

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



Fabricación de Celdas Solares Grätzel Sensibilizadas con NPs -TiO₂ y colorante orgánico natural maíz morado (*Zea mays L.*) como potencial uso en la industria Fotovoltaica

TESIS

PRESENTADA POR:

RUTH YANINA CONDORI QUEQUE

PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

PUNO – PERÚ

2019

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA

Fabricación de Celdas Solares Grätzel Sensibilizadas con NPs -TiO₂ y colorante orgánico natural maíz morado (*Zea Mays L.*) como potencial uso en la industria Fotovoltaica

PRESENTADA POR:

RUTH YANINA CONDORI QUEQUE

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

INGENIERO QUÍMICO

APROBADA POR:

PRESIDENTE

:


Dr. Sc. ROGER HUANQUI PÉREZ

PRIMER MIEMBRO

:


D. Sc. LIDIA ENSUEÑO ROMERO IRURI

SEGUNDO MIEMBRO

:


D. Sc. TEOFILO DONAIRES FLORES

DIRECTOR / ASESOR

:


Dra. MYRIAM EUGENIA PACHECO TANAKA

ÁREA : Medio Ambiente

TEMA : Fabricación de Celdas Solares Grätzel sensibilizadas con NPs -TiO₂ y colorante orgánico natural maíz morado (*Zea mays L.*) como potencial uso en la industria fotovoltaica.

LÍNEA: Tecnologías ambientales y Recursos Naturales

FECHA DE SUSTENTACIÓN: 16 de octubre del 2019

DEDICATORIA

A Dios por la bendición que me brindó al poder crecer en una familia extraordinaria que me apoyó en todo momento, a mis padres, hermanos, amigos y compañeros que me apoyaron en la trayectoria del desarrollo de este proyecto de investigación.

AGRADECIMIENTO

A la Universidad Nacional del Altiplano, y a la facultad de Ingeniería Química por haberme permitido desarrollarme a nivel profesional. A los docentes por impartirme su sabiduría y años de experiencia.

Al Dr. Alfredo Pacheco Tanaka por ser la persona que me brindó las esperanzas y confianza de desarrollar este proyecto de investigación y buscar los medios necesarios para poder ejecutarlo.

A la Dra. Myriam Pacheco Tanaka, por confiar en mí, quién me apoyó en momentos muy difíciles durante la trayectoria del desarrollo de este proyecto de investigación.

A la Dra. María Quintana de la UNI por ser generosa. Gracias por aceptarme en su Laboratorio de Películas delgadas y concluir con el proyecto de investigación.

A la Dra. Ana María Osorio Anaya de la UNMSM por aceptarme en su laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica y poder ejecutar este determinado proyecto, por introducirme en el mundo de la investigación.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE TABLAS	8
ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE ACRÓNIMOS	11
RESUMEN	13
ABSTRACT	14

I CAPITULO

1. INTRODUCCIÓN	15
1.1.PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	17
1.1.1 Planteamiento de los Problemas Específicos.....	17
1.2.JUSTIFICACIÓN.....	17
1.2.1.Justificación Tecnológica.....	17
1.2.2.Justificación Económica.....	18
1.2.3.Justificación Social	18
1.3.OBJETIVO GENERAL	18
1.3.1.Objetivos Específicos	18
1.4.HIPÓTESIS GENERAL.....	18
1.4.1.Hipótesis Específica.....	18

II. CAPITULO

2. REVISIÓN DE LITERATURA	20
2.1 ANTECEDENTES.....	20
2.1.1 Antecedentes Internacionales	20
2.1.2 Antecedentes Nacionales.....	21
2.2 MARCO TEORICO.....	23
2.2.1 Energía Solar Fotovoltaica.....	23
2.2.2 Estructura Química del Silicio.....	23
2.2.3 Aplicaciones de la Energía Solar Fotovoltaica.....	24
2.2.4 Celdas Solares Grätzel.....	25
2.2.5 Mecanismo de Funcionamiento de la Celda Grätzel	25
2.2.6 Efecto Fotoeléctrico	26
2.2.7 Radiación Electromagnética	27
2.2.8 Nanotecnología.....	28
2.2.9 Nanoquímica en los Materiales	29

2.2.10 Clasificación de los Nanomateriales.....	29
2.2.10.1 Materiales de dimensión cero (0d)	29
2.2.10.2 Materiales de una dimensión (1d).....	29
2.2.10.3 Materiales de dos dimensiones (2d)	30
2.2.10.4 Materiales de tres dimensiones (3d)	30
2.2.11 Dióxido de titanio.....	30
2.2.12 Nanopartículas sólidas de dióxido de titanio (NPs – TiO ₂).....	30
2.2.13 Aislantes, Conductores, y Semiconductores.....	31
2.2.14 Recubrimiento del dióxido de titanio dopado con fluoruro (FTO).....	32
2.2.15 Bandas de energía	32
2.2.16 Teoría de los Orbitales Moleculares HOMO y LUMO.....	33
2.2.17 Proceso de la Oxidación-Reducción	34
2.2.18 Colorante	35
2.2.19 Maíz Morado.....	36
2.2.19.1 Materia del colorante	37
2.2.20 Antocianinas	37
2.2.21 Electrolito	38
2.2.22 Contraelectrodo	39
2.2.23 Platino	39
2.2.24 Aluminio.....	39
2.2.25 Grafito.....	40
2.2.26 Mecanismo de funcionamiento	40
2.2.27 Absorción de la luz	40
2.2.28 Inyección de los electrones	40
2.2.29 Transporte de la carga.....	40
2.2.30 Regeneración del colorante.....	41

III. CAPITULO

3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	43
3.1. LUGAR DE LA EXPERIMENTACIÓN	43
3.2. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES	43
3.2.1. Materiales	43
3.2.2. Equipos	43
3.2.3. Reactivos	44
3.2.4. Insumos o materia prima.....	44

3.3. Preparación y sensibilización de la Celda Solar Grätzel	44
3.4. Procesos de calcinación del electrodo de trabajo	45
3.5. Preparación del colorante orgánico de maíz morado	46
3.6. Preparación del contraelectrodo de trabajo utilizando platino liquido	48
3.7. Preparación del contraelectrodo de trabajo utilizando grafito	48
3.8. Preparación del contraelectrodo de trabajo utilizando hoja de aluminio ...	49
3.9. Ensamblado y/o sellado de la celda solar	51
3.10. ...Metodología de Caracterización del colorante de maíz morado mediante Espectrofotómetro UV-VIS	52
3.11. Caracterización de la eficiencia de la celda solar Grätzel	53
3.11.1 Pruebas de corriente y voltaje	53
IV. CAPITULO	
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	55
4.1. Resultados de Corriente y Voltaje utilizando como contraelectrodo una hoja de Aluminio	55
4.2. Resultados de Corriente y Voltaje Utilizando como contraelectrodo Grafito	56
4.3. Resultados de la caracterización Uv – Vis	56
4.4. Resultados de la Caracterización de la Eficiencia de Conversión fotón Incidente – Corriente generada (IPCE)	59
4.5. Ecuaciones de Varianza de los datos de Corriente y Voltaje obtenidos de las Celdas Grätzel	63
CONCLUSIONES	66
RECOMENDACIONES	67
REFERENCIAS	68
ANEXOS	70

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: Nano estructuras y sus ensamblajes - Nanoestructuras y sus combinaciones ..	29
Tabla 2: Estructura básica y sustituyente de las antocianinas	38
Tabla 3: Valores de absorción para las BI y BII de los diferentes tipos de flavonoides.	38
Tabla 4: Resultados de eficiencia, factor de llenado de la celda solar.....	61
Tabla 5: Resultados de eficiencia, factor de llenado de la celda solar Grätzel.....	61
Tabla 6: Resultados de eficiencia, factor de llenado de la celda solar Grätzel.....	62
Tabla 7: Datos estadísticos descriptivos de corriente y voltaje	63
Tabla 8: Datos estadísticos descriptivos del mínimo y máximo y desviación estándar .	63
Tabla 9: Datos estadísticos descriptivos de la desviación estándar de la corriente y voltaje.....	64
Tabla 10: Datos estadísticos descriptivos de la media de la corriente y voltaje	64
Tabla 11: Datos estadísticos descriptivos de Corriente y voltaje	65

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1:Funcionamiento principal de una Celda Solar recuperado de.....	23
Figura 2: Estructura química del Silicio	24
Figura 3: Explicación del mecanismo de funcionamiento de la Celda Grätzel en sus diferentes campos.	26
Figura 4:Esquema Fotoeléctrico	27
Figura 5:Representación del espectro electromagnético en la región de luz visible	27
Figura 6: Representación de longitud de onda.....	28
Figura 7: Escala Nanométrica de 10^{-1} - 10^9 Nanómetros.....	28
Figura 8: Estructura química del diamante	31
Figura 9: Metales, semiconductores y aislantes desde el punto de vista de la teoría de bandas	32
Figura 10: Saltos cuánticos de HOMO y LUMO – Mecanismo de comportamiento.....	33
Figura 11: De izquierda a derecha – (antocianina ,antocianidinas, delfinidina).....	36
Figura 12: La química de los colorantes de hojas en Otoño.....	36
Figura 13: Muestra de maíz morado empleado en la investigación	37
Figura 14: Estructura química de la antocianina	38
Figura 15: Mecanismo de funcionamiento a nivel químico de una Celda Solar Grätzel	42
Figura 16: Mecanismo de funcionamiento de una Celda Solar Grätzel	42
Figura 17: Metodología de elaboración del electrodo de trabajo	46
Figura 18: Metodología de extracción del colorante de maíz morado	47
Figura 19: Metodología de preparación del contraelectrodo	48
Figura 20: Metodología de preparación del contraelectrodo usando grafito	49
Figura 21: Metodología de preparación del contraelectrodo usando hoja de Aluminio.	50
Figura 22: Prototipos de celdas solares impregnadas de hoja de Aluminio y Grafito	50
Figura 23: Metodología de ensamblado final de las Celdas Grätzel	51
Figura 24: Metodología de caracterización del colorante de maíz morado mediante Espectrofotómetro UV-VIS	52
Figura 25: Mecanismo de funcionamiento para pruebas de corriente y voltaje.	53
Figura 26: Mecanismo de funcionamiento para pruebas de corriente y voltaje.	54
Figura 27: Curva de I y V en prototipo celda solar Grätzel utilizando como electrodo una Hoja de Aluminio.....	55
Figura 28: Resultado de corriente y voltaje utilizando grafito	56

Figura 29: Espectro de absorción UV-VIS de colorante de maíz morado utilizado para los prototipos de celdas solares Grätzel.	57
Figura 30: Espectro de absorción UV-VIS de colorante de maíz morado, utilizado en los prototipos de celdas solares Grätzel.....	57
Figura 31: Espectro de absorción UV-VIS de colorante de maíz morado, utilizado en los prototipos de celdas solares Grätzel.....	58
Figura 32: Determinación de la eficiencia de la Celda Solar Grätzel.....	59
Figura 33: Método de resistencia variable para la determinación de curvas I-V	60
Figura 34: Método de resistencia variable para la determinación de curvas I-V	61
Figura 35: Método de resistencia variable para la determinación de curvas I-V	62
Figura 36: Certificado de prácticas de la UNMSM	70
Figura 37: Certificado de prácticas de la UNMSM	71
Figura 38: Constancia de prácticas experimentales de la UNI.....	72
Figura 39: Especificaciones de las NPs-TiO ₂	73
Figura 40: Hoja de Seguridad de las NPs-TiO ₂	74
Figura 41: Imágenes patrones de DRX de (a) TNP (Nanopartículas de Dióxido de Titanio).....	75
Figura 42: Imágenes patrones de DRX de (b) TSC (Dióxido de Titanio sintetizado por método de combustión en Solución).....	75
Figura 43: Imágenes patrones de DRX de (c) diferentes composiciones de TiO ₂ comerciales	76
Figura 44: Secado de las celdas FTO con NPs-TiO ₂ en estufa.....	76
Figura 45: Medición de pH del colorante de maíz morado	77
Figura 46: Placas de celdas Grätzel impregnadas con NPs-TiO ₂	77
Figura 47: Ensamblado de las Celdas Grätzel	78
Figura 48: Prototipo de placa impregnado con NPs-TiO ₂ y colorante	78
Figura 49: Pruebas de corriente y voltaje de las placas impregnadas.....	79

ÍNDICE DE ACRÓNIMOS

TiO ₂	Óxido de Titanio (IV)
NPs-TiO ₂	Nanopartículas Sólidas de Dióxido de Titanio
Ti	Titanio
Cr ₂ O ₃	Óxido de Cromo (III)
C	Carbono
DRX	Difracción de Rayos X
SEM	Scannig Electrode Macroscopy
MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
UV	Radiación ultravioleta
UV-Vis	Radiación ultravioleta-visible
mm	Milímetros
ppm	Partes por millón
eV	Electrón Voltios
e ⁻	Electrones
D	Donor
A	Aceptor
E	Energía
EG	Energía del Band gap
KV	Kilovoltios
mA	Miliamperios
μm	Micrómetros
h.v	Constante de Planck por Frecuencia
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de mayor energía
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de menor energía
S	Sensibilizador
S*	Sensibilizador en estado excitado
BC	Banda de Conducción
BV	Banda de valencia
λ	Longitud de onda
I	Corriente
V	Voltaje
η	Eficiencia
J _{sc}	Integral de la densidad de foto corriente
V _{oc}	Voltaje en circuito abierto de la celda

P_{in}	Intensidad de la Luz incidente
P_{max}	Potencia máxima
DSSCs	Dye Sensitized Solart Cell (Celda Solar Sensibilizado con Colorante Orgánico)
TNP	Nanopartículas de Dióxido de Titanio
FF	Factor de llenado
FTO	Fluride Tin Oxide
mM	milímmolar
H_2PtCl_6	Ácido Hexacloroplatínico
$SnO_2: F$	Óxido de Estaño Dopado con Fluór
W	Watt

RESÚMEN

El presente trabajo de investigación fue realizado en el Laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos Lima y en el Laboratorio de Películas delgadas de la Universidad Nacional de Ingeniería. Se fabricó prototipos de celdas solares Grätzel sensibilizadas con nanopartículas de dióxido de titanio y colorante orgánico natural maíz morado (*Zea mays L.*). Los objetivos específicos fueron incorporar las nanopartículas de dióxido de titanio de tipo comercial Degussa P25, en las Celdas Solares de tipo Grätzel.

Así mismo caracterizar el colorante mediante el equipo de espectrofotometría Ultravioleta Visible y determinar la eficiencia de la celda solar Grätzel. La metodología utilizada para la fabricación de estos prototipos fue el método del Dr. Blade que consistió en la deposición de una capa fina de pasta de nanopartículas sólidas de dióxido de titanio sobre un vidrio conductor de electricidad el cual se sometió a un tratamiento térmico por un determinado tiempo y temperatura. Para la sensibilización del electrodo se preparó colorante orgánico natural extraído de la mazorca del maíz morado diluido en una solución alcohólica (etanol grado QP), de la misma manera se elaboró el contraelectrodo utilizando una solución líquida de ácido hexacloroplatínico el cual se depositó en la superficie del contraelectrodo, formándose como un espejo para el funcionamiento de la celda Solar Grätzel. Por lo cual fue necesario verificar a través de la ficha técnica el tamaño de las nanopartículas sólidas de dióxido de titanio corroborando una medida <100 nm. Para el estudio del colorante de maíz morado se utilizó el equipo de espectroscopia Ultravioleta Visible con el fin de determinar su longitud su onda. Los resultados de la longitud de onda del maíz morado tienen un espectro de absorción de 384 – 607 nm, 200 – 900 nm, 270 – 880 nm, todos estos valores se encuentran dentro del valor de los 465 – 560 nm rango en el que las antocianinas deberían de encontrarse. Para comprobar la eficiencia de la celda Grätzel, se realizó un montaje de una lámpara de iluminación artificial marca Philips de 240 W. Finalmente, los resultados de las eficiencias obtenidas fueron de 0.0033%, 0.003%, 0.004%. Demostrando su funcionamiento e imitación de la fotosíntesis de las plantas y su bajo costo de fabricación.

Palabras claves: Celdas Grätzel, colorante, Nanopartículas de TiO_2 , Fotosíntesis, Antocianinas.

ABSTRACT

This research work was carried out in the Laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica of Universidad Nacional Mayor de San Marcos Lima and Laboratorio de Películas delgadas of Universidad Nacional de Ingeniería. Prototypes of Grätzel solar cells sensitized with Titanium Dioxide Nanoparticles and natural organic purple corn dye (*Zea mays* L.) were manufactured. The specific objectives were to incorporate the Degussa P25 commercial titanium dioxide nanoparticles into the Grätzel Solar Cells.

Likewise, characterize the dye by means of the Visible Ultraviolet spectrophotometry equipment and determine the efficiency of the Grätzel solar cell. The methodology used to manufacture these prototypes was Dr. Blade's method, which consisted of the deposition of a thin layer of solid titanium dioxide nanoparticle paste on an electrically conductive glass which was subjected to a heat treatment by a certain time and temperature. For sensitization of the electrode, a natural organic dye extracted from the ear of purple corn diluted in an alcoholic solution (QP grade ethanol) was prepared, in the same way the counter electrode was prepared using a liquid solution of hexachloroplatinic acid which was deposited on the surface of the counter electrode, forming as a mirror for the operation of the Solar Grätzel cell. Therefore, it was necessary to verify the size of the solid nanoparticles of titanium dioxide by corroborating a measurement <100 nm. For the study of the purple corn dye, the Visible Ultraviolet spectroscopy equipment was used in order to determine its wavelength. The results of the wavelength of purple corn have an absorption spectrum of 384 - 607 nm, 200 - 900 nm, 270 - 880 nm, all these values are within the value of the 465 - 560 nm range in which the anthocyanins should be found. To check the efficiency of the Grätzel cell, an assembly of a 240 W Philips Philips artificial lighting lamp was carried out. Finally, the results of the efficiencies obtained were 0.0033%, 0.003%, 0.004%. Demonstrating its operation and imitation of plant photosynthesis and its low manufacturing cost.

Key Words: Grätzel Cell, colorant, Nanoparticles de TiO_2 , Photosynthesis, Anthocyanins.

1. INTRODUCCIÓN

En un mundo de constante cambio y evolución la ciencia y tecnología han permitido desarrollar nuevos materiales con mejores propiedades y características que han contribuido al desarrollo de las distintas industrias como: la aeronáutica, aeroespacial, la médica, la construcción, la química. La energía en sus diferentes formas hace que nuestro mundo funcione continuamente en sus diferentes formas. Sin embargo, la degradación del planeta tierra por la sobre explotación de los recursos fósiles (energía no renovable), la tala de árboles, trajo como consecuencia el efecto invernadero, por el cual este cambio nos incentiva a optar por otras fuentes de energías renovables limpias, que sean beneficiosas para el ser humano, como para la tierra en sí misma (Mendoza-Anaya et al. 2004).

Michael Grätzel publicó en 1991 su artículo científico “Una celda solar con alta eficiencia y bajo costo basada en capas coloidales sensibilizadas con colorantes” desde el momento de la publicación ha recibido considerable atención científica y comercial debido a convertir la energía solar en energía eléctrica (Jeong, 2011). Las Celdas Solares Grätzel se dividen en dos grupos, las celdas Orgánicas e Inorgánicas, dentro de estas existen las Celdas Solares en estado “Líquido” y en estado “Sólido”. Las Celdas Solares Orgánicas están compuestas en su estructura por un colorante “natural” como los pigmentos azules, rojos, morados. En cambio, las Celdas Solares Inorgánicas están compuestas a base de un colorante “artificial” como el rutenio, D2, etc (Wang et al. 2016). Las Celdas Solares en estado Líquido significan que dentro de su elaboración o desarrollo se emplearon compuestos físicamente líquidos, como el colorante en estado líquido, un electrolito en estado líquido, etc. En cambio, las Celdas Solares en estado sólido significan que dentro de su composición no se incluye ningún componente en estado líquido, etc. La composición básica de las Celdas Solares Orgánicas está basada en 4 partes esenciales que pueden ser modificadas, el electrodo, el colorante, el electrolito y el contraelectrodo. En el proyecto de investigación el electrodo está compuesta por una fina capa de NPs - TiO_2 donde el área superficial permitirá aprovechar los electrones provenientes del colorante en donde las NPs- TiO_2 incrementa el área superficial. El dióxido de titanio posee propiedades semiconductoras, es foto catalítico, no es tóxico, es estable a la corrosión fotoquímica, abundante y barato. El dióxido de Titanio se presenta en la naturaleza como anatasa, broquita y rutilo (Tomita et al. 2006).

El colorante utilizado en estas celdas Solares Grätzel juega un papel importante, debido al espectro de absorción del colorante el cual debe estar situado dentro de la región visible, el colorante en estado excitado emite altos niveles de energía a bajos niveles de energía, el cual permite la transferencia de electrones (e^-), se representa como el HOMO (Orbital Molecular más Alto Ubicado) y LUMO (Orbital Molecular más Bajo Ubicado) (Velusamy et al. 2005). Además, debe estar ubicado energicamente sobre la banda de conducción del Semiconductor el cual vendría ser las NPs – TiO₂. El sensibilizador que vendría ser (el colorante) debe poseer una banda de absorción ultravioleta (UV) ancha el cual permita alcanzar una alta eficiencia de transferencia de (e^-), debe de tener un amplio espectro de absorción para captar la mayor radiación posible y que la mayor parte de la radiación emitida se encuentre dentro de la región de 400 - 800 nm (Lock, 1997). El tiempo de transferencia de (e^-) del estado excitado del colorante debe ser lo suficientemente largo. El electrolito tiene la función de regenerar el (e^-) que donó el colorante, es importante que el electrolito pueda regenerar de manera rápida los (e^-) que necesita el colorante. El (e^-) que dona el electrolito proviene de la capa del contraelectrodo, el electrolito debe de tener un potencial electroquímico más electronegativo que el colorante utilizado. Cómo también debe ser estable en el tiempo, es decir que no se debe de evaporar o mezclar con las NPs – TiO₂ y también debe de conservar sus propiedades. EL Contraelectrodo debe tener características de un espejo, es decir que refleje los fotones de la luz provenientes de la parte superior del electrodo, para que pueda incidir por segunda vez la reacción dentro de la Celda Solar. Esta tecnología es muy prometedora, el cual permitirá ampliar al estudiante – Ingeniero una nueva perspectiva de la Innovación Tecnológica (Moreira, 2008).

1.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad, la energía solar es una fuente de energía renovable por el que actualmente se están investigando otras vías para obtener celdas fotovoltaicas utilizando materiales de bajo costo. Una vía que parece muy prometedora es la Celda Solar Sensibilizada con Colorante inventada por el Dr. Michael Grätzel en 1991 (Sauthier, 2012). Por el cual es importante para los estudiantes – ingenieros conocer las tecnologías ambientales ya emergentes como las celdas solares Grätzel, al igual que aplicaciones de las NPs – TiO_2 . Su mecanismo de funcionamiento es similar a la fotosíntesis de las plantas sólo que de manera artificial que se dará en las celdas solares de tipo Grätzel y ser considerada como una alternativa de generación de energía en la industria fotovoltaica. Y cómo esta tecnología podría llegar a reemplazar las celdas solares convencionales a base de Silicio (Si) en los próximos años. Por lo que nos preguntamos ¿Cómo fabricar las celdas solares Grätzel a base NPs – TiO_2 y colorante orgánico natural de maíz morado?

1.1.1. Planteamiento de los Problemas Específicos

- ¿Cómo se preparará y sensibilizará el electrodo de trabajo?
- ¿Cómo se verificará el tamaño de las NPs – TiO_2 ?
- ¿Cuáles serán las características Físico - químicas que debe de cumplir el colorante?
- ¿Cómo determinar la eficiencia de la celda Solar Grätzel?

1.2. JUSTIFICACIÓN

1.2.1. Justificación Tecnológica

Aunque las celdas solares hechas a base de silicio son más eficientes en cuanto a la conversión de energía solar a corriente eléctrica, las celdas solares Grätzel a base de NPs - TiO_2 están basadas en la fotosensibilización del colorante de maíz morado, un recurso natural que crece en el Sur del Perú, que viene a ser una tecnología emergente donde sus estudios pretenden alcanzar eficiencias próximas a las celdas convencionales de Silicio, por ello es que realizando el estudio de componentes de fácil acceso y económicos tales como TiO_2 que luego es sintetizada como NPs- TiO_2 y realizando el estudio en colorantes orgánicos como el maíz morado, nos encaminará a poder estudiar el comportamiento que se dé en las celdas solares Grätzel.

1.2.2. Justificación Económica

Con este proyecto pretendemos demostrar que es posible la fabricación de prototipos de Celdas Solares utilizando materiales de fácil acceso como colorante de maíz morado, ya que es un recurso natural muy apreciado dentro nuestro departamento al igual que para su estudio, y su baja demanda tecnología para su fabricación y demostración.

1.2.3. Justificación Social

El principal sector que se beneficiará por el estudio de esta investigación será el sector educativo, por los cambios recientes que se están realizando en el aporte de innovación de tecnologías limpias emergentes, así como la industria fotovoltaica. Sin mencionar que, dentro de algunos años, las celdas solares ó paneles solares serán una de las fuentes de abastecimiento de energía eléctrica principal, sobre todo en zonas rurales, donde la energía eléctrica es escasa, beneficiando principalmente a este sector. Inclusive instituciones educativas podrían realizar una simulación de esta tecnología, realizando los prototipos e incentivando de esta manera la educación por la ciencia y tecnología.

1.3. OBJETIVO GENERAL

- Fabricar prototipos de celdas solares Grätzel sensibilizadas con NPs - TiO₂ y colorante orgánico natural del maíz morado (*Zea mays L.*)

1.3.1. Objetivos Específicos

- Preparar y sensibilizar la celda solar Grätzel con NPs-TiO₂ y colorante de maíz morado.
- Verificar a través de la ficha técnica el tamaño de las NPs -TiO₂ de tipo comercial conocido como anatasa Degussa - P25.
- Caracterizar el colorante mediante Espectroscopia (UV- VIS)
- Determinar la eficiencia de la celda solar Grätzel.

1.4. HIPÓTESIS GENERAL

- Las NPs - TiO₂ y maíz morado (*Zea mays L.*) cumplen con los parámetros básicos para la generación de energía (corriente – voltaje).

1.4.1. Hipótesis Específica

- La Celda Solar Grätzel es preparada y sensibilizada con NPs-TiO₂ y colorante de maíz morado.
- El tamaño de las NPs -TiO₂ serán verificadas a través de la ficha técnica.

- El colorante de maíz morado (*Zea mays L.*) es caracterizado por análisis de Espectroscopía (UV- vis).
- Se demuestra la eficiencia de celda solar Grätzel en voltaje - corriente.

2. REVISIÓN DE LITERATURA

2.1 ANTECEDENTES

2.1.1 Antecedentes Internacionales

“E. Becquerel fue el primero en descubrir la conversión de la luz en electricidad cuando dos electrodos se pusieron en una solución conductora y se expusieron a la luz. En el siglo XIX se descubrieron muchos otros materiales, incluyendo el silicio (Si), que convertía la luz ultravioleta en energía eléctrica (Alarcón et al., 2005). Los primeros resultados respecto al estudio de las celdas solares a base de Silicio (Si) comenzaron en 1954 alcanzando una eficiencia del 6% (Nazario y Thavasi, 2015). En la actualidad, las células solares de silicio (Si) tienen eficiencias de hasta el 30%. Los dispositivos que transforman la radiación solar en electricidad son “Paneles Solares” compuesta de materiales semiconductoras que requieren en muchos casos tecnología avanzada (Grimaldo, F. 1993).

A inicios de los años 60 se empezó a utilizar el TiO_2 como material nanoestructurado para conversión de energía solar en corriente eléctrica y luego dentro del área medioambiental como fotocatalizador (Quintana, M. 2004). Este tipo de celda presenta dos características novedosas: La primera que el óxido de titanio puede formar capas porosas de algunos micrómetros de espesor conformadas por nanopartículas de 10 -15 nm de tamaño, lo que permite lograr áreas superficiales de aproximadamente 780 cm^2 por cada cm^2 de área geométrica del foto electrodo (Segura, 2012). Hoy en día el TiO_2 es uno de los semiconductores más investigados dentro de los procesos de oxidación avanzada, debido a que éste posee propiedades fotoconductoras. Sus propiedades fotoconductoras permiten que el TiO_2 pueda transformar los fotones de la luz (λ) en energía eléctrica. La anatasa es la más comúnmente empleada en el tratamiento de fotocátalisis. La fotocátalisis es la reacción entre la luz y el catalizador en temas medioambientales (Kubacka et al., 2011). El TiO_2 viene siendo el material más utilizado en fotocátalisis para aplicaciones ambientales y un óxido semiconductor con propiedades de fotocátalisis cuando es excitado con luz ultravioleta. Con una probabilidad bastante alta, estos fotones (λ) ceden su energía a los electrones situados en la banda de valencia (BV) y una vez excitados, tienen energía cinética de la banda de conducción (BC). De esta forma, se crean pares de electrón (e^-) y hueco (h^+) sobre la superficie del conductor, hallándose los primeros en la banda de conducción y los segundos en la banda de

valencia (Chatterjee y Dasgupta, 2005). En la actualidad, se están investigando otras vías para obtener celdas solares utilizando materiales de bajo costo. Las recientes estudiadas Celdas de Michael Grätzel están compuestas de un material que representa un efecto fotoeléctrico o sea absorbe la luz y genera foto portadores (electrones y huecos) que son inyectados de manera selectiva en materiales conductores. La celda solar sensibilizada por colorantes orgánico es una verdadera revolución después de 40 años de la invención de la celda solar de silicio (Si). El mecanismo de trabajo es similar a la fotosíntesis de las hojas de las plantas.

Están libres de contaminación, las celdas solares Grätzel no dependen de una red eléctrica, ni depende de reservas de petróleo. El sistema de operación de la celda DSSC es el siguiente: en primer lugar, el colorante pasa al estado excitado (D^*) cuando captura la luz visible en el rango coincidente con su banda de absorción, cuyo máximo se centra en 535 nm tal y como se muestra en el espectro (Carbó y Rocha, 2012). Además, los rayos del sol que llegan a la tierra son suficientes para cumplir demanda de energía global más de 10 mil veces, es decir, en teoría una hora de luz solar es más que suficiente para un todo año de consumo global. Estos materiales conducirán las cargas hacia electrones de la celda el Óxido de Zinc (ZnO), TiO_2 , Óxido de Estaño (SnO_2), pero el TiO_2 es el más utilizado debido a sus ventajas inigualables como foto - estable a largo plazo, barato, abundante y ampliamente utilizada en la industria del cuidado dental y pinturas (Pérez et al., 2007).

2.1.2 Antecedentes Nacionales

Las celdas solares sensibilizadas con colorante han atraído mucha atención en los últimos años debido a sus competitivas eficiencias y sus bajos costos (Quintana, M. 2008). Para la fabricación del sustrato se optó por un vidrio recubrimiento de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) el cual es eléctricamente conductivo e ideal para su uso en una amplia gama de dispositivos, incluidas aplicaciones tales como optoelectrónica, pantallas táctiles, fotovoltaica de capa fina, ventanas de bajo consumo, otras aplicaciones electroópticas y aislantes (Zeng, 2003). El óxido de estaño dopado con flúor ha sido reconocido como un material muy prometedor porque es relativamente estable bajo condiciones atmosféricas, químicamente inerte, mecánicamente duro, resistente a altas temperaturas, tiene una alta tolerancia a la abrasión física y es menos costoso que el óxido de indio.

El Óxido de estaño dopado con flúor (FTO) formados a 450°C los cuales se caracterizan con Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) para observar la morfología superficial. Las películas de Óxido de estaño dopado con flúor (FTO) tiene una textura (≥ 50 nm) incrustadas en jaulas formadas por partículas más grandes (≤ 450 nm) para las aplicaciones de vidrio conductor. Estas películas delgadas son adheridas en la superficie del vidrio, haciéndolo transparente y eléctricamente conductivo para múltiples aplicaciones (**G. C. Morris, 1995**).

En 1830 fueron descubiertas las celdas solares, hoy en día muchos productos comerciales están disponibles en el mercado. Las celdas solares están siendo utilizadas en dispositivos de baja potencia, por ejemplo: juguetes, calculadoras y pequeños instrumentos electrónicos (**Alarcón, 2005**). Las Celdas solares no fueron de gran interés, sino hasta que ocurrió la crisis energética, es decir la crisis del petróleo en 1973, momento en el cual se empezó a generar gran interés en la investigación de este tipo de dispositivos, el progreso de la investigación se logró a fines de 1987, para celdas obtenidas con silicio cristalino amorfo con una eficiencia de 5%, uno de los principales problemas para la obtención de estos dispositivos es el costo debido a que es necesario tener materiales, tanto reactivos químicos como equipos. La tercera generación de las Celdas Solares sensibilizadas con Colorante (DSSC) o también llamadas Celdas Grätzel, en 1991, en los laboratorios de la Universidad de Lausanne en Suiza, Michael Grätzel y Brian O'Regan provocaron una revolución en la utilización de las celdas fotoelectroquímicas, al utilizar un electrodo poroso de TiO_2 nanocristalino que recubrieron con una nanocapa en comparación con las generaciones anteriores son más económicas y no contiene componentes contaminantes para el medio ambiente, pero su desventaja es una menor eficiencia en comparación con las antiguas generaciones por ello se investiga en optimizar su eficiencia probando diferentes elementos o técnicas que ayuden con el propósito. (**Russell Nazario, 2015**).

En el recubrimiento de las Nanopartículas de Dióxido de Titanio (NPs- TiO_2) se observa la morfología superficial porosa de las películas de Dióxido de Titanio (TiO_2) y su espesor (Naupa, A. 2012). Utilizando Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) se realiza la caracterización morfológica, Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis) para estudiar el espectro del colorante encontrándose los picos de absorción en la región visible en 380 y 530 nm.

2.2 MARCO TEORICO

2.2.1 Energía Solar Fotovoltaica

Los sistemas fotovoltaicos consisten en un conjunto de elementos, denominados células solares o células fotovoltaicas, dispuestos en paneles, que transforman directamente la energía solar en energía eléctrica (Marín, 2004). Esta transformación en energía eléctrica se consigue aprovechando las propiedades de los materiales semiconductores mediante células fotovoltaicas (Marín, 2004). La luz solar transporta en base a un flujo de fotones (λ). El material base para la fabricación de paneles fotovoltaicos suele ser un material semiconductor cristalino no “dopado”, es decir que han sido adicionados determinados tipos de impurezas, cuando inciden en ellos la radiación solar, convierten la energía lumínica de ésta en energía eléctrica por efecto fotovoltaico, que normalmente sus células están formadas a base de Silicio (Si). Esta electricidad generada se puede aprovechar como fuente de energía renovable (Energía Solar, 2018).

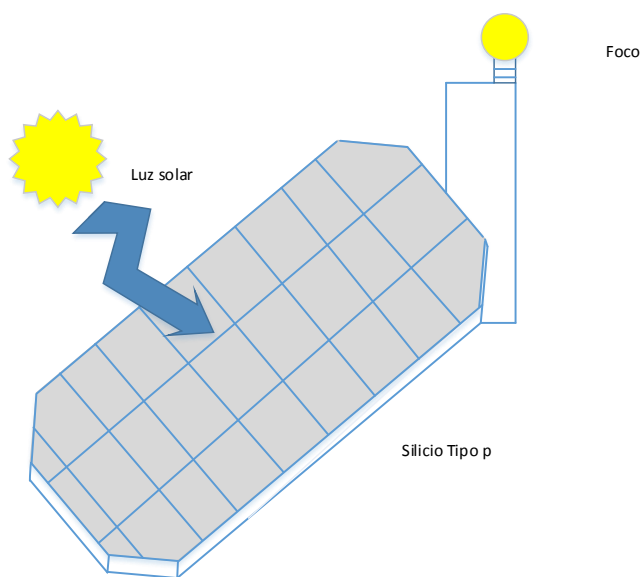


Figura 1:Funcionamiento principal de una Celda Solar recuperado de <https://www.textoscientificos.com/energia/celulas>

2.2.2 Estructura Química del Silicio

El silicio monocristalino es un material utilizado para fabricar celdas fotovoltaicas debido a su capacidad para absorber la radiación. El silicio forma parte de los metaloides o semimetales. En cuanto a su conductividad, el silicio viene a ser un material semiconductor. Eso quiere decir que el flujo eléctrico puede ser controlado mediante el uso de partes de silicio. El componente del Silicio se utiliza

en partes de celulares, células solares, pantallas LCD, y otros materiales semiconductores. Tiene forma tetravalente en sus compuestos, es netamente electropositivo en su comportamiento químico (Energía Solar, 2018). Es un elemento químico de número atómico 14 y símbolo (Si), pertenece al grupo IV A de la tabla periódica. J.J. Berzelius 1824 lo aisló por reducción de tetrafluoruro de Silicio (SiF_4). Contiene propiedades físicas y químicas muy favorables para propiciar el efecto fotovoltaico (Whitten, 2015).

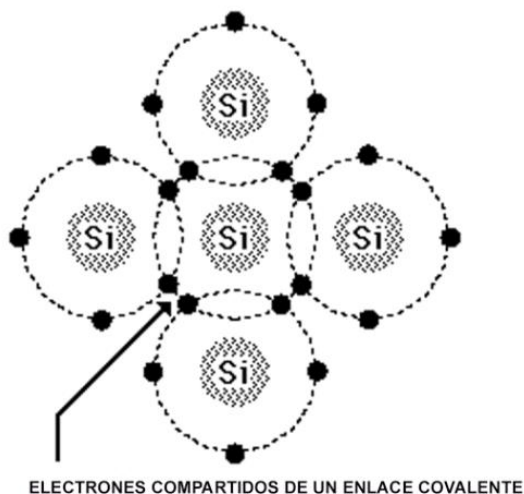


Figura 2: Estructura química del Silicio (Soria, 2013)

2.2.3 Aplicaciones de la Energía Solar Fotovoltaica

La principal aplicación de una instalación de energía solar fotovoltaica es la producción de energía eléctrica a partir de la radiación solar.

La producción de energía puede ser a gran escala para el consumo en general o a pequeña escala para consumo en pequeñas viviendas, refugios de montaña o sitios aislados.

Principalmente se diferencian de dos tipos de instalaciones fotovoltaicas. Instalaciones fotovoltaicas de conexión red, donde la energía que se produce se utiliza íntegramente para la venta a la red eléctrica de distribución. Instalaciones fotovoltaicas aisladas de red, que se utilizan para autoconsumo, ya sea una vivienda aislada, una estación repetidora de telecomunicación, bombeo de agua para tipo riego, etc (Energía Solar, 2018).

2.2.4 Celdas Solares Grätzel

Las celdas solares de Tipo Grätzel fueron co - inventadas en 1988 por los químicos Brian O'Regan y Michael Grätzel. Sus aplicaciones potenciales en fotocátalisis y en componentes electrónicos fue un detonante para que se desarrollaran nuevas tecnologías (Lopez, 2013). Estas celdas han sido una alternativa de bajo coste para las células solares convencionales de Silicio. Además, la purificación del grado metalúrgico del Si tiene una alta demanda, creando subproductos peligrosos. Las celdas solares Grätzel (DSC) provee una técnica económicamente comprobada y viable que consiste en un par de electrones tipo p – n dentro de los dispositivos fotovoltaicos. A comparación de los sistemas convencionales donde el semiconductor asume tanto la tarea de absorber la luz como de transmitir los electrones, las Celdas Solares Grätzel proveen un mecanismo distinto de funcionamiento, en el cual dentro de los materiales que lo componen las Celdas solares están compuestas de manera orgánica, donde para poder generar energía eléctrica es necesario que cuente con un electrolito, un material semiconductor y un colorante entre la fase de generación de corriente (Grätzel, 2003).

2.2.5 Mecanismo de Funcionamiento de la Celda Grätzel

En la construcción de una celda solar intervienen diferentes tipos de factores que pueden ser medibles y cuantificables, ya que la elaboración propia de una celda solar implica factores físicos como la textura, el tipo de material, la transparencia, la resistencia, el tipo de conductividad, cómo también factores químicos, como los cambios fisicoquímicos, etc. Uno de los factores químicos que se debe de considerar al momento de realizar una celda solar Grätzel son los siguientes: Los óxidos semiconductores absorben eficazmente la luz ultravioleta catalizando la formación de radicales de superóxido y de hidroxilo, los cuales son altamente estudiados en procesos de oxidación avanzada (Grätzel 2003).

La velocidad de deposición de las NPs-TiO₂ se determinó por la superficie adsorbida, que está relacionado con el tiempo de inmersión del colorante y la longitud de onda del sol.

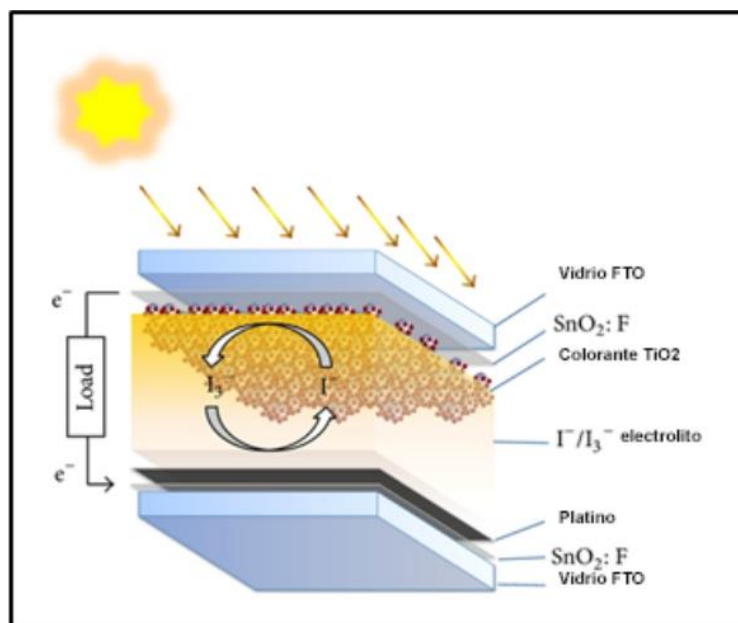


Figura 3: Explicación del mecanismo de funcionamiento de la Celda Grätzel en sus diferentes campos (Yasser Ochoa, 2010).

El TiO_2 unido al colorante de maíz morado absorbe la luz. La energía de la luz permite a que el colorante excitado inyecte electrones dentro del TiO_2 cual viene a ser el ánodo el cual actúa como semiconductor, el colorante es oxidado (pierde electrones). Los electrones fluyen a través de la capa externa de Pt (Platino) o grafito el cual vendría ser el cátodo, el colorante oxidado recibe un electrón del ion yoduro el cual reduce al colorante a su estado original y de esta manera sucesiva sucede la carga eléctrica.

2.2.6 Efecto Fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico, consiste en que el electrodo negativo (cátodo) dentro del tubo al vacío es de un metal puro, como el Cesio. Cuando la luz de energía es suficiente incide sobre el metal, los electrones son expulsados de su superficie. Entonces se dirigen hacia el electrodo positivo (ánodo) y forman una corriente que fluye por el circuito. (Whitten, 2015). A continuación, se mencionan dos observaciones importantes.

1. Los electrones son expulsados solo si la luz tiene una longitud de onda suficientemente corta (con energía suficientemente alta) (Whitten, 2015).
2. Si la energía del fotón de luz es lo suficientemente alta para comenzar el efecto fotoeléctrico, el número de electrones emitidos por segundo

(la corriente) aumenta conforme aumente la brillantez (intensidad) de la luz (Whitten, 2015).

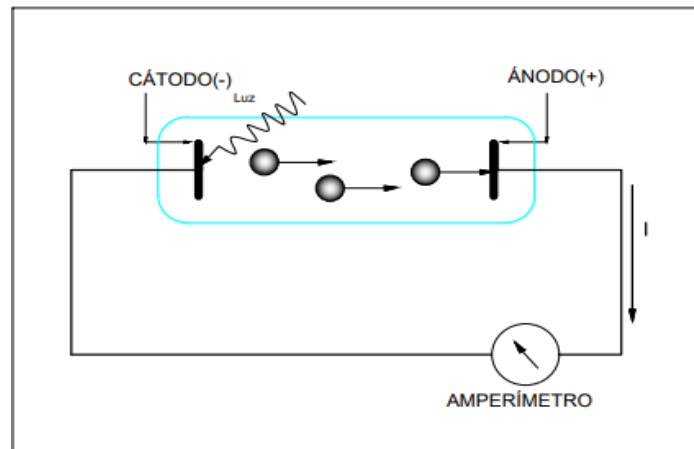


Figura 4:Esquema Fotoeléctrico (Bergamo, 2016)

2.2.7 Radiación Electromagnética

La energía radiante puede describirse en términos de ondas. Para poder caracterizar cualquier onda, debemos especificar su longitud de onda (λ) es la distancia entre dos puntos idénticos adyacentes de la onda.

La frecuencia es el número de crestas de la onda que pasan por un punto dado por unidad de tiempo, la cual se representa mediante el símbolo (ν) y suele expresarse en ciclos por segundo, o en forma más común 1/s. La longitud de onda y la frecuencia se relacionan entre sí. En consecuencia, la longitud de onda y la frecuencia son inversamente proporcional entre sí. La radiación electromagnética más obvia entre nosotros es la luz visible. Sus longitudes de onda van de más o menos 4.0×10^{-7} m (violeta) a 7.5×10^{-7} (roja).

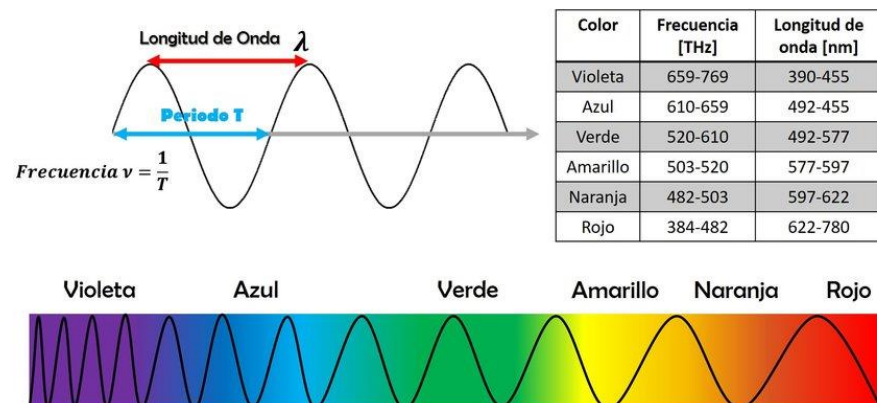


Figura 5:Representación del espectro electromagnético en la región de luz visible (Ibarra, 2017)

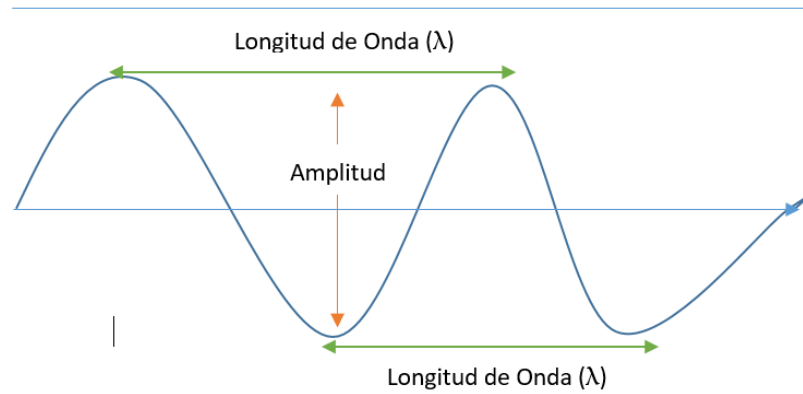


Figura 6: Representación de longitud de onda (Whitten, 2015)

2.2.8 Nanotecnología

La nanotecnología y nanopartículas son palabras relativamente nuevas. Sin embargo, las nanopartículas si han estado relativamente presentes y han sido estudiadas desde mucho antes de que surgiera la palabra. Por ejemplo, muchos de los bellos colores de la ventana de vidrio tensado son el resultado de la presencia de pequeños cúmulos de óxidos metálicos en el vidrio, con unas dimensiones comparadas a la longitud de onda de la luz. El agua a Temperatura ambiente consiste en cúmulos de moléculas de agua enlazada entre sí por puentes de hidrogeno. Se considera que las nanopartículas son cierto número de átomos o moléculas enlazadas entre sí, con un radio de <100 nm. (Ownes C. P., 2003).

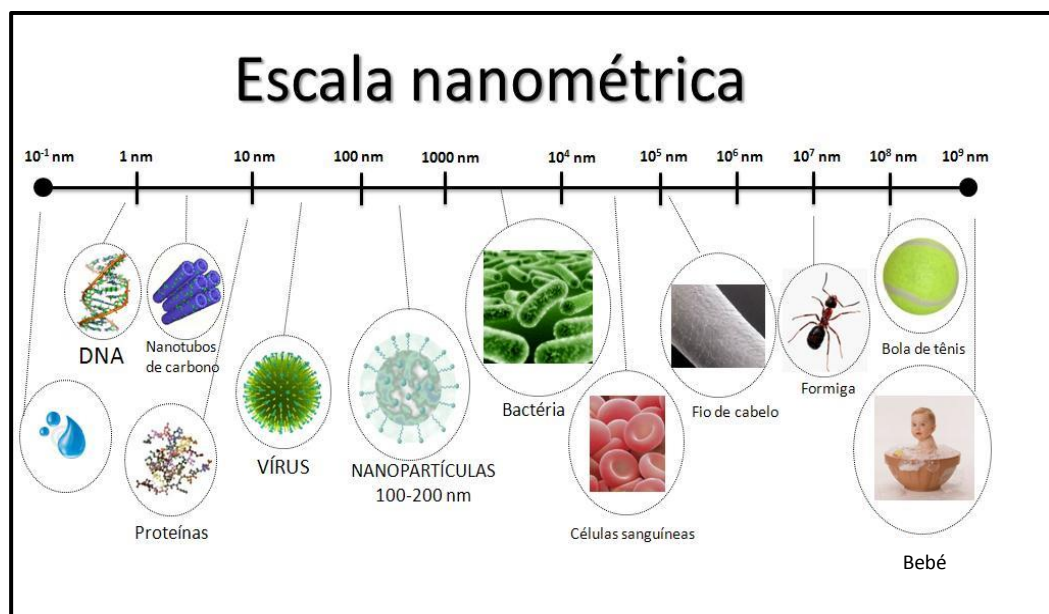


Figura 7: Escala Nanométrica de 10^{-1} - 10^9 Nanómetros (Ownes C. P., 2003)

2.2.9 Nanoquímica en los Materiales

Las propiedades físicas y químicas de las nanoestructuras son muy diferentes de las moléculas y los materiales macroscópicos que tienen la misma composición química. Las nanoestructuras individuales incluyen clusters, puntos cuánticos, nanocristales, nanoalambres y nanotubos; mientras que el conjunto de nanoestructuras involucra arreglos, ensamblajes y superredes de nanoestructuras individuales (Lopez, 2013).

2.2.10 Clasificación de los Nanomateriales

2.2.10.1 Materiales de dimensión cero (0d)

Es donde las tres dimensiones se ubican en el régimen manométrico. A esta corresponden las nanopartículas <10 nm, conocidas también como puntos cuánticos (Lopez, 2013).

2.2.10.2 Materiales de una dimensión (1d)

Teniendo la longitud variable conservan una sola dimensión en el régimen de nanómetros, como es el caso de los nanoalambres y los nanotubos (Lopez, 2013).

Tabla 1: Nano estructuras y sus ensamblajes - Nanoestructuras y sus combinaciones (Kenneth, 2011)

Nanoestructuras	Tamaño	Material
Clusters, nanopartículas, puntos cuánticos.	Radio 1-10 nm	Aislantes semiconductores, metales, materiales magnéticos.
Otras nanopartículas.	Radio 1-100 nm	Cerámicos, óxidos.
Nanobiomateriales.	Radio 5-10 nm	Membranas protéicas.
Nanocables.	Diámetro 1-100 nm	Metales, semiconductores, óxidos, sulfuros, nitruros.
Nanotubos.	Diámetro 1-100 nm	Carbono, BN, GaN.
Nanobiorrodillos.	Diámetro 5 nm	ADN
Arreglos bidimensionales de nanopartículas.	área varios nm ² - um ²	Metales semiconductores, materiales magnéticos.
Superficies y películas delgadas.	Espesor 1-100 nm	Aislantes, metales, semiconductores, ADN.
Superredes tridimensionales de nanopartículas.	Varios nm en tres dimensiones.	Metales, semiconductores, materiales magnéticos.

2.2.10.3 Materiales de dos dimensiones (2d)

Con área de tamaño indefinido, pero manteniendo su espesor $<100\text{nm}$, como es el caso de las películas delgadas (Ownes C. P., 2003).

2.2.10.4 Materiales de tres dimensiones (3d)

En las que los sólidos tridimensionales están formados por unidades manométricas (Sun, 2000).

2.2.11 Dióxido de titanio

El TiO_2 se encuentra en su naturaleza en tres fases cristalográficas: rutilo, anatasa y brookita. La anatasa es la más comúnmente empleada en el tratamiento foto catalítico debido a que posee un adecuado valor de banda prohibida ($\sim 3\text{ eV}$). (Kubacka, 2011).

El TiO_2 es un material semiconductor tipo n sensible a la luz que absorbe la radiación electromagnética en la región UV, es anfótero, abundante, tiene propiedades anticorrosivas, no es tóxico, químicamente estable y tiene un gran interés en el bajo costo de la celda solar (Yasser Ochoa, 2010). Es usado en diferentes tipos de materiales tales como la pasta dentífrica, cremas, pinturas, y comidas. Se caracteriza por tener excelentes propiedades de conducir la electricidad si a este se le adhiere un compuesto orgánico que permita de esta manera la transferencia de electrones (Hegde et al. 2004).

2.2.12 Nanopartículas sólidas de dióxido de titanio (NPs – TiO_2)

Las nanopartículas sólidas de Dióxido de Titanio (NPs – TiO_2) tienen propiedades únicas, que hacen posible que puedan ser utilizadas en varios campos de la ciencia y tecnología incluyendo la microbiología, nanobiología y medicina. El hecho de usar nano partículas de Dióxido de Titanio ha permitido obtener nanomateriales con propiedades químicas, mecánicas y físicas superiores a los materiales convencionales (J. Dávila, 2011). El interés científico por sintetizar, manipular, caracterizar y aplicar nanopartículas se debe a que estas partículas presentan propiedades mejoradas e incluso diferentes a las de tamaño macro, debido a que su tamaño de partícula (10^{-9}m). El dióxido de titanio es un semiconductor que absorbe radiación en la región UV, que se utiliza como pigmento blanco, recubrimiento anticorrosivo, sensor de gases, absorbente de

rayos UV en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica. Además, constituye un óxido estable y no tóxico que puede tener aplicaciones en limpieza ambiental. (Z. Ismagilov, 2009).

2.2.13 Aislantes, Conductores, y Semiconductores

En un material aislante, son materiales con una resistencia alta, que no es posible la conducción de electrones a través de ellos la banda de valencia está llena de electrones, que no se pueden mover porque se encuentran en posiciones de los enlaces químicos; no presentan electrones deslocalizados que puedan conducir la corriente, por lo que el material es aislante, por ejemplo el diamante (Owens P. y., 2007). El diamante tiene una estructura cristalina.

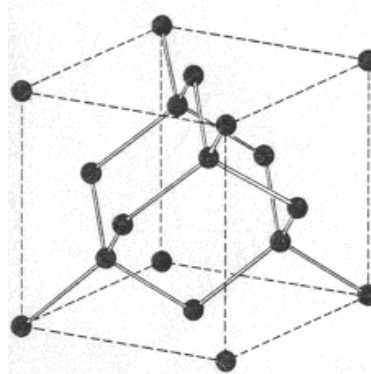


Figura 8: Estructura química del diamante (*Brown, 2003*)

Un material conductor (generalmente metales) son aquellos materiales cuyas bandas de valencia y de conducción, se encuentran próximas entre sí, al grado de que, en algunos casos, estas bandas se encuentran sobrepuestas que permite conducir la corriente a bajas temperaturas o temperatura ambiente, su resistividad para el paso de la corriente es muy baja (Owens P. y., 2007).

Un material semiconductor puede ser dopado por átomos donantes que dan electrones a la banda de conducción donde pueden conducir la corriente (Owens P. y., 2007). Se encuentra situado entre los conductores y aislantes ya que a temperaturas muy bajas difícilmente conducen corriente eléctrica y más bien se comportan como aislantes, pero al elevar su temperatura o al ser sometidos a un campo eléctrico externo, su comportamiento cambia al de los conductores. Ejemplo el (Si) Silicio.

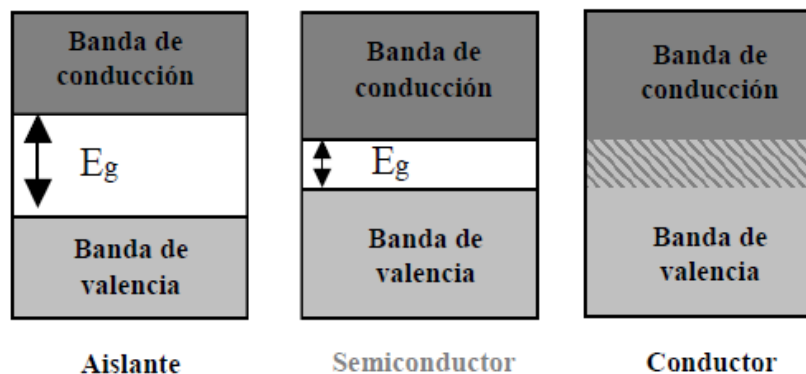


Figura 9: Metales, semiconductores y aislantes desde el punto de vista de la teoría de bandas (Lopez, 2013).

2.2.14 Recubrimiento del dióxido de titanio dopado con fluoruro (FTO)

Es un vidrio transparente, con capacidad de conducir electrones, conocido como un vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$). El óxido de estaño (SnO_2) es uno de los semiconductores que tiene propiedades ópticas, eléctricas, transparentes y conductivas y por lo tanto ampliamente utilizadas como materiales transparentes para la variedad de usos tales como electrodos de las células solares (Journal y Issn, 2013). Dicho material es eléctricamente conductivo e ideal para su uso en una amplia gama de dispositivos, incluidas aplicaciones tales como optoelectrónica, pantallas táctiles, fotovoltaica de capa fina. El óxido de estaño dopado con flúor ha sido reconocido como un material muy prometedor porque es relativamente estable bajo condiciones atmosféricas, químicamente inerte, mecánicamente duro, resistente a altas temperaturas, tiene una alta tolerancia a la abrasión física y es menos costoso que el óxido de indio y estaño (Hegde et al. 2004). Estos materiales de vidrio (óxido de estaño dopado con flúor) tienen una amplia gama de propiedades de rendimiento de vidrio térmico y térmico, a la vez que aumentan la transmisión de luz y optimizan la conductividad eléctrica.

2.2.15 Bandas de energía

Existen dos enfoques, basados en la teoría de las bandas, que nos permite entender los fenómenos de la conductividad eléctrica y térmica en los materiales sólidos. Uno de ellos es la teoría de F. Bloch (1928), la cual establece que los electrones de valencia en un metal son impuestos por la estructura cristalina. El otro, la teoría de W. Heitler y F. London, considera que los átomos se encuentran agrupados en un cristal (átomos inter-actuantes) por lo que los materiales pueden

clasificarse, de acuerdo a su resistividad, en aislantes, conductores y semiconductores (Beiser, 1963).

2.2.16 Teoría de los Orbitales Moleculares HOMO y LUMO

Explicación sobre los huecos de absorción (HOMO) Highest Occupied Molecular Orbital y (LUMO) Lowest unocupied orbital. Los átomos donantes y aceptores de los que hemos hablado se conocen como centros superficiales, esto es, trampas superficiales o huecos, dado que sus energías de excitación son mucho menores que su band gap.

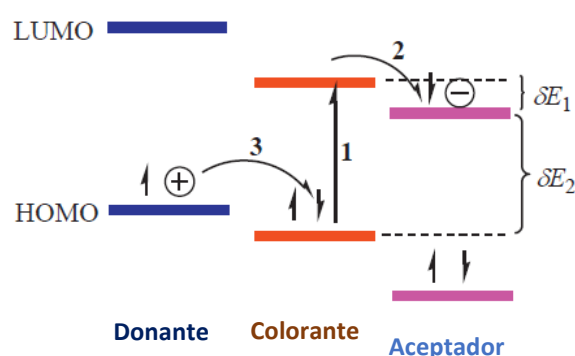


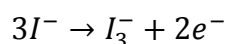
Figura 10: Saltos cuánticos de HOMO y LUMO – Mecanismo de comportamiento (Shajing Sun, 2014)

El colorante está disponible para que pueda dar un salto al siguiente nivel a lo largo de un coeficiente de absorción, indicado en el paso 1. El colorante facilita donar un electrón hacia el otro orbital quedando un hueco que permita que el electrón del Yodo ingrese en el hueco visto en el paso 2 y 3. Debido a la recombinación de cargas separadas, como el aceptor (LUMO) y los huecos (HOMO) del donador están ahora más lejos debido a la presencia del colorante (Shajing Sun, 2014).

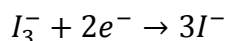
El sistema de conversión está basado en una conversión Fotoquímica basado en una reacción oxidación reducción, por la inyección de los fotones de luz en el colorante, cuando las moléculas del colorante absorben el fotón y este al pasar a un estado excitado transfiere sus electrones dentro de la banda de conducción (BC) del Óxido el cual vendría a ser un semiconductor.

El colorante que es oxidado recibe un electrón del ion yoduro el cual reduce al colorante a su estado original.

En este proceso el ion yoduro se somete a una oxidación



El electrón que retorna del circuito externo reduce el I_3^- para el ión yoduro.

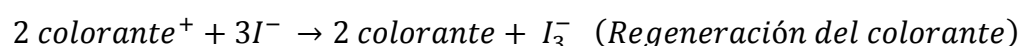
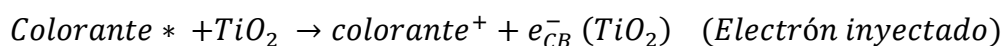
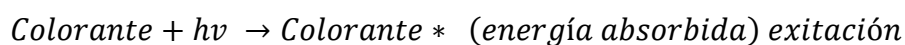


Es importante que la materia sea transparente, para que permita el ingreso de los fotones, y pueda sensibilizar al colorante.

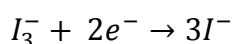
El uso de las nanopartículas, permite el incremento del área superficial, el cual permite una mejor absorción de la luz sobre la gama más amplia.

2.2.17 Proceso de la Oxidación-Reducción

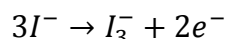
Este proceso está basado en la oxidación – reducción, el cual es una reacción química donde se transfiere electrones (Whitten, 2015) en donde una sustancia gana electrones y otra sustancia pierde electrones. La sustancia que gana electrones disminuye su número de oxidación, este proceso se le llama “**reducción**”. La sustancia que pierde electrones aumenta su número de oxidación, este proceso se llama “**oxidación**”. Por lo tanto, la reducción es la ganancia de electrones y la oxidación es una pérdida de electrones (Whitten, 2015). En este proceso tenemos a un el ion yoduro se somete a una oxidación. La fotocatalisis del dióxido de titanio resulta de la inyección de electrones por parte del colorante en la banda de conducción del TiO_2 seguido de la oxidación del colorante. La celda produce voltaje atravesando la capa externa conectada a unos electrones.



El electrón que retorna para el DSSCs del circuito externo reduce el I_3^- para el ión yoduro. Cuando los dos electrones retornan del circuito externo después de haber generado la carga, ya no hay átomos que carezcan de electrones, por lo tanto, el electrolito almacena dos electrones.



El ánodo transparente permite que el sol enriquezca al colorante sensibilizado con TiO₂ (dióxido de titanio).



El uso de las nanopartículas cubiertas con colorante permite (el incremento del área superficial) absorbiendo mejor la luz y permitiendo mejor absorber a luz.

2.2.18 Colorante

Las plantas han sido desde la antigüedad un recurso al alcance del ser humano para su alimentación y la curación de sus enfermedades; estas últimas llamadas plantas medicinales eran veneradas por las virtudes que se les había reconocido, transmitiendo sus virtudes de generación en generación: nadie buscaba el saber por qué o como actuaban, pero era un hecho incontestable y que parecía inimaginable. De la misma forma los Flavonoides, son uno de los grupos más numerosos y ampliamente distribuidos de constituyentes naturales, están arreglados bajo un sistema C₆-C₃-C₆, en el cual dos anillos aromáticos llamados A y B están unidos por una unidad de tres carbonos que pueden o no formar un tercer anillo, que en caso de existir el llamado anillo C. Las antocianinas pertenecen también a esta clase de compuestos, pero son estudiadas. Los flavonoides se emplean desde hace mucho tiempo como colorantes de lana, y actualmente se usan en la conservación de grasas o jugos de frutas debido a las propiedades antioxidantes de algunas polihidroxi flavonas (Lock O. , 1997). Por lo tanto, los colorantes naturales y sus derivados orgánicos son ideales para un ambiente amigable de celdas solares, ya que no son tóxicos, tienen bajo costo, y son reutilizados y abundantes. Este enfoque había sido propuesto en 1993 cuando las propiedades foto- electroquímicas de las clorofilas en DSSCs habían dado como resultado un 2,6% de eficiencia. Del mismo grupo de las antocianinas, una clase de colorantes extraídos de flores, frutos, etc. Betalaina donde obtenemos el estrato. Este colorante está presente en cualquier tipo de planta incluyendo flores, frutas, hoja, tallos, y raíces (Lock O. , 1997).

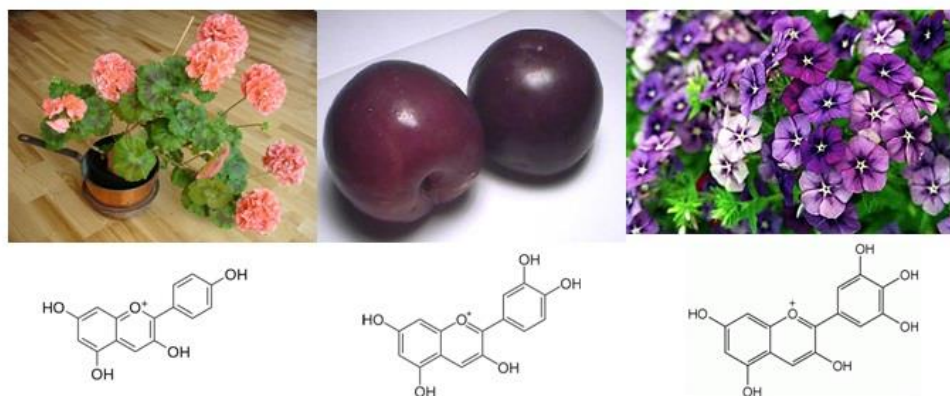
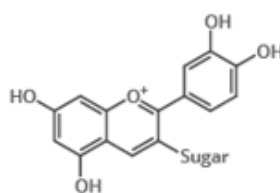


Figura 11: De izquierda a derecha – (antocianina ,antocianidinas, delphinidina).Estructuras de diversos frutos y hojas – relacionado a las antocianinas y otros grupos funcionales (Victoria, Conejero, y Carril 2014) .



Antocianinas

A diferencia de los carotenoides, la síntesis de antocianinas se inicia con el inicio del otoño: a medida que aumenta la concentración de azúcar en las hojas, la luz solar inicia la producción de antocianinas. El propósito es que ayudan a proteger las hojas del exceso de luz, prolongando la cantidad de tiempo antes de que se caigan.

Figura 12: La química de los colorantes de hojas en Otoño (Compoundchem, 2017).

2.2.19 Maíz Morado

El maíz morado es de origen americano; su antigüedad está comprobada por las mazorcas encontradas en las tumbas antiquísimas, así como las representaciones del maíz en la cerámica precolombina. Se considera que Colón lo llevó a España en su primer viaje, en 1498 se cultivó en Castilla y en Andalucía en 1826. En el Perú existen diversas variedades, entre las mencionadas por

Soukup, tenemos el **Culli** que tiene granos rojo-oscuro casi morados que se emplea para la chicha morada o como colorante de vianda y la variedad **haña-kaa** (v. aimara), llamada maíz morado (Lock O. , 1997).

De acuerdo a las zonas de cultivo se conocen como “maíz centeno”, morado de Carz, “negro de Junin”, “Cusco morado”, “arequipeño”, entre otros; también se cultiva en Ayacucho, Cajamarca y Huancavelica.



Figura 13: Muestra de maíz morado empleado en la investigación

2.2.19.1 **Materia del colorante**

Son las antocianinas, de las cuales se han determinado, 3-glucósidos de cianidina, pelargonidina y peonidina, 3-galactosido de cianidina, libres y acilados. El uso principal desde Antiguo es en la presentación de la chicha morada y mazamorra morada; actualmente se preparan extractores acuosos atomizados, aunque los volúmenes de producción aún no compiten con las antocianinas (Lock, 2016).

2.2.20 **Antocianinas**

Antocianinas pertenecen a un grupo de flavonoides, una familia de compuestos químicamente solubles en el agua. Las antocianinas son responsables de diferentes colores en las plantas incluidas las raíces, tallos, hojas, flores, y frutas.

Las antocianinas son responsables del intenso color de las bayas pues son se encuentran concentrados en la piel de estos frutos, concretamente en la epidermis y subepidermis. El contenido total de antocianinas varía de 25 a 100 mg por 100 g de fruto en función de la variedad, el clima (por ejemplo, noches frías tienden a promover más el desarrollo del color), y el tamaño del fruto. (Pérez, 2014)

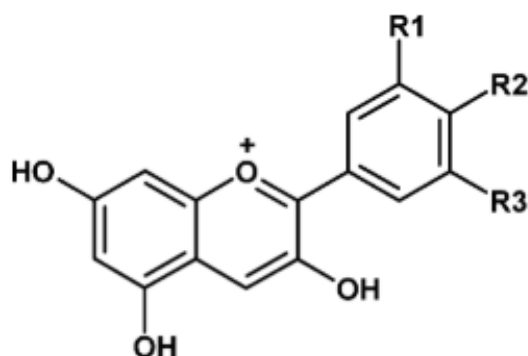


Figura 14: Estructura química de la antocianina (Rior, 2005)

Tabla 2: Estructura básica y sustituyente de las antocianinas (Lock, 1997)

Aglicoma	Sustituyentes		λ máx (nm)
	R1	R2	Espectro visible
Pelargonidina	H	H	494 (naranja)
Cianidina	OH	H	506 (naranja-rojo)
Delfinidina	OH	OH	508 (azul-rojo)
Peonidina	OCH3	H	506 (naranja-rojo)
Petunidina	OCH3	OH	508 (azul-rojo)
Malvinidina	OCH3	OCH3	510 (azul-rojo)

Tabla 3: Valores de absorción para las BI y BII de los diferentes tipos de flavonoides (Lock, 2016).

Banda II, nm	Banda I, nm	Tipo de flavonoide
250-280	310-350	flavonas
250-280	330-360	flavonoles(3-OH sustituido)
250-280	350-385	flavonoles (3-OH libre)
245-275	310-330h	isoflavonas (5--deoxi-6,7-dioxi)
275-295	300-330h	isoflavonas, dihidroflavonoles
230-270(baja intensidad)	340-390	chalconas
230-270(baja intensidad)	380-430	auronas
270-280	465-560	antocianidinas, antocianinas

2.2.21 Electrolito

El electrolito viene a ser una sustancia que contiene aniones y cationes y que por lo tanto es capaz de conducir energía eléctrica. Por lo general son líquidos que contienen iones en solución, pero también existen electrolitos sólidos y fundidos (Alarcón, 2005).

La mayoría de los electrolitos son ácidos, bases o sales en solución. Algunos gases cuando se encuentran en condiciones de alta presión o temperatura,

puedan llegar a comportarse de una manera similar a un electrolito mediante la disolución (Alarcón, 2005).

2.2.22 Contraelectrodo

Viene a ser la otra casa del electrodo de funcionamiento de la celda fotovoltaica, el mismo que permite que la luz ingresada por el electrodo (capa de NPs – TiO_2) pueda ser reflejado y de la misma manera transferir los electrones dentro de la celda, que permita así la transferencia y generación de energía eléctrica. Este está conformado de una placa de vidrio conductor de electricidad $\text{SnO}_2:\text{F}$ de manera transparente, en la que se coloca una capa delgada de Ácido Hexacloroplatínico que, al pasar por un tratamiento, logre la pigmentación color plata, para que pueda reflejar los fotones de energía de la luz (Santhaveesuk, 2014).

2.2.23 Platino

En un metal blanco, dúctil. Los metales del grupo del platino se encuentran ampliamente distribuidos sobre la tierra, pero su dilución extrema imposibilita su recuperación, excepto en circunstancias especiales. Los metales del grupo del platino se utilizan mucho en el campo de la química a causa de su actividad catalítica y su baja reactividad (Lenntech, 2019).

2.2.24 Aluminio

El aluminio es el elemento metálico más común en la corteza terrestre y se presenta en las rocas tales como feldespatos y micas. Los depósitos más accesibles son los de óxidos hidratados como la bauxita, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, y criolita. Na_3AlF_6 . El aluminio metálico tiene muchos usos y algunas de sus sales, como el sulfato unos 105 Kg, EE. UU 1972, se preparan en gran escala. El aluminio se prepara en gran escala a partir de la bauxita $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Esta se purifica por disolución en NaOH acuoso y re precipitación como $\text{Al}(\text{OH})_3$ utilizando CO_2 . El producto deshidratado se disuelve en criolita fundida y se electroliza el fundido de 800 a 1000°C (Wilkinson, 2017). El aluminio es el menos metálico de los metales, y a veces se le clasifica como metaloide, ya que su apariencia es metálica y es un excelente conductor de electricidad, además es el material más abundante de la corteza terrestre (7.5%) en masa. (Whitten, 2015).

2.2.25 Grafito

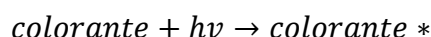
Aunque sólo constituye 0.09% en masa de la corteza terrestre, el carbono es un elemento esencial para la materia viva. Se encuentra libre en forma de diamante y grafito; también es un componente del gas natural, del petróleo y del carbón. (El carbón es un sólido de origen natural, café oscuro o negro, que se utiliza como combustible; se forma a partir de las plantas fósiles y está constituido por carbono amorfo y diversos compuestos orgánicos e inorgánicos.) En la atmósfera, el carbono se combina con el oxígeno para formar dióxido de carbono; también existe como carbonato en la piedra caliza y en la tiza. El diamante y el grafito son alótropos del carbono. Se presenta el diagrama de fases del carbono. A pesar de que el grafito es la forma estable del carbono a 1 atm y 25°C, los propietarios de joyas con diamantes no tienen por qué alarmarse, ya que la velocidad del proceso espontáneo $C(\text{diamante}) \longrightarrow C(\text{grafito})$ $\Delta G^\circ = -2.87 \text{ kJ/mol}$ es muy pequeña. Por tanto, podrían transcurrir millones de años antes de que el diamante se convirtiera en grafito (Chang, 2010).

2.2.26 Mecanismo de funcionamiento

El mecanismo de funcionamiento consiste en lo siguiente:

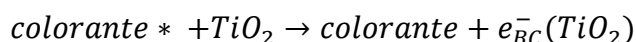
2.2.27 Absorción de la luz

Los fotones de la luz (λ) emitida por el equipo, incide en el colorante, permitiendo su excitación.



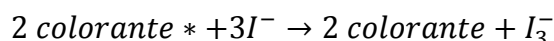
2.2.28 Inyección de los electrones

El colorante en estado excitado transfiere sus electrones al semiconductor, que viene a ser las NPs - TiO_2 , utilizamos NPs - TiO_2 (anatasa) ya que tiene una mayor área superficial donde los e^- del colorante puedan ser absorbidos con mayor facilidad.



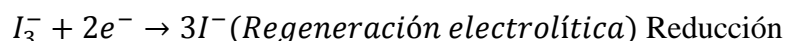
2.2.29 Transporte de la carga

El electrón donado al TiO_2 viaja por el circuito de la capa externa, en el cual previos a la regeneración se debe de tener un electrolito.



2.2.30 Regeneración del colorante

Para la regeneración del e^- existe se da una oxidación – reducción (reacción redox), el cual se realiza colocando un electrolito en medio del electrodo (TiO_2) y el contra electrodo (Capa de Platino) que permite la regeneración del mecanismo de funcionamiento de la celda solar.



Cabe mencionar que, dentro de este proceso, el espacio que dejó el e^- del colorante tiene que ser inmediatamente regenerado por el e^- del electrolito, es por ello que no debe de haber interferencia de ninguna partícula extra. Y todo el voltaje emitido dentro de esta área superficial de 2.5 cm^2 tiene que estar sellado, para poder tener un mejor resultado en cuanto a la eficiencia.

El mecanismo de funcionamiento clave de la celda solar consiste también, en la absorción de la luz por el colorante. Cuando el colorante absorbe la luz, un electrón es excitado desde el nivel del orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) al orbital molecular desocupado de menor energía (LUMO). Es importante este proceso ya que no permite conocer mejor el mecanismo de funcionamiento.

MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO A NIVEL QUÍMICO DE UN COLORANTE ARTIFICIAL RUTENIO Y DIÓXIDO DE TITANIO

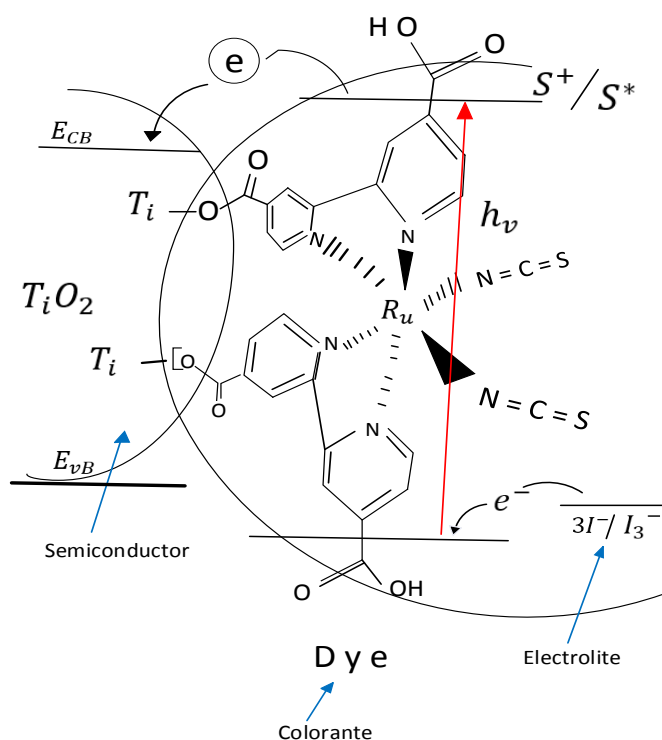


Figura 15: Mecanismo de funcionamiento a nivel químico de una Celda Solar Grätzel (Elaboración propia)

MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO DENTRO DE UNA CELDA SOLAR GRÄTZEL

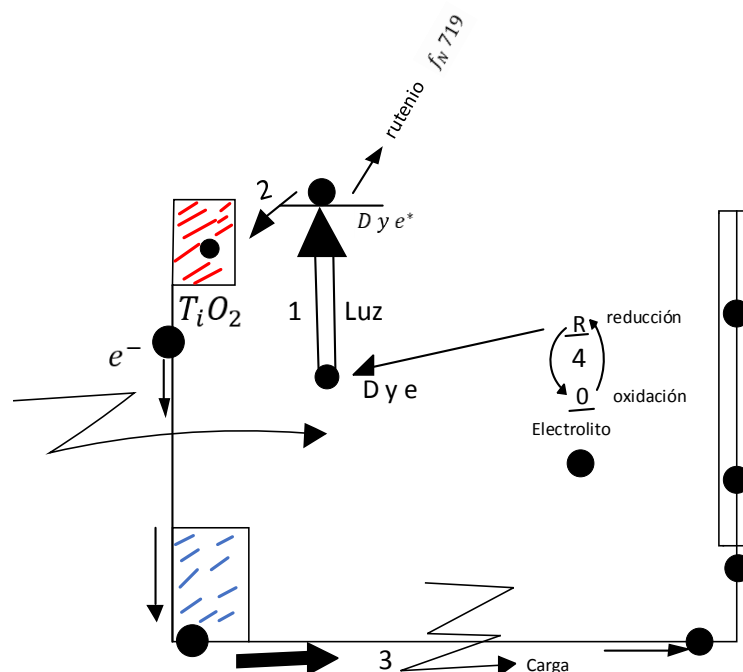


Figura 16: Mecanismo de funcionamiento de una Celda Solar Grätzel (Grätzel, 2003)

3. MATERIALES Y MÉTODOS

3.1. LUGAR DE LA EXPERIMENTACIÓN

El desarrollo del presente trabajo de investigación fue realizado en el Laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos Lima y en el Laboratorio de Películas delgadas de la Universidad Nacional de Ingeniería, se ubican a una altitud de los 161 m.s.n.m.

3.2. PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES

Los materiales, equipos, reactivos y materia prima utilizada son detallados a continuación:

3.2.1. Materiales

Los materiales que se usaron en la presente investigación, básicamente constan de 04 partes principales (Electrodo, Colorante, Electrolito, Contraelectrodo), los electrodos están compuestos de material de Vidrio transparente conductor FTO por sus siglas en inglés Fluoride Tin Oxide, recubierto de dióxido de estaño dopado con Flúor por una de las caras, además, previos a la preparación de estos elementos, se realizó un pretratamiento los cuales son explicados párrafos adelante. A continuación, menciono cada uno de los materiales, reactivos, equipos que se utilizaron en el proyecto de investigación.

- Bagueta
- Embudo de Vidrio
- Papel Whatman
- Cinta adhesiva (Cinta mágica)
- Hoja de Aluminio (Al)
- Grafito (lápiz común)
- Vasos de precipitado
- Mortero
- Vidrio FTO (óxido de estaño dopado con fluor)

3.2.2. Equipos

- Multitester de 200 mA marca (Unfused Max Com)
- Multitester marca (Gold Power DT830 L Cat II 500 V)

- Estufa marca (Stable Temp)
- Sonicador (Cole Palmer)
- Resistor de Corriente y Voltaje marca (Stronger Sf-670)
- Lámpara con luz halógena 240 W (Philips)

3.2.3. Reactivos

- NPs -TiO₂ (Degussa – P25) - (Titanium (IV) Oxide, Aldrich).
- Etanol grado QP (Sigma – Aldrich)
- Acetilacetona grado QP (Sigma – Aldrich)
- Tritum – X (Sigma – Aldrich)
- Polietilenglicol grado QP (Sigma – Aldrich)
- Ácido acético (Sigma – Aldrich)
- Agua destilada.
- Solución de Iodo (Sigma – Aldrich)
- Etil Celulosa (Sigma – Aldrich)
- Metoxypropionitrilo (Ferber)
- Tetrabutilamonio (Ferber)

3.2.4. Insumos o materia prima

Maíz morado (*Zea mays L.*)

3.3. Preparación y sensibilización de la Celda Solar Grätzel

Para la elaboración del prototipo celda Solar Grätzel utilizando NPs - TiO₂ y colorante Orgánico natural de maíz morado se utilizaron 4 componentes fundamentales; NPs - TiO₂ comercial de tipo Anatasa (Degussa P25), una mazorca de maíz morado, solución de yodo, solución de Hexacloroplatino. Se realizaron un total de 15 prototipos a fin de poder conseguir una buena eficiencia. La muestra de NPs - TiO₂ fue adquirida por Sigma Aldrich. El tamaño corresponde < 100 nm que fueron verificadas a través de la ficha técnica del producto. Además, se comprobó por espectroscopia UV-VIS la longitud de onda del colorante de maíz morado utilizado en la elaboración de la celda solar.

3.4. Procesos de calcinación del electrodo de trabajo

Se adquirió placas de vidrio conductoras de electricidad, cubiertas con una superficie delgada de $\text{SnO}_2:\text{F}$ que es óxido de estaño dopado con fluoruro conocida como vidrio FTO, fue de una medida de $50 \text{ mm} * 50 \text{ mm} * 3 \text{ mm}$. Dicha placa fue cortada en una medida de $2.5 \text{ mm} * 1.5 \text{ mm}$. Posterior a ello, procedí a cortarlo en una medida de $5 \text{ mm} * 5 \text{ mm}$ se procedió con el enmarcado de la celda con una cinta adhesiva, conocida como cinta mágica, se cubrió sobre la superficie donde se depositará las NPs $-\text{TiO}_2$ de una longitud 5 mm^2 en la forma de un marco. Se procedió a pesar $1,0 \text{ g}$ de NPs $-\text{TiO}_2$, mezclándolo con 4 ml de Etanol al 95%, la mezcla se agitó mecánicamente por 10 minutos obteniéndose una mezcla pastosa, luego se llevó a baño ultrasónico por 30 minutos, para poder obtener una mezcla mucho más homogénea. Se agregó la pasta sonicado, hacia la superficie conductora FTO por el método Dr. Blade, el cual lo denominamos como electrodo. El proceso de recubrimiento consistió, en colocar 02 gotas de pasta sonicado sobre la superficie enmarcada y con una bagueta generar el barrido por toda la placa enmarcada de vidrio FTO. Seguidamente sometimos a tratamiento térmico de 450°C por 45 minutos para conseguir que las NPs $-\text{TiO}_2$ se encuentre adheridas completamente a la superficie conductora, llamándose a esta composición sustrato conductor.

METODOLOGÍA DE TRABAJO DE LA PREPARACIÓN Y SENSIBILIZACIÓN DEL ELECTRODO

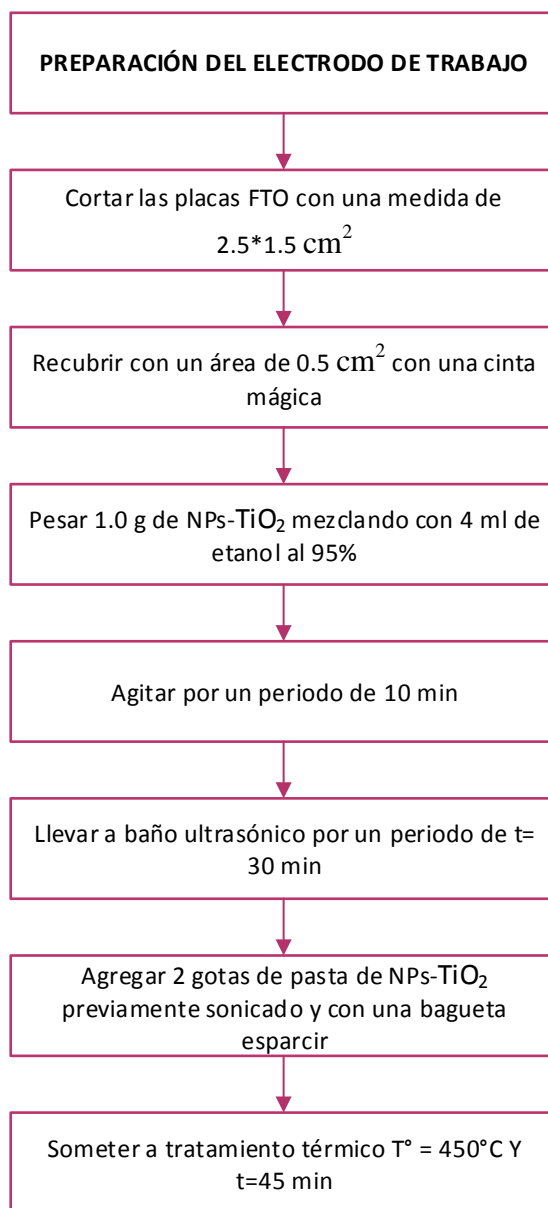


Figura 17: Metodología de elaboración del electrodo de trabajo

3.5. Preparación del colorante orgánico de maíz morado

Para la extracción del colorante del maíz morado, la materia prima principal fue la mazorca de maíz morado que se consiguió de un mercado de la ciudad de Puno. La extracción del colorante se realizó utilizando solvente orgánico Etanol grado Q.P concentrado al 95%, de las cuales se pesó cada mazorca de maíz, desgranando los granos y utilizando solo la mazorca de maíz morado. Se utilizó la mazorca ya que éste contiene mayor cantidad de antocianina dentro de su composición química. Previo a la extracción del colorante se realizó

un pesado y limpiado de éstas, para evitar contaminar la muestra para sensibilizar a la NPs -TiO₂, el limpiado se realizó con éteres.

Para la preparación del extracto, se colocó la celda de vidrio sometida a tratamiento térmico, el cual tuvo que estar completamente fría, la celda se colocó dentro del colorante por un tiempo de 14 horas cubiertas, dentro de una cámara oscura, para evitar la degradación del colorante por la luz.

METODOLOGÍA DE TRABAJO DE EXTRACCIÓN DE COLORANTE DE MAÍZ MORADO

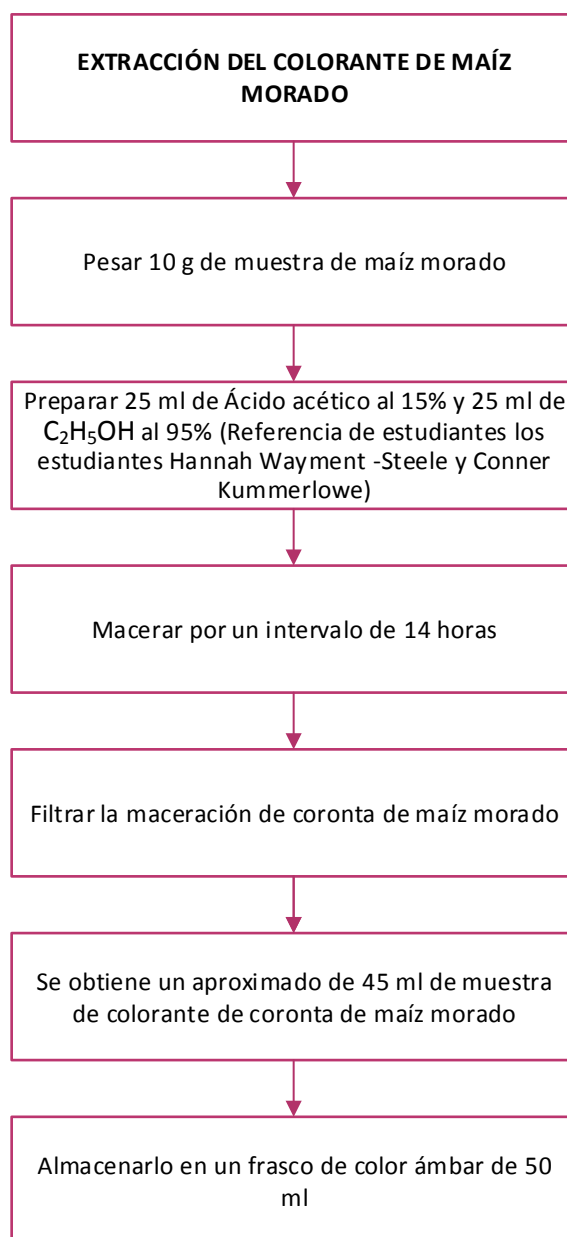


Figura 18: Metodología de extracción del colorante de maíz morado

3.6. Preparación del contraelectrodo de trabajo utilizando platino liquido

El enmarcado de la superficie se realizó con una cinta adhesiva de una longitud 0.5 mm^2 en los bordes. Las pruebas que se realizaron con el contraelectrodo fueron con platino líquido. Se realizó pruebas en el contraelectrodo con platino líquido ($\text{AuH}_2\text{PtCl}_6$) depositando una gota de solución sobre la superficie del FTO llevando a tratamiento térmico de 380°C por un tiempo de 15 min.

METODOLOGÍA DE TRABAJO USANDO PLATINO LIQUIDO

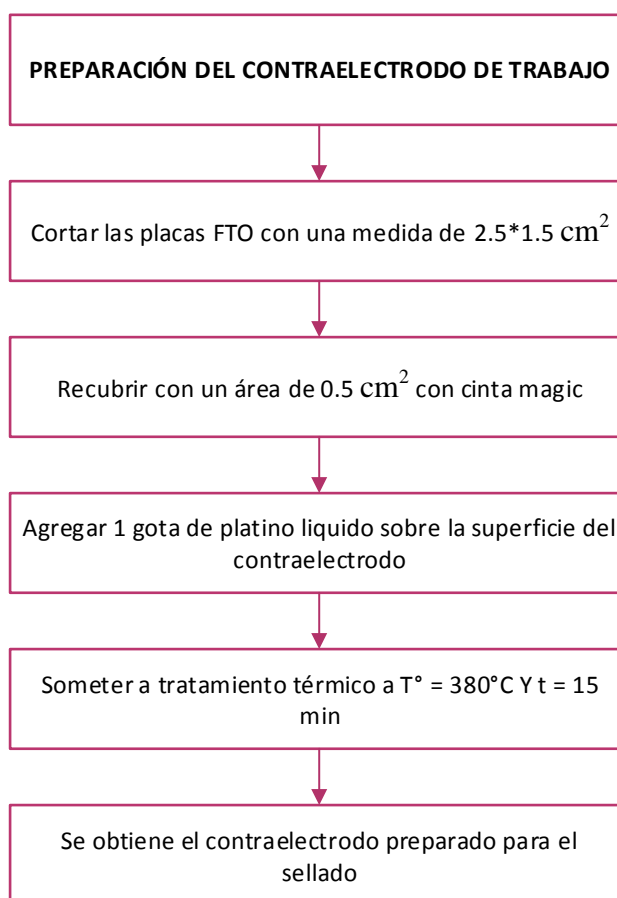


Figura 19: Metodología de preparación del contraelectrodo

3.7. Preparación del contraelectrodo de trabajo utilizando grafito

El enmarcado de la superficie se realizó con una cinta adhesiva de una longitud 0.5 mm^2 en los bordes. Las pruebas que se realizaron con el contraelectrodo fueron con grafito. Se realizó la prueba pintando el contraelectrodo con un lápiz de grafito, teniendo en cuenta que el grafito viene a ser un material conductor de electricidad.

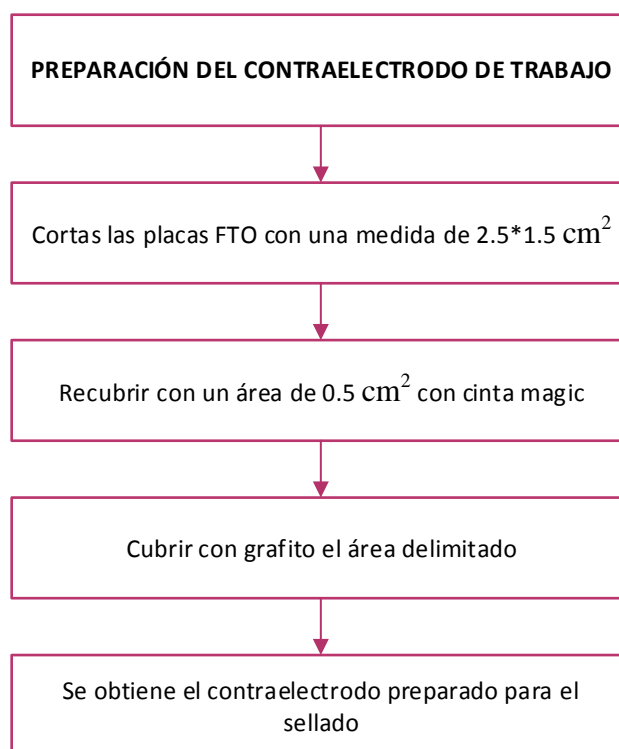
METODOLOGÍA DE TRABAJO USANDO GRAFITO

Figura 20: Metodología de preparación del contraelectrodo usando grafito

3.8. Preparación del contraelectrodo de trabajo utilizando hoja de aluminio

El enmarcado de la superficie se realizó con una cinta adhesiva de una longitud 0.5 mm² en los bordes. Las pruebas que se realizaron con el contraelectrodo fueron con una hoja de Aluminio. Se realizó la prueba cortando 0.5 mm² de hoja de aluminio, teniendo el Aluminio propiedades conductoras de electricidad.

METODOLOGÍA DE TRABAJO USANDO HOJA DE ALUMINIO

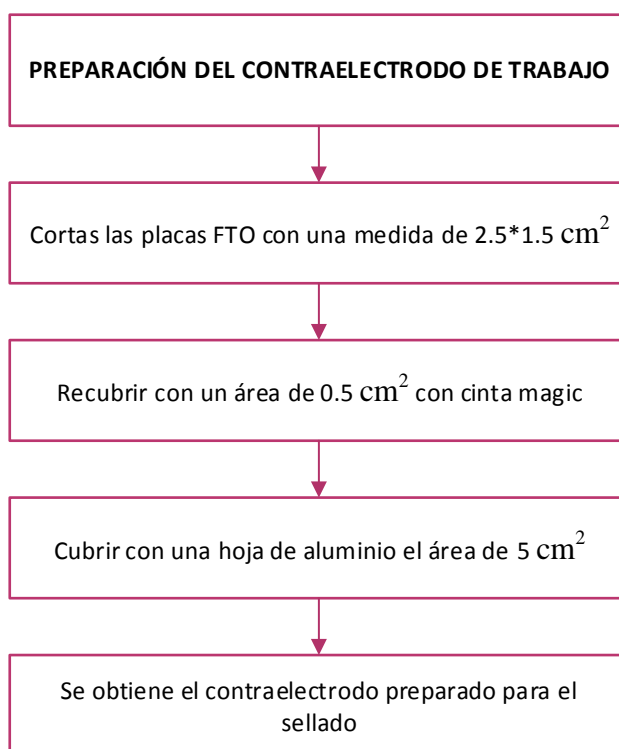


Figura 21: Metodología de preparación del contraelectrodo usando hoja de Aluminio.

IMÁGENES DE PROTOTIPOS IMPREGNADOS CON ALUMINIO Y GRAFITO

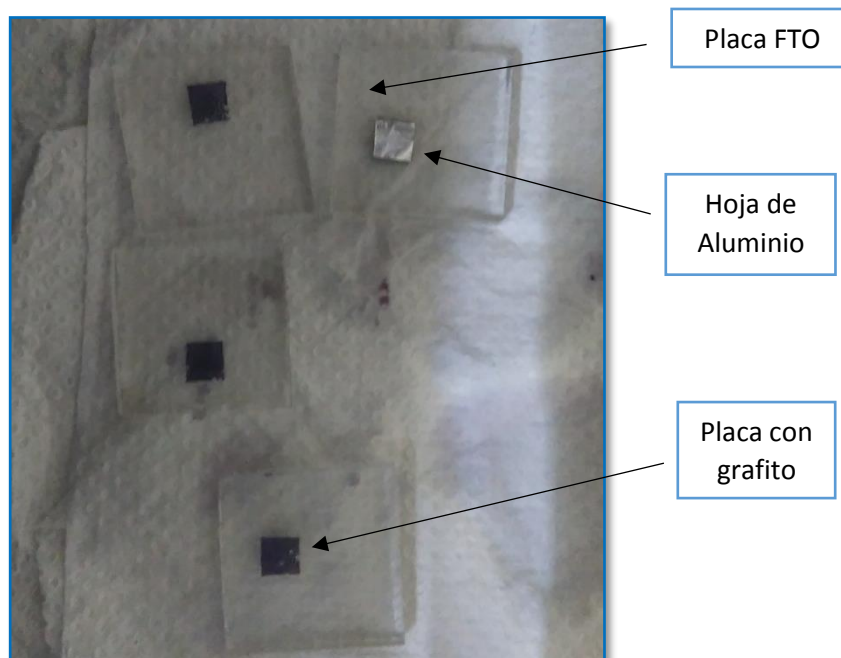


Figura 22: Prototipos de celdas solares impregnadas de hoja de Aluminio y Grafito

En esta figura observamos cuatro placas de material de vidrio FTO (Oxido de Estaño dopado con flúor) impregnadas una hoja de Al y grafito, ambas caras y materiales son materiales conductores, ya que es importante que los materiales puedan transferir e^- .

3.9. Ensamblado y/o sellado de la celda solar

El electrolito que se preparó está conformado por un par de I^-/I_3^- que es preparado por una concentración de Yodo 0.5 mM con solvente metoxypropionitrilo en sal de Yoduro de Litio 2.5 mM con 4 - ter butilfenol y 2.25 mM que permitirá realizar la reacción Redox (oxidación – reducción), a una Temperatura de 380°C por 15 minutos, en cual al finalizar el tratamiento térmico, se observó un conglomerado metálico en la superficie del vidrio FTO. Toda esta fórmula debe estar inmerso en acetronitrilo, que viene a ser un nitrilo orgánico más simple es incoloro. Además, se colocó menos de una gota de solución de yodo (electrolito) en papel óptico, para concentrar mejor la solución dentro de la superficie conductora. Finalmente se sellaron ambas caras, la de NPs-TiO₂ y la placa de AuH₂PtCl₆ ambos sometidos previamente a tratamiento térmico.

METODOLOGÍA DE ENSAMBLADO DE LAS CELDAS GRÄTZEL

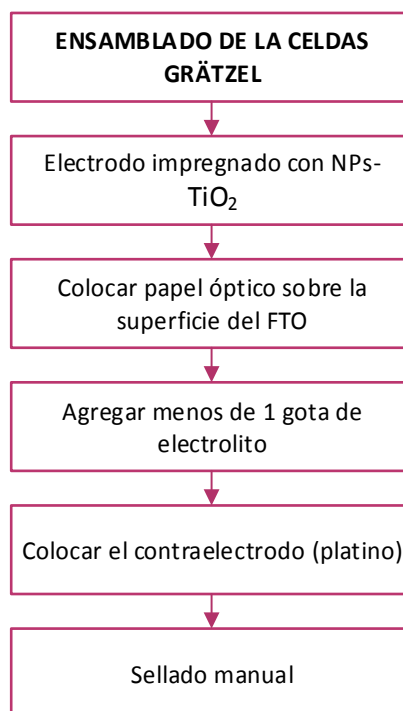


Figura 23: Metodología de ensamblado final de las Celdas Grätzel

3.10. Metodología de Caracterización del colorante de maíz morado mediante Espectrofotómetro UV-VIS

El colorante de maíz morado fue caracterizado en la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, en dónde utilizamos el equipo de Espectroscopia Ultravioleta Visible.

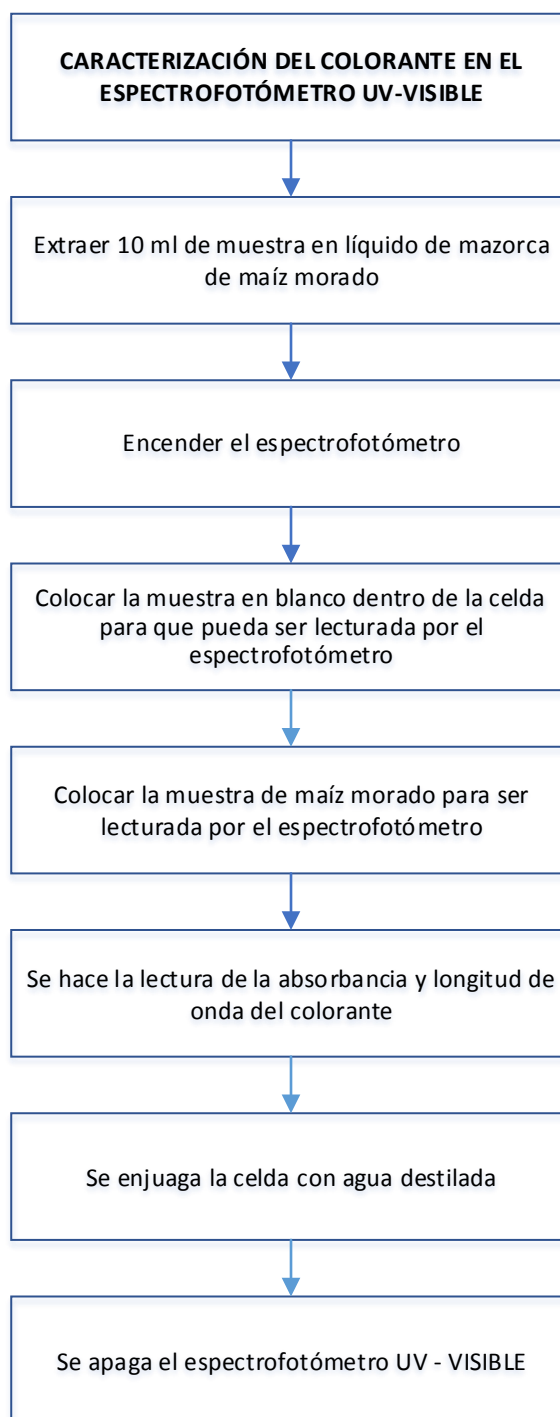


Figura 24: Metodología de caracterización del colorante de maíz morado mediante Espectrofotómetro UV-VIS

3.11. Caracterización de la eficiencia de la celda solar Grätzel

Se determinó la caracterización de la Celda con una intensidad de la luz de 240 w sobre la superficie sellada, controlándose periodos de tiempo, en la cual se midió la I (corriente) y el V (voltaje) que circulaban dentro del área superficial del prototipo elaborado. Se verificó a través de la ficha técnica el tamaño NPs –TiO₂, se realizó una caracterización de la longitud de onda del colorante de maíz morado (*Zea mais L.*) en el equipo Ultra Visible (UV-VIS). Se determinó su eficiencia de voltaje y corriente con un sistema montado de iluminación artificial instalado.

3.11.1 Pruebas de corriente y voltaje

Las pruebas experimentales se realizaron utilizando un equipo adaptado a una fuente de energía que estaba conectado a una fuente de voltaje de 240 watts, en la que acoplamos dos voltímetros para poder medir la corriente y voltaje, que se generó dentro de la celda colocado en el sujetador, de esa manera realizar fácil medir de eficiencia en las celdas preparadas. En las celdas preparadas, fue importante realizar un análisis del tiempo de consumo del colorante dentro de la celda por reacción de las NPs –TiO₂ y el colorante orgánico del maíz morado.

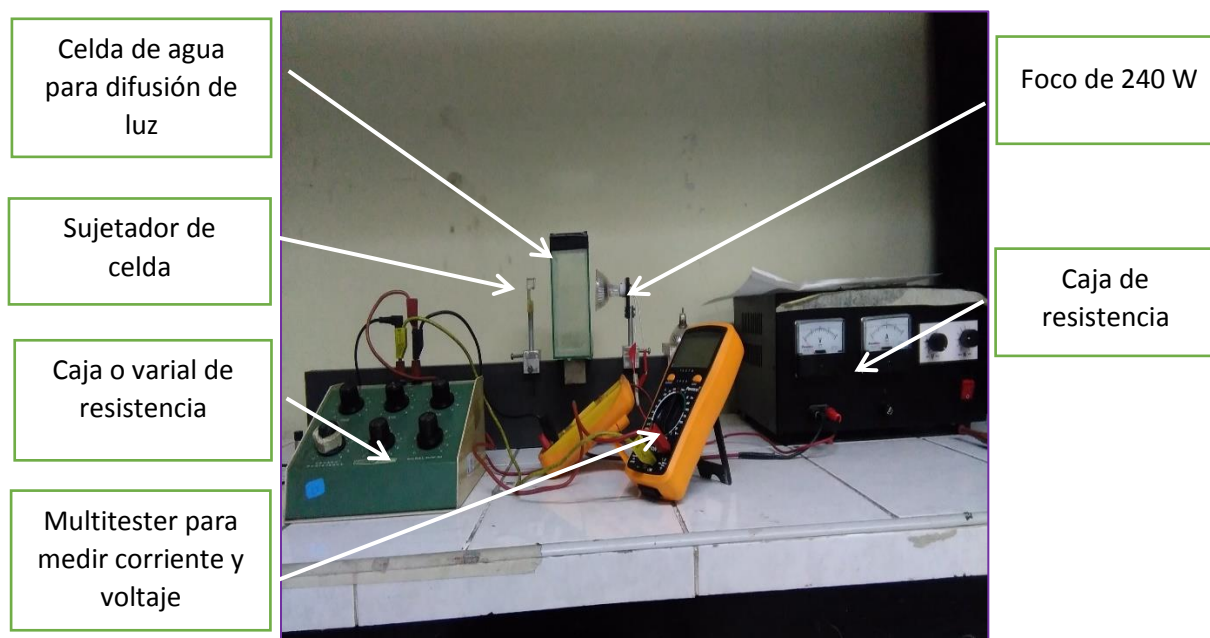


Figura 25: Mecanismo de funcionamiento para pruebas de corriente y voltaje.

3.12. MECANISMO DE FUNCIONAMIENTO EN LAS PRUEBAS DE CORRIENTE Y VOLTAJE

Para el mecanismo de funcionamiento, básicamente se coloca la celda de 2.5 cm² en el sujetador, una vez sujetado, encendemos la caja de resistencia y conjuntamente con el foco de 240 W. Se emite una cantidad de luz, para luego en cuestión de segundos con el Multitester sujetado en los extremos de la celda, medimos la corriente y voltaje. Con la caja de varial de resistencia y con los botones empezamos a controlar la cantidad de corriente y voltaje, luego de esto lo reflejaremos en un plano de corriente y voltaje.



Figura 26: Mecanismo de funcionamiento para pruebas de corriente y voltaje.

En la figura 26 se observa el mecanismo de funcionamiento del equipo para la lectura de las Celdas Grätzel, donde se tiene un resistor de corriente externa, dos voltímetros, una caja de varial de resistencias, un cubo de agua para difusión de luz del foco, un sistema acoplado para sujetar las celdas Grätzel. Todo este mecanismo fue acoplado con apoyo de los estudiantes del laboratorio de Películas Delgadas de la Universidad Nacional de Ingeniería.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. RESULTADOS DE CORRIENTE Y VOLTAJE UTILIZANDO COMO CONTRAELECTRODO UNA HOJA DE ALUMINIO

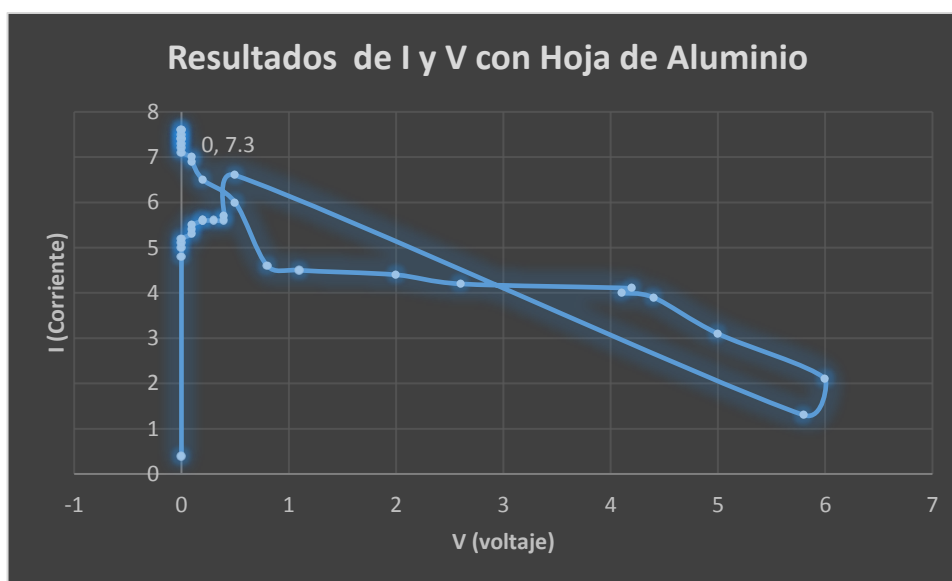


Figura 27: Curva de I y V en prototipo celda solar Grätzel utilizando como electrodo una Hoja de Aluminio.

En la presente figura, se muestran los resultados de corriente y voltaje utilizando como electrodo una placa transparente de FTO y como contraelectrodo una hoja de Aluminio normal, dicha hoja de Al se recortó en la misma medida en proporción de $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$, la razón por la que colocamos una pequeña lámina de Al fue porque el Al viene a ser un material conductor de electricidad y calor, y en relación a su peso es casi el doble de buen conductor que el cobre, pero según el cuadro que se detalla, los resultados no fueron óptimos debido a que existía una gran brecha en la transferencia de e^- que no permitió tener una buena transferencia y fluido de e^- dentro del sistema de funcionamiento.

4.2. RESULTADOS DE CORRIENTE Y VOLTAJE UTILIZANDO COMO CONTRAELECTRODO GRAFITO

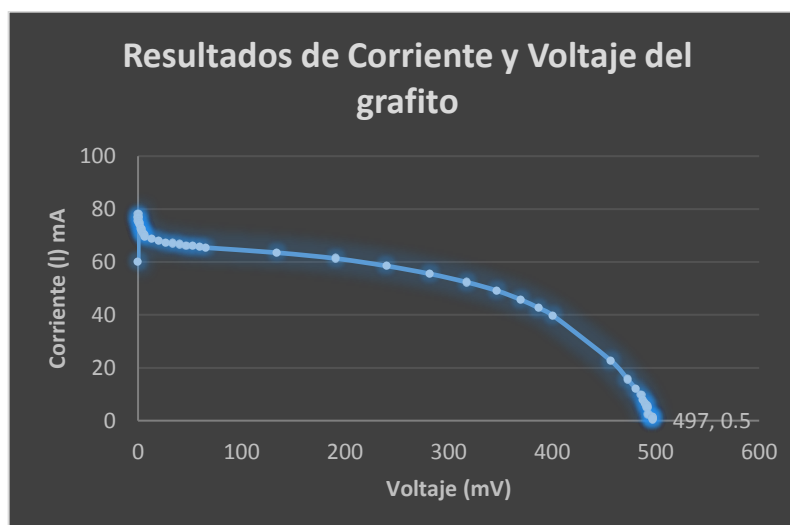


Figura 28: Resultado de corriente y voltaje utilizando grafito

Descripción: En el gráfico presentado, se observa la curva de resultados de corriente y voltaje, utilizando como contraelectrodo grafito, dicho elemento fue impregnado en la superficie conductora del contraelectrodo de $\text{SnO}_2:\text{F}$ se observa una corriente de 80 mA – 500 Mv.

4.3. RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN UV – VIS

Consistió en poder caracterizar la longitud de onda del colorante del colorante de maíz morado en la región visible de los 530 nm, según referencia del libro de la Dra. Lock.

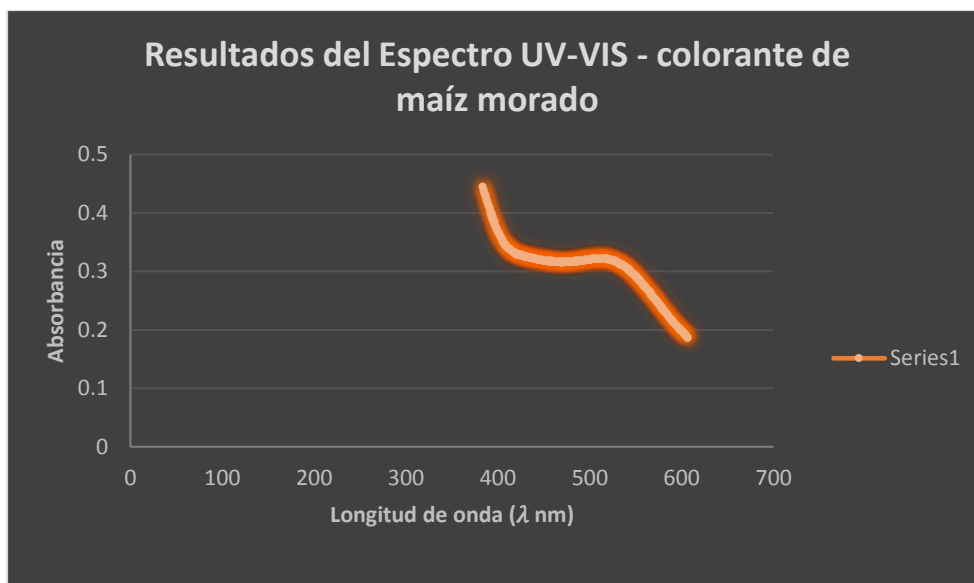


Figura 29: Espectro de absorción UV-VIS de colorante de maíz morado utilizado para los prototipos de celdas solares Grätzel.

Se observa la curva de espectro de absorción UV-VIS de colorante de maíz morado que se encuentra entre los rangos de 384 – 607 nm.

La longitud debe de encontrarse dentro de la banda de los 465 – 560 nm en el caso de antocianinas, antocianidinas según la referencia de los valores de absorción BI Y BII de los diferentes tipos de flavonoides, denominadas en este caso antocianidinas y antocianinas (Lock O. , 1997).

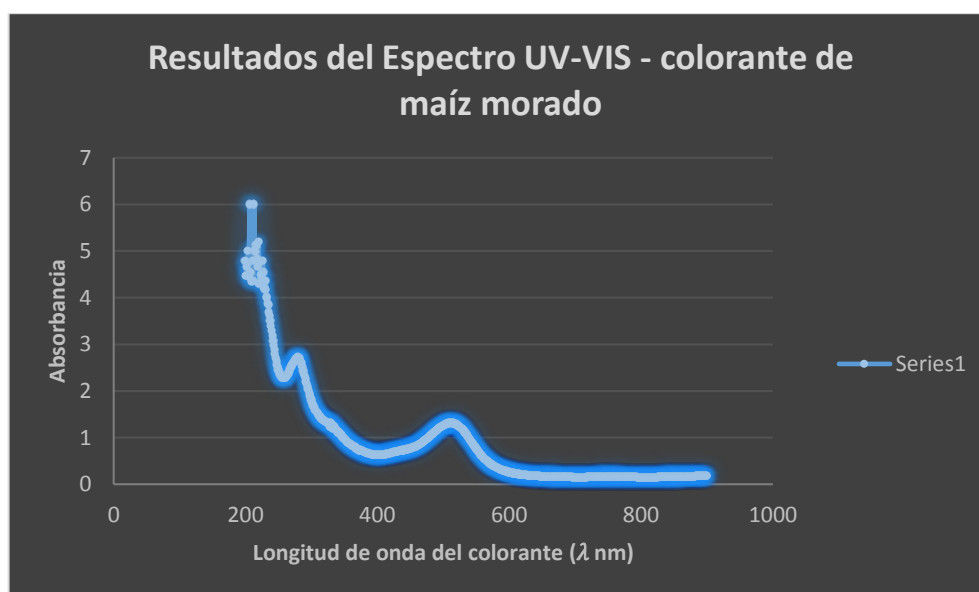


Figura 30: Espectro de absorción UV-VIS de colorante de maíz morado, utilizado en los prototipos de celdas solares Grätzel.

Se observa la curva de espectro de absorción UV-VIS de colorante de maíz morado que se encuentra entre los rangos de 200 – 900 nm. Sin embargo, observamos que entre los rangos de 250 y 600 nm, dos picos que sobresalen dentro de la curva.

La longitud debe de encontrarse dentro de la banda de los 465 – 560 nm en el caso de antocianinas, antocianidinas según la referencia de los valores de absorción BI Y BII de los diferentes tipos de flavonoides, denominadas en este caso antocianidinas y antocianinas (Lock, 2016).

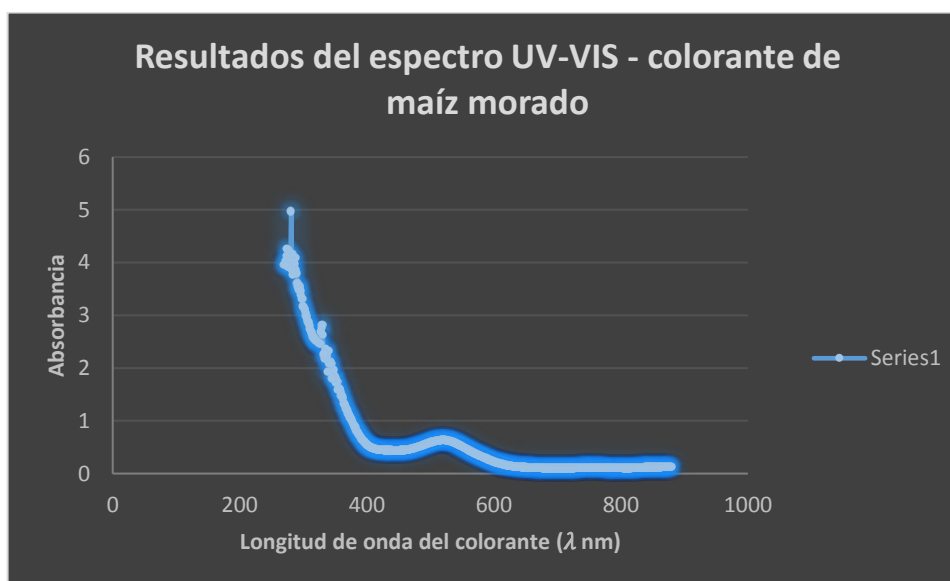


Figura 31: Espectro de absorción UV-VIS de colorante de maíz morado, utilizado en los prototipos de celdas solares Grätzel.

Se observa la curva de espectro de absorción UV-VIS de colorante de maíz morado que se encuentra entre los rangos de 270 – 880 nm. Sin embargo, observamos que entre los rangos de 420 – 610 nm un pico que sobresale.

De igual forma podemos observar que la presente figura se encuentra dentro de la longitud de onda de los 250 nm a 900 nm, sin embargo, observamos una curva que sobresale, que es muy común en colorantes como antocianinas.

4.4. RESULTADOS DE LA CARÁCTERIZACIÓN DE LA EFICIENCIA DE CONVERSIÓN FOTÓN INCIDENTE – CORRIENTE GENERADA (IPCE)

Consistió en determinar la eficiencia de conversión del fotón incidente en corriente de la celda solar Grätzel. La curva característica de corriente – voltaje (I-V) es monitoreado bajo irradiación solar por cambios de carga externa desde cero (condiciones de corto circuito) a carga infinita (condiciones de circuito abierto).

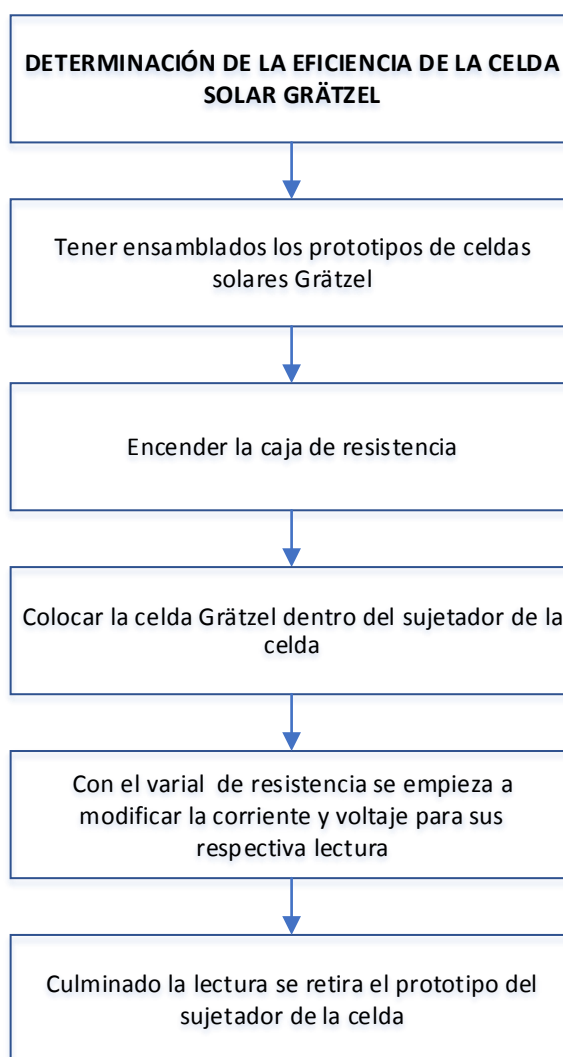


Figura 32: Determinación de la eficiencia de la Celda Solar Grätzel

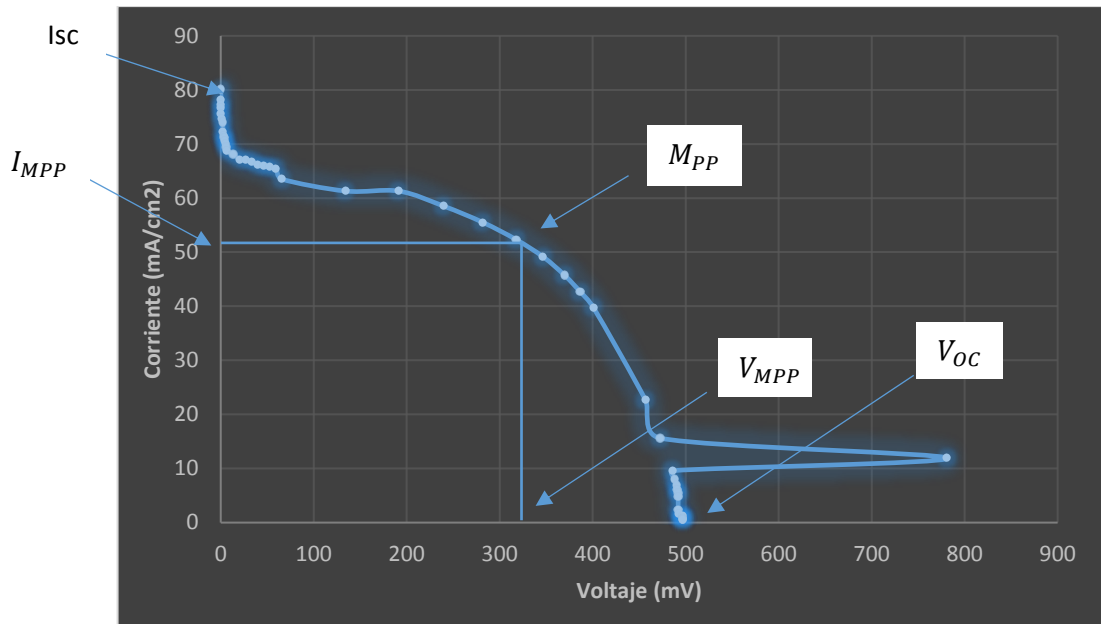


Figura 33: Método de resistencia variable para la determinación de curvas I-V

La curva corriente (mA/cm²) – voltaje (V) de una celda solar dependen de la distribución espectral de la luz emitida. En el presente proyecto de investigación utilizamos una potencia de luz incidente de 1000 w/m².

$$FF = \frac{V_{MPP} * I_{MPP}}{V_{OC} * I_{SC}} \dots\dots\dots (1)$$

$$P_{MAX} = V_{OC} * I_{SC} * FF \dots\dots\dots (1)$$

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{light}} \dots\dots\dots (1)$$

Donde :

FF : Factor de llenado de la celda.

V_{MPP}: Voltaje en la máxima potencia (V).

I_{MPP}: Corriente en la máxima potencia (A).

P_{MAX}: Potencia máxima (W).

P_{light} : Potencia máxima de la luz (W).

V_{OC}: Voltaje en circuito abierto (V).

I_{sc}: Corriente en corto circuito (A).

η: Eficiencia.

De los cuales calcularemos el Factor de corriente (FF), la potencia máxima (P_{MAX}) y finalmente se hallará la eficiencia.

Tabla 4: Resultados de eficiencia, factor de llenado de la celda solar

FF	P_{MAX} (W)	η	V_{MPP} (mV)	I_{MPP} (mA)	V_{OC} (mV)	I_{SC} (mA)
0.4180	16640.45	0.0033%	320	52	497	80.1

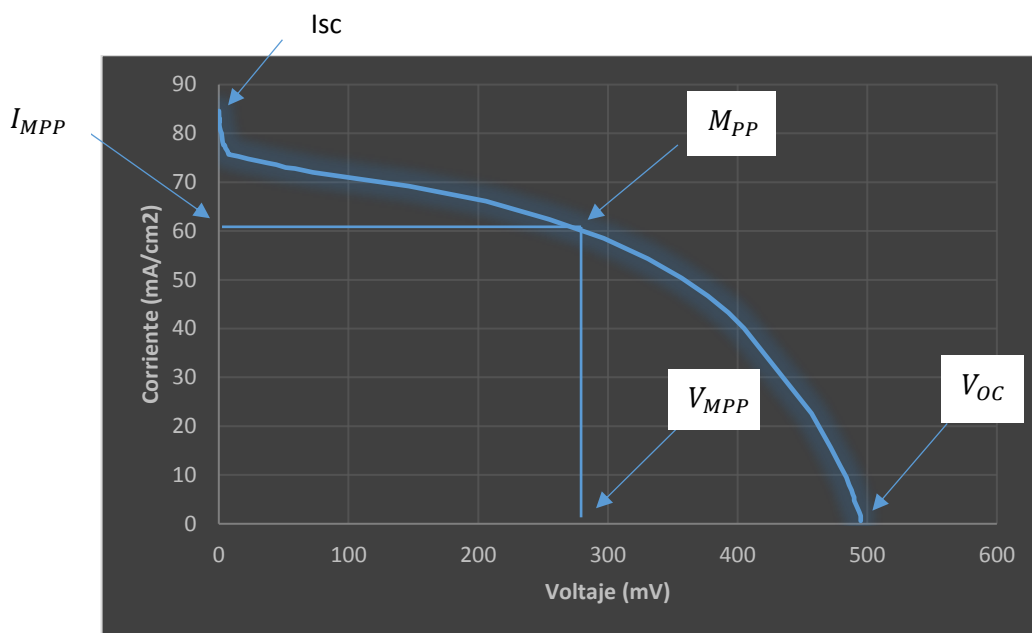


Figura 34: Método de resistencia variable para la determinación de curvas I-V

De igual forma se realizamos la curva corriente (mA/cm^2) – voltaje (V) en una luz incidente de $1000 \text{ w}/\text{m}^2$.

Tabla 5: Resultados de eficiencia, factor de llenado de la celda solar Grätzel

FF	P_{MAX} (W)	η	V_{MPP} (mV)	I_{MPP} (mA)	V_{OC} (mV)	I_{SC} (mA)
0.4178	17401.37	0.003%	300	58	490	85

En esta figura, observamos mejor los resultados, ya que tenemos una muy buena transferencia de electrones en la celda Grätzel de medida de 0.5 cm^2 el colorante, conjuntamente con el colorante de maíz morado y la NPs-TiO₂ utilizada, estuvo sellada de manera correcta, y la intensidad de luz utilizada

permitió una buena transferencia de e^- ($\text{SnO}_2:\text{F}$), colorante orgánico, Electrolito, Platino, $\text{SnO}_2:\text{F}$).

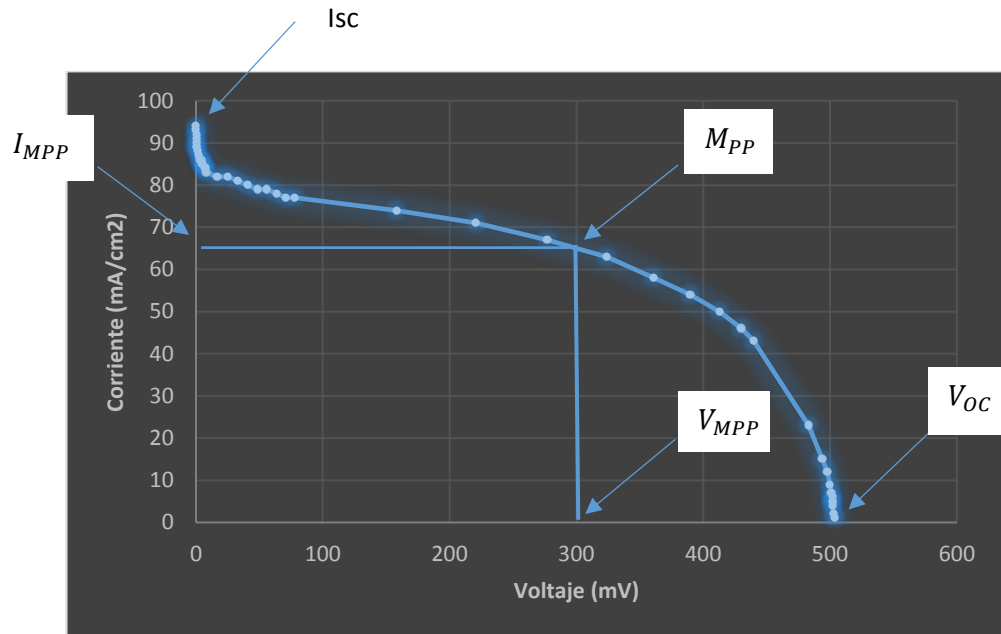


Figura 35: Método de resistencia variable para la determinación de curvas I-V

De igual forma se realizamos la curva corriente (mA/cm^2) – voltaje (V) en una luz incidente de $1000 \text{ w}/\text{m}^2$.

Tabla 6: Resultados de eficiencia, factor de llenado de la celda solar Grätzel

FF	P_{MAX} (W)	η	V_{MPP} (mV)	I_{MPP} (mA)	V_{OC} (mV)	I_{SC} (mA)
0.4075	20157.025	0.004%	320	63	510	97

En la presente figura que corresponde al ensayo utilizado, también observamos que hubo buena transferencia de e^- y que la celda Grätzel pudo transferir de manera correcta el colorante y NPs-TiO₂. Por lo tanto, se obtiene mediante ecuación una eficiencia del 0.004% equivalente en un área de 0.5 cm^2 .

4.5. ECUACIONES DE VARIANZA DE LOS DATOS DE CORRIENTE Y VOLTAJE OBTENIDOS DE LAS CELDAS GRÄTZEL

Tabla 7: Datos estadísticos descriptivos de corriente y voltaje

Estadísticos descriptivos			
	Media	Desviación estándar	N
V	26,690	47,3743	30
I	89,0157	10,30817	30

Tabla 8: Datos estadísticos descriptivos del mínimo y máximo y desviación estándar

	N	Mínimo	Máximo	Desviación estándar			Curtosis		
				Estadístico	Estadístico	Estadístico	Estadístico	Estadístico	Estadístico
V	30	,0	205,0	8,6493	47,3743	2244,326	2,601	7,189	,833
N válido (por lista)	30								

Tabla 9: Datos estadísticos descriptivos de la desviación estándar de la corriente y voltaje

Estadísticos descriptivos									
N	Mínimo	Máximo	Media			Desviación estándar			Curtosis
			Estadístico	Estadístico	Estadístico	Estadístico	Estadístico	Estadístico	
30	67,70	110,00	89,0157	1,88201	10,30817	106,258	403	0,19	0,833
N válido (por lista)									

Tabla 10: Datos estadísticos descriptivos de la media de la corriente y voltaje

Estadísticas de muestra única			
	N	Media	Desviación estándar
V	30	26,690	8,6493
I	30	89,0157	1,88201

Tabla 11: Datos estadísticos descriptivos de Corriente y voltaje

Prueba de muestra única						
Valor de prueba = 0						
95% de intervalo de confianza de la diferencia						
	t	gl	Sig. (bilateral)	Diferencia de medias	Inferior	Superior
V	3,086	29	,004	26,6900	9,000	44,380
I	47,298	29	,000	89,01567	85,1665	92,8648

CONCLUSIONES

- Los prototipos de celdas Grätzel con NPs-TiO₂, fueron sensibilizadas con colorante orgánico de la mazorca del maíz morado utilizando como contraelectrodo ácido Hexacloroplatínico. Dentro de los cuales 03 prototipos tuvieron excelentes resultados. Además, se realizaron 02 prototipos adicionales utilizando como contraelectrodo grafito y platino. Sin embargo, los resultados en estos 02 últimos no fueron muy óptimos por lo que no fueron considerados para poder representar una eficiencia.
- Se verificó a través de la ficha técnica la medida de las NPs-TiO₂ siendo éstas < 100 nm, que fueron adquiridas por Sigma Aldrich.
- El colorante de maíz morado utilizado contiene un espectro visible de 384 – 607 nm, 200 – 900 nm, 270 – 880 nm, según (Lock, Olga) investigación fitoquímica, menciona que los espectros de absorción correspondiente a las antocianinas oscilan entre los 270 – 280 nm y 465 – 560 nm de tipo de flavonoide. Con lo que, el maíz morado caracterizado se encuentra dentro de los rangos correspondientes.
- La eficiencia de los prototipos de celdas solares Grätzel emiten un resultado de eficiencia del 0.003%, 0.003%, 0.004%, según el reemplazo de las formuladas mostradas en el presente proyecto de investigación.

RECOMENDACIONES

- Se recomienda que la capa de NPs-TiO₂ sea completamente homogénea y se impregne completamente sobre la superficie del Electrodo, de tal manera que no haya aberturas pequeñas, ya que esto emitiría un resultado errado en cuanto a la eficiencia alcanzada dentro de la celda solar Grätzel.
- Se recomienda utilizar papel óptico antes de sellar la celda Grätzel, ya que es importante que la solución de yodo sólo cubra la superficie de 0.5 x 0.5 cm², de tal manera que se pueda evitar el desborde de la solución de yodo y su evaporación inmediata.
- Se recomienda continuar con la investigación de celdas Grätzel, utilizando colorante de plantas naturales del Departamento de Puno.
- Se recomienda realizar este tipo de prototipos en los centros educativos de nivel secundario, a fin de motivar a los estudiantes a seguir carrera de ciencias y tecnología.
- Se recomienda realizar pasantías a las Universidades con las que se trabajó esta investigación, realizar proyectos de investigación, con el fin de solucionar problemas reales que aqueja en los Departamentos a nivel del Perú.

REFERENCIAS

- Academy, K. (19 de Enero de 2019). *Khan Academy*. Obtenido de Khan Academy: <https://es.khanacademy.org/science/chemistry/oxidation-reduction/redox-oxidation-reduction/a/oxidation-reduction-redox-reactions>
- Alarcón, H. (2005). Celdas Solares Basadas en Películas de Dióxido de Titanio sensibilizado y modificado con óxido de Aluminio.
- Beiser, A. (1963). MODERN PHYSICS. *College Physics Series/Allyn and Bacon*.
- Brown, T. L. (2003). *Química, La ciencia Central*. México: Pearson.
- Chang. (2010). *Química*. Mexico: Interamericana Editores .
- Energía Solar*. (24 de Mayo de 2018). Obtenido de Energía Solar: <https://solar-energia.net/energia-solar-fotovoltaica>
- G. C. Morris, A. M. (1995). Fluoride doped tin oxide films from spray pyrolysis of stannous fluoride solutions. *EISEVIER*, 4.
- Ibarra, H. (2017). ¿Por qué el cielo es azul? *researchgate*.
- J. Dávila, S. G. (2011). Nuevos materiales : Aplicaciones Estructurales e Industriales. *Imprefepp*.
- Jeong, N. C. (2011). A convenient route to high area, nanoparticulate TiO₂ photoelectrodes suitable for high-efficiency energy conversion in dye - sensitized solar cells. *Langmuir*.
- Kubacka, A. F.-G. (2011). Advances Nanoarchitectures for solar photocatalytic applications. . *Chemical Reviews*.
- Lenntech. (31 de marzo de 2019). *Lenntech*. Obtenido de Lenntech: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/pt.htm>
- Lock. (2016). *Investigación Fitoquímica*. Lima: K&J Soluciones gráficas de Elit León Atauqui.
- Lock, O. (1997). *Colorantes Naturales*. Lima: Pontificia de la Universidad Católica del Perú.
- Lopez, G. M. (2013). *Nanoestructuras Metálicas*. México: Editorial Reverté.

- M. Hussain, R. C. (2009). Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂. *ELSEVIER*, 9.
- Marín, E. (2004). La Energía Solar Fotovoltáica en España.
- Moreira, V. d. (2008). Dye - Sensitized solar cells: A safe bet for the future. *Energy & Environmental Science*, 13.
- Owens, C. P. (2003). *Introducción a la Nanotecnología*. España: Editorial Reverté, S.A.
- Owens, P. y. (2007). *Introducción a la Nanotecnología*. Barcelona - España: Editorial Reverté S.A.
- Pérez, E. C. (2014). Arándano Rojo .
- Profesorenlinea. (20 de enero de 2019). *Profesor en línea*. Obtenido de Profesor en línea: http://www.profesorenlinea.cl/Quimica/oxido_reduccion.htm
- Russell Nazario, W. S. (2015). Evaluación de capas de bloqueo en celdas solares sensibilizadas de dióxido de Titanio nanoestructurado . *SciELO*, 13.
- Sauthier, G. F. (2012). Preparación y caracterización de capas delgadas y estructuras de óxido de titanio para aplicaciones fotocatalíticas activdas mediante radiación UV o Visible .
- Segura, C. A. (2012). Síntesis de películas transparentes y conductoras utilizadas en celdas solares sensibilizadas por colorantes . *Colombia* .
- Sun, S. M. (2000). Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Super lattices. *Science*, 28.
- Whitten, K. (2015). *Química*. México: Cengage Learning Editores S.A.
- Wilkinson, C. y. (2017). *Química inorgánica básica*. España: Grupo Noriega.
- Yasser Ochoa, Y. O. (2010). Síntesis de TiO₂, fase anatasa por el metodo Sol-Gel. 12.
- Z. Ismagilov, L. T. (2009). Synthesis and stabilization of nano-sized titanium dioxide. *Russian Chemical Reviews*.
- Zeng, K. Z. (2003). Investigation of mechanical properties of transparent conducting oxide thin films. *Thin solid films*, 60-65.

ANEXOS

CERTIFICADO DE PRACTICAS DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS




 <p style="text-align: center;">UNMSM</p>	<p style="text-align: center;">CONSTANCIA DE PRÁCTICAS</p> <p>Por medio de la presente dejo constancia que la estudiante RUTH YANINA CONDORI QUEQUE identificado con DNI N°47873898 de la UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO ha realizado sus prácticas experimentales en el Laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica de la Facultad de Química e Ingeniería Química de la UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS, realizando la Elaboración de Prototipos de Celdas Solares a base de NPs-TiO₂ utilizando colorante orgánico natural Maíz Morado (<i>Zea mays</i>).</p> <p>La estudiante realizó sus prácticas a completa satisfacción y mostró en su momento eficiencia, puntualidad, responsabilidad y buena formación académica.</p> <p>Se otorga la presente constancia para los fines que la interesada considere conveniente.</p> <p style="text-align: right;">28 de Setiembre del 2018</p> <div style="text-align: right;">  Ana María Osorio Anaya Jefe del Laboratorio de Nanotecnología e Innovación Tecnológica Coordinadora GI MATINTEC </div> <div style="text-align: right;">  </div>
---	--

Figura 36: Certificado de prácticas de la UNMSM

TEMAS REALIZADOS

- Investigación de Celdas Solares con NPsTiO_2
- Preparación de muestras con NPsTiO_2 (Degussa)
- Impregnación de las NPsTiO_2 en la superficie de la placa de vidrio recubierta de Cloruro de Estaño
- Estudio de la estructura molecular del maíz morado
- Utilización de Placa de Al



Figura 37: Certificado de prácticas de la UNMSM

**CERTIFICADO DE PRÁCTICAS EXPERIMENTALES DE LA UNIVERSIDAD
NACIONAL DE INGENIERÍA**

Lima, 30 de setiembre de 2019

Sres.

Escuela profesional de Ingeniería Química

Facultad de Ingeniería Química

Universidad del Altiplano

Estimados Sres.

Por medio de la presente, les informo que la estudiante **RUTH YANINA CONDORI QUEQUE**, identificado con DNI N° **47873898** de la **UNIVERSIDAD NACIONAL DEL ALTIPLANO**, ha realizado parte de su trabajo experimental en el **LABORATORIO DE PELÍCULAS DELGADAS** de la Facultad de Ciencias de **ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERIA FISICA** de la **UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA**, siendo asesorada para la elaboración de prototipos de Celdas Solares Grätzel a base de NPs-TiO₂ utilizando colorante orgánico natural de maíz morado (*Zea mays L.*), facilitándole materiales, reactivos e insumos para su realización, así como para la caracterización de los mismos.

Cabe resaltar que el laboratorio de Películas Delgadas tiene mas de 20 años investigando en el área de las Celdas solares Gratzel, contando con reactivos y materiales certificados para fabricar, sintetizar y ensamblar dichas celdas.

La Srta. Condori realizó sus experimentos a completa satisfacción y mostró en su momento eficiencia, puntualidad y responsabilidad.

Agradeciendo la atención a la presente



María Esther Quintana Cáceda

Jefa(e) del Laboratorio de Películas Delgadas

Figura 38: Constancia de prácticas experimentales de la UNI

HOJA DE ESPECIFICACIONES DEL PRODUCTO NPs-TiO₂**SIGMA-ALDRICH**[®]

sigma-aldrich.com

3050 Spruce Street, Saint Louis, MO 63103, USA

Website: www.sigmaaldrich.com

Email USA: techserv@sial.com

Outside USA: eurtechserv@sial.com

Product Specification

Product Name:

Titanium(IV) oxide, anatase - nanopowder, <25 nm particle size, 99.7% trace metals basis

Product Number:

637254

CAS Number:

1317-70-0

MDL:

MFCD00011269

Formula:

O₂Ti

Formula Weight:

79.87 g/mol

TiO₂**TEST****Specification**

Appearance (Color)	White
Appearance (Form)	Powder
X-Ray Diffraction	Conforms to Structure
Particle Size	≤ 25 nm
Surface Area	45 - 55 m ² /g
ICP Major Analysis	Confirmed
Confirms Titanium Component	
Purity	Meets Requirements
99.7% Based On Trace Metals Analysis	
Trace Metal Analysis	≤ 3500.0 ppm

Specification: PRD.1.ZQ5.10000056619

Sigma-Aldrich warrants, that at the time of the quality release or subsequent retest date this product conformed to the information contained in this publication. The current Specification sheet may be available at Sigma-Aldrich.com. For further inquiries, please contact Technical Service. Purchaser must determine the suitability of the product for its particular use. See reverse side of invoice or packing slip for additional terms and conditions of sale.

1 of 1

Figura 39: Especificaciones de las NPs-TiO₂ Sigma Aldrich

HOJA DE SEGURIDAD DE LAS NPs-TiO₂


www.sigmaaldrich.com

SAFETY DATA SHEET

according to Regulation (EC) No. 1907/2006

Version 6.3

Revision Date 15.04.2019

Print Date 21.10.2019

GENERIC EU MSDS - NO COUNTRY SPECIFIC DATA - NO OEL DATA

SECTION 1: Identification of the substance/mixture and of the company/undertaking**1.1 Product identifiers**

Product name : Titanium(IV) oxide, anatase

Product Number : 637254

Brand : Aldrich

REACH No. : A registration number is not available for this substance as the substance or its uses are exempted from registration, the annual tonnage does not require a registration or the registration is envisaged for a later registration deadline.

CAS-No. : 1317-70-0

1.2 Relevant identified uses of the substance or mixture and uses advised against

Identified uses : Laboratory chemicals, Manufacture of substances

1.3 Details of the supplier of the safety data sheet

Company : Sigma-Aldrich Inc.
3050 Spruce Street
ST. LOUIS MO 63103
UNITED STATES

Telephone : +1 314 771-5765

Fax : +1 800 325-5052

1.4 Emergency telephone number

Emergency Phone # : +1-703-527-3887

SECTION 2: Hazards identification**2.1 Classification of the substance or mixture**

Not a hazardous substance or mixture according to Regulation (EC) No. 1272/2008.

2.2 Label elements

Not a hazardous substance or mixture according to Regulation (EC) No. 1272/2008.

2.3 Other hazards

This substance/mixture contains no components considered to be either persistent, bioaccumulative and toxic (PBT), or very persistent and very bioaccumulative (vPvB) at levels of 0.1% or higher.

Aldrich- 637254

Page 1 of 7

The life science business of Merck operates as MilliporeSigma in the US and Canada

Figura 40: Hoja de Seguridad de las NPs-TiO₂ Sigma Aldrich

REFERENCIA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE LAS NPs-TiO₂ DEGUSSA P25 COMERCIAL

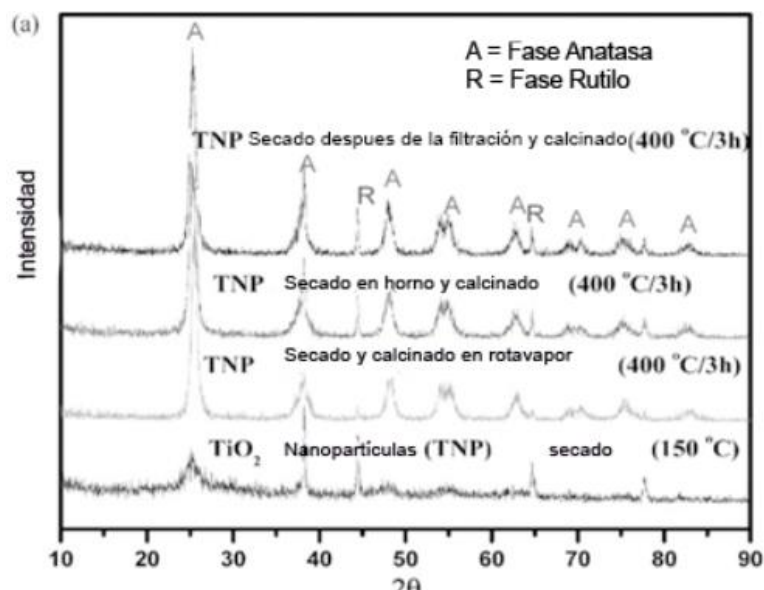


Figura 41: Imágenes patrones de DRX de (a) TNP (Nanopartículas de Dióxido de Titanio), (Hussain, M., 2009).

REFERENCIA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE LAS NPs-TiO₂ DEGUSSA P25 COMERCIAL

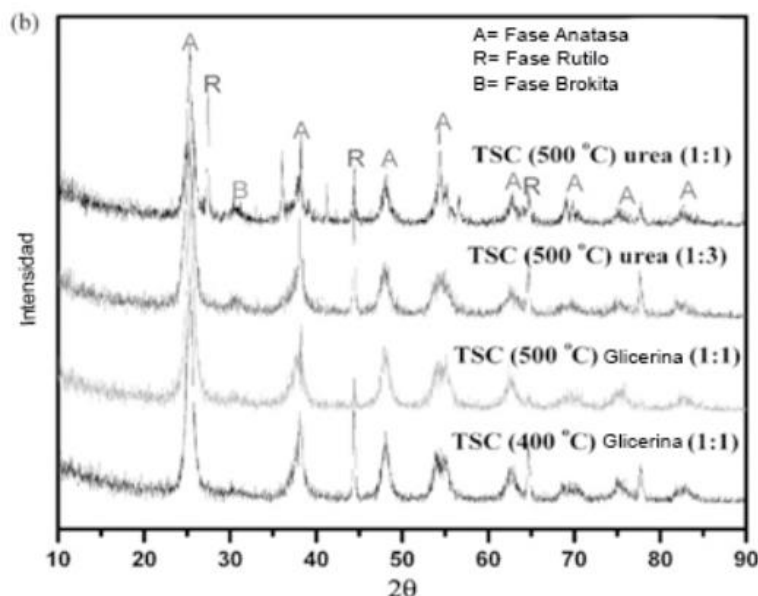


Figura 42: Imágenes patrones de DRX de (b) TSC (Dióxido de Titanio sintetizado por método de combustión en Solución) (Hussain, M., 2009).

**REFERENCIA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE LAS NPs-
TiO₂ DEGUSSA P25 COMERCIAL**

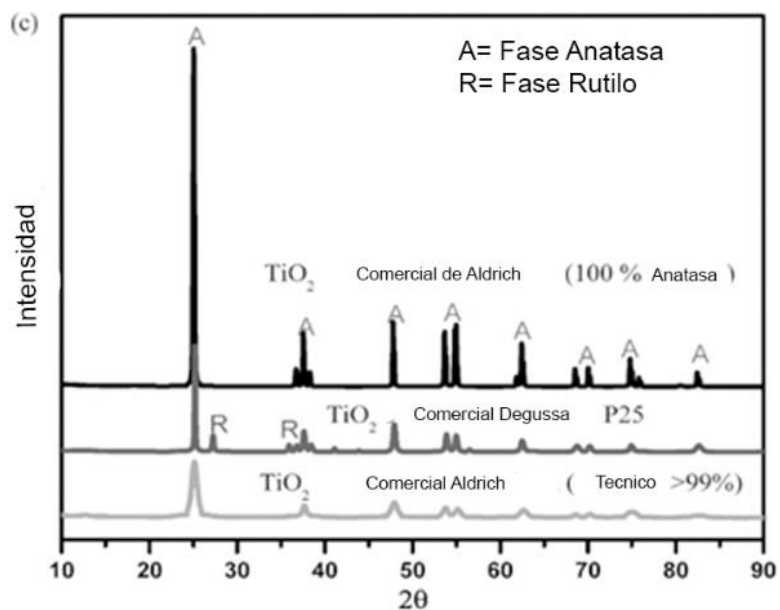


Figura 43: Imágenes patrones de DRX de (c) diferentes composiciones de TiO₂ comerciales (Hussain, M., 2009).

FOTOGRAFÍAS DE PROYECTO DE INVESTIGACIÓN REALIZADO



Figura 44: Secado de las celdas FTO con NPs-TiO₂ en estufa



Figura 45: Medición de pH del colorante de maíz morado



Figura 46: Placas de celdas Grätzel impregnadas con NPs-TiO₂

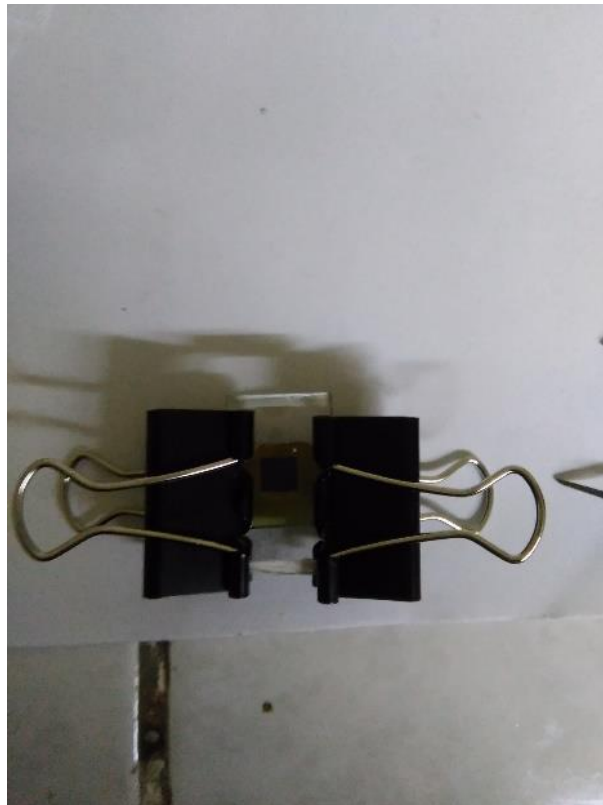


Figura 47: Ensamblado de las Celdas Grätzel

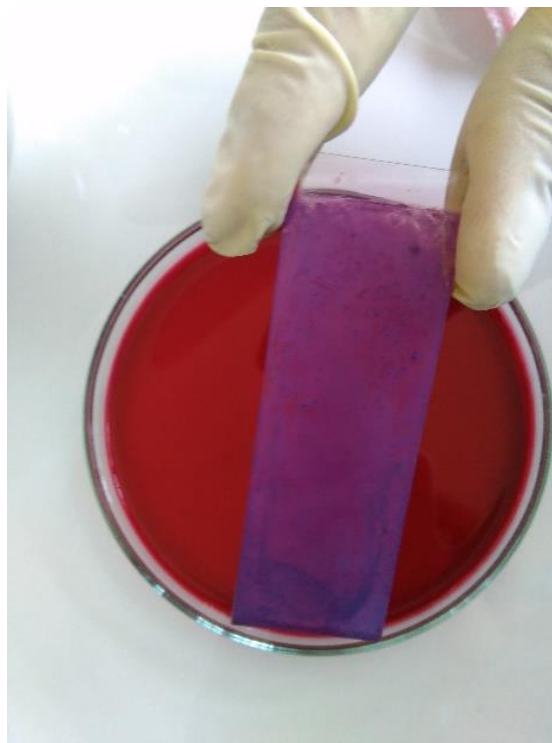


Figura 48: Prototipo de placa impregnado con NPs-TiO₂ y colorante

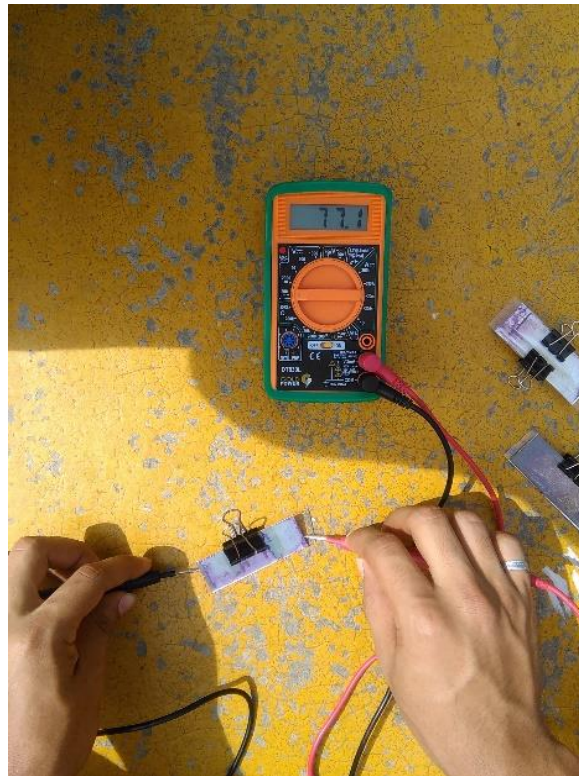


Figura 49: Pruebas de corriente y voltaje de las placas impregnadas

ANEXO LOS DATOS EXPERIMENTADOS EN LA CURVA DE CORRIENTE VOLTAJE DE LA CELDA GRÄTZEL.

I	V	I	V	I	V
900	0.16297	900	0.17508	900	0.13722
899	0.16232	899	0.17462	899	0.1366
898	0.16202	898	0.1741	898	0.13596
897	0.16154	897	0.17371	897	0.13536
896	0.16104	896	0.17328	896	0.1347
895	0.1608	895	0.1727	895	0.1342
894	0.16034	894	0.17228	894	0.13344
893	0.15987	893	0.17191	893	0.13294
892	0.15935	892	0.1712	892	0.13227
891	0.15896	891	0.17094	891	0.13162
890	0.15858	890	0.17081	890	0.13117
889	0.15846	889	0.17044	889	0.13072
888	0.15788	888	0.16979	888	0.12992
887	0.1575	887	0.16924	887	0.12955
886	0.15712	886	0.1689	886	0.12896
885	0.15683	885	0.16831	885	0.12844
884	0.15619	884	0.1678	884	0.12793
883	0.15581	883	0.16746	883	0.12734
882	0.15526	882	0.16692	882	0.12679
881	0.15492	881	0.16649	881	0.12632
880	0.15452	880	0.16602	880	0.1257
879	0.15405	879	0.1657	879	0.12522
878	0.15335	878	0.16507	878	0.12477
877	0.15296	877	0.16469	877	0.12421
876	0.15266	876	0.16396	876	0.12387
875	0.15234	875	0.16365	875	0.12321
874	0.15189	874	0.16327	874	0.12287
873	0.15154	873	0.16293	873	0.12242
872	0.15128	872	0.16266	872	0.12203
871	0.15099	871	0.16238	871	0.1217
870	0.15067	870	0.16198	870	0.12131
869	0.15043	869	0.16176	869	0.12084
868	0.15017	868	0.16152	868	0.12052
867	0.14988	867	0.16125	867	0.12033
866	0.14963	866	0.16108	866	0.12001
865	0.14948	865	0.16093	865	0.11967
864	0.14941	864	0.16078	864	0.11951
863	0.14906	863	0.16059	863	0.11921
862	0.14898	862	0.16044	862	0.11895
861	0.14869	861	0.16026	861	0.11875
860	0.14873	860	0.16021	860	0.11867

I	V	I	V	I	V
859	0.14839	859	0.1599	859	0.11818
858	0.14834	858	0.15977	858	0.11796
857	0.14806	857	0.15965	857	0.11795
856	0.148	856	0.15942	856	0.1176
855	0.14775	855	0.15918	855	0.11743
854	0.14765	854	0.159	854	0.11714
853	0.14751	853	0.15889	853	0.11691
852	0.14738	852	0.15866	852	0.11677
851	0.14715	851	0.15847	851	0.1164
850	0.14692	850	0.15828	850	0.11618
849	0.14668	849	0.15811	849	0.11594
848	0.14686	848	0.15787	848	0.11579
847	0.14649	847	0.15772	847	0.11546
846	0.14636	846	0.15751	846	0.11543
845	0.14607	845	0.15729	845	0.11508
844	0.14583	844	0.15729	844	0.11485
843	0.14574	843	0.15711	843	0.11457
842	0.14543	842	0.1569	842	0.11445
841	0.14539	841	0.15669	841	0.11416
840	0.14513	840	0.15643	840	0.11386
839	0.14495	839	0.15621	839	0.1136
838	0.14487	838	0.15609	838	0.11343
837	0.14446	837	0.15583	837	0.11314
836	0.14442	836	0.15563	836	0.11271
835	0.14385	835	0.15513	835	0.11237
834	0.14348	834	0.1546	834	0.11193
833	0.14286	833	0.15397	833	0.11123
832	0.14197	832	0.15327	832	0.11051
831	0.1413	831	0.15225	831	0.10965
830	0.14024	830	0.15145	830	0.10875
829	0.13917	829	0.1502	829	0.10769
828	0.13819	828	0.14916	828	0.10662
827	0.13704	827	0.14821	827	0.10559
826	0.13609	826	0.14723	826	0.10471
825	0.13542	825	0.14633	825	0.10389
824	0.13493	824	0.14585	824	0.10321
823	0.13445	823	0.14541	823	0.10286
822	0.13413	822	0.145	822	0.10248
821	0.13368	821	0.14466	821	0.10212
820	0.13354	820	0.14436	820	0.10188
819	0.13338	819	0.14423	819	0.10172
818	0.13323	818	0.14403	818	0.10147
817	0.13314	817	0.14387	817	0.10135
816	0.13306	816	0.14383	816	0.10128

I	V	I	V	I	V
815	0.13296	815	0.14378	815	0.10108
814	0.13294	814	0.14378	814	0.10099
813	0.13297	813	0.14379	813	0.10106
812	0.13287	812	0.14371	812	0.10088
811	0.13298	811	0.14383	811	0.10093
810	0.13299	810	0.14384	810	0.10091
809	0.13315	809	0.14398	809	0.10101
808	0.13336	808	0.14399	808	0.10111
807	0.13332	807	0.14409	807	0.10111
806	0.1335	806	0.14422	806	0.10111
805	0.13346	805	0.1442	805	0.10125
804	0.13382	804	0.14446	804	0.10134
803	0.13399	803	0.14469	803	0.10155
802	0.13413	802	0.14485	802	0.1017
801	0.1344	801	0.14512	801	0.10172
800	0.13457	800	0.14542	800	0.10201
799	0.13478	799	0.14562	799	0.10216
798	0.13522	798	0.14583	798	0.10238
797	0.13555	797	0.14615	797	0.10263
796	0.13581	796	0.14644	796	0.10292
795	0.13614	795	0.14682	795	0.10317
794	0.13636	794	0.1469	794	0.10338
793	0.13678	793	0.14724	793	0.10362
792	0.13712	792	0.14779	792	0.10381
791	0.13737	791	0.14794	791	0.10402
790	0.13762	790	0.14828	790	0.10428
789	0.13795	789	0.14843	789	0.10459
788	0.13819	788	0.14875	788	0.10473
787	0.13849	787	0.14895	787	0.1049
786	0.13876	786	0.14941	786	0.10515
785	0.13906	785	0.14965	785	0.10545
784	0.13932	784	0.14994	784	0.10561
783	0.13956	783	0.15011	783	0.10568
782	0.13985	782	0.15038	782	0.10594
781	0.13992	781	0.15081	781	0.10612
780	0.14028	780	0.15094	780	0.10623
779	0.1405	779	0.15122	779	0.10645
778	0.14073	778	0.15145	778	0.10652
777	0.14095	777	0.15186	777	0.1068
776	0.14113	776	0.15203	776	0.10684
775	0.14138	775	0.15219	775	0.10704
774	0.14157	774	0.15246	774	0.10721
773	0.14186	773	0.15272	773	0.10756
772	0.14204	772	0.15286	772	0.1076

I	V	I	V	I	V
771	0.14219	771	0.153	771	0.10758
770	0.14242	770	0.15313	770	0.10782
769	0.14257	769	0.1534	769	0.10789
768	0.14281	768	0.15378	768	0.10808
767	0.14296	767	0.15388	767	0.10815
766	0.14317	766	0.15407	766	0.1083
765	0.1433	765	0.15436	765	0.10849
764	0.14342	764	0.1546	764	0.10837
763	0.14383	763	0.15483	763	0.10852
762	0.14383	762	0.15488	762	0.10845
761	0.14402	761	0.15515	761	0.10863
760	0.14405	760	0.15533	760	0.10879
759	0.1443	759	0.15538	759	0.10889
758	0.14448	758	0.15559	758	0.10895
757	0.14462	757	0.15575	757	0.10898
756	0.14461	756	0.1558	756	0.10891
755	0.14475	755	0.15594	755	0.10903
754	0.14484	754	0.15613	754	0.1093
753	0.14507	753	0.15626	753	0.10935
752	0.14509	752	0.15625	752	0.10935
751	0.14519	751	0.15647	751	0.10943
750	0.14532	750	0.15658	750	0.10941
749	0.14542	749	0.15662	749	0.10953
748	0.14554	748	0.15681	748	0.10951
747	0.14561	747	0.15688	747	0.10948
746	0.14587	746	0.15721	746	0.10955
745	0.14597	745	0.1572	745	0.10949
744	0.14609	744	0.15736	744	0.10956
743	0.14614	743	0.15729	743	0.10955
742	0.14618	742	0.15745	742	0.10959
741	0.14604	741	0.15744	741	0.10964
740	0.14622	740	0.1576	740	0.10949
739	0.14601	739	0.15738	739	0.10932
738	0.14591	738	0.15707	738	0.10911
737	0.14558	737	0.15684	737	0.1089
736	0.14523	736	0.15631	736	0.10827
735	0.1447	735	0.15583	735	0.10781
734	0.14387	734	0.15517	734	0.10724
733	0.14319	733	0.15437	733	0.10636
732	0.1425	732	0.15364	732	0.10564
731	0.14157	731	0.1526	731	0.10473
730	0.14074	730	0.15192	730	0.1038
729	0.14004	729	0.15107	729	0.10301
728	0.13916	728	0.15036	728	0.10237

I	V	I	V	I	V
727	0.13876	727	0.14983	727	0.10183
726	0.13825	726	0.14933	726	0.10116
725	0.1378	725	0.14895	725	0.10076
724	0.13742	724	0.1486	724	0.10052
723	0.13718	723	0.14833	723	0.09993
722	0.13665	722	0.14807	722	0.0997
721	0.13646	721	0.14759	721	0.09941
720	0.13609	720	0.14742	720	0.09902
719	0.13582	719	0.14709	719	0.09878
718	0.13566	718	0.14691	718	0.098559
717	0.1353	717	0.14664	717	0.0981
716	0.1351	716	0.14649	716	0.09797
715	0.13502	715	0.14634	715	0.09786
714	0.13485	714	0.14596	714	0.09758
713	0.13464	713	0.14601	713	0.09744
712	0.1346	712	0.14565	712	0.097309
711	0.13443	711	0.14575	711	0.09717
710	0.1344	710	0.14572	710	0.09707
709	0.13434	709	0.14564	709	0.09705
708	0.13434	708	0.14569	708	0.0969
707	0.13429	707	0.14567	707	0.09686
706	0.1343	706	0.14572	706	0.09689
705	0.13451	705	0.14575	705	0.0968
704	0.13443	704	0.14578	704	0.0969
703	0.13442	703	0.146	703	0.09702
702	0.1345	702	0.14603	702	0.09693
701	0.13458	701	0.14612	701	0.09697
700	0.13463	700	0.14625	700	0.0971
699	0.13482	699	0.14645	699	0.09723
698	0.13491	698	0.14663	698	0.09726
697	0.13498	697	0.14682	697	0.09729
696	0.13517	696	0.14696	696	0.09746
695	0.13509	695	0.14696	695	0.09748
694	0.13542	694	0.14719	694	0.09771
693	0.13551	693	0.14715	693	0.09777
692	0.13558	692	0.14754	692	0.097919
691	0.13578	691	0.14767	691	0.09805
690	0.13595	690	0.148	690	0.09828
689	0.1361	689	0.14818	689	0.0984
688	0.1362	688	0.14835	688	0.098599
687	0.13638	687	0.14871	687	0.098739
686	0.13666	686	0.14896	686	0.09889
685	0.137	685	0.14904	685	0.099279
684	0.13722	684	0.14959	684	0.099669

I	V	I	V	I	V
683	0.13741	683	0.14976	683	0.099779
682	0.13765	682	0.15004	682	0.10006
681	0.13783	681	0.15044	681	0.10015
680	0.13804	680	0.15059	680	0.10059
679	0.13837	679	0.15099	679	0.10097
678	0.13855	678	0.15143	678	0.101
677	0.13884	677	0.15168	677	0.10136
676	0.13921	676	0.15191	676	0.10161
675	0.1394	675	0.15229	675	0.10207
674	0.13965	674	0.15275	674	0.10242
673	0.13992	673	0.15325	673	0.10263
672	0.14017	672	0.15344	672	0.10298
671	0.14055	671	0.15391	671	0.10328
670	0.14072	670	0.15416	670	0.10368
669	0.1411	669	0.15471	669	0.10419
668	0.14132	668	0.15501	668	0.10447
667	0.14172	667	0.15537	667	0.10486
666	0.14203	666	0.15595	666	0.10533
665	0.14224	665	0.15635	665	0.10573
664	0.14264	664	0.15686	664	0.10615
663	0.14301	663	0.15737	663	0.10667
662	0.1434	662	0.15789	662	0.10729
661	0.14369	661	0.15835	661	0.10761
660	0.14413	660	0.15881	660	0.10814
659	0.14436	659	0.15926	659	0.1087
658	0.14457	658	0.15975	658	0.10911
657	0.14502	657	0.16021	657	0.10968
656	0.14519	656	0.16085	656	0.11017
655	0.1456	655	0.16155	655	0.11079
654	0.14604	654	0.16188	654	0.11136
653	0.14645	653	0.16258	653	0.11208
652	0.14678	652	0.16318	652	0.11269
651	0.14731	651	0.16398	651	0.11333
650	0.14784	650	0.16467	650	0.11403
649	0.14817	649	0.16531	649	0.11488
648	0.1487	648	0.16593	648	0.11563
647	0.14927	647	0.16681	647	0.11651
646	0.14969	646	0.16763	646	0.11736
645	0.15018	645	0.16854	645	0.11823
644	0.15067	644	0.16917	644	0.11913
643	0.15116	643	0.17016	643	0.12022
642	0.15179	642	0.17103	642	0.12126
641	0.15246	641	0.17183	641	0.12222
640	0.15301	640	0.1729	640	0.12346

I	V	I	V	I	V
639	0.1537	639	0.17373	639	0.12454
638	0.15431	638	0.17488	638	0.12566
637	0.15481	637	0.17578	637	0.12682
636	0.15564	636	0.177	636	0.12828
635	0.15635	635	0.1782	635	0.12966
634	0.15714	634	0.17926	634	0.13111
633	0.15773	633	0.18053	633	0.1325
632	0.15863	632	0.18182	632	0.13417
631	0.15933	631	0.18313	631	0.13564
630	0.16023	630	0.18451	630	0.13736
629	0.16106	629	0.18588	629	0.13909
628	0.16203	628	0.18735	628	0.14095
627	0.16277	627	0.18894	627	0.14277
626	0.16374	626	0.19032	626	0.14461
625	0.16475	625	0.19203	625	0.14665
624	0.16582	624	0.19382	624	0.14878
623	0.16667	623	0.19546	623	0.15089
622	0.16783	622	0.19727	622	0.15315
621	0.16886	621	0.19914	621	0.15556
620	0.16992	620	0.20102	620	0.15781
619	0.17101	619	0.20294	619	0.16049
618	0.17236	618	0.20519	618	0.16316
617	0.17333	617	0.20716	617	0.16582
616	0.17467	616	0.20938	616	0.16875
615	0.17606	615	0.21162	615	0.1717
614	0.17718	614	0.21406	614	0.17463
613	0.17847	613	0.21645	613	0.17767
612	0.1798	612	0.21899	612	0.1809
611	0.18124	611	0.22155	611	0.18416
610	0.18261	610	0.22421	610	0.18756
609	0.18408	609	0.22707	609	0.1911
608	0.18555	608	0.22978	608	0.19465
607	0.18692	607	0.23276	607	0.19838
606	0.18855	606	0.23585	606	0.20228
605	0.19013	605	0.23893	605	0.20607
604	0.19158	604	0.2422	604	0.21004
603	0.19313	603	0.24551	603	0.21401
602	0.19494	602	0.24889	602	0.21827
601	0.19636	601	0.25233	601	0.22251
600	0.19788	600	0.25593	600	0.22669
599	0.19945	599	0.25946	599	0.23113
598	0.20121	598	0.26333	598	0.23549
597	0.20295	597	0.2676	597	0.24015
596	0.20466	596	0.27167	596	0.24471

I	V	I	V	I	V
595	0.20631	595	0.27592	595	0.24951
594	0.2081	594	0.28045	594	0.25434
593	0.20981	593	0.28507	593	0.25904
592	0.21166	592	0.28988	592	0.26402
591	0.21346	591	0.2948	591	0.26901
590	0.21532	590	0.30009	590	0.27408
589	0.21707	589	0.30522	589	0.27904
588	0.21895	588	0.31082	588	0.2844
587	0.22099	587	0.3167	587	0.28957
586	0.22303	586	0.32259	586	0.29497
585	0.22502	585	0.32889	585	0.30017
584	0.22704	584	0.33522	584	0.30559
583	0.22888	583	0.34188	583	0.31086
582	0.23101	582	0.34864	582	0.31622
581	0.23295	581	0.35571	581	0.32158
580	0.23483	580	0.36313	580	0.32712
579	0.23688	579	0.37091	579	0.33269
578	0.23886	578	0.37882	578	0.33831
577	0.24102	577	0.38718	577	0.34387
576	0.24281	576	0.39579	576	0.34951
575	0.2448	575	0.40464	575	0.35522
574	0.24682	574	0.41386	574	0.36084
573	0.24888	573	0.42366	573	0.3668
572	0.25091	572	0.43388	572	0.37278
571	0.25276	571	0.44401	571	0.37851
570	0.25501	570	0.45513	570	0.38459
569	0.25692	569	0.46637	569	0.39043
568	0.25884	568	0.47794	568	0.3966
567	0.2608	567	0.49005	567	0.40273
566	0.26283	566	0.50277	566	0.40892
565	0.26485	565	0.516	565	0.41539
564	0.26667	564	0.52889	564	0.42174
563	0.2686	563	0.542799	563	0.42792
562	0.27077	562	0.55729	562	0.43449
561	0.27252	561	0.572269	561	0.44105
560	0.27396	560	0.58781	560	0.4474
559	0.27613	559	0.60402	559	0.45437
558	0.27793	558	0.62043	558	0.46095
557	0.27981	557	0.63758	557	0.46775
556	0.28159	556	0.65494	556	0.47439
555	0.28342	555	0.672849	555	0.48117
554	0.2854	554	0.69101	554	0.48807
553	0.28694	553	0.70958	553	0.49462
552	0.28853	552	0.72857	552	0.50138

I	V	I	V	I	V
551	0.29029	551	0.74802	551	0.50796
550	0.29193	550	0.76788	550	0.51469
549	0.29342	549	0.78808	549	0.52137
548	0.29505	548	0.80853	548	0.52778
547	0.29643	547	0.82931	547	0.53435
546	0.29808	546	0.85022	546	0.54059
545	0.29956	545	0.87105	545	0.54705
544	0.30093	544	0.89191	544	0.55297
543	0.30221	543	0.91305	543	0.55908
542	0.30365	542	0.93409	542	0.56492
541	0.30488	541	0.95513	541	0.57064
540	0.306	540	0.97582	540	0.57604
539	0.30722	539	0.996669	539	0.58144
538	0.30833	538	1.01684	538	0.58634
537	0.30946	537	1.03686	537	0.591199
536	0.31044	536	1.0564	536	0.59584
535	0.31145	535	1.07576	535	0.600299
534	0.31231	534	1.09388	534	0.60431
533	0.31329	533	1.11187	533	0.60798
532	0.31395	532	1.1294	532	0.61141
531	0.31482	531	1.14656	531	0.61461
530	0.31586	530	1.16279	530	0.61803
529	0.3166	529	1.1785	529	0.62068
528	0.31718	528	1.19332	528	0.62295
527	0.31778	527	1.20708	527	0.62508
526	0.31832	526	1.22031	526	0.62688
525	0.31884	525	1.23236	525	0.628279
524	0.31934	524	1.24374	524	0.62968
523	0.31978	523	1.25425	523	0.630499
522	0.32018	522	1.26382	522	0.63117
521	0.32047	521	1.27251	521	0.63149
520	0.32084	520	1.28038	520	0.63161
519	0.32111	519	1.2872	519	0.63124
518	0.32129	518	1.29275	518	0.63069
517	0.32153	517	1.29794	517	0.62997
516	0.32167	516	1.30208	516	0.62899
515	0.32165	515	1.30554	515	0.62763
514	0.32182	514	1.30746	514	0.62602
513	0.3219	513	1.30869	513	0.62419
512	0.32188	512	1.30915	512	0.62218
511	0.32189	511	1.30886	511	0.62
510	0.32186	510	1.30764	510	0.61768
509	0.32182	509	1.3058	509	0.61482
508	0.32165	508	1.303	508	0.61192

I	V	I	V	I	V
507	0.32161	507	1.29935	507	0.60907
506	0.32152	506	1.29479	506	0.60575
505	0.32144	505	1.29027	505	0.60259
504	0.32114	504	1.2846	504	0.59897
503	0.32106	503	1.27835	503	0.59534
502	0.32084	502	1.27092	502	0.59177
501	0.32069	501	1.26358	501	0.5877
500	0.32045	500	1.25545	500	0.58353
499	0.32033	499	1.24669	499	0.57958
498	0.32018	498	1.23775	498	0.57533
497	0.31985	497	1.22854	497	0.57112
496	0.3196	496	1.21877	496	0.56688
495	0.31944	495	1.20836	495	0.56248
494	0.31892	494	1.19763	494	0.55809
493	0.31877	493	1.18627	493	0.55357
492	0.31856	492	1.17513	492	0.54908
491	0.31845	491	1.16374	491	0.54459
490	0.31814	490	1.15195	490	0.54015
489	0.31799	489	1.13993	489	0.53571
488	0.31784	488	1.12764	488	0.531309
487	0.31754	487	1.11535	487	0.52691
486	0.31729	486	1.10294	486	0.52247
485	0.31709	485	1.09032	485	0.51824
484	0.31692	484	1.078	484	0.51392
483	0.3166	483	1.06511	483	0.50946
482	0.31662	482	1.05228	482	0.50528
481	0.31645	481	1.03988	481	0.50124
480	0.3162	480	1.02703	480	0.49726
479	0.31613	479	1.01477	479	0.49306
478	0.31598	478	1.00262	478	0.48943
477	0.31599	477	0.99051	477	0.48558
476	0.316	476	0.97862	476	0.48199
475	0.31584	475	0.96664	475	0.47852
474	0.31594	474	0.95511	474	0.47521
473	0.31596	473	0.94385	473	0.47195
472	0.31581	472	0.93236	472	0.46877
471	0.31568	471	0.92112	471	0.46558
470	0.31576	470	0.91027	470	0.46279
469	0.31588	469	0.89974	469	0.46015
468	0.31594	468	0.88936	468	0.4574
467	0.31591	467	0.87967	467	0.4549
466	0.31593	466	0.87029	466	0.45257
465	0.31595	465	0.86082	465	0.45005
464	0.31614	464	0.85201	464	0.44822

I	V	I	V	I	V
463	0.31623	463	0.84341	463	0.44641
462	0.3166	462	0.83526	462	0.44462
461	0.31648	461	0.82711	461	0.44313
460	0.3167	460	0.81973	460	0.44175
459	0.31692	459	0.81257	459	0.44011
458	0.31703	458	0.8057	458	0.43917
457	0.31718	457	0.79944	457	0.43806
456	0.31742	456	0.79332	456	0.43729
455	0.31775	455	0.78749	455	0.43649
454	0.31792	454	0.78202	454	0.43587
453	0.31817	453	0.77675	453	0.43543
452	0.31834	452	0.77172	452	0.43497
451	0.31859	451	0.76729	451	0.43457
450	0.31873	450	0.76305	450	0.43426
449	0.31902	449	0.75892	449	0.43412
448	0.31937	448	0.75552	448	0.43401
447	0.31955	447	0.751669	447	0.43382
446	0.31999	446	0.748279	446	0.43406
445	0.32005	445	0.7447	445	0.43415
444	0.32034	444	0.74142	444	0.43423
443	0.32067	443	0.73849	443	0.43435
442	0.32103	442	0.73533	442	0.43463
441	0.32127	441	0.73203	441	0.43493
440	0.32158	440	0.72921	440	0.43484
439	0.32196	439	0.72653	439	0.4353
438	0.32242	438	0.7236	438	0.43572
437	0.32253	437	0.72043	437	0.43573
436	0.32278	436	0.7176	436	0.43611
435	0.32346	435	0.71489	435	0.43683
434	0.32389	434	0.71154	434	0.43707
433	0.32441	433	0.70857	433	0.43761
432	0.32461	432	0.70609	432	0.43807
431	0.32492	431	0.70263	431	0.43875
430	0.32536	430	0.69964	430	0.43928
429	0.32579	429	0.69626	429	0.4398
428	0.32644	428	0.69328	428	0.4405
427	0.32673	427	0.68957	427	0.44128
426	0.3274	426	0.68626	426	0.44197
425	0.32802	425	0.68311	425	0.44288
424	0.32839	424	0.67916	424	0.44371
423	0.32894	423	0.67583	423	0.44481
422	0.32972	422	0.67235	422	0.44631
421	0.32947	421	0.66811	421	0.44738
420	0.33017	420	0.66478	420	0.44898

I	V	I	V	I	V
419	0.33101	419	0.66151	419	0.45067
418	0.33198	418	0.65851	418	0.45255
417	0.33291	417	0.655139	417	0.45463
416	0.33411	416	0.65234	416	0.45702
415	0.33509	415	0.64917	415	0.45981
414	0.3365	414	0.64632	414	0.46292
413	0.3378	413	0.64348	413	0.46616
412	0.33922	412	0.6407	412	0.46944
411	0.34083	411	0.63837	411	0.47394
410	0.3426	410	0.6361	410	0.47826
409	0.34442	409	0.6337	409	0.48312
408	0.34638	408	0.63191	408	0.4885
407	0.34867	407	0.63016	407	0.49441
406	0.35083	406	0.62857	406	0.501
405	0.35351	405	0.62746	405	0.50796
404	0.35623	404	0.62645	404	0.51572
403	0.35922	403	0.625499	403	0.523869
402	0.36214	402	0.62561	402	0.53291
401	0.36551	401	0.62491	401	0.5425
400	0.36872	400	0.62525	400	0.55295
399	0.37229	399	0.62581	399	0.563999
398	0.37612	398	0.62668	398	0.57583
397	0.38016	397	0.62777	397	0.58873
396	0.38436	396	0.6291	396	0.60176
395	0.38882	395	0.63118	395	0.61632
394	0.39339	394	0.63342	394	0.63099
393	0.39838	393	0.63629	393	0.64676
392	0.40289	392	0.63879	392	0.6632
391	0.40786	391	0.64212	391	0.68004
390	0.41269	390	0.645429	390	0.69718
389	0.41767	389	0.64956	389	0.71585
388	0.42316	388	0.65342	388	0.7343
387	0.42845	387	0.65778	387	0.75353
386	0.43359	386	0.66221	386	0.77288
385	0.4387	385	0.667	385	0.79306
384	0.44456	384	0.67244	384	0.81392
383	0.45257	383	0.67395	383	0.81932
382	0.46265	382	0.67732	382	0.87458
381	0.4751	381	0.68437	381	0.89186
380	0.46595	380	0.6842	380	0.92009
379	0.47647	379	0.68829	379	0.93189
378	0.48257	378	0.70345	378	0.95172
377	0.49028	377	0.70975	377	1.00416
376	0.49287	376	0.71732	376	1.02095

I	V	I	V	I	V
375	0.50674	375	0.72818	375	1.05741
374	0.5085	374	0.72514	374	1.06062
373	0.51526	373	0.72874	373	1.08808
372	0.522869	372	0.73965	372	1.10303
371	0.53354	371	0.74236	371	1.13392
370	0.537	370	0.75204	370	1.18115
369	0.53925	369	0.76281	369	1.20099
368	0.54648	368	0.77028	368	1.23437
367	0.55683	367	0.78698	367	1.26785
366	0.56252	366	0.79372	366	1.30997
365	0.56743	365	0.79481	365	1.30647
364	0.58013	364	0.81133	364	1.33051
363	0.58518	363	0.81342	363	1.40817
362	0.595249	362	0.82635	362	1.4463
361	0.60811	361	0.84321	361	1.4795
360	0.6132	360	0.8508	360	1.47274
359	0.6206	359	0.85803	359	1.5455
358	0.63205	358	0.86874	358	1.60124
357	0.64074	357	0.87863	357	1.60865
356	0.64844	356	0.89108	356	1.62888
355	0.65827	355	0.89368	355	1.59381
354	0.6706	354	0.91977	354	1.7356
353	0.67533	353	0.93021	353	1.74972
352	0.6865	352	0.95154	352	1.72519
351	0.693829	351	0.96506	351	1.80935
350	0.71425	350	0.97475	350	1.84422
349	0.71745	349	0.9901	349	1.86835
348	0.72363	348	0.9966	348	1.95911
347	0.7343	347	1.02152	347	1.82388
346	0.74904	346	1.05254	346	1.80532
345	0.76264	345	1.05191	345	2.08401
344	0.774	344	1.06835	344	2.1131
343	0.78673	343	1.1068	343	2.0813
342	0.79225	342	1.11152	342	2.07913
341	0.81467	341	1.11429	341	2.09444
340	0.80336	340	1.1054	340	2.31996
339	0.8092	339	1.15208	339	1.93308
338	0.83257	338	1.16767	338	2.28205
337	0.84504	337	1.16992	337	2.23362
336	0.85868	336	1.19196	336	2.35128
335	0.86668	335	1.23621	335	2.35937
334	0.87881	334	1.24936	334	2.16722
333	0.88174	333	1.2385	333	2.24268
332	0.86672	332	1.1939	332	2.26598

I	V	I	V	I	V
331	0.90134	331	1.29884	331	2.6273
330	0.90549	330	1.31141	330	2.8244
329	0.93302	329	1.30216	329	2.75572
328	0.92582	328	1.22624	328	2.68107
327	0.93668	327	1.29996	327	2.4541
326	0.94525	326	1.30818	326	2.46699
325	0.95387	325	1.31694	325	2.48089
324	0.96278	324	1.32369	324	2.48336
323	0.97105	323	1.33309	323	2.48751
322	0.98114	322	1.34074	322	2.51104
321	0.99041	321	1.34923	321	2.51823
320	1.00083	320	1.35833	320	2.51039
319	1.01236	319	1.36755	319	2.54005
318	1.02329	318	1.37748	318	2.56021
317	1.03533	317	1.38872	317	2.57912
316	1.04769	316	1.40023	316	2.581
315	1.06131	315	1.41398	315	2.60856
314	1.07646	314	1.42861	314	2.6562
313	1.09107	313	1.44359	313	2.68027
312	1.10728	312	1.46146	312	2.70715
311	1.12375	311	1.48146	311	2.75257
310	1.14195	310	1.50158	310	2.79595
309	1.16003	309	1.52348	309	2.84122
308	1.17901	308	1.54687	308	2.87594
307	1.19899	307	1.57147	307	2.89513
306	1.21849	306	1.59936	306	2.94688
305	1.23803	305	1.6263	305	2.99427
304	1.25716	304	1.65422	304	3.04198
303	1.27771	303	1.68818	303	3.09531
302	1.2994	302	1.72422	302	3.12195
301	1.3212	301	1.75935	301	3.16241
300	1.34234	300	1.805	300	3.16734
299	1.36513	299	1.84707	299	3.3057
298	1.38759	298	1.89499	298	3.31319
297	1.40987	297	1.94393	297	3.39207
296	1.43058	296	1.99554	296	3.45979
295	1.45297	295	2.0446	295	3.52077
294	1.47499	294	2.09601	294	3.55556
293	1.49846	293	2.14766	293	3.4847
292	1.52364	292	2.20292	292	3.5343
291	1.55104	291	2.26463	291	3.60689
290	1.57894	290	2.31965	290	3.79395
289	1.61048	289	2.37514	289	3.86407
288	1.64008	288	2.42868	288	4.08721

I	V	I	V	I	V
287	1.66802	287	2.50111	287	3.9769
286	1.69068	286	2.54021	286	3.83497
285	1.71116	285	2.59234	285	4.06779
284	1.72562	284	2.62662	284	3.76384
283	1.73801	283	2.664	283	4.15643
282	1.74834	282	2.69639	282	3.86163
281	1.75216	281	2.70508	281	4.97325
280	1.75375	280	2.72316	280	4.04159
279	1.75391	279	2.70991	279	4.15096
278	1.74879	278	2.71928	278	3.91487
277	1.74186	277	2.68894	277	4.23273
276	1.73412	276	2.67589	276	3.92194
275	1.72458	275	2.65011	275	4.1246
274	1.71571	274	2.62883	274	4.26004
273	1.70375	273	2.60443	273	4.03009
272	1.69058	272	2.58386	272	3.95099
271	1.67808	271	2.55754	271	3.96086
270	1.66625	270	2.51979	270	3.95579
269	1.65392	269	2.50346	269	3.82657
268	1.64171	268	2.46477	268	3.72518
267	1.62896	267	2.43632	267	3.79661
266	1.62217	266	2.40383	266	3.88606
265	1.61471	265	2.3767	265	3.73039
264	1.6087	264	2.34954	264	3.65991
263	1.60507	263	2.32461	263	3.61985
262	1.60513	262	2.30468	262	3.64145
261	1.60745	261	2.29024	261	3.60382
260	1.61211	260	2.27924	260	3.528
259	1.62101	259	2.27621	259	3.61751
258	1.63142	258	2.2723	258	3.56101
257	1.64607	257	2.2751	257	3.53013
256	1.66429	256	2.28549	256	3.69959
255	1.68592	255	2.30157	255	3.71791
254	1.70917	254	2.32306	254	3.71047
253	1.73685	253	2.34922	253	3.84067
252	1.76851	252	2.37801	252	3.85579
251	1.8038	251	2.41222	251	3.87117
250	1.84422	250	2.45905	250	3.95773
249	1.8884	249	2.51388	249	4.17081
248	1.93686	248	2.56537	248	4.02634
247	1.99163	247	2.63237	247	4.48635
246	2.0522	246	2.70678	246	4.21565
245	2.11716	245	2.79497	245	4.61275
244	2.18671	244	2.88084	244	4.25117

I	V	I	V	I	V
243	2.263	243	2.97598	243	5.38093
242	2.34468	242	3.074	242	4.62948
241	2.4258	241	3.18676	241	4.67671
240	2.50978	240	3.28883	240	4.51931
239	2.6008	239	3.39343	239	4.73084
238	2.68032	238	3.49834	238	4.33176
237	2.77465	237	3.61182	237	4.78124
236	2.85414	236	3.68351	236	4.73687
235	2.95025	235	3.84429	235	4.35704
234	3.03501	234	3.87393	234	4.68454
233	3.12428	233	4.01591	233	4.88969
232	3.20316	232	3.98779	232	4.65107
231	3.2811	231	4.36449	231	4.75507
230	3.36775	230	4.1731	230	4.54493
229	3.4294	229	4.21434	229	5.16631
228	3.48573	228	4.20619	228	4.86902
226	3.60939	226	4.78099	226	6
225	3.69517	225	4.40562	225	4.75165
224	3.8407	224	4.48235	224	4.6197
223	3.89884	223	4.48752	223	6.84099
222	3.97746	222	4.75665	222	6
221	3.95374	221	4.30182	221	5.16819
220	4.09942	220	5.19837	220	4.29674
219	4.05073	219	4.65107	219	4.6754
218	4.15918	218	4.83294	218	4.56792
217	4.40044	217	5.11282	217	4.30608
216	4.50351	216	5.1315	216	4.53538
215	4.67423	215	4.99199	215	4.75387
214	4.23241	214	5.02217	214	4.47163
213	4.53111	213	6	213	4.44801
212	4.2244	212	4.35371	212	4.54232
211	4.41146	211	4.78001	211	4.66421
210	4.40472	210	4.36088	210	4.36524
209	4.49365	209	4.34304	209	4.53543
208	4.50605	208	4.53574	208	4.4125
207	4.2011	207	4.54214	207	4.55043
206	4.39284	206	6	206	4.53329
205	4.75695	205	4.44199	205	4.42169
204	4.13263	204	4.99805	204	4.46916
203	4.21743	203	4.72207	203	4.28208
202	4.39997	202	4.65871	202	4.73919
201	4.57102	201	4.47231	201	4.68386
200	4.37795	200	4.79941	200	5.09271