

Proceso electroquímico en celdas solares sensibilizadas con un colorante natural

Electrochemical process in solar cells sensibilized with a natural dye

Pablo César Carbó Vela,¹
Enrique Rocha Rangel²

Carbó Vela, P. C.; Rocha Rangel, E., Proceso electroquímico en celdas solares sensibilizadas con un colorante natural, *Investigación y Ciencia de la Universidad Autónoma de Aguascalientes*. 56, pp. 3-10, 2012.

RESUMEN

Para aprender de la naturaleza en lo que respecta a uno de los fenómenos más antiguos que han ocurrido en la faz de la Tierra, como lo es la fotosíntesis, es que investigadores han desarrollado modelos que imitan los procesos de absorción de luz solar realizada por las plantas verdes. En este trabajo se describe la construcción de una celda solar cuyo funcionamiento trata de imitar la manera de captar la energía solar tal y como lo hacen las plantas. De acuerdo con los resultados obtenidos en la construcción de la celda solar y las respuestas eléctricas generadas en las mediciones de sus propiedades fotoelectroquímicas, se puede concluir que estas celdas imitan a la fotosíntesis natural de las plantas verdes en cuanto a su proceso de absorción de la luz y transferencia de electrones en donde ambos procesos se realizan por separado. Por otro lado, presentan similitud en cuanto a una dependencia lineal en el arreglo de celdas solares al incrementarse la captación de energía solar y su conversión fotoelectroquímica.

Palabras clave: imitar, celda solar, colorante, fotosíntesis, plantas, energía.

Key words: imitate, solar cell, dye, photosynthesis, plants, energy.

Recibido: 7 de Agosto de 2012, aceptado: 22 de Octubre de 2012

¹ Departamento de Investigación y Posgrado, Universidad Politécnica de Victoria, pcarbov@upv.edu.mx.

² Departamento de Investigación y Posgrado, Universidad Politécnica de Victoria, erochar@upv.edu.mx.

ABSTRACT

In order to learn about one of the most ancient phenomena that has happened over the face of the earth, such as the photosynthesis, is that several researchers have developed models that imitate the light sun absorption process through green plants. In this article the construction of a solar cell, of which its function tries to imitate how to capture solar energy as plants do, is described. According to the results obtained in the construction of the solar cell, and the electrical responses generated in the measurements of photo-electrochemical properties, one can conclude that these cells imitate natural photosynthesis of green plants in their process of absorption of light and electron transfer where both processes are performed separately. On the other hand, they show similarities in terms of a linear relationship in the array of solar cells with increased uptake of solar and conversion photo-electrochemical.

INTRODUCCIÓN

Una sorprendente maquinaria perfeccionada por la naturaleza a lo largo de los siglos es la fotosíntesis natural, que es el proceso por medio del cual las plantas, algunas bacterias y las algas usan la luz solar como fuente de energía, el CO₂ de la atmósfera y el agua como químicos para llevar a cabo dos reacciones importantes para la supervivencia y el crecimiento de la humanidad: la descomposición del agua en oxígeno molecular, acompañado por la reducción de CO₂ en carbohidratos y otros productos ricos en carbón (Blankenship, 2002; Gernot, 2008; Buchner y Ewingen, 2009).

La extensa quema de combustibles fósiles y la gran contaminación de la industrialización han alterado el balance natural de niveles de CO₂ en la atmósfera. La absorción significativa de la parte infrarroja de la radiación solar y la longevidad del CO₂ atmosférico están causando el efecto invernadero. Los dos retos más grandes que encara la humanidad en el siglo XXI son el incremento global de la demanda de energía y el control del nivel de emisiones de CO₂ para regular el efecto invernadero. Por lo tanto, el énfasis está en el desarrollo de fuentes de energías alternativas por medio del desarrollo de energías renovables, asegurando protección y armonía con el medio ambiente.

En términos de energía, la radiación solar que alcanza la superficie de la Tierra es extraordinariamente grande, en el rango de los terawatts. Si se pudiera convertir y almacenar un pequeño porcentaje de esta fuente libre y abundante, las necesidades energéticas de la Tierra serían cubiertas. Debido a que la luz solar está disponible por un tiempo limitado durante el día, ésta se tiene que convertir y almacenar para ser usada. Los dos acercamientos son la conversión fotoquímica y el almacenamiento de la energía solar: conversión directa de energía solar en electricidad, la cual puede ser usada para varias necesidades o ir directo a la generación de altas fuentes de combustibles, tales como el hidrógeno molecular del agua. Así, la fotosíntesis artificial es una aproximación importante, la cual surge debido al nacimiento de una ciencia llamada biomimética (Kalyanasundaram y Graetzel, 1982; Graetzel, 1983; Collings y Critchley, 2005).

Dentro de los elementos estructurales y las características de la reacción de la fotosíntesis artificial son usados sistemas más simples para alcanzar resultados de fotosíntesis natural. Debido a que la eficiencia en la conversión de energía solar de la fotosíntesis natural es de poco porcentaje, la esperanza es hacerlas mejor con sistemas artificiales. Diferentes acercamientos están siendo explorados por químicos de todo el mundo y resultados destacados han sido obtenidos en algunas áreas claves (Lewis, 2004; Oxtoby, 2005; Nozik y Archer, 2008).

En este documento se hará una breve exposición acerca de los resultados obtenidos en la construcción y caracterización de las celdas solares sensibilizadas con colorante, mejor conocidas como tipo DSSC (del inglés, *Dye Sensitized*

Solar Cell); y un breve análisis del proceso electroquímico que, según la literatura citada, imita los procesos de la fotosíntesis natural realizada por las plantas verdes (Kalyanasundaram y Graetzel, 1982).

Celdas solares

Existen las celdas solares convencionales tales como las basadas en silicio, las cuales se encuentran entre las más difundidas en la actualidad, aunque también son muy costosas en su proceso de fabricación y por consiguiente en el mercado, no pudiendo así competir con las otras fuentes de energía basadas en combustibles fósiles, que aunque contaminan más, representan un costo mucho menor al usuario (Halme, 2002; Gessert et al., 2003). Asimismo, existen celdas solares basadas en elementos compuestos, como el telurio de cadmio o telurio de azufre (CdTe/STe) y otros tipos de celdas solares (usados fundamentalmente a escala de laboratorio), pero son en general muy costosas y por lo mismo, no se encuentran difundidas a escala comercial para aplicaciones terrestres.

Las celdas solares fotoelectroquímicas constituyen otra variante en la conversión fotovoltaica. Estas celdas basan su principio de funcionamiento en la unión de un semiconductor con un electrolito. La interfaz electrolito-semiconductor es muy fácil de formar (basta con ponerlos en contacto), lo que constituye una ventaja frente a otras uniones sólidas y supone un abarataamiento de los costos en el diseño de celdas solares, en la que los procesos de absorción de luz y de transferencias de electrones se realizan por separado (Oregon y Graetzel, 1991).

Al utilizar celdas fotoelectroquímicas se logró alcanzar eficiencias de 15-17% en la conversión fotovoltaica (Meissner, 1999; Lewis, 2001). Sin embargo, la aplicación a gran escala de esta interfaz como alternativa energética no fue posible, ya que los semiconductores idóneos para el aprovechamiento de la energía solar suelen degradarse con relativa rapidez en contacto con electrolitos. Los electrolitos no acuosos resultan más estables, pero disminuye con ellos sensiblemente la eficiencia de las celdas. Los óxidos semiconductores resultan ser mucho más resistentes a la corrosión pero, por presentar una banda prohibida ("gap") relativamente ancha, sólo aprovechan una parte muy pequeña del espectro solar (Chandra y Pandey, 1982; Mao et al., 1994).

Celdas solares con colorante

Las celdas solares nanocrystalinas sensibilizadas con colorante (DSSC, *dye-sensitized solar cell*) son un nuevo tipo de celda fotovoltaica, donde el material que absorbe la radiación electromagnética, dióxido de titanio, en un colorante orgánico, se encuentra absorbido a otro material, por el cual se propagarán los electrones generados. En este tipo de dispositivos tiene lugar un fenómeno semejante al de la fotosíntesis, puesto que en ambos procesos intervienen colorantes orgánicos y, tanto en uno como en otro, como ya se expresó con anterioridad, la absorción de fotones y el transporte eléctrico tiene lugar en materiales diferentes y ocurren por separado (Oregon y Graetzel, 1991).

Funcionamiento de una celda DSSC

El sistema de operación de una 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 representado en la figura 1 (a). En segundo lugar, el colorante inyecta electrones en la banda de conducción del TiO_2 , quedando así positivamente cargado (D^+). Los electrones inyectados en la banda de conducción del Dióxido de Titanio viajan por la red nanocrystalina hasta encontrar el sustrato conductor por donde acceden al circuito externo. Por otro lado, el colorante vuelve a su estado original tomando electrones de los iones I^- presentes en el electrolito que pasan a formar I_3^- , estos últimos se regeneran a su vez en el contraelectrodo, reacción

catalizada por la presencia de un recubrimiento de platino en el ánodo, cerrándose así el circuito. Estas transferencias de carga se realizan gracias a las diferencias entre los niveles energéticos de los componentes de la celda, como se ha representado en el diagrama de la figura 1 (b). A diferencia de las celdas solares basadas en uniones p-n de silicio, en las celdas de semiconductor con colorante, los fenómenos de absorción y de transporte electrónico tienen lugar en regiones diferentes de la celda, de ahí que se realicen por separado. Se cree que en este tipo de celdas, la separación de cargas no se debe a la acción de un campo eléctrico, sino más bien a la competición entre las cinéticas de transferencia de electrones, en un sentido y en el contrario, en las interfaces entre el óxido, el colorante y el electrolito. Más detalles sobre el funcionamiento de la transferencia de carga en este tipo de celdas solares se pueden encontrar en la literatura respectiva (Oregon y Graetzel, 1991; Hagfeldt y Graetzel, 1995; Bisquet *et al.*, 2004).

La celda solar sensibilizada con colorante y la fotosíntesis

Se han dado discusiones acerca de las similitudes entre el mecanismo de acción de la celda solar sensibilizada con colorante o celda Graetzel y la fotosíntesis en las plantas verdes. En la fotosíntesis aeróbica, los fotones, el dióxido de carbono y el agua se combinan para producir carbohidratos y oxígeno. En la tabla 1 se puede observar la relación entre los componentes de una celda DSSC y la fotosíntesis.

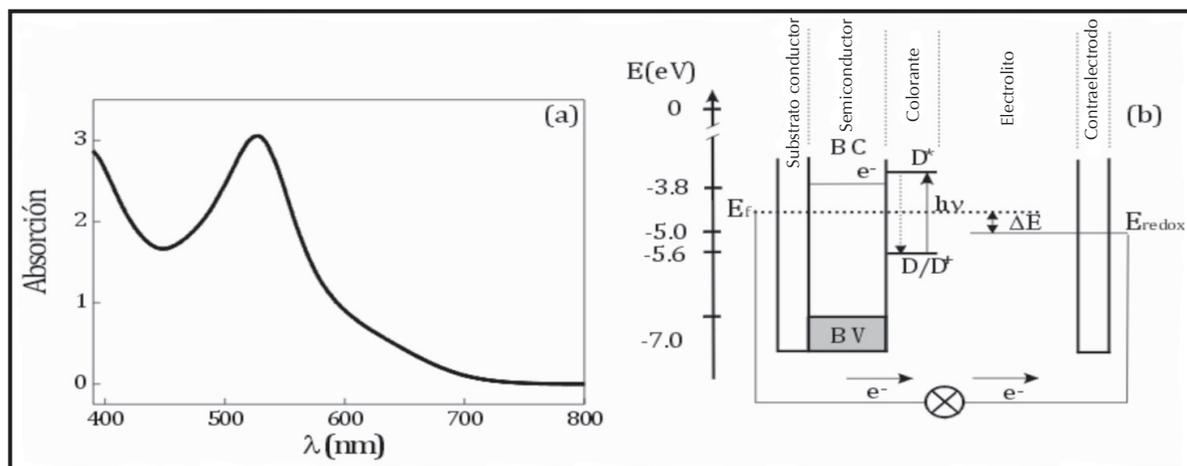


Figura 1. (a) Espectro de absorción del colorante de rutenio polipiridilo N-535. (b) Diagrama de los niveles de energías de los distintos componentes de una DSSC típica (Hagfeldt y Graetzel, 1995).

Tabla 1. Relación entre los componentes de una celda DSSC y la fotosíntesis

Subsistema	Celda Solar DSSC	Fotosíntesis
Aceptor de electrones	Nanopartículas TiO_2	Dióxido de Carbono
Donante de electrones	Electrolito Triyoduro	Agua
Absorbedor de fotones	Colorante natural	Clorofila

MATERIALES Y MÉTODOS

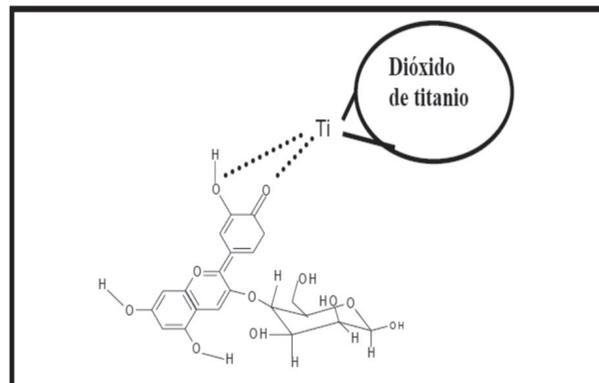
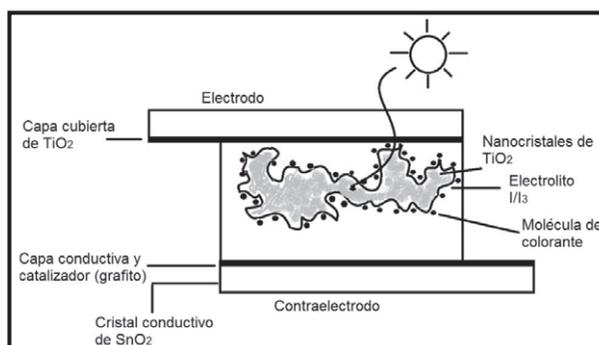
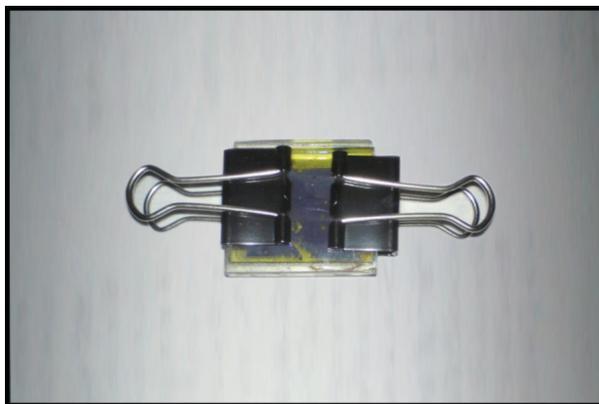
Construcción de la celda DSSC

Este trabajo se basó en una celda fotovoltaica con colorante, como la diseñada por Smestad y Graetzel (1998), misma que se construyó con base en un sustrato conductor transparente de sílice cubierta con una película de dióxido de estaño con flúor ($F:SnO_2$), sobre el cual se depositó una capa de 5 a 10 micras de grosor de nanocristales de TiO_2 (anatasa). Sobre la superficie del semiconductor se encontraba absorbido un colorante natural a base de zarzamoras. En la literatura se han reportado tinturas orgánicas que contienen la molécula conocida como antocianina extraída de la pigmentación de las frambuesas, manzanas, peras, uvas, zarzamoras, ciruelas y semillas de granada; también de flores, como la jamaica y rosas, y verduras, como col morada y maíz morado, y de las hojas verdes de los cítricos de donde se extrae la clorofila (Xiao, 1998). Un dato interesante es que no todo lo que tiene tintura orgánica, como es el caso de las fresas, contiene esta molécula. La antocianina posee grupos $-OH$ que se anclan al dióxido de titanio. En la figura 2 se puede observar este proceso.

Este electrodo se encontraba sumergido en un electrolito que, siendo líquido, pudo embeber completamente la estructura porosa de óxido, que a su vez contenía un par redox, yoduro-triyoduro (I^-/I_3^-) en un solvente orgánico. Por último, el contraelectrodo fue otro sustrato conductor cubierto por una película delgada de grafito. Los distintos elementos que conformaron la celda DSSC se encuentran esquematizados en la figura 3.

En la figura 4 se muestra la fotografía de la celda solar aquí construida, en donde se puede apreciar su ensamble sencillo.

Una vez construida la celda, se procedió hacer las conexiones debidas para observar las características fotoelectroquímicas, tales como el voltaje en circuito abierto (V_{oc}), la corriente en corto circuito (I_{sc}) y la potencia (P_m).


Figura 2. Anclaje de la antocianina a la película nanoporosa del TiO_2 (Xiao, 1998).

Figura 3. Esquema de una celda solar de dióxido de titanio con colorante.

Figura 4. Celda solar de dióxido de titanio con colorante.

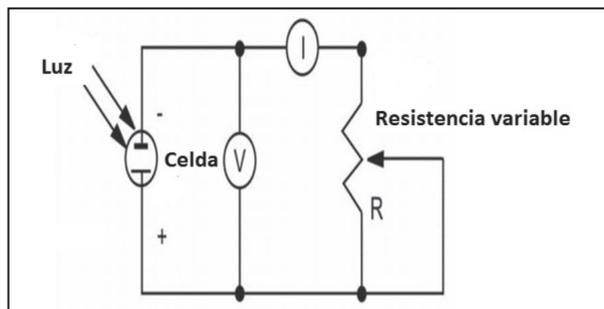


Figura 5. Diagrama del circuito para la evaluación de la celda solar DSSC (Sekar y Gehlot, 2010).

En las figuras 5 y 6 son mostrados tanto el diagrama del circuito hecho para evaluar la celda de la celda construida y la fotografía de la misma, respectivamente.

Basado en el registro de los datos con respecto a la corriente y voltaje, se procedió a hacer las conexiones tal y como ya se mostraron en las figuras 5 y 6; entonces se incrementaron los valores de la resistencia de manera gradual por medio de un potenciómetro de 500 ohms y también se procedió a hacer 14 mediciones cuyos resultados son mostrados en la figura 11.

RESULTADOS

Cinco celdas DSSC con dimensiones aproximadas de área activa de 1.8 x 1.5 cm de las construidas fueron conectadas en serie y se expusieron a la luz solar. A continuación se midió el voltaje generado en ellas de manera progresiva, es decir, primero se registró la medición de la celda 1, resultando 0.27 V, luego se conectó la celda 1 con la celda 2, resultando 0.47 V, y así sucesivamente

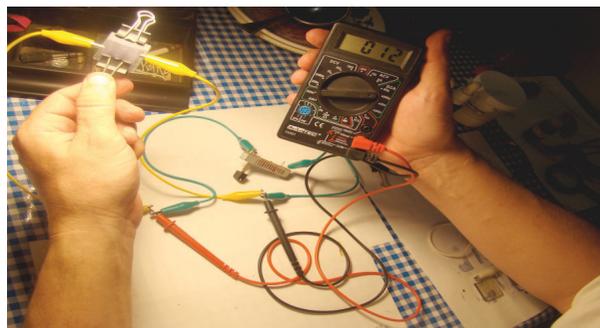


Figura 6. Fotografía mostrando las conexiones para la evaluación de la celda solar construida.

hasta completar las cinco celdas, con el objetivo de determinar si existía una dependencia lineal. Las figuras 7 y 8 muestran las mediciones de las celdas 1 y 2 por separado y la figura 9 expone las 2 celdas conectadas en serie y sus respectivas mediciones. La figura 10 presenta la gráfica obtenida con el total de las mediciones.

La gráfica de la figura 11 muestra las mediciones de voltaje y corriente (V-I) correspondientes a la celda DSSC construida y cuya fotografía es revelada en la figura 6. Se grafica la corriente en corto circuito I_{sc} y voltaje en circuito abierto V_{oc} . El experimento se basó en 14 mediciones reguladas con un potenciómetro de 500 ohms, como ya se mencionó, y la celda fue iluminada con luz artificial con base en la luz halógena, la cual reproduce condiciones de radiación similares a la luz solar (Abalos, 2005).

La gráfica de la figura 12 muestra la curva generada de las mediciones de voltaje y potencia (V-P) correspondientes a la celda DSSC construida (figura 6).



Figura 7. Celda DSSC 1.



Figura 8. Celda DSSC 2.

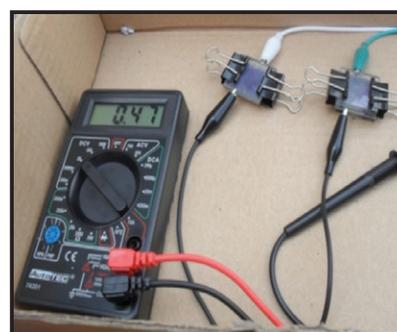


Figura 9. Celdas DSSC 1 y 2 conectadas en serie.

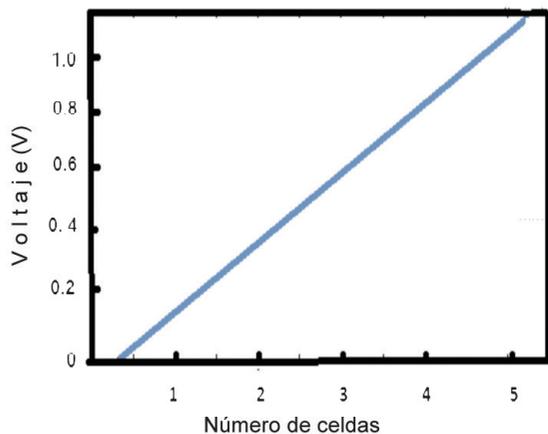


Figura 10. Gráfica de la relación entre voltaje y el número de celdas.

DISCUSIÓN

Se ha hecho un estudio de una celda solar sensibilizada con colorante, con el fin de determinar si existía similitud con respecto a la forma en cómo las plantas y las hojas de los árboles captan la luz solar y la aprovechan para sus procesos de absorción de luz y de transferencia de electrones; y con base en los resultados registrados en las mediciones de la celda solar construida, se pudieron determinar algunas de las características, tales como la corriente en corto circuito, el voltaje en circuito abierto y la potencia que coinciden con la literatura citada.

Con base en los resultados obtenidos de la gráfica de la figura 10, se pudo observar que existía una dependencia lineal entre el número de celdas conectadas en serie y el voltaje, el cual, como variable dependiente, se incrementó a medida de que se conectaron más celdas.

Se han hecho investigaciones acerca del patrón que existe entre las hojas y ramas de los árboles y su colecta de luz solar a medida de que las ramas entran en contacto con la luz solar, y se ha encontrado que sigue un arreglo en espiral en lugar de ser plano como el de los arreglos de las celdas solares para formar los módulos fotovoltaicos, lo cual le favorece para aprovechar los beneficios de la radiación solar; además, un dato interesante que vale la pena informar es acerca de que las hojas y ramas están arregladas siguiendo la secuencia de Fibonacci, la cual presenta una relación lineal de recurrencia (Outtasight, 2011).

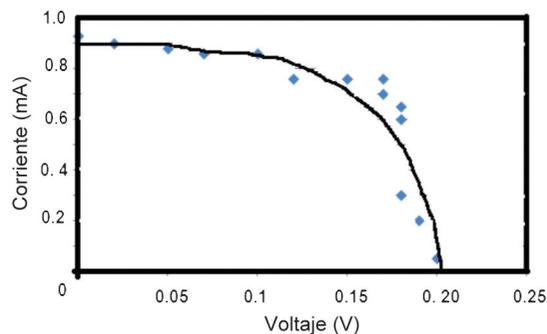


Figura 11. Gráfica de la curva V-I de la celda DSSC con luz artificial.

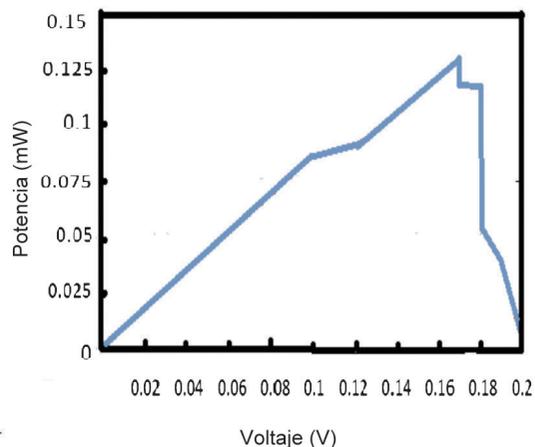


Figura 12. Curva P-V de la celda DSSC con luz artificial.

Con base en los resultados obtenidos en la figura 11, se puede concluir que las mediciones hechas muestran una tendencia a la curva V-I. Asimismo, se muestra la curva que corresponde con los experimentos realizados con antocianina a base de zarzamoras en los trabajos de Zweibel (1990, 1993).

En la figura 12 se puede observar que sigue una tendencia a presentar una curva, como la mostrada por Andújar *et al.* (2004).

CONCLUSIONES

Se ha presentado un estudio acerca de las celdas solares tipo DSSC y su relación con la fotosíntesis natural exhibida en las plantas verdes. Con base en los resultados obtenidos en la construcción de la celda solar y las respuestas generadas en sus propiedades fotoelectroquímicas, se puede concluir que las celdas solares tipo DSSC:

- a) Imitan a la fotosíntesis natural de las plantas verdes en cuanto a su proceso de absorción de la luz y transferencia de electrones en donde ambos procesos se realizan por separado.
- b) Presentan una similitud en cuanto a una relación de repetitividad en el arreglo de celdas solares al incrementarse la captación de energía solar y su conversión fotoelectroquímica.

Cabe señalar que aún no existen estudios lo suficientemente profundos y sustentados acerca de lo mencionado de estas celdas y cómo sus procesos electroquímicos imitan la fotosíntesis natural. No obstante, el interés se ha ido incrementando con los años, y por los avances vistos en la biomimética, se puede decir que en un futuro no muy lejano, se confirme lo que los estudios recientes parecen indicar acerca de lo expuesto en el presente trabajo.

LITERATURA CITADA

- ABALOS, C. *et al.*, Comportamiento de la intensidad de la luz de las lámparas halógenas y leds a través de la resina compuesta. *Dentum*, 5(3): 102-106, 2005.
- ANDÚJAR, J.M.; DURÁN, E.; PILIOUGINE, M.; SIDRACH DE CARDONA, M.; GALÁN, J., Different Methods to Obtain the I-V Curve of PV Modules: A Review. In: *Proceedings of the 33rd IEEE PVSC*. San Diego, CA, 2008.
- BISQUERT, J.; CAHEN, D.; HODES, G.; RÜHLE, S.; ZABAN, A., Physical Chemical Principles of Photovoltaic Conversion with Nanoparticulate, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B.*, 108: 24-29, 2004.
- BLANKENSHIP, R.E., *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. England: Blackwell Science, 2002.
- BUCHNER, T.B.; EWINGEN, N.H., *Photosynthesis: Theory and Applications in Energy, Biotechnology and Nanotechnology*. USA: Nova Science Publishers, 2009.
- CHANDRA, S; PANDEY, R.K., Semiconductor Photoelectrochemical Solar Cells. *Physical State Solid (a)*, 72: 415-454, 1982.
- COLLINGS, A.; CRITCHLEY, C., *Artificial Photosynthesis: From Basic Biology to Industrial Applications*. USA: Wiley-VCH, 2005.
- GERNOT, R., Primary Processes of Photosynthesis: Principles and Apparatus. RSC Publishing, 9: 61-63, 2008.
- GESSERT, T., COUTTS, T., DUDA, A., DHERE, R., JOHNSTON, S., LEVI, D., *NREL National Center for Photovoltaics and Solar Program*, Denver, Colorado: Review Meeting; 2003.
- GRAETZEL, M., *Energy Resources Through Photochemistry and Catalysis*, USA, Academic Press, 1983.
- HAGFELDT, A.d GRAETZEL, M., Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems, *Chemica, Reviews*, 95 1), 1995.
- HALME, J., *Dye-Sensitized Nanostructured and Organic Photovoltaic Cells: Master's thesis*, Finland: Helsinki University of Technology, Department of Engineering Physics and Mathematics. 2002.
- KALYANASUNDARAM, K., KIWI, J.& GRAETZEL, M., *Structure Bonding*, Berlin Vol. 49, 30-36, 1982.
- LEWIS, N S., *Global Energy Perspective*, USA, California Institute of Technology, Division of Chemistry, 2004.
- LEWIS, N S.: New Directions and Challenges in Electrochemistry: Frontiers of Research in Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 508, 1-10, 2001.
- MAO, D., KIM, K.d FRANK A., Open Circuit Photovoltage and Charge Recombination at Semiconductor / Liquid Interfaces, *Electrochemical Society*. 141, 1231-1236, 1994.
- MEISSNER, D., Solar Technology - Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, German : Electronic Release, 1999.
- MOHAMMAD, P., *Handbook of Photosynthesis*, USA, CRC Press Taylor & Francis Group, 2005.
- NOZIK, A Jd; ARCHER, M D., *Photochemical and Photoelectrochemical Approaches to Solar Energy Conversion*. *World Scientific Pub Co Inc.*, 3, 760, 2008.
- OREGAN, B.d GRAETZEL, M., A Low-Cost High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films, *Nature*, 353, 63-66, 1991.

- OXTOBY, D W., GILLIS, H P.d NACHTRIEB, N H., *Principles of Modern Chemistry*, Thomson/Brooks/Cole, 1104, 2005.
- SEKAR, N., GEHOT V., *Metal Complex Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments*, India: Institute of Chemical Technology, 2010.
- SMESTAD, G P.d GRAETZEL, M., Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, *Journal Chemical Education*, 75, 752, 1998.
- XIAO, Z., LI, M., XU, M.; LU, Z., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59, 911-914, 1998.
- ZWEIBEL, K., *Solar Power: The Photovoltaics Challenge*, USA, Plenu3, 1990.
- ZWEIBEL, K., Thin-Film Photovoltaic Cells. *American Scientist*, 81, 362-369, 1993.

Dictiotopografía

- OUTTASIGHT, J., Fibonacci Pattern Solar Arrays, *Navitron Renewable Energy and Sustainability Forum*. Disponible en <http://www.amnh.org/nationalcenter/young-naturalistawards/2011/aidan.html>, (14 de febrero de 2012).