
- GARCIA, A. 2000. Evaluación de alternativas de transporte de CO2: un factor clave para mitigar el cambio climático. Tesis Ing. Mecánico. Coyoacán, México. Universidad Nacional Autónoma de México. 95 p
- GRÄTZEL, M. 2003. Dye sensitized solar cells Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. USA. 32(2):35-79.
- LEÓN, R. ESTRADA, L. QUINTANA, C. 2011. Mejora en la eficiencia de las celdas solares de ZnO sensibilizadas con colorante por variación del solvente en la síntesis del material. Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente, noviembre 1 -22 de 2011. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
- 6. MINEM. 2012. Balance Nacional de Energía 2012. 52(2):27-45.

- MOOMAW, W., PETER, B., GARVIN, H. 2011. Annex II: Methodology. IPCC Special Report on Renewable Energy Sources and Climate Change Mitigation, p. 1429-1484. Cambridge. 73(2):865-871.
- NAUPA, A., QUINTANA, M., GÓMEZ, M. 2011. Celdas solares de dióxido de titanio comercial sensibilizadas con colorante. Simposio Peruano de Energía Solar y del Ambiente, febrero 1 - 16 de 2011. Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú.
- OROSCO, A. GOMES, H. y PEREZ, 2013. Naturaleza del oxido de zirconio.
   Facultad de ciencias. Carrera de Química. Bogotá, Colombia. 12(2):55-88.
- 10. SALAZAR, M, 2010. Causas del efecto invernadero. Quito, Ecuador. Montevideo. 56 p.

11. WIBERG, M 1995. Proceso del óxido de zirconio. Lima, Perú. 21 p.

- SENAMHI. 2008. Tipos de clima en el departamento de Lima. Categoría II.
   45 p.
- 13. WORLD BANK. 2012. Development and Climate Change. World Development Repor 2010. Washington D.C., the World Bank.
- 14. WORLD BANK. 2012. The Cost to Developing Countries of Adapting to Climate Change. New Methods and Estimates. The Global Report of the Economics of Adaptation to Climate Change Study. Consultation Draft. Washington D.C., the World Bank. 82(3):316-339.

X. ANEXOS

## Apéndice 1. Cuadros

Cuadro 6. Datos de la caracterización de las celdas solares de dióxido de

	R			R			R			R (sin		
potenció	(6 pasadas)	lsc	V	(4pasa	Isc	V	(2pasa	Isc	V	pasad	Isc	V
metro	Resistencia		(mV)	das)		(mV)	das)		(mV)	a)		(mV)
999999	75600	0.01	756	34400	0.02	688	58900	0.01	589	47000	0.01	470
899999	8277.78	0.09	745	9600	0.07	672	57900	0.01	579	46800	0.01	468
799999	6116.67	0.12	734	6630	0.1	663	28600	0.02	572	46600	0.01	466
699999	5150	0.14	721	5466.7	0.12	656	9400	0.06	564	22250	0.02	445
599999	3955.56	0.18	712	4037.5	0.16	646	4641.7	0.12	557	10800	0.04	432
499999	2904.167	0.24	697	3023.8	0.21	635	3871.4	0.14	542	4250	0.1	425
399999	2551.85	0.27	689	2721.7	0.23	626	3191.6	0.167	533	3230.7	0.13	420
299999	1997.05	0.34	679	1980.6	0.31	614	2777.8	0.189	525	2527.2	0.17	417
199999	1816.21	0.37	672	1764.7	0.34	600	2461.9	0.21	517	2197.9	0.19	411
99999	1621.95	0.41	665	1565.7	0.38	595	1877.8	0.27	507	1910.7	0.213	407
89999	1395.74	0.47	656	1467.5	0.4	587	1351.3	0.37	500	1644.9	0.245	403
79999	1242.30	0.52	646	1223.4	0.47	575	1232.5	0.4	493	1334.4	0.299	399
69999	1163.63	0.55	640	1084.6	0.52	564	1052.1	0.46	484	1130.4	0.345	390
59999	1096.55	0.58	636	1022.2	0.54	552	897.00	0.534	479	842.11	0.456	384
49999	1045	0.6	627	957.89	0.57	546	826.54	0.565	467	704.89	0.532	375
39999	967.19	0.64	619	866.12	0.62	537	774.74	0.586	454	655.36	0.56	367
29999	905.97	0.67	607	816.92	0.65	531	727.28	0.616	448	611.58	0.587	359
19999	835.21	0.71	593	769.11	0.68	523	699.21	0.635	444	586.96	0.598	351
9999	790.54	0.74	585	714.28	0.7	500	683.80	0.642	439	568.62	0.612	348
8999	705.06	0.79	557	680.82	0.73	497	652.17	0.667	435	540.41	0.631	341
7999	660.98	0.82	542	629.48	0.78	491	613.73	0.699	429	516.27	0.645	333
6999	630.59	0.85	536	608.75	0.8	487	597.18	0.71	424	494.75	0.667	330
5999	551.95	0.92	510	561.90	0.84	472	563.51	0.74	417	441.86	0.731	323
4999	521.05	0.95	495	530.23	0.86	456	500	8.0	400	425.50	0.745	317
3999	487.88	0.99	483	493.33	0.9	444	478.74	0.823	394	401.83	0.764	307
2999	453.50	1.04	473	449.48	0.97	436	460.35	0.845	389	378.96	0.789	299
1999	414.01	1.10	455	425	1	425	449.77	0.856	385	355.80	0.801	285
999	382.87	1.14	438	400	1.04	416	432.80	0.878	380	333.73	0.821	274
899	357.5	1.2	429	366.05	1.09	399	405.04	0.911	369	320.95	0.835	268
799	334.39	1.26	420	346.90	1.13	392	388.65	0.934	363	311.98	0.843	263
699	314.20	1.29	405	338.26	1.15	389	370.29	0.956	354 ´	300.23	0.856	257
599	302.82	1.31	397	321.84	1.19	383	348.48	0.99	345	288.52	0.863	249
399	284.45	1.36	386	257.74	1.323	341	299.36	1.099	329	258.92	0.896	232
299	270.03	1.39	374	238.02	1.357	323	266.72	1.166	311	246.15	0.91	224
199	263.04	1.40	368	226.06	1.389	314	255.46	1.19	304	222.70	0.925	206
99	253.52	1.42	360	219.14	1.41	309	235.77	1.23	290	205.76	0.938	193
89	236.05	1.47	347	204.82	1.45	297	225.31	1.256	283	195.12	0.943	184

titanio con 2, 4,6 y sin pasadas de las capas de dióxido de zirconio.

79212.421.53325193.871.47285212.051.278271186.390.95517869184.081.57289175.651.52267202.301.3263169.430.96216359174.841.59278168.831.54260185.161.334247161.320.96715649165.431.62268161.851.557252166.791.367228152.420.97114839152.0961.67254156.491.572246146.081.417207142.120.97813929141.421.69239141.141.587224135.641.445196135.350.9913419131.691.70224136.341.599218124.491.478184121.781.011239115.471.71197114.621.614185112.071.499168107.551.0321118108.771.71186107.541.61817482.5621.51412594.101.052997103.671.72178102.521.62916771.9891.52811088.0971.06794696.571.7116693.1941.63115261.9291.5349584.4151.07891591.281.72													
69184.081.57289175.651.52267202.301.3263169.430.96216359174.841.59278168.831.54260185.161.334247161.320.96715649165.431.62268161.851.557252166.791.367228152.420.97114839152.0961.67254156.491.572246146.081.417207142.120.97813929141.421.69239141.141.587224135.641.445196135.350.9913419131.691.70224136.341.599218124.491.478184121.781.011239115.471.71197114.621.614185112.071.499168107.551.0321118108.771.71186107.541.61817482.5621.51412594.101.052997103.671.72178102.521.62916771.9891.52811088.0971.06794591.281.7215788.4141.6414554.5801.5398471.8831.09979477.551.7313480.1941.64613249.0951.5487663.1481.15673371.11.731	79	212.42	1.53	325	193.87	1.47	285	212.05	1.278	271	186.39	0.955	178
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	69	184.08	1.57	289	175.65	1.52	267	202.30	1.3	263	169.43	0.962	163
49165.431.62268161.851.557252166.791.367228152.420.97114839152.0961.67254156.491.572246146.081.417207142.120.97813929141.421.69239141.141.587224135.641.445196135.350.9913419131.691.70224136.341.599218124.491.478184121.781.011239115.471.71197114.621.614185112.071.499168107.551.0321118108.771.71186107.541.61817482.5621.51412594.101.052997103.671.72178102.521.62916771.9891.52811088.0971.06794696.571.7116693.1941.63115261.9291.5349584.4151.07891591.281.7215788.4141.6414554.5801.5398471.8831.09979477.551.7313480.1941.64613249.0951.5487663.1481.15673371.11.7312350.8161.6538446.4211.5517253.1741.2667257.471.74100 <td>59</td> <td>174.84</td> <td>1.59</td> <td>278</td> <td>168.83</td> <td>1.54</td> <td>260</td> <td>185.16</td> <td>1.334</td> <td>247</td> <td>161.32</td> <td>0.967</td> <td>156</td>	59	174.84	1.59	278	168.83	1.54	260	185.16	1.334	247	161.32	0.967	156
39152.0961.67254156.491.572246146.081.417207142.120.97813929141.421.69239141.141.587224135.641.445196135.350.9913419131.691.70224136.341.599218124.491.478184121.781.011239115.471.71197114.621.614185112.071.499168107.551.0321118108.771.71186107.541.61817482.5621.51412594.101.052997103.671.72178102.521.62916771.9891.52811088.0971.06794696.571.7116693.1941.63115261.9291.5349584.4151.07891591.281.7215788.4141.6414554.5801.5398471.8831.09979477.551.7313480.1941.64613249.0951.5487663.1481.15673371.11.7312350.8161.6538446.4211.5517253.1741.2667257.471.7410049.2191.6668243.3951.5676841.9841.3155153.2031.75934	49	165.43	1.62	268	161.85	1.557	252	166.79	1.367	228	152.42	0.971	148
29141.421.69239141.141.587224135.641.445196135.350.9913419131.691.70224136.341.599218124.491.478184121.781.011239115.471.71197114.621.614185112.071.499168107.551.0321118108.771.71186107.541.61817482.5621.51412594.101.052997103.671.72178102.521.62916771.9891.52811088.0971.06794696.571.7116693.1941.63115261.9291.5349584.4151.07891591.281.7215788.4141.6414554.5801.5398471.8831.09979477.551.7313480.1941.66613249.0951.5487663.1481.15673371.11.7312350.8161.6538446.4211.5517253.1741.2667257.471.7410049.2191.6668243.3951.5676841.9841.3155153.2031.759341.6911.6797038.6071.586132.3521.3644	39	152.096	1.67	254	156.49	1.572	246	146.08	1.417	207	142.12	0.978	139
19131.691.70224136.341.599218124.491.478184121.781.011239115.471.71197114.621.614185112.071.499168107.551.0321118108.771.71186107.541.61817482.5621.51412594.101.052997103.671.72178102.521.62916771.9891.52811088.0971.06794696.571.7116693.1941.63115261.9291.5349584.4151.07891591.281.7215788.4141.6414554.5801.5398471.8831.09979477.551.7313480.1941.64613249.0951.5487663.1481.15673371.11.7312350.8161.6538446.4211.5517253.1741.2667257.471.7410049.2191.6668243.3951.5676841.9841.3155153.2031.759341.6911.6797038.6071.586132.3521.3644	29	141.42	1.69	239	141.14	1.587	224	135.64	1.445	196	135.35	0.99	134
9115.471.71197114.621.614185112.071.499168107.551.0321118108.771.71186107.541.61817482.5621.51412594.101.052997103.671.72178102.521.62916771.9891.52811088.0971.06794696.571.7116693.1941.63115261.9291.5349584.4151.07891591.281.7215788.4141.6414554.5801.5398471.8831.09979477.551.7313480.1941.64613249.0951.5487663.1481.15673371.11.7312350.8161.6538446.4211.5517253.1741.2667257.471.7410049.2191.6668243.3951.5676841.9841.3155153.2031.759341.6911.6797038.6071.586132.3521.3644	19	131.69	1.70	224	136.34	1.599	218	124.49	1.478	184	121.78	1.01	123
8         108.77         1.71         186         107.54         1.618         174         82.562         1.514         125         94.10         1.052         99           7         103.67         1.72         178         102.52         1.629         167         71.989         1.528         110         88.097         1.067         94           6         96.57         1.71         166         93.194         1.631         152         61.929         1.534         95         84.415         1.078         91           5         91.28         1.72         157         88.414         1.64         145         54.580         1.539         84         71.883         1.099         79           4         77.55         1.73         134         80.194         1.646         132         49.095         1.548         76         63.148         1.156         73           3         71.1         1.73         123         50.816         1.653         84         46.421         1.551         72         53.174         1.26         67           2         57.47         1.74         100         49.219         1.666         82         43.395         1.567	9	115.47	1.71	197	114.62	1.614	185	112.07	1.499	168	107.55	1.032	111
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	8	108.77	1.71	186	107.54	1.618	174	82.562	1.514	125	94.10	1.052	99
696.571.7116693.1941.63115261.9291.5349584.4151.07891591.281.7215788.4141.6414554.5801.5398471.8831.09979477.551.7313480.1941.64613249.0951.5487663.1481.15673371.11.7312350.8161.6538446.4211.5517253.1741.2667257.471.7410049.2191.6668243.3951.5676841.9841.3155153.2031.759341.6911.6797038.6071.586132.3521.3644	7	103.67	1.72	178	102.52	1.629	167	71.989	1.528	110	88.097	1.067	94
591.281.7215788.4141.6414554.5801.5398471.8831.09979477.551.7313480.1941.64613249.0951.5487663.1481.15673371.11.7312350.8161.6538446.4211.5517253.1741.2667257.471.7410049.2191.6668243.3951.5676841.9841.3155153.2031.759341.6911.6797038.6071.586132.3521.3644	6	96.57	1.71	166	93.194	1.631	152	61.929	1.534	95	84.415	1.078	91
4         77.55         1.73         134         80.194         1.646         132         49.095         1.548         76         63.148         1.156         73           3         71.1         1.73         123         50.816         1.653         84         46.421         1.551         72         53.174         1.26         67           2         57.47         1.74         100         49.219         1.666         82         43.395         1.567         68         41.984         1.31         55           1         53.203         1.75         93         41.691         1.679         70         38.607         1.58         61         32.352         1.36         44	5	91.28	1.72	157	88.414	1.64	145	54.580	1.539	84	71.883	1.099	79
3         71.1         1.73         123         50.816         1.653         84         46.421         1.551         72         53.174         1.26         67           2         57.47         1.74         100         49.219         1.666         82         43.395         1.567         68         41.984         1.31         55           1         53.203         1.75         93         41.691         1.679         70         38.607         1.58         61         32.352         1.36         44	4	77.55	1.73	134	80.194	1.646	132	49.095	1.548	76	63.148	1.156	73
2         57.47         1.74         100         49.219         1.666         82         43.395         1.567         68         41.984         1.31         55           1         53.203         1.75         93         41.691         1.679         70         38.607         1.58         61         32.352         1.36         44	3	71.1	1.73	123	50.816	1.653	84	46.421	1.551	72	53.174	1.26	67
<u>1 53.203 1.75 93 41.691 1.679 70 38.607 1.58 61 32.352 1.36 44</u>	2	57.47	1.74	100	49.219	1.666	82	43.395	1.567	68	41.984	1.31	55
	 1	53.203	1.75	93	41.691	1.679	70	38.607	1.58	61	32.352	1.36	44

Cuadro 7. Datos IPCE y longitud de ondas para las celdas sensibilizadas con

col	orante.
-----	---------

(IPCE) Dióxido de titanio sin pasadas de dióxido de zirconio	Longitud de onda (nm)	(IPCE) Dióxido de titanio con 2 pasadas de dióxido de zirconio	Longitud de onda (nm)	(IPCE) Dióxido de titanio con 4 pasadas de dióxido de zirconio	Longitud de onda (nm)	(IPCE) Dióxido de titanio con 6 pasadas de dióxido de zirconio	Longitud de onda (nm)
0.0001	800	0.009	800	0.017	800	0.021	800
0.005	770	0.014	<b>770</b>	0.025	770	0.033	770
0.009	754	0.019	754	0.041	754	0.056	754
0.0099	750	0.021	750	0.059	750	0.068	750
0.01	730	0.0233	730	0.064	730	0.074	730
0.012	715	0.0253	715	0.073	715	0.087	715
0.015	710	0.0267	710	0.079	710	0.1	710
0.019	700	0.0274	700	0.081	700	0.124	700
0.022	687	0.0287	687	0.089	687	0.138	687
0.026	680	0.0295	680	0.0932	680	0.143	680
0.0265	675	0.0302	675	0.0945	675	0.169	675
0.028	673	0.0317	673	0.0964	673	0.186	673
0.031	668	0.045	668	0.0979	668	0.2	668
0.033	662	0.053	662	0.1	662	0.227	662

56

0.044	659	0.067	659	0.127	659	0.259	659
0.0465	653	0.073	653	0.134	653	0.273	653
0.05	647	0.0825	647	0.156	647	0.294	647
0.059	644	0.09	644	0.178	644	0.316	644
0.068	640	0.123	640	0.199	640	0.325	640
0.079	635	0.145	635	0.234	635	0.347	635
0.0786	631	0.157	631	0.25	631	0.359	631
0.0793	626	0.169	626	0.267	626	0.372	626
0.0829	622	0.189	622	0.284	622	0.388	622
0.0833	617	0.208	617	0.298	617	0.401	617
0.087	614	0.227	614	0.317	614	0.426	61 <b>4</b>
0.11	609	0.243	609	0.341	609	0.442	609
0.145	601	0.273	601	0.368	601	0.453	601
0.199	593	0.31	593	0.389	593	0.472	593
0.234	586	0.349	586	0.425	586	0.499	586
0.254	580	0.378	580	0.439	580	0.536	580
0.278	574	0.402	574	0.467	574	0.567	574
0.297	570	0.427	570	0.488	570	0.589	570
0.316	564	0.456	564	0.523	564	0.607	564
0.338	560	0.482	560	0.553	560	0.634	560
0.368	555	0.505	555	0.572	555	0.645	555
0.389	551	0.521	551	0.581	551	0.667	551
0.423	548	0.538	548	0.595	548	0.7	548
0.457	544	0.547	544	0.604	544	0.705	544
0.473	540	0.556	540	0.622	540	0.721	540
0.486	536	0.568	536	0.62	536	0.716	536
0.494	530	0.56	530	0.616	530	0.702	530
0.503	522	0.551	522	0.61	522	0.689	522
0.5	513	0.545	513	0.601	513	0.693	513
0.489	509	0.528	509	0.593	509	0.68	509
0.476	502	0.526	502	0.584	502	0.65	502
0.47	492	0.511	492	0.578	492	0.627	492
0.456	486	0.5	486	0.564	486	0.62	486
0.43	480	0.486	480	0.552	480	0.603	480
0.41	475	0.478	475	0.541	475	0.578	475
0.387	467	0.455	467	0.53	467	0.565	467
0.378	461	0.448	461	0.519	461	0.553	461
0.365	456	0.44	456	0.508	456	0.546	456
0.358	449	0.42	449	0.489	449	0.54	449
0.35	443	0.41	443	0.476	443	0.535	443

### Apéndice 2. Figuras





en presencia de la luz.






Figura 19. Pesando el dióxido de titanio y dióxido de zirconio.



Figura 20. Sonicación de la mezcla de dióxido de titanio y dióxido de zirconio.



Figura 21. Agitación de la mezcla de dióxido de titanio y posteriormente de la mezcla de dióxido de zirconio.



Figura 22. Realizando las mascaras de las celdas en una área de 0.25 cm<sup>2</sup>.



Figura 23. Películas depositadas sobre los vidrios conductores de 0.25 cm2 de área.



Figura 24. Preparación del electrolito para sensibilizar a las celdas.



Figura 25. Tratamiento térmico de las celdas a 450°C.



Figura 26. Imagen de la sección transversal del sustrato con la capa para 2 pasadas tomada por un MBE a una escala de 300nm.



Figura 27. Imagen de la sección transversal del sustrato con la capa para 4

pasadas tomada por un MBE a una escala de 100nm.



Figura 28. Superficie para la capa de 6 pasadas, a una escala 2  $\mu$ m.



Figura 29. Celdas depositadas en el colorante.



Figura 30. Retiro de las celdas del colorante, después de 12 horas.



Figura 31. Celdas pigmentadas de dióxido de titanio y dióxido de titanio con dióxido de zirconio.



Figura 32. Preparación del contraelectrodo platinizado.



Figura 33. Tratamiento térmico de los contraelectrodos a 450°C.



Figura 34. Celdas armadas sin sellar, se le adicionó el electrolito para la evaluación.

·.



67

Figura 35. Sistema utilizado para la determinación de las curvas corriente

versus voltaje.