

UNIVERSIDAD POLITECNICA DE VALENCIA

ESCUELA POLITECNICA SUPERIOR DE GANDIA

Grado en Ing. Sist. de Telecom., Sonido e Imagen



UNIVERSIDAD
POLITECNICA
DE VALENCIA



ESCUELA POLITECNICA
SUPERIOR DE GANDIA

**“Estudio de las
características electrónicas de
dispositivos fotovoltaicos moleculares:
células Grätzel”.**

TRABAJO FINAL DE GRADO

Autor/a:
RAFAEL FORMENTÍN VALLÉS

Tutor/a:
**TOMÁS SOGORB DEVESA
JOSÉ VICENTE LLARIO SANJUÁN**

GANDIA, 2013

RESUMEN

El presente trabajo se basa en el estudio de un nuevo tipo de celdas fotovoltaicas, llamadas celdas fotoelectroquímicas de Grätzel.

Dicho trabajo tiene por objetivo la fabricación y caracterización de células solares sensibilizadas con diferentes colorantes. Se explica su funcionamiento, los materiales que componen la célula de Grätzel (DSSC - Dye Sensitized Solar Cell), su fabricación y una vez hecho el ensamblaje final de la célula se llevan a cabo medidas de IPCE (Incidente Photon to Current Efficiency), y medidas de corriente y voltaje las cuales nos dan la eficiencia final de la célula fotovoltaica. Los mejores dispositivos dieron eficiencias superiores al 10% en condiciones de medidas estándar.

Este trabajo se ha realizado en el Instituto Catalán de Investigación Química (ICIQ) de Tarragona siendo supervisado por el Profesor Emilio Palomares (Profesor ICREA del ICIQ), realizando el seguimiento los Profesores Tomás Sogorb y .J. Vicente Llario de la Escuela Politécnica Superior de Gandía.

Palabras clave:

Dispositivos fotovoltaicos moleculares: células Grätzel.

ABSTRACT

The present work focuses on the study of a new concept of solar cells, commonly called photo-electrochemical Grätzel cells (DSSC - Dye Sensitized Solar Cell).

This work has as objective the fabrication and characterization of the solar cells using several different dyes. The work explains how the solar cell works, the materials employed in the solar cells, how to fabricate the device and the characterization measurements like IPCE and the photocurrent versus voltage measures (IV curves).

The best devices led to efficiencies higher than 10% under standard conditions.

This work was carried out at the Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), in Tarragona. It was supervised by Prof. Emilio Palomares and Tomas Sogorb and Vicente Llario.

Keywords:

Molecular photovoltaic devices: Grätzel cells.

TABLA DE CONTENIDOS

1. Introducción.
 - 1.1. La Energía y Fuentes de Energía.
 - 1.1.1. Fuentes de Energía No Renovables.
 - 1.1.2. Fuentes de Energía Renovables.
 - 1.1.3. Eficiencia Energética.
 - 1.2. . La Energía Solar.
 - 1.2.1. Conversión de la energía solar en energía eléctrica.
 - 1.3. Sistema Fotovoltaico.
 - 1.4. . Dispositivos Fotovoltaicos.
 - 1.4.1. Células Solares Inorgánicas.
 - 1.4.2. Células Solares Orgánicas.
 - 1.4.3. Células Foelectroquímicas.
 - 1.5. Preparación de mini-módulos.
 - 1.6. . Rendimiento Fotovoltaico.
2. Objetivos.
3. Células solares sensibilizadas con un colorante (DSSCs).
 - 3.1. . Componentes de la DSSC y su funcionamiento.
 - 3.1.1. El electrodo de trabajo
 - 3.1.2. El Semiconductor
 - 3.1.3. Los colorantes
 - 3.1.4. El contraelectrodo.
 - 3.1.5. El electrolito
 - 3.2. Requisitos que ha de cumplir una DSSC.
4. Fabricación de una célula solar de Grätzel.
 - 4.1. Electrodo de trabajo.
 - 4.2. Preparación de los colorantes.
 - 4.3. Ensamblaje de las celdas
5. Técnicas experimentales para el estudio de una célula de Grätzel.
6. Conclusiones
7. Referencias
8. Listado de figuras.
9. Listado de tablas.
10. Bibliografía.

1. INTRODUCCIÓN

1.1 . La Energía y Fuentes de Energía.

El concepto de energía está relacionado con la capacidad de generar movimiento o lograr la transformación de algo. En el ámbito económico y tecnológico, la energía hace referencia a un recurso natural y los elementos asociados que permiten hacer un uso industrial del mismo.

Para la física, la energía es una magnitud abstracta que está ligada al estado dinámico de un sistema cerrado y que permanece invariable con el tiempo. Se trata de una abstracción que se le asigna al estado de un sistema físico. Debido a diversas propiedades, todos los cuerpos poseen energía. [1]



Figura 1. Mapa mundial de la Tierra de noche (fuente NASA).

Las fuentes de energía son las fuerzas que la naturaleza ofrece para transformar materias primas en energía. Hay que distinguir entre fuentes de energía, según su procedencia y origen; y formas de energía, según los modos de utilizar un tipo de energía.

De un modo general, se clasifican en: Primarias: aquellas que proceden de un medio natural y que deben ser transformadas para utilizarlas (carbón, petróleo, gas natural,...) y Secundarias, son ya energías útiles (luz, calor,...). Según su proceso de formación pueden ser: renovables o no renovables.

1.1.1. Fuentes de Energía No Renovables.

Se definen como recursos naturales con un proceso de formación lento a escala geológica. Su explotación depende de la riqueza de los yacimientos y de las reservas de los mismos. Se encuentran en la naturaleza en cantidades limitadas, las cuales, una vez consumidas en su totalidad, no pueden sustituirse, ya que no existe sistema de producción o de extracción económicamente viable. Existen dos tipos:

- **Combustibles fósiles:** el carbón, el petróleo y el gas natural. Proviene de restos de seres vivos enterrados hace millones de años, que bajo condiciones adecuadas de presión y temperatura se convirtieron en sustancias dotadas de propiedades energéticas.
- **Combustibles nucleares:** pueden ser el uranio, el plutonio y en general todos los elementos químicos fisibles adecuados para la operación de reactores. Son elementos capaces de producir energía por fisión nuclear.

Estos tipos de energía provocan dos problemas: el cambio climático, debido al efecto invernadero producido por la cantidad de CO₂ y otros gases emitidos a la atmósfera; y el problema de una sociedad basada en el consumo energético, utilizando unas fuentes de energía no renovables. Es por eso que es necesario desarrollar nuevas tecnologías que permitan la captación y uso de energías renovables.

1.1.2. Fuentes de Energía Renovables.

Las energías renovables han constituido una parte importante de la energía utilizada por los humanos desde tiempos remotos, especialmente la solar, la eólica y la hidráulica. La navegación a vela, los molinos de viento o de agua y las disposiciones constructivas de los edificios para aprovechar la del sol, son buenos ejemplos de ello.

En principio, las fuentes permanentes son las que tienen origen solar, de hecho, se sabe que el Sol permanecerá por más tiempo que la Tierra. Aun así, el concepto de renovabilidad depende de la escala de tiempo que se utilice y del ritmo de uso de los recursos. Se trata de energías alternativas.

Las fuentes renovables de energía pueden dividirse en dos categorías, que son: Contaminantes y Limpias. Entre las contaminantes se encuentran las obtenidas a partir de materia orgánica o biomasa. Las Limpias o No Contaminantes, son principalmente: El sol (Energía Solar), el viento (Energía Eólica), los ríos (Energía Hidráulica), los mares (Energías Maremotriz o Undimotriz) y el calor de la tierra (Energía Geotérmica).

* **Hidráulica** - Se denomina energía hidráulica o energía hídrica a aquella que se obtiene del aprovechamiento de las energías cinética y potencial de la corriente de ríos, saltos de agua o mareas. Es un tipo de energía verde cuando su impacto ambiental es mínimo y usa la fuerza hídrica sin represarla, en caso contrario es considerada sólo una forma de energía renovable. Se puede transformar a muy diferentes escalas, existiendo desde hace siglos pequeñas explotaciones en las que la corriente de un río mueve un rotor de palas y genera un movimiento aplicado, por ejemplo, en molinos rurales. Sin embargo, la utilización más significativa la constituyen las centrales hidroeléctricas de represas, aunque estas últimas no son consideradas formas de energía verde por el alto impacto ambiental que producen.

* **Energía eólica** - Energía eólica es la energía obtenida del viento, o sea, la energía cinética generada por efecto de las corrientes de aire, y que es transformada en otras formas útiles para las actividades humanas. El término eólico viene del latín Aeolicus, perteneciente o relativo a Eolo, dios de los vientos en la mitología griega. La energía eólica ha sido aprovechada desde la antigüedad para mover los barcos impulsados por velas o hacer funcionar la maquinaria de molinos al mover sus aspas. En la actualidad, la energía eólica es utilizada principalmente para producir energía eléctrica mediante aerogeneradores.

* **Energía solar** - La energía solar es una fuente de vida y origen de la mayoría de las demás formas de energía en la Tierra. Cada año la radiación solar aporta a la Tierra la energía equivalente a varios miles de veces la cantidad de energía que consume la humanidad. Recogiendo de forma adecuada la radiación solar, esta puede transformarse en otras formas de energía como energía térmica o energía eléctrica utilizando paneles solares. Mediante colectores solares, la energía solar puede transformarse en energía térmica, y utilizando paneles fotovoltaicos la energía luminosa puede transformarse en energía eléctrica. Ambos procesos nada tienen que ver entre sí en cuanto a su tecnología. Así mismo, en las centrales térmicas solares se utiliza la energía térmica de los colectores solares para generar electricidad.

* **Biomasa** - es un tipo de energía renovable que consiste en utilizar materia orgánica vegetal o animal, incluyendo los residuos y desechos orgánicos para aprovecharla como fuente de energía. A partir de la biomasa se pueden obtener diferentes productos para utilizarlos como fuente de energía, es así como tenemos productos sólidos, líquidos y gaseosos. La energía se obtiene a partir de tres tipos de biomasa:

1. *Biomasa Natural*: Normalmente es la obtenida de bosques sin manipulación humana, su uso es básicamente el de la leña, ésta energía sólo es aconsejada si se utiliza a partir de restos de bosques o residuos producto de la limpieza de los mismos.

2. *Biomasa Residual (seca y húmeda)*: Obtenida de residuos de explotaciones forestales, agrícolas o ganaderas, un ejemplo puede ser el serrín, las podas de frutales. La húmeda son vertidos biodegradables, como aguas residuales urbanas, industriales y residuos ganaderos (como los purines).

3. *Cultivos energéticos*: Son cultivos que se generan para producir biomasa y transformarla en combustible. Un ejemplo puede ser la generación de alcoholes, biodiesel, a través de cultivos como la caña de azúcar, el maíz, el aceite de palma, entre otros.

* **Geotérmica** - La energía geotérmica es aquella energía que puede ser obtenida por el hombre mediante el aprovechamiento del calor del interior de la Tierra. El calor del interior de la Tierra se debe a varios factores, entre los que cabe destacar el gradiente geotérmico, el calor radiogénico, etc. Geotérmico viene del griego geo, "Tierra", y thermos, "calor"; literalmente "calor de la Tierra". Se obtiene energía geotérmica por extracción del calor interno de la Tierra. En áreas de aguas termales muy calientes a poca profundidad, se perfora por fracturas naturales de las rocas basales o dentro de rocas sedimentarias. El agua caliente o el vapor pueden fluir naturalmente, por bombeo o por impulsos de flujos de agua y de vapor (flashing). El método a elegir depende del que en cada caso sea económicamente rentable. Los recursos de magma (rocas fundidas) ofrecen energía geotérmica de altísima temperatura, pero con la tecnología existente no se pueden aprovechar económicamente esas fuentes.

* **Mareomotriz / Undimotriz** - La energía mareomotriz es la que resulta de aprovechar las mareas, es decir, la diferencia de altura media de los mares según la posición relativa de la Tierra y la Luna, y que resulta de la atracción gravitatoria de esta última y del Sol sobre las masas de agua de los mares. Esta diferencia de alturas puede aprovecharse interponiendo partes móviles al movimiento natural de ascenso o descenso de las aguas, junto con mecanismos de canalización y depósito, para obtener movimiento en un eje. Mediante su acoplamiento a un alternador se puede utilizar el sistema para la generación de electricidad, transformando así la energía mareomotriz en energía eléctrica, una forma energética más útil y aprovechable. Es un tipo de energía renovable limpia. La energía undimotriz se basa en el aprovechamiento de la energía de la oscilación vertical de las olas a través de unas boyas eléctricas que se elevan y descienden sobre una estructura similar a un pistón, en la que se instala una bomba hidráulica. El agua entra y sale de la bomba con el movimiento e impulsa un generador que produce la electricidad. La corriente se transmite a tierra a través de un cable submarino. Las boyas tienen una potencia total de 1,5 MW, y suben y bajan al vaivén de las olas, enrollando y desenrollando un cable que mueve un generador de energía. Según sus promotores, las principales ventajas de este sistema son su seguridad, al encontrarse sumergido, su mayor durabilidad y un impacto ambiental mínimo.

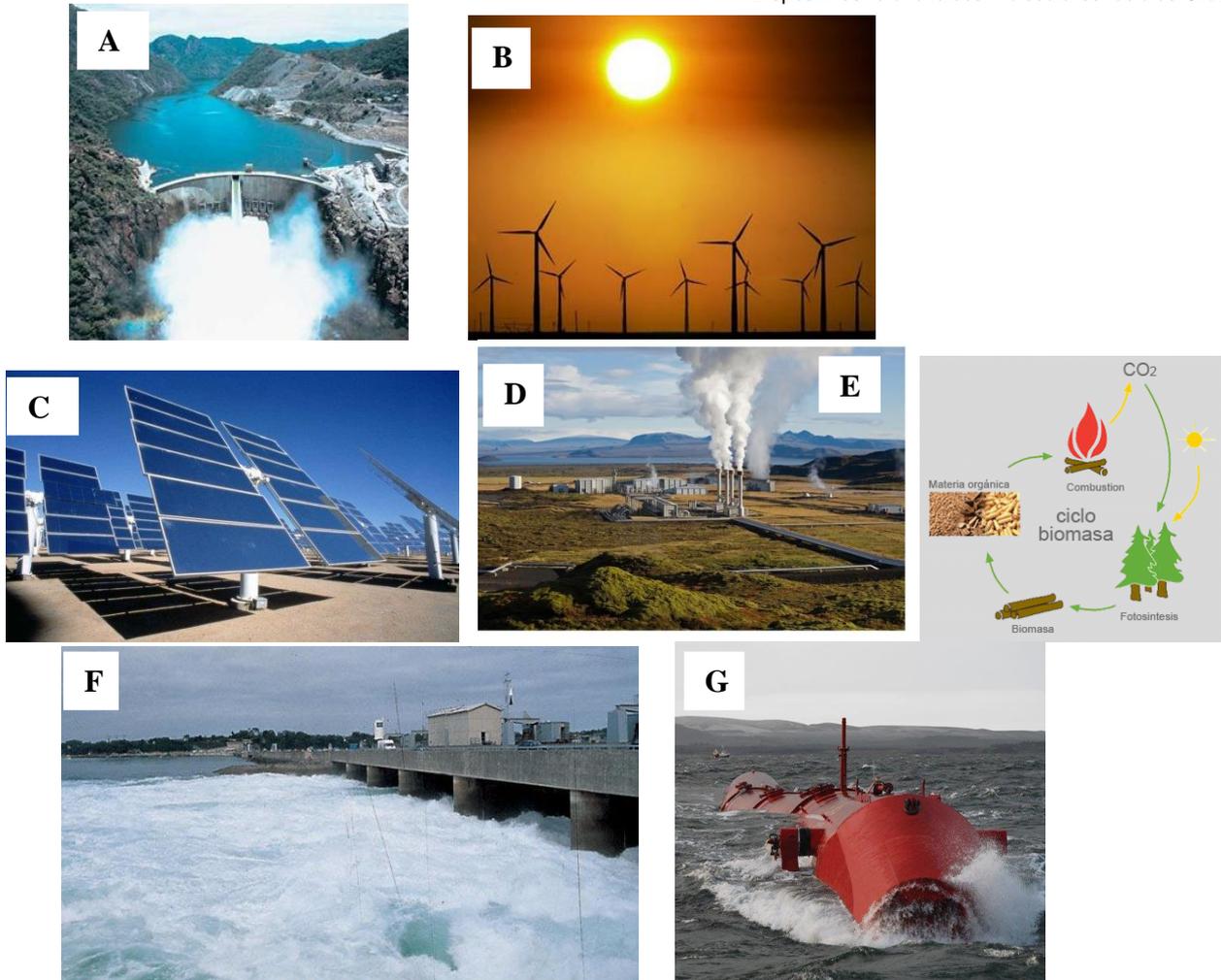


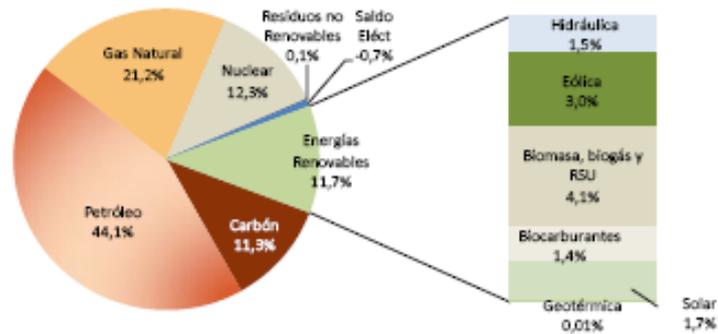
Figura 2. Fuentes de energía renovables. A) Hidráulica, B) Eólica, C) Solar, D) Biomasa, E) Geotérmica, F) Maremotriz, G) Undimotriz. (Fuente google.com diversas fuentes de energía).

La utilización de la energía se ha desarrollado de un modo cíclico. Hasta los años 50, la fuente de energía esencial fue el carbón (*1ª Revolución Industrial*). Hasta los años 70 destacó el petróleo (*2ª Revolución Industrial*), siendo la crisis del petróleo en 1973. Después, en la década de los 70-80, aparecen la energía hidráulica y la nuclear. Ya en el último tercio del s. XX, se potencian las energías alternativas. En 2011, la Agencia Internacional de la Energía se expresó en los siguientes términos: "el desarrollo de tecnologías solares limpias, baratas e inagotables supondrá un enorme beneficio a largo plazo. Aumentará la seguridad energética de los países mediante el uso de una fuente de energía local, inagotable y, aun más importante, independiente de importaciones, aumentará la sostenibilidad, reducirá la contaminación, disminuirá los costes de la mitigación del cambio climático, y evitará la subida excesiva de los precios de los combustibles fósiles. Estas ventajas son globales. De esta manera, los costes para su incentivo y desarrollo deben ser considerados inversiones; deben ser realizadas de forma sabia y deben ser ampliamente difundidas". [2] En las siguientes figuras se puede observar la evolución de los consumos e intensidades energéticas de 2012 en España. [3]

EVOLUCIÓN DE LOS CONSUMOS E INTENSIDADES ENERGÉTICAS 2012
Datos cerrados con fecha 31 de diciembre de 2012

	MENSUAL		ACUMULADO ANUAL			ULTIMOS DOCE MESES		
	oct 12	Δ ⁽¹⁾	Hasta oct-12	Δ ⁽¹⁾	Estructura	nov 11/ oct 12	Δ ⁽²⁾	Estructura
Carbón	1.168	-6,2%	12.748	24,1%	11,5%	14.935	30,9%	11,3%
Petróleo	5.405	14,3%	48.868	0,3%	44,2%	58.443	-1,0%	44,1%
Gas Natural	2.234	-1,0%	22.888	-3,7%	20,7%	28.048	-5,9%	21,2%
Nuclear	1.474	20,0%	13.720	10,1%	12,4%	16.280	7,6%	12,3%
Energías Renovables	1.167	5,4%	12.913	3,9%	11,7%	15.486	1,7%	11,7%
Hidráulica	147	34,6%	1.627	-27,8%	1,5%	2.004	-28,7%	1,5%
Eólica	274	0,2%	3.299	12,8%	3,0%	4.020	8,7%	3,0%
Biomasa	385	-5,7%	3.973	-3,3%	3,6%	4.925	-3,6%	3,7%
Biogás	21	-2,4%	208	2,6%	0,2%	251	6,0%	0,2%
RSU	15	-9,0%	163	15,4%	0,1%	196	9,1%	0,1%
Biocarburantes	151	6,1%	1.573	14,8%	1,4%	1.868	13,3%	1,4%
Geotérmica	2	7,9%	15	7,9%	0,0%	18	7,7%	0,0%
Solar	173	28,0%	2.054	45,1%	1,9%	2.203	44,7%	1,7%
Fotovoltaica	50	-6,2%	633	11,9%	0,6%	699	11,7%	0,5%
Termoeléctrica	107	58,4%	1.229	83,2%	1,1%	1.291	84,9%	1,0%
Térmica	16	12,6%	192	7,5%	0,2%	214	7,5%	0,2%
Residuos no Renovables	15	-9,0%	163	15,4%	0,1%	196	9,1%	0,1%
Saldo Eléctrico	-125	281,8%	-802	84,9%	-0,7%	-892	76,0%	-0,7%
CONSUMO E. PRIMARIA	11.338	7,5%	110.498	2,9%		132.496	1,7%	

ESTRUCTURA DE ENERGÍA PRIMARIA POR FUENTES ENERGÉTICAS
(Últimos doce meses: noviembre 2011 – octubre 2012)



Fuentes: CORES, ENAGAS, REE, CNE, MINETUR y elaboración propia.
(1): Variaciones calculadas sobre el mismo periodo del año anterior.
(2): Variaciones con respecto al periodo comprendido entre noviembre de 2010 y octubre de 2011.

Figura 3. Evolución del consumo de la energía primaria en 2012. (Fuente IDAE)

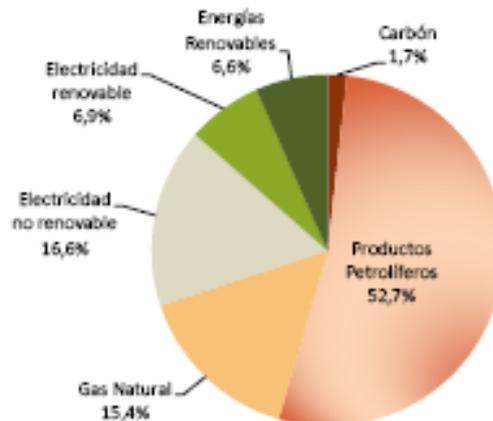
EVOLUCIÓN DE LOS CONSUMOS E INTENSIDADES ENERGÉTICAS 2012

Datos cerrados con fecha 31 de diciembre de 2012

2. CONSUMO DE ENERGÍA FINAL (ktep)⁽³⁾

	MENSUAL		ACUMULADO ANUAL			ULTIMOS DOCE MESES		
	oct 12	$\Delta^{(1)}$	Hasta oct-12	$\Delta^{(1)}$	Estructura	nov 11/ oct 12	$\Delta^{(2)}$	Estructura
Carbón	140	12,7%	1.389	-0,6%	1,8%	1.605	-4,0%	1,7%
Productos Petrolíferos	3.973	-2,5%	40.303	-4,5%	53,0%	48.463	-5,3%	52,7%
Gas Natural	1.155	14,5%	11.416	7,9%	15,0%	14.166	3,2%	15,4%
Electricidad	1.685	-3,3%	17.963	-1,0%	23,6%	21.562	-2,1%	23,4%
Electricidad Renovable	446	5,3%	5.248	-3,7%	6,9%	6.340	-6,1%	6,9%
Renovables Térmicas	476	-3,8%	4.984	-0,4%	6,6%	6.155	-0,1%	6,7%
Biomasa	305	-8,8%	3.172	-7,0%	4,2%	4.018	-5,7%	4,4%
Biogás	3	-0,5%	31	4,3%	0,0%	37	1,9%	0,0%
Biocarburantes	151	6,1%	1.573	14,8%	2,1%	1.868	13,3%	2,0%
Solar Térmica	16	12,6%	192	7,5%	0,3%	214	7,5%	0,2%
Geotérmica	2	7,9%	15	7,9%	0,02%	18	7,7%	0,02%
CONSUMO TOTAL	7.430	-0,2%	76.055	-1,7%		91.952	-2,9%	
% Biocarburantes	151	7,0%	1.573	7,4%		1.868	7,3%	
% Electricidad Renovable	446	26,5%	5.248	29,2%		6.340	29,4%	

% Biocarburantes (Biodiesel + Bioetanol) calculado sobre el total de combustibles de automoción

ESTRUCTURA DE ENERGÍA FINAL POR FUENTES ENERGÉTICAS
 (Últimos doce meses: noviembre 2011 - octubre 2012)


Fuentes: CORES, ENAGAS, REE, CNE, MINETUR y elaboración propia.

(1): Variaciones calculadas sobre el mismo periodo del año anterior.

(2): Variaciones con respecto al periodo comprendido entre noviembre de 2010 y octubre de 2011.

(3): Incluye consumos no energéticos.

Figura 4. Evolución del consumo de la energía final en 2012 (Fuente IDAE).

EVOLUCIÓN DE LOS CONSUMOS E INTENSIDADES ENERGÉTICAS 2012						
Datos cerrados con fecha 31 de diciembre de 2012						
3. INTENSIDADES ENERGÉTICAS (tep/1.000€) ⁽³⁾						
	MENSUAL		ACUMULADO ANUAL		ULTIMOS DOCE MESES	
	oct-12	$\Delta^{(4)}$	Hasta oct-12	$\Delta^{(4)}$	nov-11/oct-12	$\Delta^{(4)}$
Intensidad Energía Primaria	0,172	5,4%	0,168	1,3%	0,168	0,5%
Intensidad de Energía Final	0,113	-2,2%	0,116	-3,5%	0,117	-4,2%

Fuente: Ministerio de Economía y Competitividad, INE, CORES, ENAGAS, REE, CNE, MINETUR y elaboración propia.

(1): Variaciones calculadas sobre el mismo periodo del año anterior.

(2): Variaciones con respecto al periodo comprendido entre noviembre de 2010 y octubre de 2011.

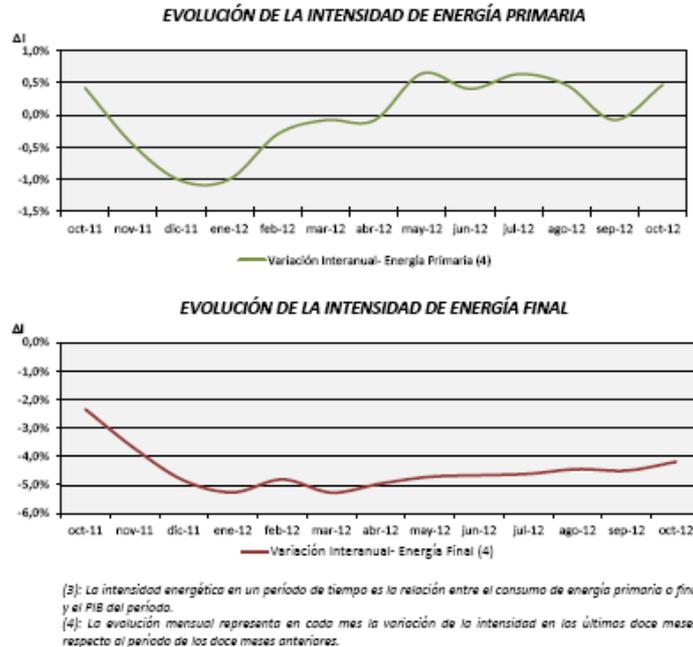


Figura 5. Evolución de los consumos e intensidades energética en 2012. (Fuente IDAE)

A pesar de la incertidumbre actual respecto de la evolución de la economía mundial y su recuperación en el futuro, la demanda energética mundial sigue creciendo a un ritmo considerable: un 5% en el año 2010. En los escenarios elaborados por la Agencia Internacional de la Energía al año 2035, la demanda energética mundial aumentaría un tercio, básicamente en países que no pertenecen a la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico). Según estos escenarios, los combustibles fósiles continuarán teniendo un papel preponderante aunque se prevé que su participación global disminuya ligeramente del 81% de la energía primaria mundial en 2010 al 75% en 2035.

A la luz de las perspectivas inciertas en el sector energético a nivel mundial y al papel fundamental que juega la energía en el desarrollo de las sociedades modernas, la política energética se desarrolla alrededor de tres ejes: la seguridad de suministro, la preservación del medio ambiente y la competitividad económica. Para cumplir con estos requerimientos de la política energética la mayoría de los países desarrollados aplican dos estrategias, fundamentalmente: la promoción del ahorro y la mejora de la eficiencia energética, por un lado, y el fomento de las energías renovables, por otro.

La Comunicación de la Comisión, "Programa de trabajo de la energía renovable - Las energías renovables en el siglo XXI: construcción de un futuro más sostenible", de 10 de enero de 2007, concluyó que un objetivo del 20% para la cuota global de energía procedente de fuentes renovables y del 10% para las renovables en el transporte serían metas adecuadas y factibles, que necesitarían para ser alcanzadas de un marco de promoción que proporcionase a las inversiones

estabilidad a largo plazo. Esos objetivos se enmarcarían en el contexto, por una parte, de una mejora del 20% de la eficiencia energética hasta 2020 que se establecía en la Comunicación de la Comisión de 19 de octubre de 2006 titulada "Plan de acción para la eficiencia energética: realizar el potencial", que recibió el respaldo del Consejo Europeo de marzo de 2007, y por otra, de los compromisos de la Unión Europea en el ámbito de la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero, que alcanzan a una reducción unilateral del 20% en 2020 ampliable. [4]

1.1.3. Eficiencia Energética.

La eficiencia energética tiene como objeto procurar disminuir el uso de energía pero con el mismo resultado final. Es una optimización del consumo de energía. Esta práctica conlleva un aumento del capital financiero, ambiental, seguridad nacional, seguridad personal y confort humano. Los individuos y las organizaciones que son consumidores directos de la energía pueden desear ahorrar energía para reducir costes energéticos y promover sostenibilidad económica, política y ambiental. Los usuarios industriales y comerciales pueden desear aumentar eficacia y maximizar así su beneficio. [5] Por eficiencia energética se entiende la obtención de un resultado minimizando el consumo de energía. La eficiencia energética debe conducir a obtener el mismo resultado anterior, manteniendo o mejorando su calidad, pero con un menor consumo de energía. Por ello no debe confundirse con el ahorro de energía o la reducción del consumo. Para conocer la eficiencia energética de equipos, procesos o servicios, se utilizan indicadores de eficiencia o consumos específicos. Un indicador de eficiencia energética es la relación entre la cantidad de energía, de producto, de servicio o valor y la energía consumida para proveerlo. Un indicador de consumo específico de energía es el inverso de lo anterior, es decir el consumo de energía por cada unidad de producto, proceso o valor. Estos permiten realizar comparaciones con otras alternativas o ver la evolución en el tiempo. [6]

1.2 . La Energía Solar

La luz radiante y el calor del Sol han sido aprovechadas por los seres humanos desde tiempos antiguos por medio de una serie de tecnologías en constante evolución.

"En cualquier hora dada, más energía de la luz solar golpea la Tierra que el planeta entero consume en un año, pero las células solares actualmente contribuyen con menos del 0,1 por ciento del suministro de electricidad" - David Mitzi, investigador de IBM.

La cantidad de luz solar que golpea la Tierra cada año es equivalente a $3 \cdot 10^{24}$ julios de energía, lo cual es aproximadamente 6000 veces mayor que el consumo mundial de energía. Por lo tanto, esta fuente de energía respetuosa del medio ambiente y de fácil acceso está recibiendo atención por parte de los gobiernos y de la industria. Hasta ahora, la energía solar ha contribuido sólo una pequeña fracción de las necesidades globales de energía, debido principalmente al alto coste de producción de paneles solares. La energía solar se debe capturar, convertir y almacenar en una forma altamente eficiente y a bajo coste con el fin de competir realmente con combustibles fósiles como fuente de energía. [8] Además, toda la energía que utilizamos cada día tiene relación con el Sol: la energía hidroeléctrica se puede generar porque el Sol evapora el agua de los océanos y forma las nubes que, con la lluvia, llenan los embalses; la energía eólica se produce cuando el Sol calienta parte de la atmósfera y provoca desplazamientos de aire; los combustibles fósiles se produjeron por la descomposición de plantas que hace millones de años almacenaron energía solar en forma de compuestos del carbono.

La energía solar es una energía gratuita y limpia, garantizada para los próximos 6.000 millones de años. La figura 6 muestra la distribución de irradiación solar sobre la superficie de la tierra.

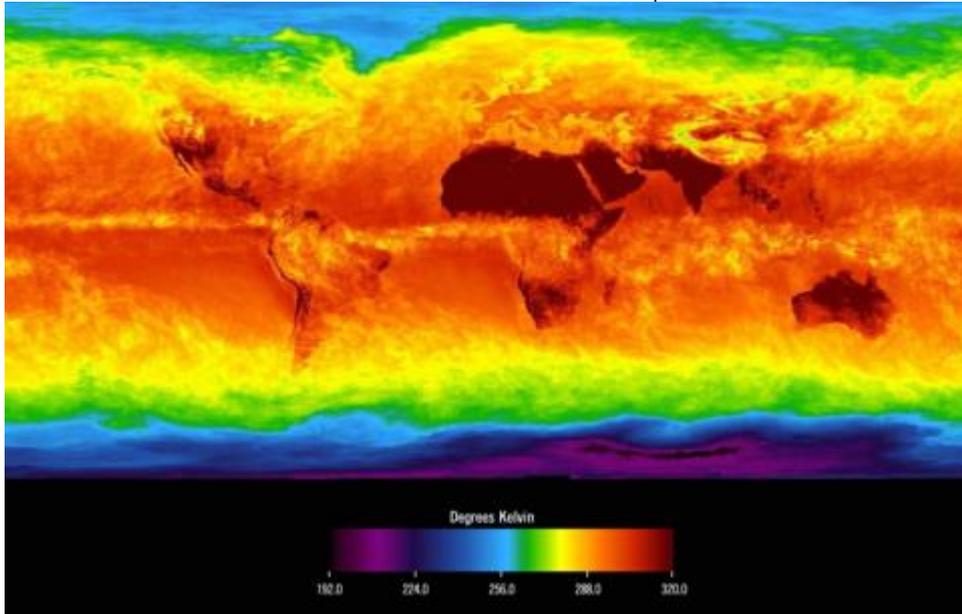


Figura 6. Mapa de la Nasa del potencial de la energía solar en el mundo.
(Fuente <http://www.cleantechlawandbusiness.com/graphics/>)

1.2.1. Conversión de la energía solar en energía eléctrica

La energía solar fotovoltaica aprovecha la radiación solar para transformarla directamente en energía eléctrica mediante el efecto fotovoltaico. Este efecto consiste en la emisión de electrones por un material cuando se le ilumina con radiación electromagnética.

La cantidad total de energía solar que ilumina un área determinada por unidad de tiempo se llama irradiancia y se mide en vatios por metro cuadrado (W/m^2). Esta energía normalmente se promedia durante un período de tiempo, así que es frecuente hablar de irradiancia total por hora, por día o por mes. Dado que la irradiancia cambia rápidamente a lo largo del día, es más útil calcular la energía total incidente por metro cuadrado en un día. Puesto que la energía máxima que alcanza la tierra al nivel del mar es de unos $1000\text{W}/\text{m}^2$, es una práctica común dividir por $1000\text{W}/\text{m}^2$ la energía total recibida en un día para obtener el número de horas de sol pico. Este valor va a ser el número de horas que el sol va a brillar en un punto determinado para producir la misma cantidad de energía.

La energía del sol puede capturarse también por calentamiento de fluidos, lo que también puede ser empleado para producir energía eléctrica, pero aquí sólo nos ocuparemos de la energía fotovoltaica, la transformación directa de luz en electricidad a través de una determinada combinación de materiales. La luz solar es entonces una combinación de luz solar y calor radiante. La figura 7 muestra la irradiancia solar (W/m^2), la insolación (irradiancia acumulativa) y la luz solar (en minutos).

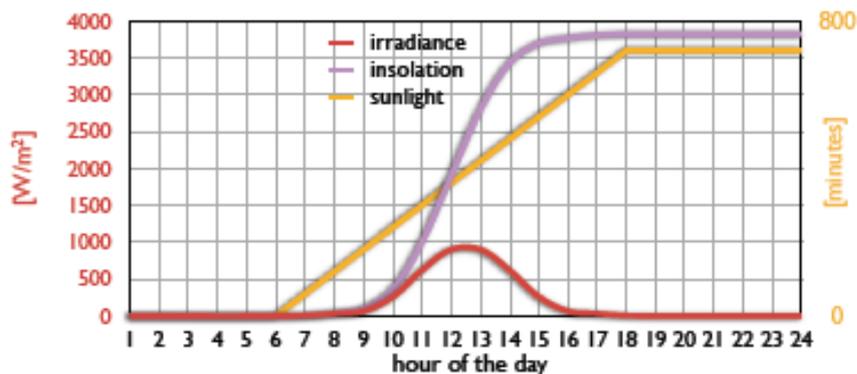


Figura 7. Gráfico de la irradiancia, insolación y luz solar a diferentes horas del día [6].

Tomando en cuenta las nubes y el hecho de que la mayor parte del mundo no está en el ecuador, además de que el sol se pone en las tardes, la medida correcta de la energía solar es la *insolación* – la cantidad promedio de kilovatios/hora por metro cuadrado por día. Para el tiempo y latitudes de los EEUU y Europa, la insolación típica oscila entre 4 kWh/m²/día al norte y 6.5 kWh/m²/día en las regiones más soleadas. [8] Medir la insolación total obtenida durante un día significa calcular el área debajo de la curva de irradiancia. Si construimos un rectángulo con la misma área y una altura de 1000W/m², la base del rectángulo es el número de horas de sol pico HSP (PSH en inglés) (Figura 8)

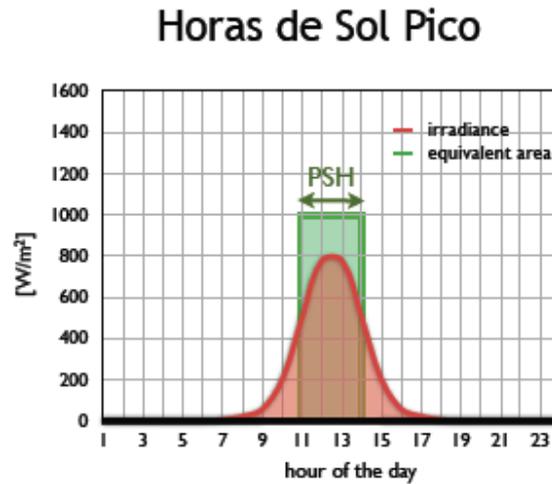


Figura 8. Gráfico donde se muestra las horas de sol máximo [6].

Algunas organizaciones han producido mapas que incluyen los valores promedio de la insolación global de las diferentes regiones. Estos valores se conocen como horas de sol pico. Se puede utilizar el valor HSP de cada región para simplificar los cálculos. Una unidad de “sol pico” corresponde a una densidad de potencia de 1000 vatios por metro cuadrado. [9, 40]

La energía solar fotovoltaica ha experimentado un crecimiento exponencial en los últimos años, impulsada por la necesidad de asumir los retos que en materia de generación de energía se presentan. Este crecimiento se ha producido gracias a los mecanismos de fomento de algunos países que, como España, han propiciado un gran incremento de la capacidad global de fabricación, distribución e instalación de esta tecnología. A finales de 2010, la potencia acumulada en el mundo era de aproximadamente 40.000 MWp según datos de la European Photovoltaic Industry Association (EPIA), de los cuales cerca de 29.000 MWp, un 72%, se localiza en la Unión Europea. Para los próximos años se espera que el continuo crecimiento de la última década a nivel mundial se mantenga [10] (figura 9).

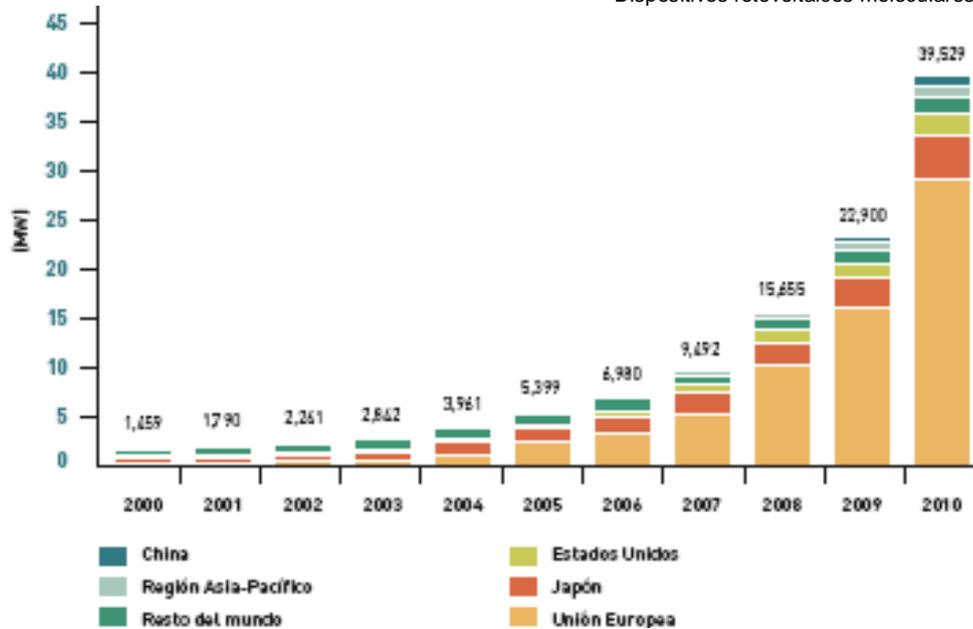


Figura 9. Potencia acumulada en el mundo a 2010. (Fuente EPIA).

1.3 Sistema Fotovoltaico

Un sistema fotovoltaico básico consta de cinco componentes principales: el Sol, el panel solar, el regulador, las baterías, convertidor/inversor y la carga. Muchos sistemas también incluyen un convertidor de voltaje para permitir el uso de cargas con diferentes demandas de voltaje. [12]

* **Paneles solares** - Un panel solar está formado por múltiples celdas solares. Las celdas están conectadas eléctricamente para proporcionar un determinado valor de corriente y voltaje. Cada celda proporcionará unos 0.5 V, para acumular un voltaje suficiente como para cargar una batería de 12 V. Hay diferentes tipos de módulos en el mercado lo que permite seleccionar el más adecuado para una determinada aplicación.

- **Monocrystalino:** caro, el más eficiente.
- **Policristalino:** más barato, menos eficiente.
- **Amorfo:** el más barato, el menos eficiente, el de vida útil más corta.
- **De película delgada:** muy caro, flexible, baja eficiencia, para usos especiales.
- **CIGS:** Seleniuro de Galio-Indio- Cobre

En la figura 10 se observa la curva IV con los siguientes parámetros: I_{sc} = Corriente de Cortocircuito: es la corriente producida por el panel cuando la carga tiene resistencia cero (cortocircuito); V_{oc} = Tensión de circuito abierto: es el voltaje generado cuando no hay carga (resistencia infinita, circuito abierto); MPP = Punto de Máxima Energía: es la combinación de voltaje y corriente que proporcionan la máxima energía (se produce a cierto valor de resistencia de la carga). En la práctica, el punto de operación va a estar determinado por el voltaje de trabajo del banco de baterías.

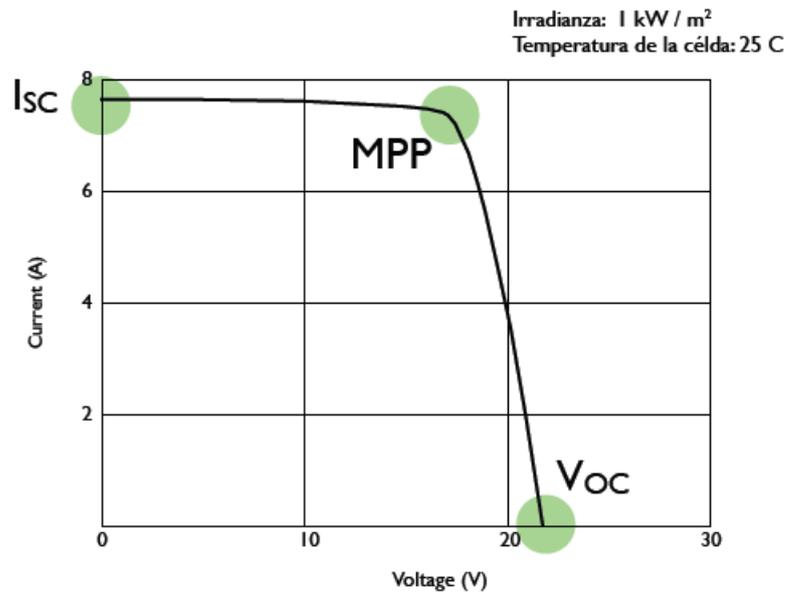


Figura 10. Ejemplo de una curva I-V de un panel solar [6].

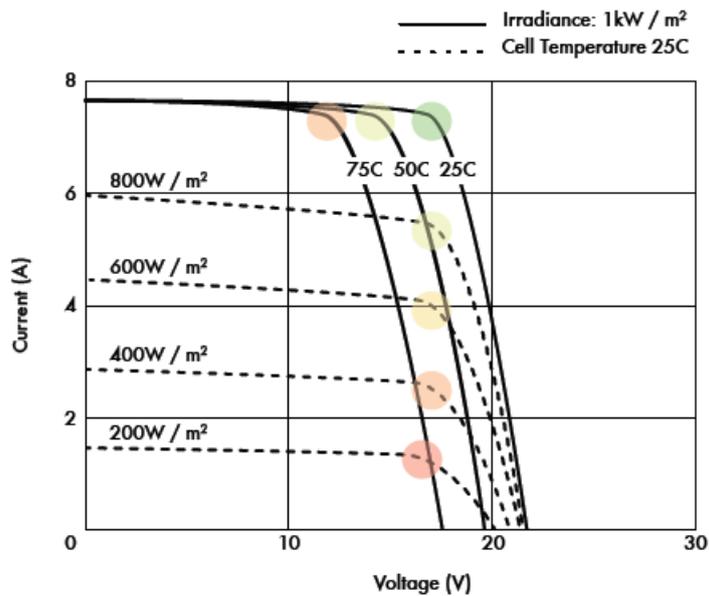


Figura 11. Curva I-V para diferentes valores de irradiancia y temperatura [6].

El desempeño de un panel solar está directamente relacionado con la temperatura de trabajo y el valor de la irradiancia. La curva IV muestra los valores de voltaje y corriente a diferentes valores de temperatura (a una irradiancia fija, en líneas continuas), y también a diferentes valores de irradiancia (a temperatura fija, en líneas de puntos). Los paneles más frescos van a proporcionar más energía que los calientes, pero obviamente necesitan luz solar para trabajar bien.

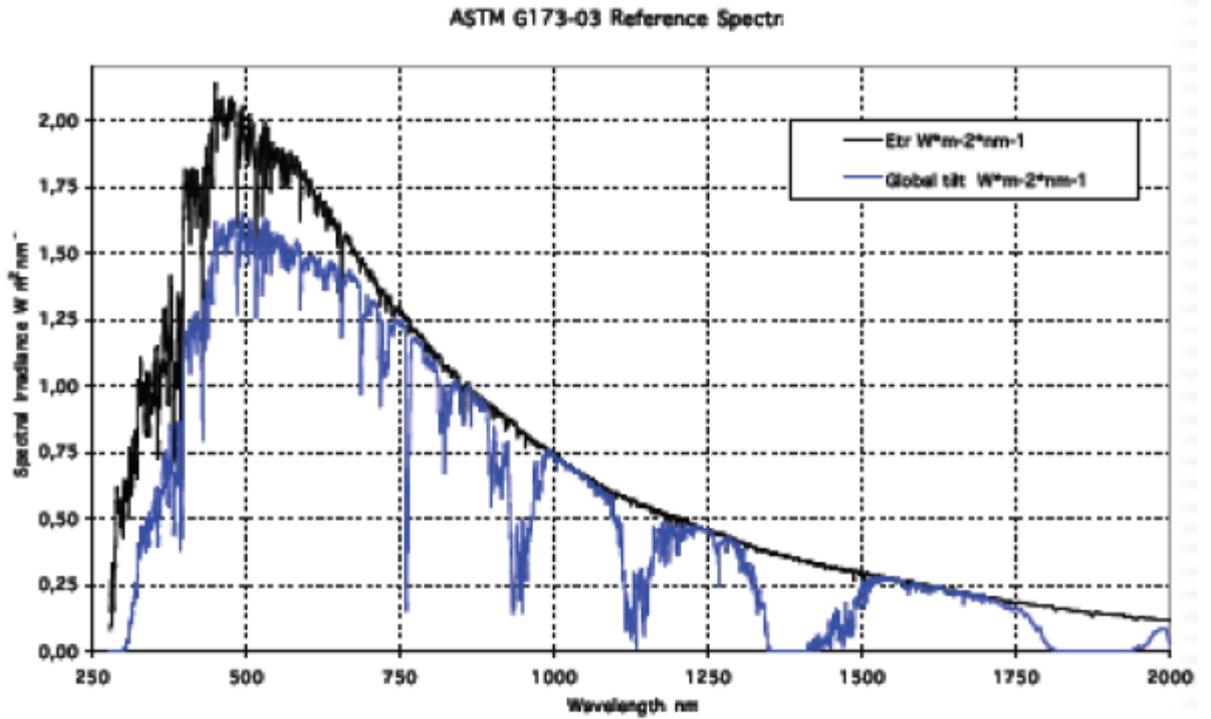


Figura 12. Comparación de la irradiancia solar con el espectro solar terrestre. (Fuente NREL, USA)



Figura 13. Simulador solar utilizado en los laboratorios del ICIQ.

El factor de pérdida de potencia es de unos 0.3-0.5 % por grado Celsius, así que para un aumento de 30°C en la temperatura, la potencia va a caer en un 9-15 %. Así que tenemos que mantener el panel, lo más fresco posible.

Los paneles solares deberían montarse con la mejor alineación y el mejor ángulo hacia el Sol. Se deben orientar los paneles hacia el Sur en el hemisferio norte y hacia el Norte en el hemisferio sur, con la misma inclinación que la latitud del sitio + 5°.

En verano es mejor disminuir este valor en 10 grados, mientras que en invierno se recomienda aumentar la misma cantidad. Los paneles solares nunca deben estar parcialmente sombreados. Las celdas están conectadas en serie, así que la celda más débil va a afectar al resto. Una sola celda en la sombra va a dañar el desempeño del panel completo.

* **Regulador** - El regulador es la interfaz entre los paneles solares y la batería, y puede a menudo proporcionar energía para cargas DC moderadas.

El regulador solar, (también llamado controlador de carga solar) garantiza que la batería trabaje en condiciones apropiadas. Evita sobrecargas y sobredescargas de la batería, ambas condiciones nocivas para la vida de la batería. Para garantizar la carga y descarga apropiada de la batería, el regulador mantiene registro del estado de carga (SoC -State of Charge-) de la batería.

* **Baterías** - Las baterías almacenan la energía producida por los paneles que no es consumida inmediatamente por la carga. Esta energía almacenada puede ser usada en períodos de baja radiación solar.

Todos los sistemas fotovoltaicos requieren de almacenamiento por baterías. Los módulos fotovoltaicos cargan las baterías durante las horas de luz y las baterías proveen la energía cuando se necesita: en la noche o en clima nublado.

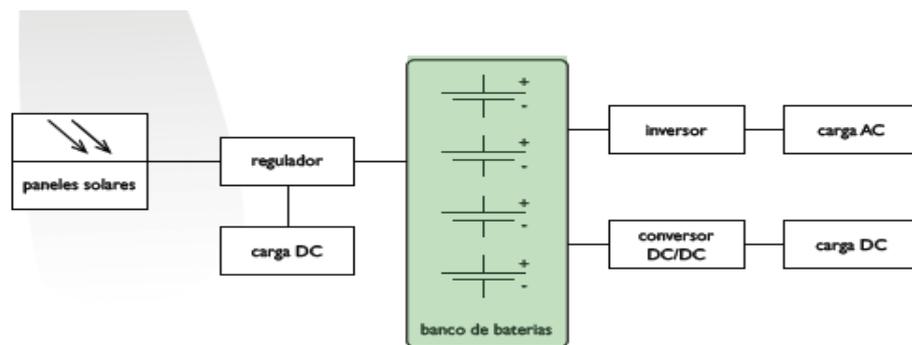


Figura 14: Esquema de un sistema fotovoltaico donde se indica el banco de batería [6].

El tipo más común de batería usado en aplicaciones fotovoltaicas son las de plomo-ácido libres de mantenimiento, también llamadas recombinantes o baterías VRLA (Plomo-ácido regulada por válvula). Estas pertenecen al tipo de ciclo profundo o estacionarios, a menudo usadas como respaldo de energía para comunicaciones telefónicas. Ellas determinan el voltaje de trabajo de su instalación. Para una mayor eficiencia, cualquier otro dispositivo debe ser diseñado para trabajar al mismo voltaje de las baterías.

* **Convertidor/Inversor** - Un inversor cambia DC en AC, normalmente a 110V ó 220V. Un convertidor DC/DC cambia el voltaje DC de entrada en el valor deseado. Los inversores siempre desperdician energía, así que es mejor evitarlos. Los equipos de telecomunicaciones son siempre alimentados con corriente continua, así que después del inversor deberá utilizar una fuente de alimentación para suministrar el voltaje DC deseado.

La electricidad provista por el regulador es DC a un voltaje fijo. El voltaje proporcionado podría no ajustarse a los requisitos de la carga. Un convertidor continua/alterna (DC/AC), también conocido como inversor, convierte la corriente DC de la batería en AC. Esto tiene el precio de perder energía en la conversión.

Si es necesario, se puede usar un convertidor para obtener DC a niveles de voltaje diferentes a los proporcionados por las baterías. Los convertidores DC/DC también hacen perder

energía en la conversión. Para un funcionamiento óptimo, se debería diseñar el sistema fotovoltaico de manera que genere un voltaje que se ajuste lo más posible a los requisitos de la carga.

Los convertidores DC a DC son más eficientes porque la conversión a AC y de vuelta a DC se hace dentro del mismo circuito y está altamente optimizada.

En un mundo ideal, los requisitos de voltaje de la carga se corresponderían exactamente a la salida del banco de baterías. En un mundo real, este voltaje necesita ser adaptado usando un convertidor DC/DC, o convertido en una aproximación de AC usando un inversor.

* **Carga** - La carga es el equipo que va a consumir la energía generada por el sistema fotovoltaico. La carga puede incluir equipo de comunicación inalámbrica, enrutadores, estaciones de trabajo, modems VSAT, etc. Aunque no es posible calcular precisamente el consumo total exacto de su equipo, es vital poder hacer un buen estimado. En este tipo de sistema es absolutamente necesario el uso de equipo de baja tensión y alta eficiencia para evitar el desperdicio de energía.

La forma más fácil de medir cuánta energía requiere la carga, es usar una fuente de alimentación dotada de voltímetro y amperímetro. Se puede graduar un voltaje y ver cuánta corriente está consumiendo un dispositivo a diferentes voltajes. Si no tenemos una de estas fuentes, la medición puede hacerse usando la fuente que viene con el dispositivo. Despegue un cable que vaya a la entrada DC del dispositivo e inserte un amperímetro.

También se puede medir el consumo de energía usando una resistencia de valor conocido en serie con la carga. Al medir la caída de voltaje a través de la resistencia y dividirla por el valor de esa resistencia en ohmios, se obtiene la corriente. Al multiplicar por el voltaje de la carga, se obtiene el consumo de energía en vatios.

1.4 . Dispositivos Fotovoltaicos.

El primer dispositivo fotovoltaico se observó con el efecto experimentado por Becquerel en 1839, quien informó de un flujo de corriente entre dos electrodos de plata en un medio de electrolito sobre exposición a la luz. [12] Este efecto sirvió a Adams y Día que expusieron que el rendimiento de cables de selenio, utilizado en las telecomunicaciones, era dependiente de la intensidad de la luz solar. Ellos demostraron que la luz solar aplicado a un material sólido podría generar electricidad. [13] A pesar de los esfuerzos para desarrollar células solares con hilos de selenio, sólo se obtuvo 0,5% de eficiencia, que no era lo suficientemente alto para la escala grande de módulos solares.

Más tarde, en 1953, los investigadores de los Laboratorios Bell descubrieron que el material de silicio, sobre la exposición al sol, da una intensidad de 5 veces mayor que la observada para los alambres de selenio. Después de la optimización del dispositivo, células solares de silicio fueron capaces de generar fuentes de alimentación de hasta 6%, que permiten para su comercialización.

Esta tecnología se aplica principalmente a las naves espaciales en órbita alrededor del poder de la tierra. Investigadores de los EE.UU. desarrollaron rápidamente las células solares de alto rendimiento, que se convirtió en un componente clave para ayudar a los EE.UU. para ganar la carrera espacial.

Comienza de esta manera la era moderna de la tecnología solar fotovoltaica. Desde entonces el desarrollo ha sido constante, reduciéndose los costes de los sistemas de generación eléctrica solar fotovoltaica.

1.4.1. Células Solares Inorgánicas.

Las células solares inorgánicas son la tecnología fotovoltaica más eficiente de hoy en día, se han encontrado muchas aplicaciones de consumo, militares y espaciales. Se basan en una unión pn de materiales inorgánicos, tales como silicio dopado, conectados a electrodos con funciones de trabajo diferentes.

Una unión p-n se basa en el montaje de dos materiales semiconductores con diferentes composiciones: 1) un material de tipo n, donde los portadores mayoritarios son los electrones y 2)

un material de tipo p, donde los portadores mayoritarios son huecos. El área de contacto n-y-p es interfaz de unión p-n. Cuando n-y materiales de tipo p entran en contacto, los electrones se mueven desde el lado de tipo n en el lado de tipo p por difusión. El resultado es una acumulación de carga positiva a lo largo del lado de tipo n de la interfaz y la acumulación de carga negativa a lo largo del lado de tipo p (Figura 15). El flujo de electrones y huecos en la interfaz crea un campo eléctrico, que se extiende a una región llamada la capa de agotamiento.

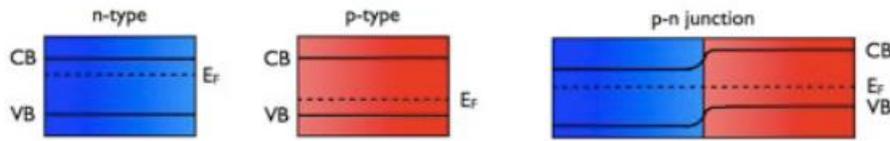


Figura 15. Representación esquemática de p-y n-semiconductores de tipo y su montaje en una unión pn. El nivel de Fermi se indica como E_F , mientras que la bandas de conducción y de valencia se denota como CB y VB, respectivamente.

La Energía de Fermi es la energía del nivel más alto ocupado por un sistema cuántico a temperatura cero. Da una medida de la energía de los electrones más ligados en un sólido, cuanto menor es la energía del nivel de Fermi, más ligados están los electrones.

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/KT}}$$

Ecuación 1. Función de Fermi.

$$E_F = E_c + KT \ln\left(\frac{n_c}{N_c}\right)$$

Ecuación 2. Relaciona el nivel de Fermi con la carga del semiconductor.

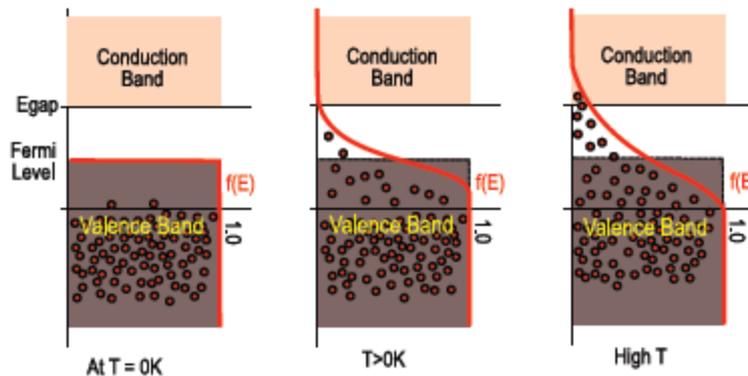


Figura 16. Nivel de Fermi a diferentes temperaturas □
(Fuente Tesis Doctoral Miquel Planells – ICIQ)

Se denomina banda de conducción (CB) al nivel de energía donde la atracción del núcleo del átomo sobre los electrones es más débil. Ese nivel corresponde a la última órbita del átomo, la que puede compartir así sus electrones entre el resto de los átomos de un cuerpo, permitiendo que se desplacen por el mismo en forma de nube electrónica. La banda de conducción está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

La banda de valencia (BV): está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica. Entre la banda de valencia y la de conducción existe una zona denominada banda prohibida o gap, que separa ambas bandas y en la cual no pueden encontrarse los electrones (Figura 17). En un material semiconductor, el intervalo de banda se define como la diferencia de energía entre la de valencia y las bandas de conducción, es una propiedad inherente del material. Cuando la banda prohibida coincide con el espectro de irradiancia solar, el material semiconductor puede absorber la luz, lo que resulta en portadores de carga libres. Los electrones y huecos generados difunden hacia sus respectivos electrodos generadores de electricidad.

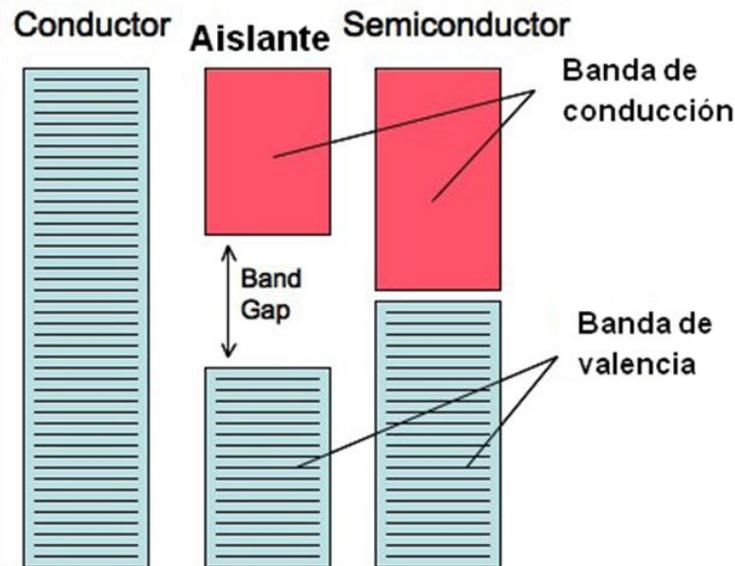


Figura 17. Estructura de las bandas de valencia y de conducción en materiales conductores, semiconductores y aislantes. (Fuente: Tesis Doctoral Miquel Planells – ICIQ)

El silicio con material dopado para células solares, se ha investigado ampliamente durante mucho tiempo. Son los más utilizados. La mayor eficiencia de dispositivo de silicio se basa en monocristalino dopado con silicio (c-Si), que produce una eficiencia del 25% (células solares comercialmente disponibles producidas por SunPower llegar a 22%). [14] Sin embargo, estos dispositivos requieren materiales extremadamente puros y laboriosas técnicas de encapsulación, por lo tanto, el coste por vatio generado es relativamente alto. [15] Alternativas más baratas se han desarrollado utilizando tanto silicio policristalino (p-Si), silicio amorfo (a-Si) como el material semiconductor, que producen una eficiencia del 20 % y 13%, respectivamente. [16] Estas eficiencias más bajas en comparación con c-Si se deben a defectos en la estructura cristalina de la morfología p-Si, así como el trastorno inherente en el material de a-Si que acelera electrones y la recombinación agujero y hace difícil el transporte de carga. Además, la banda prohibida del silicio amorfo, 1,7 eV, es más alto que los mono-y poli-cristalino, 1,1 eV, lo que resulta en una falta de absorción en el infrarrojo. [17]

Una alternativa a los materiales dopados con silicio son los elementos del grupo III y V de la tabla periódica, como el arseniuro de galio nosotros (GaAs). [18] Al igual que en las células de silicio dopado, se basan en una estructura de unión pn, conectado a su respectivo electrodos. Estos dispositivos fotovoltaicos muestran mejor estabilidad térmica y de radiación en comparación con los dispositivos de silicio, así como menores bandas prohibidas (por ejemplo, 1,42 eV para GaAs), que responden mejor el espectro solar. La estabilidad térmica de los dispositivos de GaAs PV les permite trabajar con luz concentradores, que consisten son una serie de lentes refractivos que enfocar la luz que llega del sol en una pequeña superficie. [19] El uso de concentradores, que puede alcanzar intensidades de hasta 1000 soles, permite la posibilidad de hacer que las células con menor superficie, dando por resultado menos material necesario para la fabricación. Además, estos dispositivos fotovoltaicos deben ser capaces de trabajar en condiciones extremas de luz y temperaturas.

1.4.2. Células Solares Orgánicas.

Las células fotovoltaicas orgánicas son células solares, en las que al menos, la capa activa se compone de moléculas orgánicas. Existen principalmente tres tipos:

- Las células fotovoltaicas orgánicas moleculares.
- Las células fotovoltaicas de polímeros orgánicos.
- Las células fotovoltaicas híbridas.

Desarrollándose desde 1990, constituyen una apuesta por reducir el costo de la electricidad fotovoltaica de una manera drástica. Las células fotovoltaicas orgánicas se benefician del bajo costo de los semiconductores orgánicos, así como de muchas posibles simplificaciones en los procesos de fabricación. Ofrecen la perspectiva de una producción en continuo, que permite el acceso a módulos solares a un precio muy competitivo.

Los semiconductores orgánicos, ya sea basado en pequeñas moléculas (porfirinas, ftalocianinas, etc) o polímeros, son una nueva clase de materiales π conjugados que presentan propiedades optoelectrónicas muy interesantes para su uso en diodos emisores de luz (LEDs), efecto de campo [20, 21] transistores (FET), [22, 23] y aplicaciones de células solares. [24, 25] En los últimos años, la energía fotovoltaica orgánica (OPV) ha atraído un amplio interés en la investigación y la industria, ya que, los materiales utilizados son prometedores en términos de coste bajo, la flexibilidad y la facilidad de procesamiento [26, 27] Eficiencias (5 - 7%). son inferiores a otras arquitecturas de células solares, pero han estado creciendo constantemente durante los últimos años. OPV se basan generalmente en dos materiales, un donador de electrones (material de transporte de huecos) y un aceptor de electrones (material de transporte de electrones), que se intercalan entre electrodos de función de trabajo diferente.

Cuando OPV se expone a la luz, excitones (pares electrón-hueco fuertemente unidos) se generan principalmente en el material del donante, aunque pocos excitones también se generan en el material aceptor. La disociación del excitón se lleva a cabo en el donante - aceptor de interfaz. La diferencia entre las afinidades electrónicas (o potenciales de ionización) de los dos materiales crea una energía de compensación que permite la separación de excitones que tenga lugar. Finalmente, los portadores de carga generados en la interfase se transportan a través de los materiales a sus respectivos electrodos de trabajo (Figura 18)

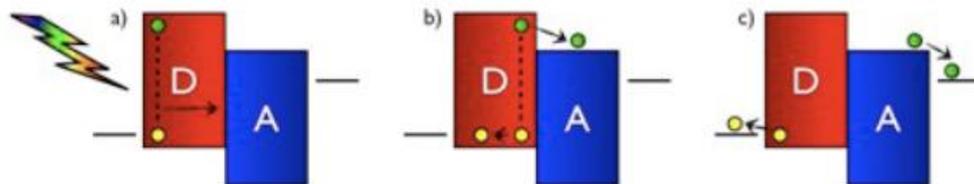


Figura 18. Representación esquemática de los procesos que ocurren en las OPV bajo iluminación de luz.

1.4.3. Células Fotoelectroquímicas

Células fotoelectroquímicas son células solares basadas en un fotoánodo semiconductor y un cátodo de metal sumergidos en un electrolito. Algunas células fotoelectroquímicas simplemente convierten la luz en energía eléctrica, mientras que otros utilizan la luz para producir hidrógeno o reducir el CO_2 . [28]

Una clase interesante de células fotoelectroquímicas son las células solares sensibilizadas con un colorante o tinte (en inglés: DSSC). Este tipo de dispositivo se basa en un fotosensibilizador unido a un material de banda prohibida de semiconductores. El papel del fotosensibilizador es la cosecha de la luz, mientras que el transporte de la carga se lleva a cabo en el semiconductor. El material semiconductor está soportado sobre vidrio conductor, que está conectado a un electrodo contador a través de un circuito externo. Un electrolito que contiene un par redox se coloca entre dos electrodos.

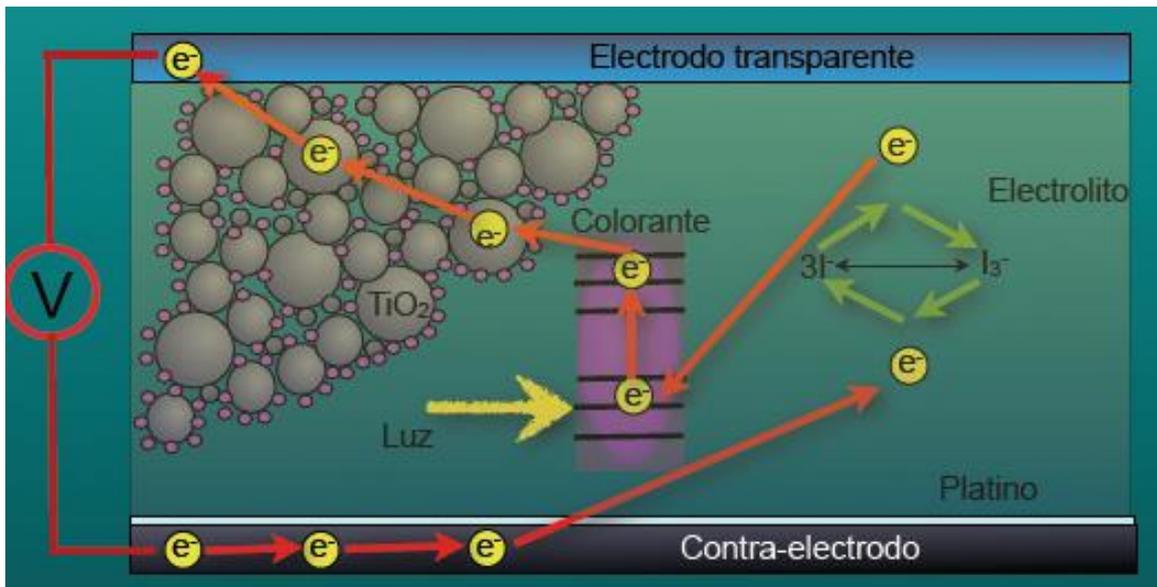


Figura 19. Esquema de cómo funciona una célula solar sensibilizada con un colorante.
(Fuente: presentación Prof. Emilio Palomares)

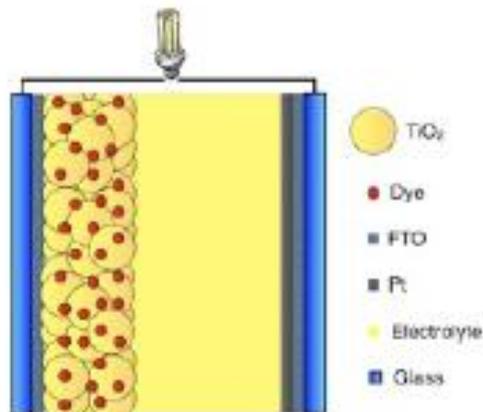


Figura 20. Esquema de la configuración de una DSSCs
(Fuente: presentación Prof. Emilio Palomares)

El interés en DSSCs se remonta a la década de 1970 cuando un semiconductor cristalino se usó como un apoyo para fotosensibilizadores. [29] Sin embargo, se obtuvieron bajas eficiencias debido a la pequeña área superficial disponible para el tinte de anclaje, que resulta en sólo una pequeña fracción de la radiación incidente que se está recogiendo. El gran avance para la DSSC vino en 1991, cuando Grätzel y O'Regan, desarrollaron un material nanoestructurado semiconductor mesoporoso. [30] Con el material semiconductor en forma nanocristalina el área de la superficie se incrementa hasta en 1000 veces, lo que permite mayores concentraciones de colorante que se ancla en la superficie del electrodo que resulta en una cosecha más eficiente de la radiación incidente.

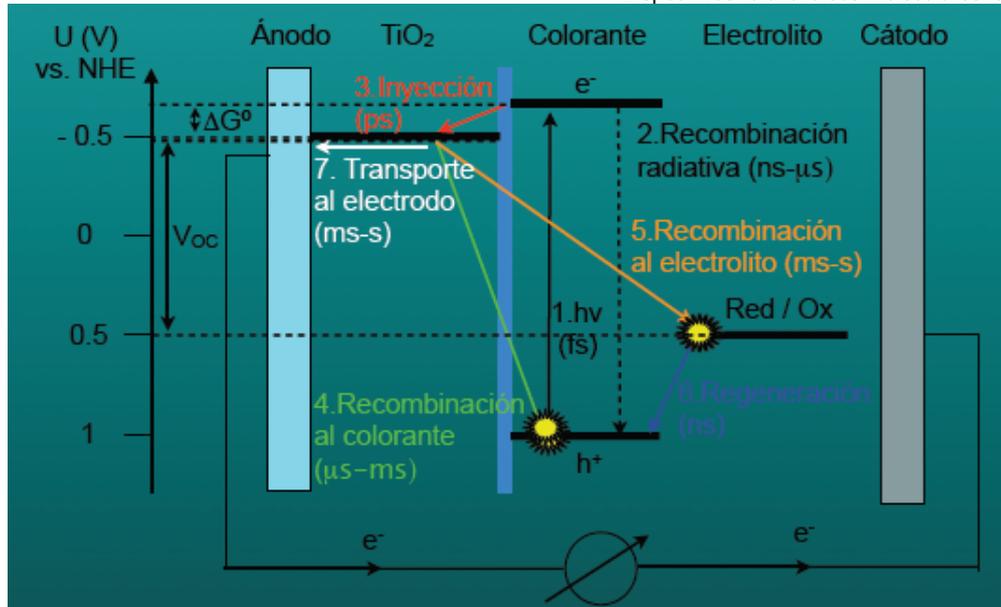


Figura 21. Energías y cinéticas de operación de una DSSCs.
(Fuente: presentación Prof. Emilio Palomares)

1.5 . Preparación de mini-módulos

Las celdas solares se pueden agrupar para aumentar la corriente o el voltaje que se obtiene al iluminarse a la luz del sol. Hay dos maneras de unir las celdas solares: en serie y en paralelo. Celdas solares conectadas en paralelo: las celdas se unen de forma que quedan todos los cátodos en un lado y todos los ánodos a otro. De esta Así, la intensidad de corriente obtenida por el grupo de celdas será la suma de la intensidad de corriente que da cada una de las celdas ($I_{\text{total}} = I_1 + I_2 + I_3 \dots + I_n$) (donde n es igual al número de celdas conectadas). En cambio, el potencial será el mismo en cada una de las celdas ($V_{\text{tot}} = V_1 = V_2 = V_3 \dots = V_n$).

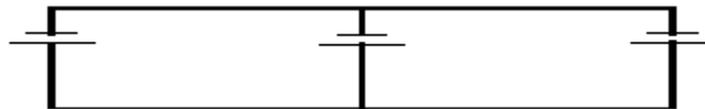


Figura 22. Esquema de tres celdas solares conectadas en paralelo.

Celdas solares conectadas en serie: las celdas se unen de modo que el cátodo de una celda se conecta a lánodo de la siguiente. Así, la intensidad de corriente total obtenida es la misma para cada una de las celdas ($I_{\text{total}} = I_1 = I_2 = I_3 \dots = I_n$), mientras que el voltaje total obtenido es la suma del voltaje de cada una de las celdas ($V_{\text{tot}} = V_1 + V_2 + V_3 \dots + V_n$).

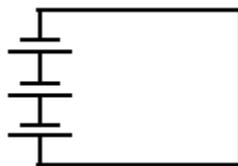


Figura 23. Esquema de tres celdas solares conectadas en serie.

1.6 . Rendimiento Fotovoltaico

En las últimas décadas se han realizado varios esfuerzos en el desarrollo de células solares de nueva generación, así como la mejora de la eficiencia de las tecnologías más antiguas fotovoltaicas. El rendimiento de la célula solar se evalúa mediante la medición de la corriente, tensión, potencia máxima y la eficacia global en la conversión de luz en energía eléctrica.

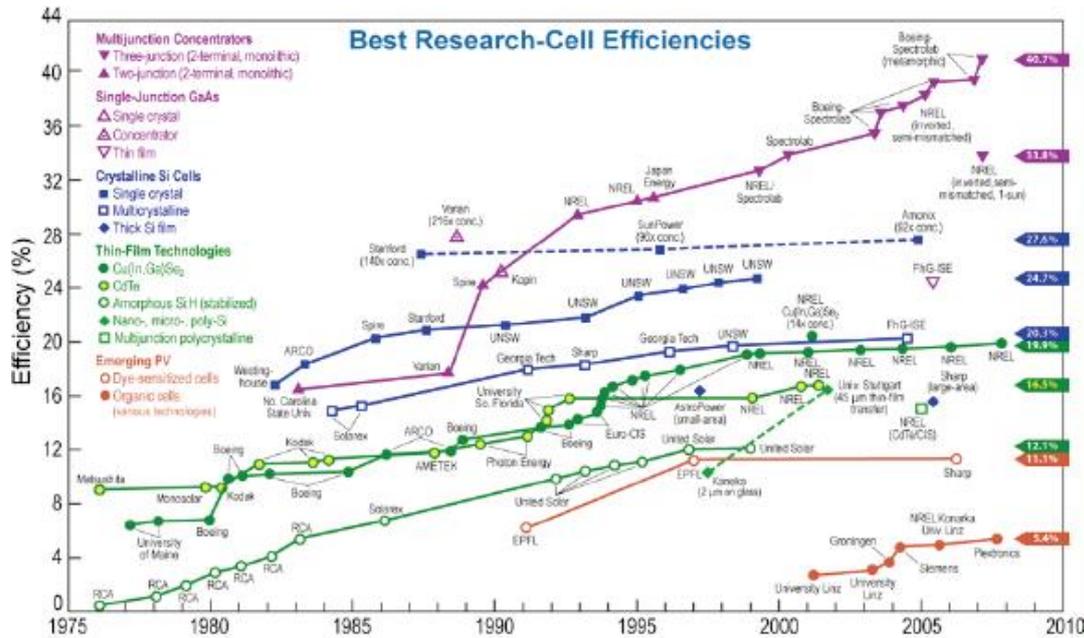


Figura 24. Evolución de las células solares. Derechos de autor NREL.

La eficiencia de conversión de energía (η) de un dispositivo PV que se utiliza, es usualmente dada con referencia a una intensidad de irradiación de luz específico (por ejemplo, AM 1,5). La trama η (o "curva IV"), implica la medición de la densidad de fotocorriente celulares ($I \cdot \text{cm}^{-2}$ o J) en un nivel constante exposición a la luz, mientras que un voltaje (V) se aplica a la célula (Figura 25).

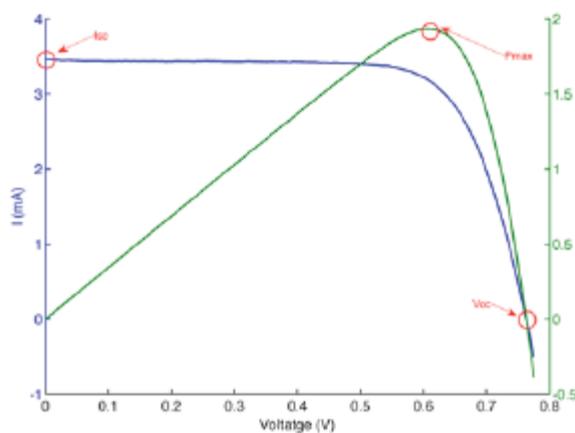


Figura 25. Ejemplo de una curva V-I de una DSSCs. (fuente ICIQ)

La potencia máxima (P_{max}) representa la eficiencia máxima del dispositivo solar en la conversión de luz solar en electricidad.

El factor de llenado (FF) mide la "cuadratura" de la curva de IV y describe el grado en que la tensión en el punto de máxima potencia (V_{FF}) coincide V_{oc} y que la corriente en el punto de

máxima potencia (JFF) coincide con J_{sc} . Cuanto mayor sea el factor de relleno de la "cuadrada" la curva IV, mayor será la eficiencia.

$$FF = \frac{J_{ff} \cdot V_{ff}}{J_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Ecuación 3. Factor de llenado de una curva I-V.

Así, la eficiencia de conversión de energía de una célula solar es el porcentaje de la energía solar brillante en un dispositivo fotovoltaico que se convierte en energía eléctrica, η (%) se determina por la densidad de fotocorriente en cortocircuito (J_{sc} / mA \cdot cm⁻²), la tensión en circuito abierto (V_{oc} / V), el factor de llenado (FF /%) y la potencia de la luz incidente (P_{light} / mW \cdot cm⁻²). [31]

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{light}} = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{light}}$$

Ecuación 4. Eficiencia de conversión de energía.

La intensidad de la radiación solar se define en términos de masa de aire (AM). El flujo de radiación fuera de la atmósfera de la Tierra se define como AM 0. El espectro de la luz solar cambia cuando llega a la superficie debido a la dispersión de la luz y de filtrado de las diferentes moléculas de la Tierra presentes en la atmósfera. Por lo tanto, la radiación solar en la superficie de la Tierra se define como AM 1,5 (ángulo de incidencia de la luz solar 41,8 °), y se asigna normalmente como la intensidad de luz de referencia ($P_{light} = 100$ mW \cdot cm⁻²) cuando se mide la eficiencia de las células solares [32] (figura 26).

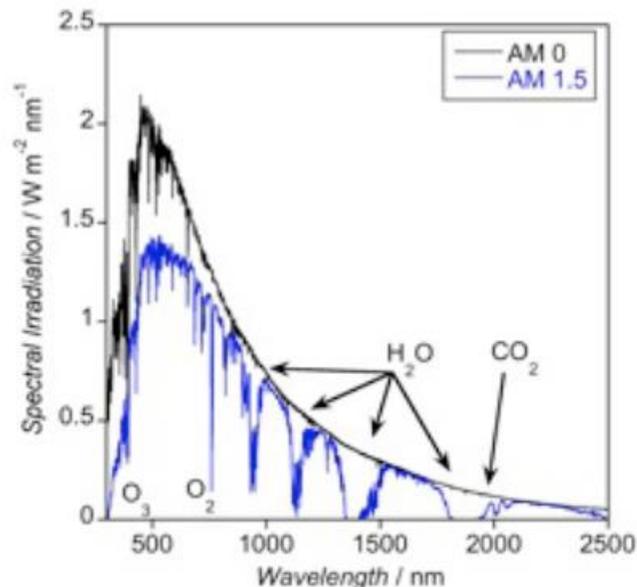


Figura 26. Espectro de la radiación solar en AM 0 (negro línea) y AM 1,5 (línea azul). Se indican la especie responsable de la falta de absorción en la superficie de la Tierra. (Fuente catálogo Oriol).

El fotón incidente a corriente eficiencia de conversión (IPCE), también conocido como eficiencia cuántica externa (EQE), es la relación entre el número de electrones generados por la célula solar y se recoge en el circuito externo y el número de fotones de una dada longitud de onda que brilla en la célula solar. IPCE se calcula por el número de electrones que fluyen a través del circuito externo, $J_{sc}(\lambda) / \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, dividido por el número de fotones incidentes, la situación crítica $(\lambda) / \text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, a la longitud de onda medida, λ / nm , multiplicado por el factor de conversión 1240. Por lo general, el espectro IPCE puede ser correlacionada con el espectro de absorbancia del colorante.

$$IPCE = 1240 \frac{J(\lambda)_{sc}}{\lambda \cdot P(\lambda)_{in}} \frac{A \cdot \text{cm}^{-2}}{W \cdot \text{cm}^{-2}} \quad J_{sc} = \int IPCE(\lambda) \cdot e \cdot \phi(\lambda)_{AM\ 1.5G} d\lambda$$

Ecuación 5. Cálculo del IPCE.

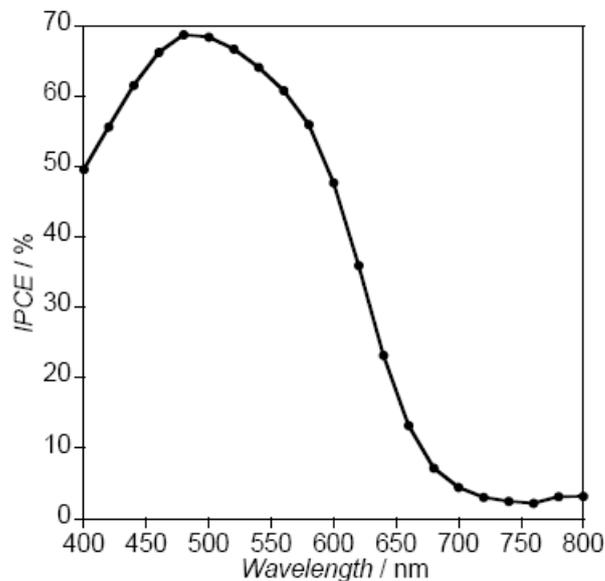


Figura 27. Espectro de IPCE de un dispositivo fotovoltaico realizado en el ICIQ.

La eficiencia de las células solares, así como IPCE, se ve afectada por una variedad de factores, porque gran parte de la energía de la luz solar se pierde antes de que pueda ser convertida en electricidad. Estos factores pueden ser:

- Longitud de onda de la luz: Cuando la luz incide sobre la superficie de una célula solar, algunos fotones son reflejados y no entran en la célula. Además, algunos fotones que son capaces de pasar a través del material sólo tienen suficiente energía para generar calor.
- Bandgap: Se define como la mínima cantidad de energía requerida para generar excitones y depende del material en cuestión. Además, la razón principal por la que las células fotovoltaicas no son 100% de eficiencia se debe a que no puede responder a todo el espectro de la luz solar.
- Recombinación: electrones y huecos generados después de exposición a la luz eventualmente pueden recombinarse antes de que lo haga en el circuito eléctrico y contribuir a la corriente de la celda.
- Resistencia: La resistencia natural al flujo de electrones en una célula debido a las propiedades del material puede afectar a la eficiencia de células.
- Temperatura: Las células solares funcionan mejor a bajas temperaturas, tal como se determina por sus propiedades materiales. Todos los materiales de la célula pierden eficacia como la temperatura de operación aumenta debido al aumento de las vías de recombinación.

- Reflexión: la eficiencia de una célula puede aumentarse reduciendo al mínimo la cantidad de luz reflejada de la superficie de la célula. [33]



Figura 28. Equipo usado en el laboratorio del ICIQ para medidas de IPCE.

2. OBJETIVOS.

El objetivo del presente trabajo es la fabricación y caracterización de una célula solar sensibilizada con un colorante. Se explicaran los diferentes materiales que componen la célula así como el funcionamiento de la misma.

Una vez fabricada, la célula se caracterizará mediante las medidas fotofísicas y las medidas electroquímicas.

3. CÉLULAS SOLARES SENSITIVADAS CON UN COLORANTE (DSSCs).

Las células solares sensibilizadas (DSSCs), son dispositivos para la conversión de la luz en electricidad. Su eficacia depende fundamentalmente de las propiedades individuales de cada uno de los materiales utilizados, que desempeñan funciones específicas en los procesos involucrados en dicha conversión. Estas células están basadas en la sensitivación de un semiconductor con un colorante capaz de absorber un amplio rango del espectro solar.

3.1 . Componentes de la DSSC y su funcionamiento.

Una DSSC se basa en un foto-electrodo de trabajo activo y un contra-electrodo en contacto con un electrolito líquido redox (figura 29 - izquierda). El electrodo de trabajo consiste en una película de un semiconductor de óxido metálico nanoestructurado, generalmente TiO_2 , unido a un sustrato de vidrio conductor al cual se un fotosensibilizador (colorante o tinte) El contra-electrodo consta de un sustrato conductor platinado, y por último el sistema redox compuesto normalmente por un electrolito líquido con $(\text{I}^-/\text{I}_3^-)$ de yoduro / triyoduro par redox.[34]

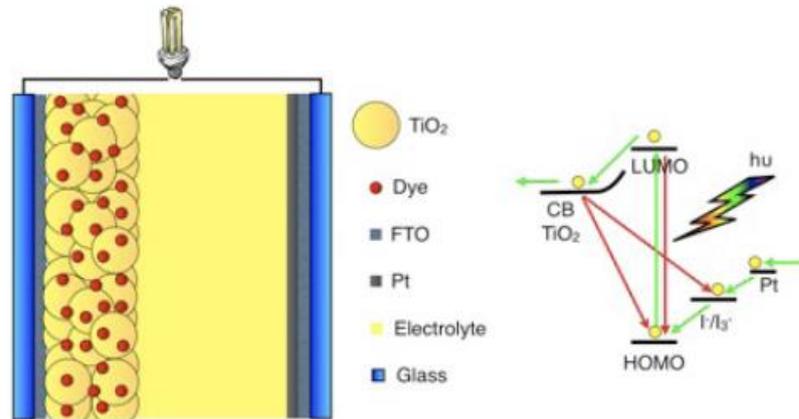


Figura 29. Representación esquemática (izquierda) y el diagrama de niveles de energía (derecha) de los procesos que ocurren en DSSC. Las líneas verdes y rojas representan procesos deseados y no deseados, respectivamente. (Fuente: presentación Prof. Emilio Palomares)

El principio de funcionamiento consiste en varios procesos clave, tales como la absorción de la luz, inyección electrónica, el transporte y la recolección (Figura 29 - derecha). Después de la irradiación de luz, un electrón es promovido desde el estado fundamental del fotosensibilizador a un estado excitado del mismo. Estos tintes o colorantes excitados inyectan electrones en la banda de conducción del semiconductor. Los procesos de separación de cargas que se producen en los resultados de la interfaz de TiO₂-colorante en un electrón en la banda de conducción semiconductor y un agujero en el sensibilizador colorante. Después de esto, los electrones se transportan a través de la red de nanopartículas y finalmente llegan a la parte posterior de contacto del electrodo de trabajo. La carga recogida se extrae y el trabajo se realiza en el circuito externo. La reducción de colorante oxidado por el electrolito y la posterior reducción del electrolito en el contra electrodo completa el circuito (figura 30).

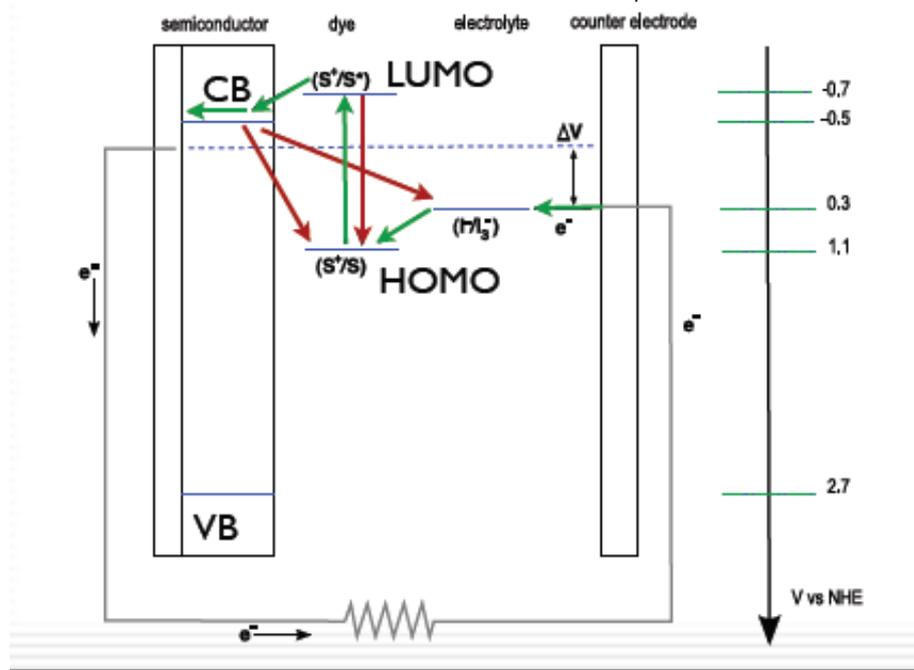


Figura 30. Esquema del funcionamiento de una DSSC.

3.1.1 El electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo está formado por un vidrio de unos 2.5 mm de espesor recubierto por una capa conductora de un compuesto llamado FTO (óxido de estaño dopado con flúor, en inglés: fluorine tin oxide). El vidrio es una sustancia amorfa, es decir, que sus átomos no están ordenados. Además, el vidrio es una sustancia aislante, que no permite el paso de electrones. En una celda solar, el colorante libera electrones cuando es irradiado con la luz solar y es necesario que estos electrones circulen a través los componentes de la celda para generar la corriente eléctrica. Por este motivo, el vidrio tiene una cara donde hay una capa de FTO que conduce la corriente. Existen también otras sustancias, tanto orgánicas como inorgánicas que permiten preparar una capa conductora al vidrio como por ejemplo, ITO (óxido estaño dopado con indio, en inglés: Indium tin oxide). El problema del ITO es que cuando se calienta a temperaturas superiores a los 300 °C la resistencia al paso de corriente, aumenta mucho. Por este motivo, no lo podemos utilizar en celdas solares, ya que en la preparación de las capas, se requiere calentar a más de 400 ° C. Lo mismo ocurre con sustancias orgánicas, como por ejemplo el polímero PEDOT, el cual se quema a temperaturas elevadas.

3.1.2. El Semiconductor

La conducción eléctrica es la movilidad de las partículas cargadas a través de un conductor. Podemos diferenciar varios tipos de material dependiendo de cómo conduzcan la corriente eléctrica: los conductores, los aislantes y los semiconductores. Los metales están compuestos por átomos muy juntos, y todos los orbitales se solapan en energía, formando una sola banda. Como los electrones tienen plena libertad para moverse por toda la banda, son sustancias conductoras. Los aislantes son compuestos no conductores, caracterizados porque en su estructura electrónica tienen dos bandas separadas de energía: la banda de valencia, que está llena de electrones, y la banda de conducción, que está vacía. La diferencia de energía entre los dos lados se llama band gap. Como estas dos bandas están muy separadas una de otra, los electrones no se pueden mover, no pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción y el material es aislante. Los materiales semiconductores también tienen dos bandas, la de valencia y la de conducción, pero están menos separadas. Al tener la banda de gap más pequeña, al aumentar la temperatura los electrones tienen más energía y pueden pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Es decir, al aumentar la temperatura el material se vuelve

conductor. En una celda solar, el colorante inyecta un electrón en la banda de conducción del semiconductor, porque es la banda que está vacía de electrones. Es importante que el LUMO del colorante sea más alto en energía que la banda de conducción, ya que si no, no tendría suficiente energía como para inyectarse en el TiO_2 . Este electrón viaja por toda la capa de semiconductor y llega al vidrio FTO, donde pasa por un circuito externo, donde estos electrones se aprovechan mediante una resistencia y siguen hasta llegar al contraelectrodo.

3.1.3 Los colorantes

La función de los colorantes en las celdas solares de Grätzel es absorber la luz del sol y transformar esta energía en electrones. La luz que proviene del sol está formada por un conjunto de radiaciones electromagnéticas, que van desde la ultravioleta, hasta los rayos infrarrojos. Estas radiaciones se diferencian las unas de otras por su longitud de onda, es decir, la distancia entre dos puntos de una misma onda que han pasado por un ciclo entero (Figura 31)

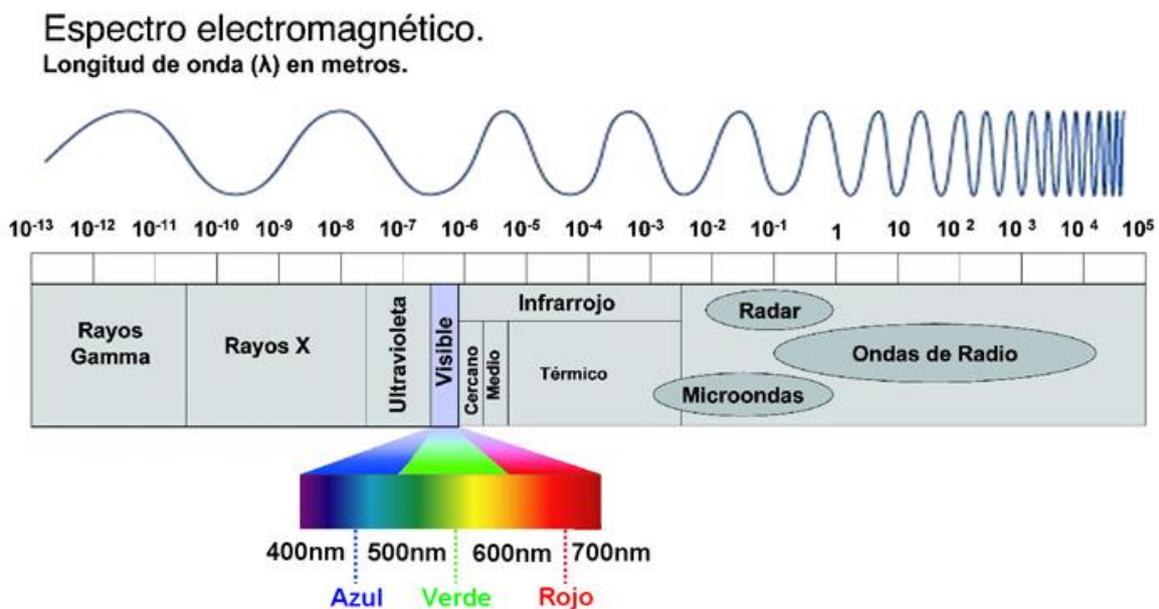


Figura 31. Representación del espectro electromagnético.
(Fuente Zavala's blog: ondas electromagnéticas y espectro magnético)

Para diseñar una buena celda solar, es importante que absorba mucha luz y en un rango amplio de longitudes de onda, especialmente en la zona del visible y de infra-rojo (IR). Es decir, que el espectro solar que nos llega a la Tierra se solape lo máximo posible con el espectro de nuestros colorantes (figura 32).

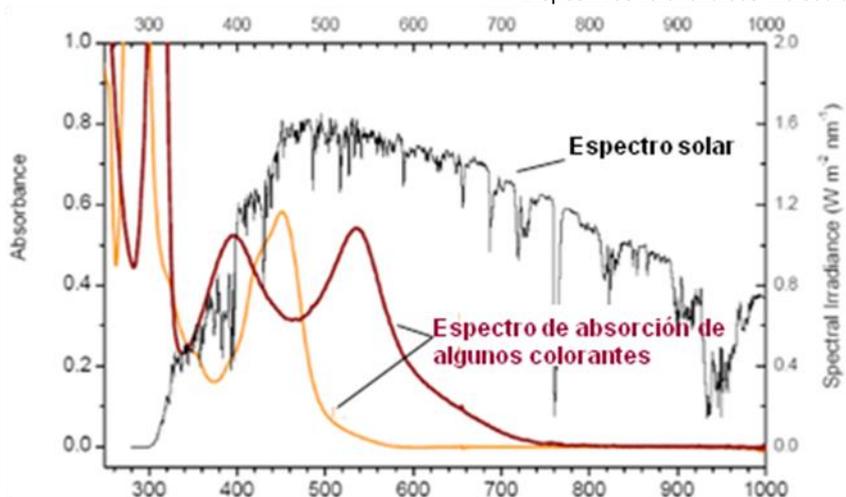


Figura 32. Solapamiento entre el espectro electromagnético y el espectro de absorción de los colorantes. (Fuente ICIQ).

Pero, ¿por qué los colorantes absorben determinadas longitudes de ondas de la luz? Todos los átomos tienen un determinado número de electrones a su alrededor. Estos electrones están distribuidos en el espacio, alrededor del núcleo, por lo que se llaman orbitales atómicos, y cada uno de estos orbitales tiene una energía determinada. Los electrones, en el estado fundamental, empiezan a llenar los orbitales de menos a más energía, ya cada uno de estos orbitales sólo pueden ir como máximo dos electrones.

En una molécula, los orbitales atómicos se combinan entre ellos para formar los orbitales moleculares, cada uno también con una energía determinada. El número de electrones de una molécula es la suma del número de electrones de todos los átomos, y se colocan en los orbitales moleculares de menos a más energía. Igual que como los orbitales electrónicos, sólo pueden ir dos electrones en cada orbital. El orbital que esté lleno de electrones y que tenga más energía se llama HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), y el orbital que esté vacío de más baja energía se llama LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Para que un colorante absorba una radiación luminosa, es necesario que esta radiación tenga una energía igual que la necesaria para que un electrón pase del HOMO al LUMO. Si la energía de la radiación luminosa no es igual a la diferencia entre los estados HOMO y LUMO, no se absorberá. Cuando una molécula tiene todos los electrones en los orbitales de más baja energía, se dice que está en el estado fundamental. En cambio, cuando un colorante absorbe una radiación, un electrón pasa del orbital HOMO al LUMO, y decimos entonces que la molécula está en estado excitado.

Actualmente podemos encontrar muchísimos colorantes que pueden servir para hacer celdas solares. Básicamente los podemos agrupar en dos grandes grupos: los colorantes naturales, que son los que nos encontramos en la naturaleza (como la clorofila de las hojas verdes, o los pigmentos de las flores) y los colorantes sintéticos, que son aquellos que sintetizamos en un laboratorio. Dentro de este último grupo hay dos tipos de colorantes: los colorantes orgánicos (compuestos formados básicamente por C, H, O y N) y los colorantes inorgánicos (que son aquellos que contienen un metal en su estructura, además de una parte orgánica).

Técnicas de análisis de los colorantes:

Las técnicas ópticas de análisis son aquellas en las que se mide la radiación electromagnética que interacciona de alguna manera con la materia. La radiación electromagnética está construida por ondas que se propagan por el espacio. Estas ondas tienen un componente eléctrico y uno magnético perpendiculares entre sí.

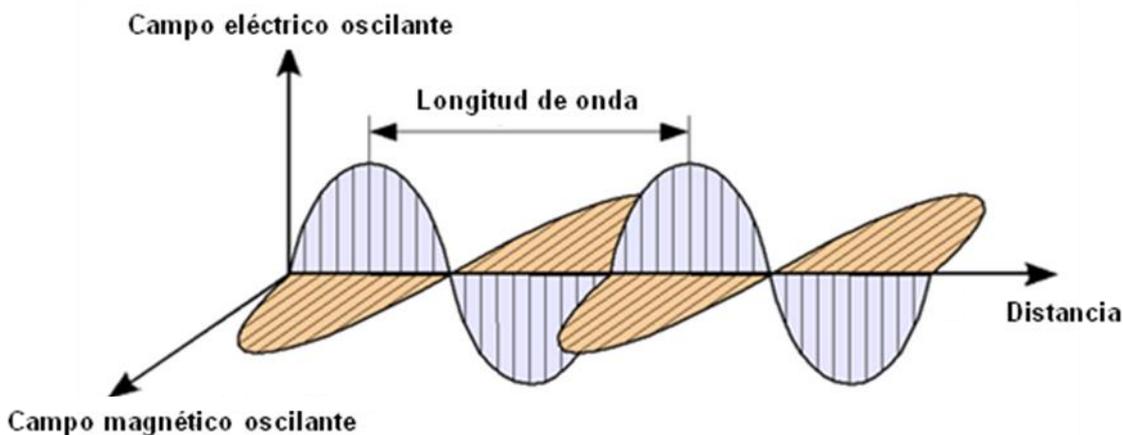


Figura 33. Representación de los componentes eléctrico y magnético de la radiación electromagnética. (Fuente cienciaahoy.org)

Cuando se hace incidir radiación electromagnética sobre una muestra se pueden dar diferentes procesos: absorción, emisión, dispersión, transformarla en energía térmica..., aunque lo más frecuente es la absorción. Cuando una molécula absorbe un fotón, pasa de un estado fundamental a un estado excitado, porque absorbe una energía. Después esta molécula se relaja disipando el exceso energía (en forma de calor, emitiendo luz...) y retorna al estado fundamental.

La energía de la radiación electromagnética que excita una sustancia, no puede ser cualquiera, debe ser una radiación que tenga exactamente la energía necesaria para que la molécula pase del estado fundamental al estado excitado. Si la energía de la radiación no coincide, la molécula no la absorberá.

Espectroscopía de absorción molecular:

La absorción se produce cuando llega una radiación electromagnética a una muestra y le produce una excitación. Cuando un haz de luz incide sobre una muestra, si la molécula absorbe parte de la luz, la potencia del haz que llega al detector es menor que la potencia del haz incidente. Esta disminución de la potencia de la luz en cada una de las longitudes de onda es la información que obtenemos de la espectroscopia de absorción molecular. La absorbancia se relaciona con la concentración de una determinada sustancia mediante la ley de Beer, donde (Σ es una constante que depende de la naturaleza de la sustancia ($L \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), l es la longitud de la cubeta donde está la muestra (cm) y c es la concentración de la molécula analizada ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Midiendo la absorbancia una muestra en muchas longitudes de onda, podemos obtener su espectro. Es decir, todo el conjunto de longitudes de onda en el que la muestra absorbe radiación. Una vez sabemos su espectro, podemos conocer la longitud de onda máxima, que corresponde con la longitud de onda que la muestra tiene más absorbancia. A partir de la longitud de onda máxima podemos calcular el coeficiente extinción molar (Σ) gracias a la ley de Beer.

En una celda solar nanocristalina sensibilizada con un colorante, el primer paso es la absorción de luz por parte del colorante, donde un electrón se excita y pasa del HOMO al LUMO. Después ese electrón es inyectado al semiconductor.

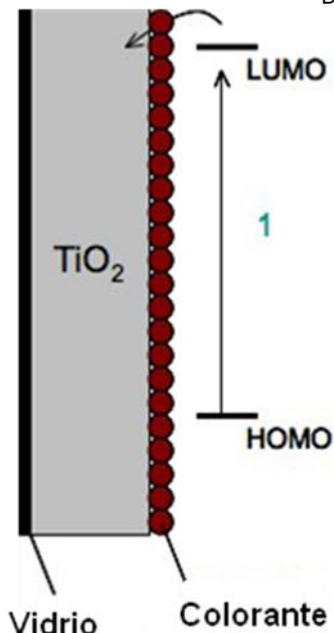


Figura 34. Esquema de la inyección de electrones desde el estado excitado del colorante a la banda de conducción del semiconductor (dióxido de titanio).

3.1.4 El contraelectrodo

El contraelectrodo es un vidrio FTO que lo hemos recubierto con una capa de grafito para hacerlo más conductor. Al contraelectrodo, los electrones que llegan son transmitidos al electrolito. El grafito se pone para disminuir la resistencia al paso de electrones al contraelectrodo.

3.1.5. El electrolito

Un electrolito es un compuesto químico que en disolución se encuentra casi completamente en forma de iones. Para el caso de las celdas solares, como electrolito utilizamos una pareja de yodo (I_2) y yoduro (I^-). La reacción que tiene lugar en el electrolito es una reacción de oxidación-reducción, llamada reacción redox. Una reacción redox es aquella en la que hay transferencia de electrones. Una reacción que implica la pérdida de electrones es una oxidación y una reacción que implica ganancia de electrones es una reducción.

- Una sustancia se reduce (reacción de reducción) cuando gana electrones: $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$. Esto es lo que sucede en el electrolito cuando le llegan los electrones del contraelectrodo.
- Una sustancia se oxida (reacción de oxidación) cuando pierde electrones: $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$. Esto es lo que sucede cuando el electrolito da un electrón al colorante.

Los electrones, sin embargo, no están desligados, de modo que no se puede oxidar ninguna sustancia si no se reducen a otra. Como consecuencia, siempre que se produce una reacción de oxidación, tiene lugar simultáneamente una reacción de reducción, y el número de electrones perdidos en el proceso de oxidación es igual al número de electrones ganados en el proceso de reducción.

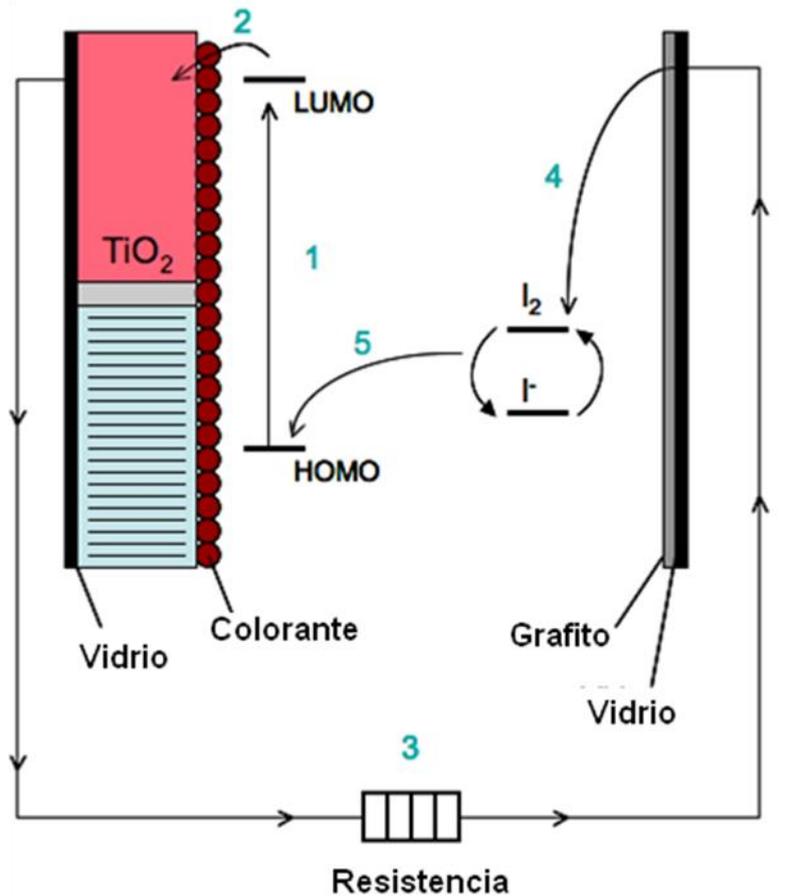


Figura 35. Esquema del funcionamiento de una célula solar sensibilizada con un colorante.

3.2. Requisitos que ha de cumplir una DSSC.

Con el fin de convertir la luz solar en energía eléctrica, las células solares deben generar un flujo de electrones a través del circuito externo. Por lo tanto, se necesita una diferencia de potencial entre los electrodos de trabajo y el contador, ya que proporcionará la fuerza impulsora necesaria para el flujo eléctrico.

Además la eficiencia de la DSSC depende de la optimización de cada uno de los procesos de transferencia electrónica interfaciales. Estos procesos deben ser favorecidos termodinámicamente no sólo, mediante la colocación del fotosensibilizador y los niveles de energía correctamente, sino también cinéticamente, ya que compiten con las reacciones de recombinación que finalmente determina el rendimiento del dispositivo. El control y la comprensión de estos procesos de transferencia de carga son cruciales para la optimización continua de DSSC. [35]

4. FABRICACIÓN DE UNA CELDA SOLAR DE GRÄTZEL.

La parte experimental de este trabajo se ha desarrollado en los laboratorios del Instituto Catalán de Investigación Química (ICIQ) de Tarragona, con el equipo de trabajo del Profesor Emilio Palomares.

Para la fabricación de estas celdas se han utilizado los dispositivos e instrumentos de los propios laboratorios del ICIQ.

4.1. Electrodo de trabajo.

Para hacer una celda solar de Grätzel, primero hay que limpiar unos cristales especiales que se les ha aplicado una capa conductora, llamados FTO-glass (Fluorine-tin oxide glass). El procedimiento para limpiarlos es el siguiente: se limpian con una mezcla de agua y jabón, a continuación diferentes lavados con agua y finalmente se limpian con etanol para eliminar toda el agua y se secan con unos papeles especiales que no dejan residuos. Después hemos de aplicar una disolución de partículas de TiO_2 de unos 20 nm de tamaño, asegurándonos de que se apliquen en la parte conductora del vidrio. Podemos saber cuál es la parte conductora del vidrio utilizando un voltímetro. Mediante el voltímetro, podemos medir la corriente o bien la resistencia del vidrio. En este caso, utilizaremos la medida de la resistencia. Colocamos los cables en los enchufes adecuados para medir la resistencia y la rueda en la posición correspondiente. Colocamos los dos cocodrilos del voltímetro en la misma cara del vidrio, cerca el uno del otro pero sin que lleguen a tocarse y leemos el valor de resistencia. Si el voltímetro nos da una resistencia infinita, se trata de la cara no conductora del vidrio, en cambio, si nos da un valor de resistencia, estamos en la cara conductora. Una vez hemos encontrado la cara conductora, le hacemos una marca con un marcador de vidrio y la ponemos boca arriba. Le ponemos un trozo de celo a cada lado de vidrio, dejando como mínimo 1 cm de espacio entre ellos [36].

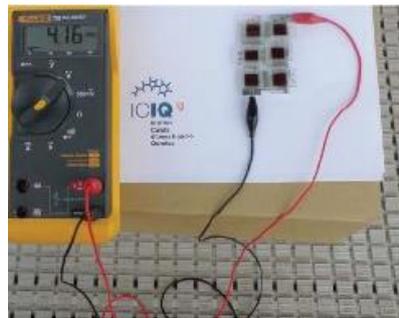


Figura 36. Medida de la conductividad de un módulo compuesto por 6 celdas realizado en el ICIQ.

El siguiente paso es la deposición sobre un vidrio FTO de una dispersión de partículas de TiO_2 de unos 20 nm de tamaño. Para ello cogemos con una espátula de plástico un poco de pasta de TiO_2 y la ponemos encima de un extremo del vidrio. (Atención: nunca se debe poner una espátula de metal en la pasta de titanio para que se dopa, es decir, se quedan pegados átomos de metal y modifican las propiedades). Luego, con una pipeta o una varilla de vidrio extiende la pasta por todo el cristal. Esta es la llamada técnica del Dr. Blade. Si es necesario, se puede hacer más de una pasada para obtener una película homogénea.

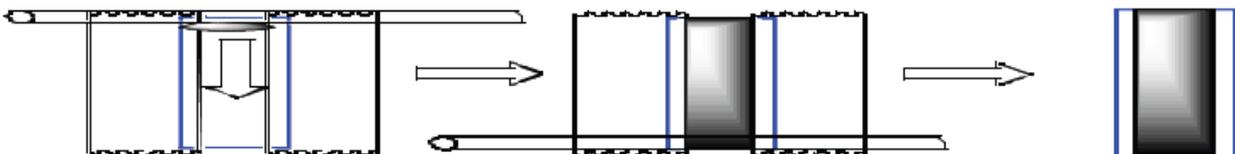


Figura 37. Técnica del Doctor Blade.



Figura 38. Equipo de deposición Dr. Blade o Tape Casting del laboratorio del ICIQ.



Figura 39. Preparación de la pasta de TiO_2 en el laboratorio del ICIQ.



Figura 40. Imagen del electrodo de trabajo terminado realizado en el laboratorio del ICIQ.

Una vez vemos que tenemos una película con una superficie lisa, se quita con cuidado el celo y se deja secar 5 min a temperatura ambiente, 10 minutos a la estufa a 120 °C (o bien en una placa) y a continuación 1h a 450-900 °C para que se calcine, es decir, eliminar todos los restos de materia orgánica que puedan quedar en la capa. Una vez pasado este tiempo, se deja enfriar lentamente para que no sufra un choque térmico y se rompa. Hay que sacarlos de la placa con unas pinzas, dejarlo sobre una placa de petri forrada con papel de aluminio y dejar que se enfríe poco a poco hasta temperatura ambiente (puede tardar unos 15-20 min).

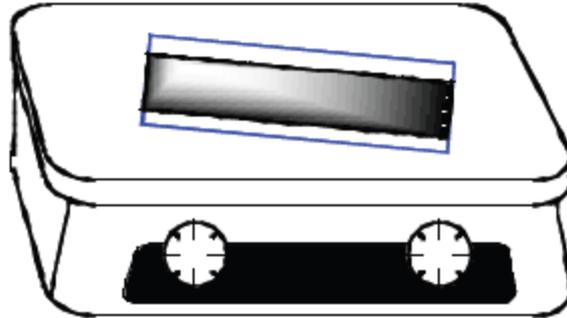


Figura 41. Placa calefactora usada para secar la pasta de titanio.

Una vez el vidrio esté bien frío (comprobar primero acercando la mano al vidrio sin tocarlo, para notar si está caliente o no y así evitar quemaduras), lo giramos con el film mirando hacia arriba (la parte no conductora hacia arriba), protegiéndolo con un trozo de papel y le hacemos marcas cada 2.5 cm con el marcador de vidrio y un regla. Luego con las tenazas rompemos el film para las marcas, de manera que obtenemos filmes de unos 2.5 cm de ancho.

Este film recién cortado, se puede sumergir inmediatamente en una disolución de colorante, o bien guardarlo durante algunos días. En este caso, antes de usarlos habrá que calcinar de nuevo (30 min a 500 °C).

4.2 Preparación de los colorantes.

Preparamos varias disoluciones de colorantes, cada una de la forma correspondiente [39]:

a) Zumo de moras, frambuesas o granadas (colorante: cianidina).

Se trituran las moras (10 unidades), las frambuesas o las granadas con ½ mL de agua con un mortero o una trituradora. Una vez hayamos sacado todo el jugo de las frutas. Se filtra con un embudo utilizando un papel de filtro; y así se puede utilizar como disolución de colorante.

b) Extracción de los colorantes del césped, espinacas u hojas de carotenos, limonero, clorofilas y Sagafen 10 g de hojas frescas y se ponen en un mortero con 10 mL de acetona y se trituran, para extraer bien los pigmentos. Una vez hayamos extraído el máximo posible de colorante, se filtra, se mete en una botella recubierta con papel aluminio y se añaden algunas hojas frescas más. Se sumergen los films de TiO₂ completamente y la solución se deja 24 horas a la oscuridad.

c) Extracción de los colorantes de la col lombarda: Primeramente hay triturar 30 g de hojas de col lombarda (cuanto más pequeños son los trocitos obtenidos, más pigmento se extrae), y se dejan agitando durante 30 minutos con agua caliente. La disolución se filtra y se sumergen los films durante 24s en la oscuridad.

d) Extracción de los colorantes del azafrán: Se ponen 2 g de azafrán en 5 mL de agua. Agita durante 30 minutos a temperatura ambiente y luego durante 30 minutos más calentando a 60 °C. Después de filtrar introducen los films a la disolución y se dejan sensibilizar durante 24 h.

e) Extracción de los colorantes del curry. Disolvemos 5 g de curry en 5 mL de agua agitando.

f) Sensitivización con los colorantes del vino. Sumergimos el film de TiO_2 directamente en 10 mL de vino.

Para todos los colorantes: Dejaremos los films sumergidos hasta que cojan color (10 - 15 min.). Si pasado este tiempo vemos que hay partes del TiO_2 que están blancas, dejaremos el film sumergido hasta que esté totalmente coloreado. Una vez los films estén coloreados, se sacan de la disolución se limpian bien con el disolvente con el que se ha anclado el colorante para sacar todo el exceso de moléculas que no se han adsorbido al film y se deja secar totalmente el disolvente. Una vez secos, se rasca el exceso de TiO_2 con un portaobjetos de vidrio hasta obtener un film de una medida de unos 2 cm de lado.

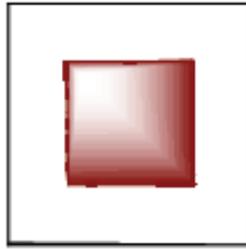


Figura 42. Film de 2 cm de lado, sensibilizado con un colorante.



Figura 43. Diferentes compuestos químicos para la preparación de los colorantes utilizados en el ICIQ.



Figura 44. Imágenes de las balanzas usadas para la preparación de las disoluciones de los colorantes del laboratorio del ICIQ.

4.3. Ensamblaje de las celdas

Primero se preparan los contraelectrodos, cubriendo la parte conductora del vidrio FTO con grafito, obtenido de la mina de un lápiz. Ponemos el electrodo de trabajo (que tiene el TiO_2 y el colorante) y el contraelectrodo (que tiene el grafito) uno contra el otro, dejando 2mm de vidrio sobrante por cada una de las bandas y finalmente se colocan dos pinzas de mariposa, una a cada lado del vidrio.

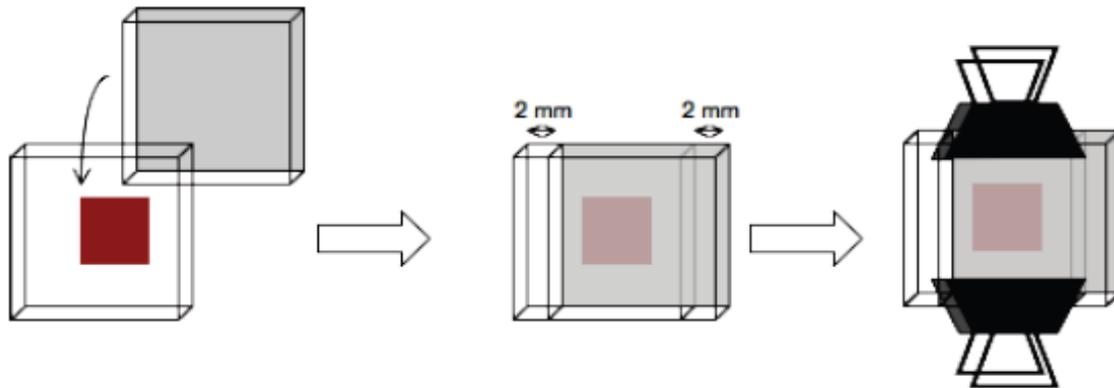


Figura 45. Ensamblaje de una célula solar.

Finalmente, sacamos una de las pinzas y a través de la junta introducimos el electrolito. El electrolito es una disolución compuesta por 0.5 M de KI y 12:05 M de I_2 , utilizando etilenoglicol como disolvente. Cuando todo el film y el vidrio quedan bien empapados, se vuelve a colocar la pinza. De esta manera damos por finalizada la fabricación de una célula solar sensibilizada con un colorante también llamadas células de Grätzel. La figura 47 muestra ejemplos de diferentes células fabricadas en el laboratorio empleando diferentes tipos de colorantes.

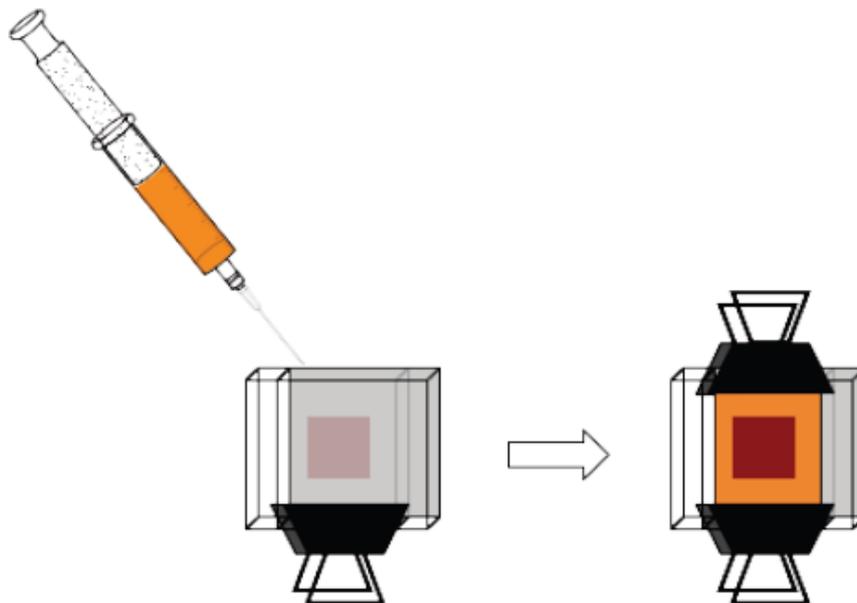


Figura 46. Introducción del electrolito en la célula.



Figura 47. Imagen de diferentes células de Grätzel fabricadas en el laboratorio del ICIQ utilizando diferentes colorantes.

5. TÉCNICAS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE UNA CÉLULA DE GRÄTZEL.

El rendimiento de una célula solar se puede medir de manera cuantitativa, es decir, dando valores numéricos exactos, mediante dos parámetros clave [38]: IPCE y eficiencia colectora

a) **IPCE** (Incidente photon to current efficiency, eficiencia en la generación de corriente a partir de los fotones incididos)

Las células solares generan corriente eléctrica cuando la luz incide en su superficie. La luz blanca que proviene del sol incluye todos los colores del espectro visible, desde una longitud de onda de 400 nm hasta 780 nm. La respuesta de las celdas solares varía en función del color de la radiación que le incide, es decir, de la longitud de onda incidente. El IPCE es la relación que hay entre los fotones de luz que llegan a una célula solar y los electrones que esta célula transforma basada en la luz que le llega. Es decir, sigue la fórmula:

$$IPCE = 1240 \frac{J(\lambda)_{sc}}{\lambda \cdot P(\lambda)_{in}} \frac{A \cdot cm^{-2}}{W \cdot cm^{-2}}$$

Ecuación 5. Cálculo del 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.

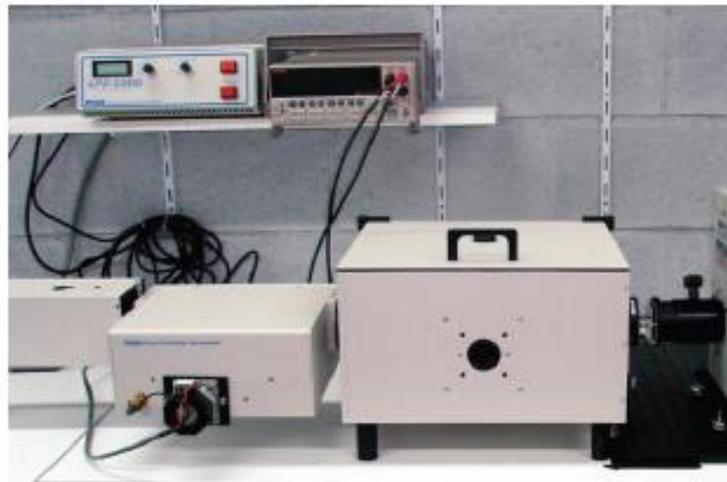


Figura 48. Instrumento de medida empleado en el laboratorio del ICIQ para la obtención de medidas de IPCE.

b) **Eficiencia colectora** (η_{eff}): La eficiencia colectora de una célula solar es el porcentaje de electrones que produce una célula a partir de los fotones que le llegan. Para medir qué eficiencia tiene nuestra célula solar, necesitamos primero medir qué corriente y qué voltaje tienen.

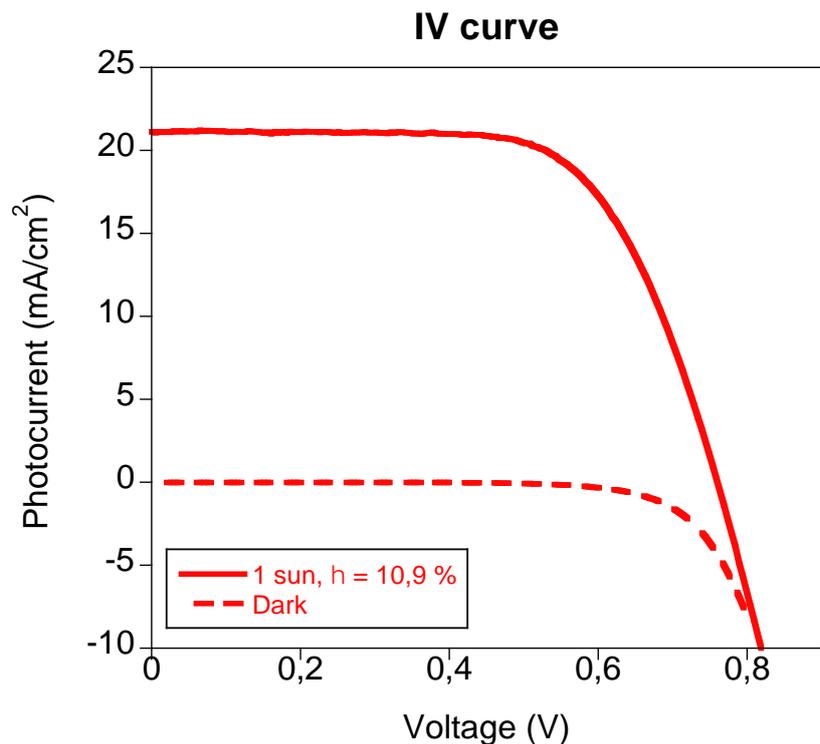


Figura 49. Curva I-V obtenida en el laboratorio del ICIQ para una celda solar del colorante C101 medida en condiciones estándar de 1 sol ($100\text{mW}/\text{cm}^2$, espectro 1.5 AM G).

Como se muestra en la leyenda de la Figura 49, la eficiencia de las mejores celdas solares de colorante es del 10-11% en condiciones estándar. Esto significa que a nivel de laboratorio, las eficiencias se acercan a valores próximos a las celdas solares tradicionales de silicio. Cabe destacar el elevado voltaje a circuito abierto (V_{oc}) de estas celdas que supera los 800mV cuando

las mejores celdas de silicio solo producen voltajes menores de 700mV. Sin embargo, la fotocorriente es menor (solo 21 mA) debido a la limitación en la absorbencia del colorante respecto del espectro de la luz del sol.

En la Tabla 1 se muestran los valores obtenidos en las distintas celdas que se han construido en el laboratorio utilizando el simulador solar aplicando voltaje a la celda y midiendo la corriente generada. Los diferentes parámetros son generados por un software fabricado en el ICIQ para calcular la eficiencia de las celdas solares. Los dispositivos tenían un área activa de 0.160cm^2 . Las eficiencias fueron medidas bajo radiación solar simulada 1.5 AM G con una intensidad de $100\text{mW}/\text{cm}^2$.

Tabla 1: Valores de las distintas celdas fabricadas en el laboratorio del ICIQ.

Cells	Jsc (mA)	Voc (mV)	FF (%)	Efficiency (%)
631a	2.8	745	65	8.6
631b	3.9	750	62	11.5
631c	3.7	760	51	9.1
632a	3.1	755	61	8.8
632b	3.6	750	56	9.6
633a	1.9	674	72	5.8
633b	2.3	689	67	6.8
633c	2.4	740	66	7,4
633d	3,4	750	63	10,1

6. CONCLUSIONES

1. En el presente trabajo se ha demostrado que es posible mediante la utilización de colorantes orgánicos y el uso de nanopartículas semiconductoras de TiO_2 , fabricar celdas solares con eficiencias cercanas al 11%.
2. La fabricación de estas celdas no requiere de una tecnología avanzada ni del uso de una gran fuente de energía puesto que el único paso que implica la utilización de energía térmica es el calentamiento de las nanopartículas semiconductoras sobre vidrio a 500°C , ésta es una de las propiedades que hacen que esta nueva tecnología tenga un gran potencial futuro, puesto que a diferencia del Silicio que requiere de una gran temperatura para su extrema purificación, en las celdas de colorante este requisito, la pureza, no es imprescindible.
3. Una de las desventajas de esta tecnología es el uso de un electrolito líquido necesario para regenerar el colorante fotooxidado, una vez este ha inyectado los electrones en las nanopartículas semiconductoras. La utilización de líquidos requiere de una encapsulación hermética que evite su evaporación con el tiempo, a fecha de hoy, existen estudios donde el líquido ha sido reemplazado por un sustrato sólido (polímero semiconductor) sin que la eficiencia disminuya, pero estos resultados quedan fuera del presente trabajo.
4. Otra de las ventajas observadas en este tipo de celdas solares es que su eficiencia no depende del ángulo de incidencia de la radiación solar. A diferencia del silicio, este tipo de dispositivos, debido a las propiedades ópticas de las nanopartículas semiconductoras, es capaz de aprovechar mucho mejor la luz de albedo o luz difusa sin que por ello disminuya drásticamente su eficiencia. Esta propiedad hace que este tipo de dispositivos fotovoltaicos sea potencialmente interesante para aplicaciones "indoor".
5. Los dispositivos empleados en este trabajo son semitransparentes, por lo tanto, se podrán utilizar "en un futuro" como ventanas solares. Este concepto es muy importante en BIPV (de las siglas en inglés, Building Integrated Photovoltaics). La Unión Europea apoya el uso de este tipo de energía integrada en edificios para reducir el consumo eléctrico de las grandes ciudades y las correspondientes emisiones de CO_2 .

7. REFERENCIAS

- [1] <http://definicion.de/energia/>
- [2] Solar Energy Perspectives: Executive Summary» (PDF). International Energy Agency (2011). Archivado desde el original, el 2011-12-03.
- [3]http://www.idae.es/index.php/mod.documentos_mem.descarga_file=_documentos_Evolucion_Consumo_e_Intensidad_Mensual_Oct12_de139bfd
- [4] Plan de Energías Renovables (PER) 2011-2020, Acuerdo del Consejo de Ministros de 11 de noviembre de 2011, estableciendo objetivos acordes con la Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, Ley 2/2011, de 4 de marzo, de Economía Sostenible.http://www.idae.es/index.php/mod.documentos_mem.descarga_file=_documentos_11227_PER_2011-2020_def_93c624ab
- [5]http://es.wikipedia.org/wiki/Eficiencia_energetica
- [6] Apuntes de la asignatura Conversión y Control de Energía, curso 2012-13.
- [7] NS Lewis, la Ciencia 2007, 315, 798.
- [8] Tomado de wikipedia (http://en.wikipedia.org/wiki/Photovoltaic_Systems)
- [9]<http://www.solar4power.com/solar-power-global-maps.html>
http://www.synergyenviron.com/resources/solar_insolation_tool.asp
<http://eosweb.larc.nasa.gov>
- [10] PLAN DE ENERGÍAS RENOVABLES 2011-2020
http://www.idae.es/index.php/mod.documentos_mem.descarga_file=_documentos_11227_PER_2011-2020_def_93c624ab IDAE (INSTITUTO PARA LA DIVERSIFICACION Y AHORRO DE LA ENERGÍA)
- [11] 16-Energia_alternativa-es-v3.5-notes
- [12] E. Becquerel, CR Acad. Sci. 1839, 9, 561.
- [13] J. Opt Perlin,. Sci. Ing. 2005, 99, 3.
- [14] MA Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, Prog. Photovolt. Res. Appl. 2010, 18, 346.
- [15] MA Green, Phys.. E 2002, 14, 65.
- [16] J. Zhao, A. Wang, MA Green, F. Ferrazza, Appl. Phys. Lett. 1998, 73, 1991.
- [17] S. Guha, J. Yang, A. Banerjee, Prog. Photovolt. Res. Appl. 2000, 8, 141.
- [18] H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert, G. Kinsey, R. King, P. Hebert, H. Yoon, N. Karam, Energía Environ. Sci. 2009, 2, 174.
- [19] R D McConnell, M. Symko-Davies, Tecnologías fotovoltaicas multiunión de Alto Rendimiento Concentradores (Presentación), 2006.
- [20] A. Kraft, AC Grimsdale, AB Holmes, Angew. Chem., El INT. Ed. 1998, 37, 402
- [21] C.-T. Chen, Chem. Mater. 2004, 16, 4389.
- [22] CD Dimitrakopoulos, PRL Malenfant, Adv. Mater. 2002, 14, 99.
- [23] CR Newman, CD Frisbie, DA da Silva Filho, J.-L. Bredas, PC Ewbank, KR Mann, Chem. Mater. 2004, 16, 4436.

- [24] CJ Brabec, NS Sariciftci, JC Hummelen, Adv. Func. Mater. 2001, 11, 15.
- [25] KM Coakley, MD McGehee, Chem. Mater. 2004, 16, 4533.
- [26] JY Kim, K. Lee, NE Coates, D. Moisés, T.-Q. Nguyen, Dante M., AJ Heeger, la Ciencia 2007, 317, 222.
- [27] J. Peet, JY Kim, NE Coates, WL Ma, Moisés D., AJ Heeger, Bazan GC, Nat. Mater. 2007, 6, 497.
- [28] M. Grätzel, Nature 2001, 414, 338.
- [29] H. Gerischer, F. Willig, Top. Curr. Chem. 1976, 61, 31.
- [30] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature 1991, 353, 737.
- [31] M. Grätzel, Inorg. Chem. 2005, 44, 6841.
- [32] MK Nazeeruddin, M. Grätzel, Compr. Coord. Chem. II 2004, 9, 719
- [33] Clifford et al. Sensitizer molecular structure-device efficiency relationship in dye sensitized solar cells. Chem Soc Rev (2011) vol. 40 (3) pp. 1635-1646.
- [34] Clifford et al. Dye mediated charge recombination dynamics in nanocrystalline TiO₂ dye sensitized solar cells. Journal of Materials Chemistry (2012) vol.22 (25)pp. 12415.
- [35] *The Physics of Solar Cells* – JENNY NELSON: Imperial College Press
- [36] *Diseño de Sistemas Fotovoltaicos* – O. PERPIÑAN, A. COLMENAR Y M.CASTRO: A. Madrid Vicente Ediciones.
- [37] *Instalaciones solares fotovoltaicas* – M. CARLOS TOBAJAS VÁZQUEZ: A. Madrid Vicente Ediciones.
- [38] *Molecular Solar Cells* – ANDERS HAGFELDT
- [39] *Polímeros Conductores* – JAVIER PADILLA MARTÍNEZ RAFAEL GARCÍA VALVERDE: Editorial Reverte.
- [40] *Energía Solar fotovoltaica* – JAVIER MARÍA MÉNDEZ MUÑIZ: Fund. Confemetal

8. LISTADO DE FIGURAS.

- Figura 1.** Mapa mundial de la Tierra de noche (fuente NASA).
- Figura 2.** Fuentes de energía renovables. A) Hidráulica, B) Eólica, C) Solar, D) Biomasa, E) Geotérmica, F) Maremotriz, G) Undimotriz. (Fuente google.com diversas fuentes de energía).
- Figura 3.** Evolución del consumo de la energía primaria en 2012. (Fuente IDAE)
- Figura 4.** Evolución del consumo de la energía final en 2012. (Fuente IDAE)
- Figura 5.** Evolución de los consumos e intensidades energética en 2012. (Fuente IDAE)
- Figura 6.** Mapa de la Nasa del potencial de la energía solar en el mundo.
- Figura 7.** Gráfico de la irradiancia, insolación y luz solar a diferentes horas del día.
- Figura 8.** Gráfico donde se muestra las horas de sol máximo.
- Figura 9.** Potencia acumulada en el mundo a 2010. Fuente EPIA.
- Figura 10.** Ejemplo de una curva I-V de un panel solar.
- Figura 11.** Curva I-V para diferentes valores de irradiancia y temperatura.
- Figura 12.** Comparación de la irradiancia solar con el espectro solar terrestre(Fuente NREL, USA).
- Figura 13.** Simulador solar utilizado en los laboratorios del ICIQ.
- Figura 14:** Esquema de un sistema fotovoltaico donde se indica el banco de baterías.
- Figura 15.** Representación esquemática de p-y n-semiconductores de tipo y su montaje en una unión pn. El nivel de Fermi se indica como E_F , mientras que la bandas de conducción y de valencia se denota como CB y VB, respectivamente.
- Figura 16.** Nivel de Fermi a diferentes temperaturas. (Fuente Tesis Doctoral Miquel Planells – ICIQ).
- Figura 17.** Estructura de les bandas de valencia y de conducción en materiales conductores, semiconductores y aislantes. (Fuente Tesis Doctoral Miquel Planells – ICIQ).
- Figura 18.** Representación esquemática de los procesos que ocurren en las OPV bajo iluminación de luz.
- Figura 19.** Esquema de cómo funciona una célula solar sensibilizada con un colorante. (Fuente: presentación Prof. Emilio Palomares)
- Figura 20.** Esquema de la configuración de una DSSCs(Fuente: presentación Prof. Emilio Palomares)
- Figura 21.** Energías y cinéticas de operación de una DSSCs. (Fuente: presentación Prof. Emilio Palomares)
- Figura 22.** Esquema de tres celdas solares conectadas en paralelo.
- Figura 23.** Esquema de tres celdas solares conectadas en serie.
- Figura 24.** Evolución de las células solares. Derechos de autor NREL.

Figura 25. Ejemplo de una curva V-I de una DSSCs. (fuente ICIQ)

Figura 26. Espectro de la radiación solar en AM 0 (negro línea) y AM 1,5 (línea azul). Se indican la especie responsable de la falta de absorción en la superficie de la Tierra. (Fuente catálogo Oriol).

Figura 27. Espectro de IPCE de un dispositivo fotovoltaico realizado en el ICIQ.

Figura 28. Equipo usado en el laboratorio del ICIQ para medidas de IPCE.

Figura 29. Representación esquemática (izquierda) y el diagrama de niveles de energía (derecha) de los procesos que ocurren en DSSC. Las líneas verdes y rojas representan procesos deseados y no deseados, respectivamente. (Fuente: presentación Prof. Emilio Palomares)

Figura 30. Esquema del funcionamiento de una DSSC.

Figura 31. Representación del espectro electromagnético. (Fuente Zavala's blog: ondas electromagnéticas y espectro magnético)

Figura 32. Solapamiento entre el espectro electromagnético y el espectro de absorción de los colorantes. (Fuente ICIQ).

Figura 33. Representación de los componentes eléctrico y magnético de la radiación electromagnética. (Fuente cienciaahoy.org)

Figura 34. Esquema de la inyección de electrones desde el estado excitado del colorante a la banda de conducción del semiconductor (dióxido de titanio).

Figura 35. Esquema del funcionamiento de una célula solar sensibilizada con un colorante.

Figura 36. Medida de la conductividad de un módulo compuesto por 6 celdas realizado en el ICIQ.

Figura 37. Técnica del Doctor Blade.

Figura 38. Equipo de deposición Dr. Blade o Tape Casting del laboratorio del ICIQ.

Figura 39. Preparación de la pasta de TiO_2 en el laboratorio del ICIQ.

Figura 40. Imagen del electrodo de trabajo terminado realizado en el laboratorio del ICIQ.

Figura 41. Placa calefactora usada para secar la pasta de titanio.

Figura 42. Film de 2 cm de lado, sensibilizado con un colorante.

Figura 43. Diferentes compuestos químicos para la preparación de los colorantes utilizados en el ICIQ.

Figura 44. Imágenes de las balanzas usadas para la preparación de las disoluciones de los colorantes del laboratorio del ICIQ.

Figura 45. Ensamblaje de una célula solar.

Figura 46. Introducción del electrolito en la célula.

Figura 47. Imagen de diferentes células de Grätzel fabricadas en el laboratorio del ICIQ utilizando diferentes colorantes.

Figura 48. Instrumento de medida empleado en el laboratorio del ICIQ para la obtención de medidas de IPCE.

Figura 49. Curva I-V obtenida en el laboratorio del ICIQ para una celda solar del colorante C101 medida en condiciones estándar de 1 sol ($100\text{mW}/\text{cm}^2$, espectro 1.5 AM G).

9. LISTADO DE TABLAS.

Tabla 1: Valores de las distintas celdas fabricadas en el laboratorio del ICIQ.

10. BIBLIOGRAFIA

➤ Publicaciones científicas.

- [7] NS Lewis, *la Ciencia* 2007, 315, 798.
- [12] E. Becquerel, *CR Acad. Sci.* 1839, 9, 561.
- [13] J. Opt Perlin, *Sci. Ing.* 2005, 99, 3.
- [14] MA Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2010, 18, 346.
- [15] MA Green, *Phys. E* 2002, 14, 65.
- [16] J. Zhao, A. Wang, MA Green, F. Ferrazza, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, 1991.
- [17] S. Guha, J. Yang, A. Banerjee, *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 2000, 8, 141.
- [18] H. Cotal, C. Fetzer, J. Boisvert, G. Kinsey, R. King, P. Hebert, H. Yoon, N. Karam, *Energía Environ. Sci.* 2009, 2, 174.
- [19] R D McConnell, M. Symko-Davies, *Tecnologías fotovoltaicas multiunión de Alto Rendimiento Concentradores (Presentación)*, 2006.
- [20] A. Kraft, AC Grimsdale, AB Holmes, *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998, 37, 402
- [21] C.-T. Chen, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4389.
- [22] CD Dimitrakopoulos, PRL Malenfant, *Adv. Mater.* 2002, 14, 99.
- [23] CR Newman, CD Frisbie, DA da Silva Filho, J.-L. Bredas, PC Ewbank, KR Mann, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4436.
- [24] CJ Brabec, NS Sariciftci, JC Hummelen, *Adv. Func. Mater.* 2001, 11, 15.
- [25] KM Coakley, MD McGehee, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4533.
- [26] JY Kim, K. Lee, NE Coates, D. Moisés, T.-Q. Nguyen, Dante M., AJ Heeger, *la Ciencia* 2007, 317, 222.
- [27] J. Peet, JY Kim, NE Coates, WL Ma, Moisés D., AJ Heeger, Bazan GC, *Nat. Mater.* 2007, 6, 497.
- [28] M. Grätzel, *Nature* 2001, 414, 338.
- [29] H. Gerischer, F. Willig, *Top. Curr. Chem.* 1976, 61, 31.
- [30] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* 1991, 353, 737.

- [31] M. Grätzel, *Inorg. Chem.* 2005, 44, 6841.
- [32] MK Nazeeruddin, M. Grätzel, *Compr. Coord. Chem. II* 2004, 9, 719
- [33] Clifford et al. Sensitizer molecular structure-device efficiency relationship in dye sensitized solar cells. *Chem Soc Rev* (2011) vol. 40 (3) pp. 1635-1646.
- [34] Clifford et al. Dye mediated charge recombination dynamics in nanocrystalline TiO₂ dye sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry* (2012) vol.22 (25)pp. 12415.

➤ **Libros de interés general en el área de Energía y celdas de Grätzel.**

- [35] *The Physics of Solar Cells* – JENNY NELSON: Imperial College Press
- [36] *Diseño de Sistemas Fotovoltaicos* – O. PERPIÑAN, A. COLMENAR Y M.CASTRO: A. Madrid Vicente Ediciones.
- [37] *Instalaciones solares fotovoltaicas* – M. CARLOS TOBAJAS VÁZQUEZ: A. Madrid Vicente Ediciones.
- [38] *Molecular Solar Cells* – ANDERS HAGFELDT Pan Stanford Publishing
- [39] *Polímeros Conductores* – JAVIER PADILLA MARTÍNEZ RAFAEL GARCÍA VALVERDE: Editorial Reverte.
- [40] *Energía Solar fotovoltaica* – JAVIER MARÍA MÉNDEZ MUÑIZ: Fund. Confemetal