

Fabricación y Caracterización de una Células Solar de Colorante

Investigadores participantes: Jesús Ant. Idígoras León (jaidileo@upo.es) y Juan Antonio Anta Montalvo (anta@upo.es)

Número de alumnos participantes en el proyecto: 4 alumnos máximo

Nivel educativo del alumnado: 1º Bachillerato

Conocimientos y aptitudes previas: Algunos términos con los que los alumnos deben de estar al menos ligeramente familiarizados son: *absorbancia, semiconductor, electrón, estado excitado, proceso de oxidación y reducción, potencial redox, transferencia de carga y condiciones de circuito abierto y cerrado.*

Sesiones: 3 mañanas. Se recomiendan que sean en la misma semana y durante el mes de Febrero.

Introducción

Actualmente, la industria solar está dominada por dispositivos fotovoltaicos basados en semiconductores inorgánicos como el silicio. Sin embargo, estos dispositivos tienen asociado un alto coste de fabricación debido al alto grado de pureza que es necesario para obtener un dispositivo eficiente y a los procesos implicados en su construcción. No obstante, a pesar que, el precio de los paneles solares de Si ha bajado considerablemente debido fundamentalmente a la sobreproducción por parte de la industria china, muchas de las líneas de investigación en el sector energético fotovoltaico están centradas en la búsqueda de alternativas mucho más económicas.

En este contexto surgen nuevas tecnologías como las *células solares orgánicas* o las *células Grätzel* (también conocidas como *DSSC: Dye-Sensitized Solar Cells*), las cuales ofrecen una serie de ventajas como por ejemplo ser semi-transparentes y/o flexibles. Estos dispositivos aparecieron en 1991 tras ser “inventadas” por Grätzel y O'Regan con una eficiencia del 11%. Sin embargo, a día de hoy, tras años de numerosos estudios científicos, el record de eficiencia ha alcanzado el 14%. Debido a su bajo coste de producción junto con su alta eficiencia, estos dispositivos son considerados como una **opción real** para ser comercializadas.

Las DSSC están basadas en una capa de un semiconductor nanoestructurado sensibilizado con colorante, donde los procesos de transferencia de cargas son muy similares a los que tienen lugar en la fotosíntesis de las plantas. Una célula DSSC típica está basada en una capa fina, de unos 5-10 μm , de dióxido de titanio (TiO_2) nanoestructurado, formado por un agregado de nanopartículas (20-25 nm) bien contactas entre sí, permitiendo un buen contacto eléctrico para el transporte de electrones a través de toda la matriz porosa. Esta película nanoestructurada se sensibiliza con un colorante capaz de captar fotones en la zona visible del espectro

electromagnético, y de generar, a consecuencia de ello, electrones libres, o casi libres en el TiO_2 tras un proceso de inyección electrónica. Finalmente, los poros de la película nanoestructurada se llenan con un medio conductor de huecos (cargas positivas), como un electrolito donde tienen lugar procesos redox. El resultado final consiste en dos matrices (sólida: TiO_2 + colorante, líquida: electrolito) interpenetradas y que ofrecen una enorme área interna de contacto (**Figura 1**) del orden de unas mil veces la de un electrodo compacto con la misma extensión.

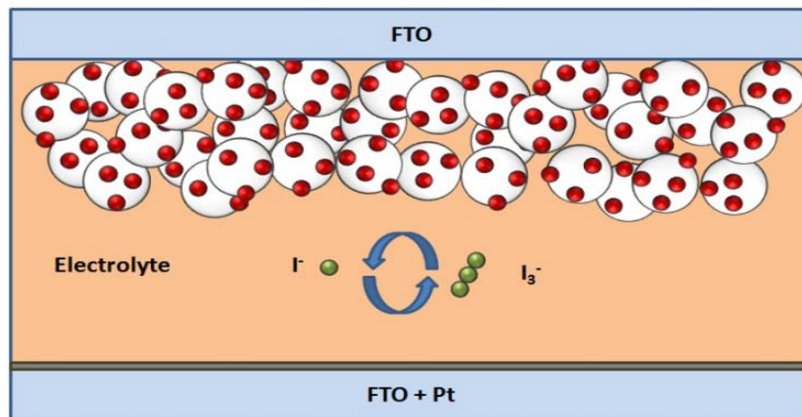


Figura 1. Esquema de una célula solar nanoestructurada de colorante (célula DSSC)

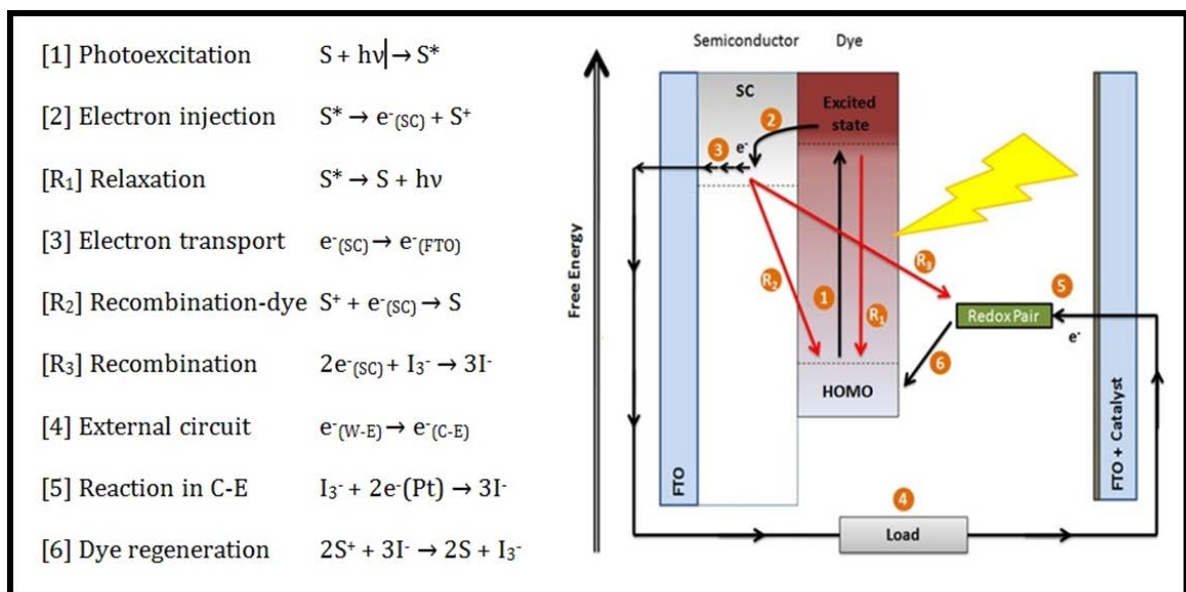


Figura 2. Procesos de transferencia de carga que tienen lugar en una célula DSSC

Bajo condiciones de iluminación, las moléculas de colorante absorbidas sobre el TiO_2 a través de sus **grupos -OH y/o -COOH** pasan a un estado excitado (S^*) por absorción de un fotón. A continuación, desde el colorante en estado excitado se inyecta un electrón a la banda de conducción del óxido, el cual viaja a través de la película nanoestructurada hasta el electrodo, y circula por el circuito externo hasta llegar al contraelectrodo. El colorante tras llevar a cabo la

inyección electrónica queda en su estado oxidado (S^+), no obstante, gracias a un donante de electrones presente en el electrolito (I^-) es reducido volviendo así a su estado fundamental. En este proceso de regeneración del colorante, las moléculas de yoduro (I^-) pasan a su estado oxidado: triyoduro (I_3^-). Estas moléculas (huecos) viajan a través de la disolución de electrolito hasta llegar al contraelectrodo, donde se reduce gracias al electrón que proviene del circuito externo, cerrándose así el ciclo (**Figura 2**).

Objetivos del proyecto

En esta práctica se planea la fabricación y la caracterización de dispositivos DSSC utilizando TiO_2 comercial, un electrolito (basado en el par redox yoduro/triyoduro) y un **colorante natural aportado por el alumno**.

El alumno deberá discutir la capacidad de sensibilización del colorante basándose en su espectro de absorción UV/vis, su capacidad de adsorción a la película de TiO_2 y su capacidad de generación de corriente eléctrica. Para ello se medirá una Curva IV (intensidad-voltaje) bajo iluminación.

Metodología

Preparación de la solución de electrolito. Utilizaremos como electrolito una disolución 0.5M de yoduro de potasio y 0.05M de yodo en carbonato de acetonitrilo. La solución resultante será un equilibrio de los siguientes compuestos: $I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$

NOTA: KI, peso molecular: 166.01 u.m.a.

I_2 , peso molecular: 253.81 u.m.a.

Preparación de la suspensión de dióxido de titanio. En primer lugar, es necesario elaborar una disolución de ácido nítrico de pH entre 3 y 4, a partir de ácido nítrico concentrado. Se toma 150 ml de agua destilada y se va añadiendo gota a gota hasta alcanzar el pH deseado, para ello, utilizar un pH-metro (aprox 2-3 gotas).

Se usa un mortero como recipiente, donde se verterán 2ml de la disolución de ácido nítrico (aprox. pH 3.5) y 6.5ml de etanol. Una vez homogeneizado el disolvente, se añade poco a poco 1.5 g de polvo de TiO_2 (P25, Degussa). La masa que se forma no adquirirá consistencia pastosa hasta que hayamos añadido la totalidad del polvo empleado, es muy importante que machaquemos muy bien la mezcla durante todo el proceso, debido a que la fuerza mecánica que aplicamos sirve para desagregar las partículas de dióxido de titanio. Transcurrido este paso, la solución de dióxido de titanio tendrá un aspecto similar a pintura blanca diluida.

Deposición de la película de dióxido de titanio. Tomamos los cristales de vidrio conductor (FTO) y los lavamos con etanol en el ultrasonido (es importante que queden perfectamente transparentes, libres de pelusas). Medimos la conductividad de ambos cristales utilizando un multímetro, para diferenciar la cara conductora sobre la cual depositaremos el TiO_2 .

Una vez depositado los FTOs se se introduce en el horno y se establece un programa de temperatura, basado en una rampa de 40 min hasta alcanzar los 500°C y un periodo de 30 min a tal temperatura. Finalmente se deja enfriar hasta la temperatura ambiente.

A continuación se describe los dos métodos de deposición que se utilizarán:

+ Doctor Blade:

Colocamos uno de los cristales con la cara conductora hacia arriba. Gracias a la cinta adhesiva, podemos delimitar el área sobre el cual depositar la película, como se observa en la **Figura 3**. La cinta adhesiva tiene tres funciones fundamentales: sirve como sujeción a los cristales; proporciona un grosor uniforme para la película de TiO₂ y delimitar el área de las películas.

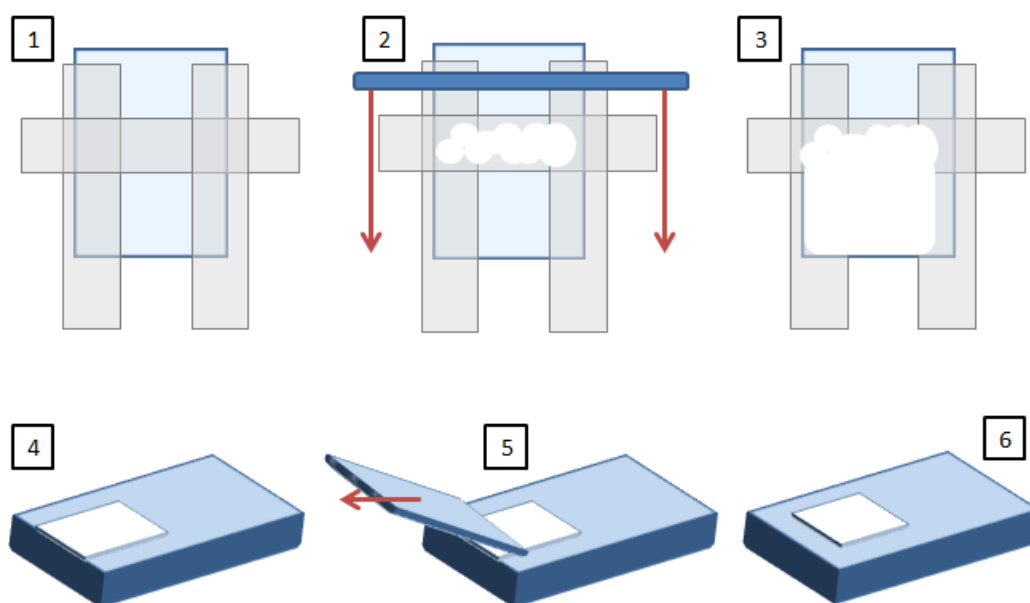


Figura 3. Ilustración del método doctor-blade para la aplicación de la película de TiO₂

Tras la colocación de las cintas, se deposita con una espátula la suspensión de TiO₂ formando una línea en el extremo del cristal. Deslizar una varilla de vidrio desde un lado a otro del cristal para distribuir la pasta por toda la superficie. El movimiento de la varilla debe ser horizontal y continuo, para obtener una capa uniforme. Una vez seco, deben despegarse con cuidado las cintas adhesivas para que no queden en el cristal restos de pegamento y para que no se dañe la película de TiO₂. Si la película no es uniforme, deben limpiarse el cristal y la varilla con un pañuelo de papel empapado de etanol y se repetirá el procedimiento explicado.

+ Screen-printing

Una vez ajustada y fijada la pantalla al soporte (**Figura 4**), extender la pasta a lo largo de la pantalla con la espátula para rellenar los poros de la malla. Bajar la pantalla hasta que esté en contacto con los FTO colocados por debajo y repetir proceso aplicando algo más de fuerza. Esperar 2 min, para que la pasta se relaje y se eliminen las tensiones superficiales antes de realizar la siguiente *pasada*. Cada dos pasadas los FTOs se someterán a 120°C durante 10 min. Repetir el proceso hasta conseguir el grosor deseado de la película.



Figura 4. Ilustración del equipo de screen-printing para el depósito de películas de TiO_2

Sensibilización (tinción) de la película de dióxido de titanio. Para que la célula funcione bajo luz solar, es necesario sensibilizar la misma con un colorante que absorba en el visible. Dependiendo del colorante que hayamos seleccionado se utilizará un método de tinción directa o a partir de una disolución del colorante un disolvente apropiado. A continuación se detallan algunos ejemplos:

Tinción con clorofilas (hojas): Troceamos y machacamos en un mortero varias hojas junto con 2 o 3 mililitros de acetona. Filtramos esta solución y la pasamos a un bote de cristal cubierto completamente de papel de aluminio. Añadimos a través del filtro varios mL más de acetona, los suficientes para cubrir el electrodo completamente. Se añaden a través del filtro para extraer los restos de clorofila que hayan quedado en él. La disolución es de un vivo color verde. Introducimos cinco o seis trozos de hoja de unos $4 \cdot 4 \text{ mm}^2$ en el bote. Finalmente, metemos en el bote el electrodo, lo cerramos y lo dejamos 24 horas en un lugar oscuro. Durante este tiempo el colorante se está adhiriendo a la película de TiO_2 . Al día siguiente nos encontraremos el electrodo con un color verdoso-amarillento, que nos revela que la tinción se ha producido correctamente. Si el electrodo no lo vamos a usar inmediatamente después de que se haya realizado la tinción, es preferible que se deje en la disolución de acetona y clorofila hasta que se necesite.

Tinción con antocianinas (flores rojas, púrpuras o azules). Las flores, al igual que las hojas de los árboles, tienen consistencia sólida, por lo que es necesario que se realice la extracción del pigmento en un medio líquido. Para ello se prepara una disolución de metanol, ácido acético y agua en proporciones 25:4:21. Así, echamos en un matraz: 125 mL de metanol con 20 mL de acético y 105 mL de agua destilada. El resultado son menos de 250 mL de disolución extractora (el volumen total no es la suma de los volúmenes parciales debido a que no son líquidos ideales). Ponemos entonces los pétalos de la especie que queramos utilizar en el mortero (necesitaremos más o menos flores según el tamaño de las flores de cada especie: unas 4 para la adelfa, 10 para la achicoria y 15 para la borraja), y 5 mL de la disolución extractora. Se filtra la solución a un recipiente cubierto con papel de aluminio y se añaden sobre el embudo los mililitros de solución

extractora necesarios para cubrir el electrodo. Se tapa herméticamente y alejado de la luz. El electrodo se dejará 10 o 15 minutos, al igual que para la tinción con mora o granada. La capa de dióxido de titanio se queda teñida de un color violáceo. Es muy importante que en el mortero solamente echemos los pétalos de las flores, sin que caigan otros restos vegetales como los sépalos o brácteas, debido a que éstos contienen otros pigmentos, como la clorofila, que nos podrían llevar a resultados erróneos. Estambres y estilo también se pueden echar si vemos que presentan una coloración similar a la de la flor.

Tinción con antocianinas (semillas de granada o mora, piel de uva, vino tinto). En primer lugar, tomamos cinco o seis moras y les extraemos el jugo utilizando el mortero. Filtramos el zumo y lo depositamos en un recipiente cubierto de papel de aluminio. En ese mismo extracto, se coloca el electrodo y se deja durante diez o quince minutos para que se adsorba el colorante. Transcurrido este tiempo, el electrodo presentará un color violáceo-azulado. Si el color no es muy intenso, se puede dejar unos minutos más en la solución. La adsorción de la antocianina es muy rápida, a diferencia de la clorofila. La película de TiO_2 queda de color violáceo. El procedimiento a seguir para la granada es el mismo que se sigue con las moras, pero machacando semillas de granada para sacarles el jugo. La técnica para extraer el pigmento de las uvas, es semejante a la empleada con las flores. Se emplea sólo la piel de las uvas (con 4 o 5 uvas es suficiente). El extracto resulta de un color rosa-rojo oscuro.

Preparación del contraelectrodo. Sobre la cara conductora del FTO se deposita 100ml de una disolución comercial de Pt. Una vez observamos que se ha evaporado, calentaremos los contraelectrodos a $400^\circ C$ durante 15 min.

Montaje de la célula. Sacamos el cristal de la disolución con el colorante y lo enjuagamos con el mismo disolvente utilizado para la preparación de la disolución de colorante; enjuagamos también el contra-electrodo. En cuanto estén secos (unos segundos después de enjuagarlos, si es preciso, utilizar suavemente un pañuelo de papel), los unimos uno frente a otro, como un "sandwich", en el que la capa de TiO_2 queda hacia el interior, al igual que la capa de platino. Ambos electrodos estarán separados por un polímero termoplástico que funde a $100^\circ C$ y que nos permite sellar el dispositivo (**Figura 5**). Finalmente se introduce el electrolito mediante vacío por un orificio realizado previamente sobre el contraelectrodo y se sella con el mismo polímero.

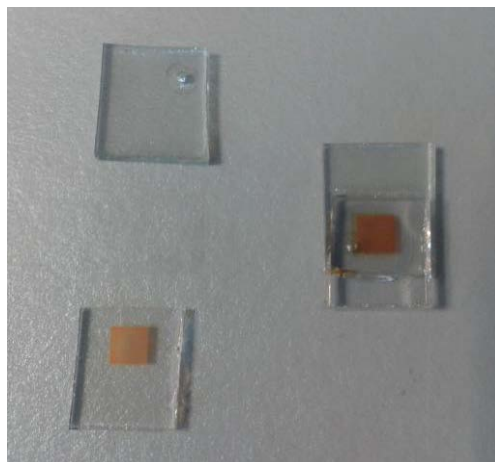


Figura 5. Montaje de la célula y disposición para las medidas eléctricas.

Caracterización de la célula solar. Usando el simulador solar como fuente de iluminación se obtendrá los principales parámetros fotovoltaicos para los dispositivos preparados. Para ello se medirá la curva IV (Figura 6).

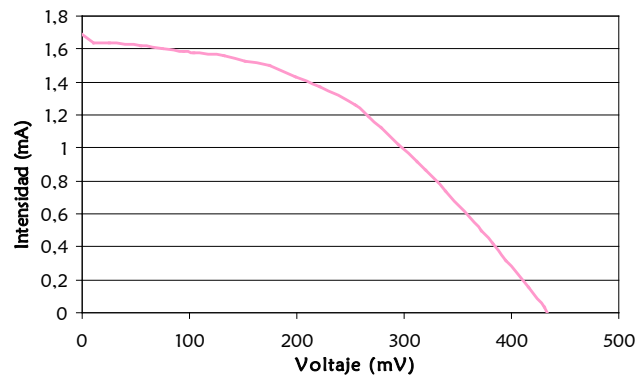


Figura 6. Curva IV obtenida con una célula sensibilizada con pigmento extraídos de adelfa, a una iluminación de aproximadamente un sol (100 mW/cm^2).

Presentación y Discusión de Resultados

Es recomendable montar tres células por cada colorante que se estudie. Para cada uno de ellos hay que presentar:

1. Descripción del colorante (nombre, estructura molecular, origen, etc...)
2. Curva Intensidad-Voltaje y eficiencia (valores máximos), con indicación de la iluminación utilizada.
3. Interpretación y discusión de los resultados en base a los espectros UV/Vis que se medirán tanto en disolución como sobre las películas de TiO_2 .

Bibliografía

1. B. O'Regan, M. Gratzel, A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO_2 Films, *Nature*. 353 (1991) 737–740.
2. M. Grätzel, Recent Advances in Sensitized Mesoscopic Solar Cells, *Accounts of Chemical Research*. 42 (2009) 1788–1798.
3. A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, H. Pettersson, Dye-Sensitized Solar Cells, *Chemical Reviews*. 110 (2010) 6595–6663.
4. G. P. Smestad, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 55 (1998) 157—178

Links

1. <https://www.youtube.com/watch?v=8DQt8Sd1qgY>
2. <https://www.youtube.com/watch?v=3KRHJSOgzcw>