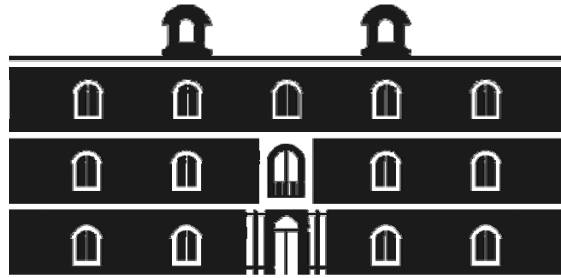




Universidad
Politécnica
de Cartagena



industriales
etsii UPCT

**Dispositivos fotoelectrocromicos: viabilidad de la
utilización de electrodos sensibilizados con colorante**

Titulación: Máster en Energías Renovables
Alumno/a: Francisco Javier Montesinos García
Director/a/s: Javier Padilla Martínez

Cartagena, 27 de septiembre de 2010

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1 CÉLULAS SOLARES DE COLORANTE

1.1 Antecedentes

1.2 Estructura y materiales

1.2.1 Substrato de cristal recubierto de óxido conductor transparente

1.2.2 Foelectrodo

1.2.3 Compuesto fotosensibilizador

1.2.4 Electrolito redox

1.2.5 Contraelectrodo

1.2.6 Materiales de sellado

1.3 Funcionamiento

1.3.1 Procesos principales

1.3.2 Rendimiento fotovoltaico

1.4 Cinética de la transferencia de cargas

1.4.1 Proceso de inyección de electrones

1.4.2 Recombinación de cargas

1.4.3 Regeneración del fotosensibilizador oxidado

1.4.4 Recombinación entre electrones inyectados e iones tri-yoduro (corriente de oscuridad)

1.4.5 Transporte de electrones en la película de TiO_2

1.5 Características

1.6 Fabricación de células DSSC ($\eta = 8\%$)

1.6.1 Preparación del foeelectrodo de TiO_2

1.6.2 Fijación del colorante en la película de TiO_2

1.6.3 Electrolito redox

1.6.4 Contraelectrodo

1.6.5 Ensamblaje de la célula y rendimiento

1.7 Futuros desarrollos

1.7.1 Nuevos fotoelectrodos de película de óxido semiconductor

1.7.2 Nuevos fotosensibilizadores de colorante

1.7.2.1 Fotosensibilizadores de compuestos metálicos

1.7.2.2 Colorantes fotosensibilizadores orgánicos y naturales

1.7.3 Nuevos electrolitos

1.7.4 Células DSSC en estado sólido

1.8 Aproximación a la comercialización

1.8.1 Estabilidad de las células DSSC

1.8.1.1 Estabilidad fotoquímica y física de los materiales

1.8.1.2 Estabilidad a largo plazo de la célula

1.8.2. Fabricación de módulos

1.9 Perspectivas

2 ELECTROCROMISMO

2.1 Antecedentes

2.2 Dispositivos electrocromicos

3 DISPOSITIVOS FOTOELECTROCRÓMICOS

3.1 Antecedentes

3.2 Efecto fotoelectrocromico

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

CAPÍTULO 3. EQUIPOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS

1 SIMULADOR SOLAR

2 CALIBRACIÓN CON CÉLULA ESTÁNDAR

2.1 Técnica utilizada

2.2 Células solares estándar

3. CARACTERIZACIÓN OPTOELECTROQUÍMICA

4. MATERIALES

4.1 Reactivos

4.2 Celdas electroquímicas. Polimerización

4.3 Celdas espectroelectroquímicas. Caracterización óptica y electroquímica

4.4 Células DSSC

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

1 CARACTERIZACIÓN DE CÉLULAS SOLARES DSSC

1.1 Curva característica I-V a 1 sol

1.2 Curva característica I-V en oscuridad

1.3 Curva característica I-V bajo luz fluorescente

2 CARACTERIZACIÓN DE CÉLULAS SOLARES DSSC EN FUNCIÓN DE LA IRRADIANCIA

2.1 Curva característica I-V a distintas irradiancias para cada célula

2.2 Evolución de parámetros característicos de las células solares en función de la irradiancia

3 ALIMENTACIÓN DE UN DISPOSITIVO ELECTROCRÓMICO

3.1 Control de proceso redox por difusión

3.2 Celdas electrocrómicas con par redox en disolución

3.3 Alimentación de dispositivo electrocrómico con DSSC

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1 CÉLULAS SOLARES DE COLORANTE

1.1 Antecedentes

La investigación sobre células solares está orientada, en buena medida, a obtener materiales más económicos y con una eficiencia mayor a la de las células solares tradicionales de Si. Una alternativa a estas células la constituyen las células solares sensibilizadas con colorante (Dye Sensitized Solar Cells ó DSSC).

Las células de colorante ó DSSC fueron inventadas en 1991 por un grupo de investigación de la Escuela Politécnica Federal de Lausana (EPFL) encabezado por Michael Grätzel y Brian O'Regan. Lograron una eficiencia, η , del 7 al 10% en espectro de irradiación AM1.5 [1].

Las células solares fotoelectroquímicas (Photoelectrochemical solar cells ó PSC), están compuestas por: un fotoelectrodo, un electrolito redox (de reducción y oxidación), y un contraelectrodo. Como fotoelectrodo se pueden utilizar varios materiales semiconductores, como Si, GaAs, InP o CdS. Estos materiales, cuando se utilizan con un electrolito redox adecuado, pueden producir una eficiencia en conversión de luz solar a corriente de aproximadamente el 10%. Sin embargo, bajo irradiación, el electrodo se suele corroer en la solución electrolítica, repercutiendo esto en la baja estabilidad de la célula solar. En este sentido se sigue investigando para desarrollar células solares más estables.

Los óxidos semiconductores (TiO_2 , ZnO , y SnO_2) tienen buena estabilidad bajo irradiación en la solución, sin embargo, no pueden absorber luz visible porque tienen huecos relativamente amplios en su espectro de frecuencia. La sensibilización de estos huecos con fotosensibilizadores, tales como colorantes orgánicos, se ha utilizado en tecnología fotográfica desde finales del siglo XIX. Estos fotoelectrodos de óxidos semiconductores sensibilizados con colorante se utilizan actualmente en células solares fotoelectroquímicas.

En los primeros diseños se usaron como fotoelectrodos materiales cristalinos, los cuáles no pueden adsorben una gran cantidad de colorante debido a sus propiedades estructurales. Este hecho derivó en una mala eficiencia en captación de luz y, en consecuencia, en un bajo rendimiento en conversión de luz en corriente. Además, los colorantes orgánicos que se utilizaron tenían una baja absorción en el rango visible del espectro, lo que contribuyó al bajo rendimiento de la célula. Para mejorar la eficiencia en la captación de la luz y el rendimiento de la célula, los investigadores utilizaron dos enfoques: por una parte el desarrollo de fotoelectrodos con grandes superficies que pudieran adsorber gran cantidad de colorante y por otra la síntesis de colorantes con mayor rango de absorción. Las mejoras significativas en la ejecución de células de colorante (DSSC, o células Grätzel) de deben principalmente al desarrollo de electrodos de capa fina de TiO_2 nanoporoso, que tienen una gran superficie capaz de adsorber una gran cantidad de fotosensibilizador, y a la síntesis de nuevos fotosensibilizadores basados en compuestos de rutenio, capaces de absorber luz en el rango visible del espectro y en la región cercana al infrarrojo (desde 400 a 800 o 900 nm).

Los compuestos de rutenio son fotosensibilizadores adecuados porque el estado excitado de dichos complejos tiene una vida larga y los óxidos de rutenio tienen una larga estabilidad química. Por lo tanto, los compuestos de rutenio se han estudiado intensamente como fotosensibilizadores para reacciones de fotocatalisis homogénea y para sistemas de sensibilización de colorante.

La célula DSSC es un atractivo y prometedor dispositivo para aplicaciones solares que ha sido investigado mundialmente. En la actualidad se están investigando y desarrollando múltiples aplicaciones comerciales de DSSC. Se espera que el coste de estas células sea relativamente bajo porque las células están hechas de materiales de bajo costo y su ensamblaje es simple y fácil. En este capítulo describiremos las células DSSC, incluida su estructura, materiales que la componen, características, mecanismo de trabajo, preparación y estabilidad a largo plazo. Por último se plantearán posibles mejoras en su rendimiento y futuras aplicaciones comerciales.

1.2 Estructura y materiales

La estructura esquemática de la célula de colorante (DSSC) construida por el grupo de Grätzel se muestra en la figura 1. La composición de dicha célula se describe a continuación.

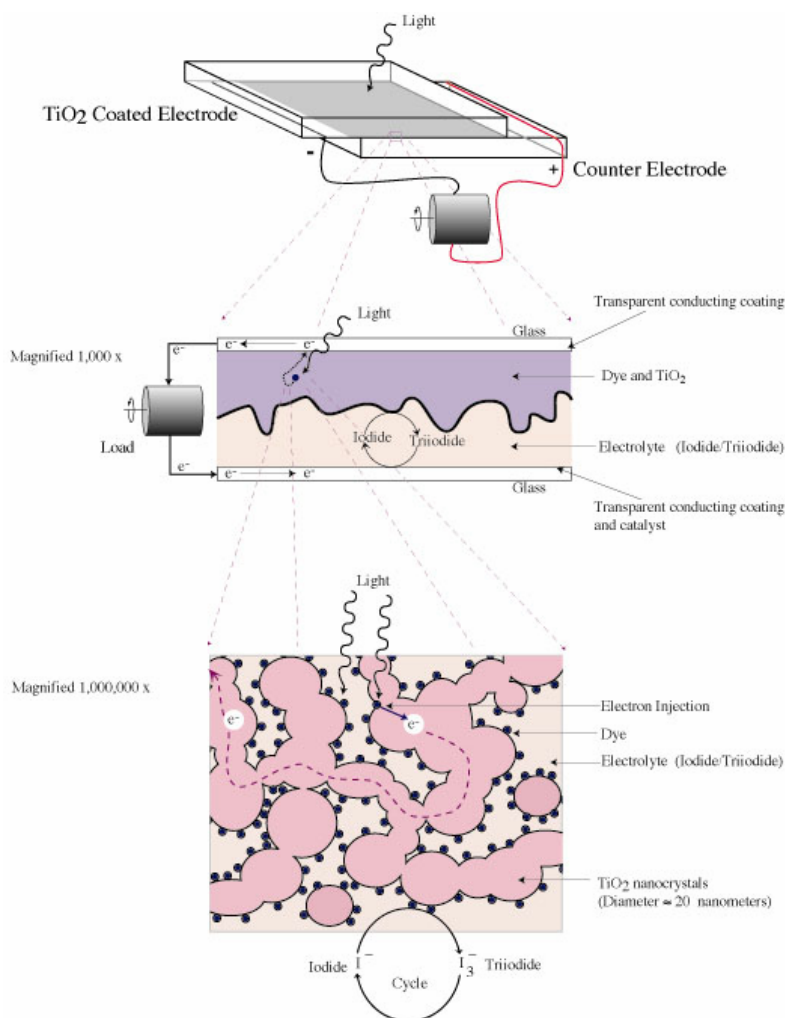


Figura 1. Estructura esquemática de una célula solar sensibilizada con colorante (DSSC).
Fuente: *Solar energy materials and solar cells 55 (1998) 157-178. Greg P. Smestad.*

1.2.1 Substrato de cristal recubierto de óxido conductor transparente

Como soporte del fotoelectrodo, se utiliza un sustrato (p.e. vidrio) recubierto de un óxido conductor transparente. Para un alto rendimiento de la célula solar, el sustrato debe tener una baja resistencia laminar (*sheet resistance*) y gran transparencia. Además, la resistencia laminar debe ser casi independiente de la temperatura (al menos hasta 500° C) porque la sinterización de los electrodos de TiO₂ se lleva a cabo entre 450 y 500°C. El óxido de Indio Estaño (*Indium Tin Oxide* ó ITO) es uno de los materiales óxidos conductores más conocidos y utilizados. A pesar de tener baja resistencia a temperatura ambiente, la resistencia del ITO aumenta significativamente a altas temperaturas. Usualmente, se utiliza el SnO₂ dopado con flúor para recubrimiento del sustrato en las células DSSC.

1.2.2 Fotoelectrodo

Los fotoelectrodos hechos de materiales como Si, GaAs, InP, y CdS se descomponen bajo irradiación en solución debido a la fotocorrosión. En contraste, los materiales basados en óxidos semiconductores, especialmente el TiO₂, tienen buena estabilidad química en solución frente a la irradiación visible; además, no son tóxicos y son baratos. El fotoelectrodo de TiO₂ de capa fina se prepara mediante un proceso muy simple. Se coloca una solución coloidal de TiO₂ recubriendo al sustrato mencionado en la sección anterior y se sinteriza entre 450 y 500°C, produciendo una película de TiO₂ de alrededor de 10 μm de espesor. Esta película tendrá una estructura nanoporosa, ya que el tamaño de sus partículas será de entre 10 y 30 nm. La superficie de TiO₂ frente a su superficie aparente (factor de rugosidad), es >1000; es decir, un 1 cm² de película de TiO₂ (10 μm espesor) tiene una superficie real de 1000 cm². Si además consideramos el colorante absorbido en la superficie del TiO₂ en una única capa, la cantidad de tinte que puede ser adsorbida en esta capa aumentará considerablemente (del orden de 10⁻⁷ moles por cm²), resultando en un aumento de la eficiencia de captación de luz (esta eficiencia dependerá también del espectro de absorción de la tintura). En el caso de materiales cristalinos (Si, AsGa, etc.), la cantidad de colorante adsorbida sobre su superficie es bastante pequeña, y por lo tanto su eficiencia de captación de luz mucho menor.

Normalmente, esta película de TiO₂ contiene también partículas más grandes (250-300 nm), que pueden dispersar fotones incidentes eficazmente, para mejorar la captación de luz. La porosidad de la película es también importante porque el electrolito, que contiene los iones redox, debe ser capaz de penetrar en la película. La porosidad de la película (normalmente entre 50 a 70 %) se controla en el proceso de sinterización mediante la adición de un polímero como polietilenglicol (PEG) y etilcelulosa (CE) a la solución de TiO₂. La figura 2 muestra una fotografía hecha con un microscopio electrónico de barrido (SEM) de una película de TiO₂ nanocristalino. Una descripción detallada del procedimiento para preparar la película de TiO₂ aparece en secciones posteriores.

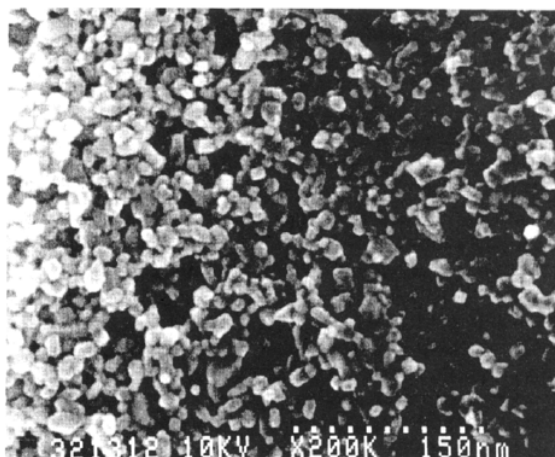


Figura 2. Fotografía con microscopio electrónico de barrido de una película nanocristalina de TiO_2 .

Fuente: *Chemical Reviews* (1995), Vol. 95, N^o1. 49-68. Anders Hagfeldt and Michael Grätzel.

1.2.3 Compuesto fotosensibilizador

La función del compuesto fotosensibilizador es aportar los primeros pasos de absorción fotónica y la consiguiente inyección de electrones, este fotosensibilizador se encuentra adsorbido en la superficie del fotoelectrodo. En la figura 3 se muestra la estructura química de los compuestos fotosensibilizadores de rutenio más utilizados. El colorante N3 (N3 dye), puede absorber fotones en una amplia gama del espectro visible, de 400 a 800 nm y el colorante negro (black dye) absorbe desde la región cercana al infrarrojo hasta 950 nm. Estos compuestos de rutenio tienen grupos carboxílicos que les permiten ser adsorbidos en la superficie de un fotoelectrodo de TiO_2 , en la figura 5 se muestra un esquema de como es adsorbido el colorante N3 en la superficie del TiO_2 .

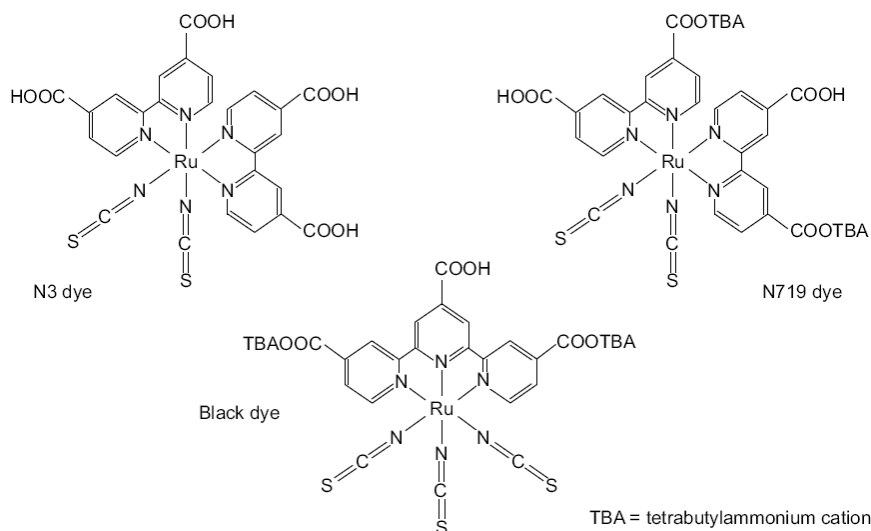


Figura 3. Estructuras moleculares de los fotosensibilizadores derivados del rutenio más comunes.

Fuente: *Platinum Metals Review*, 2009, 53, (4), 216–218. M. Ryan.

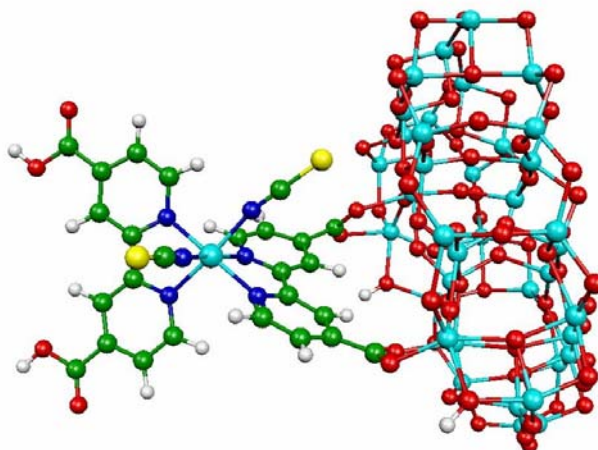


Figura 4. Geometría de adsorción del colorante N3 en una superficie nanocristalina de TiO_2 .

Fuente: *Calculated structural and electronic interactions of a titanium dioxide nanocrystal sensitized with the ruthenium dye N3*. P. Persson and M. J. Lundqvist. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 11918-11924 (2005)

1.2.4 Electrolito redox

El electrolito utilizado en las células tipo DSSC contiene iones I^-/I_3^- , cuyos electrones se encuentran entre el fotoelectrodo de TiO_2 y el contraelectrodo. Se emplean mezclas de yoduros como LiI , NaI , KI , y otros complejos basados en el yodo. La viscosidad de la solución afecta directamente a la conductividad de los iones en el electrolito, y en consecuencia al rendimiento de la célula, por lo que es deseable una baja viscosidad para mejorar el rendimiento. También se han utilizado hidroquinona y Br^-/Br_2 como par redox de electrolitos en células DSSC [2, 3], pero los electrolitos basados en yodo dan el mejor rendimiento.

1.2.5 Contraelectrodo

En el contraelectrodo se reducen iones tri-yoduro (I_3^-) a iones I^- . Para reducir los iones tri-yoduro, el contraelectrodo debe tener una alta actividad electrocatalítica. Como contraelectrodo se suele utilizar un sustrato de óxido conductor transparente revestido de platino ($5\text{--}10 \mu\text{g}$ por cm^2 o aproximadamente 200 nm de espesor) o bien revestido de carbono.

1.2.6 Materiales de sellado

El material de sellado es necesario para prevenir fugas en el electrolito y la evaporación de los solventes. El material sellante debe ser estable frente a los componentes del electrolito, ante el yoduro y ante los solventes, tanto de forma química como fotoquímica. El Surlyn (Du Pont), es un copolímero de etileno y ácido acrílico que cumple estos requerimientos.

1.3 Funcionamiento

En esta sección se describen los principales procesos que ocurren dentro de una célula DSSC y se aborda el tema de la eficiencia de las células en la conversión de energía solar a corriente.

1.3.1 Procesos principales

En la figura 5 se muestra un diagrama esquemático de una célula DSSC. Los siguientes pasos explican el proceso de conversión de fotones a corriente:

1. El compuesto fotosensibilizador (basado en rutenio) adsorbido en la superficie del fotoelectrodo (TiO_2) absorbe el flujo de fotones incidentes.
2. Los fotosensibilizadores son excitados desde el estado estacionario (S) hasta el estado de excitación (S^*). Los electrones excitados son inyectados en la banda de conducción del fotoelectrodo de TiO_2 , produciendo la oxidación del fotosensibilizador (S^+).



3. Los electrones inyectados en la banda de conducción del TiO_2 son transportados entre las nanopartículas de TiO_2 por difusión hacia el óxido conductor transparente (TCO), que recubre el sustrato de cristal, y en consecuencia alcanzan el contraelectrodo a través del cableado y la carga externa.

4. El fotosensibilizador oxidado (S^+) acepta electrones de los iones redox I^- , regenerando el fotosensibilizador hasta el estado estacionario (S), y oxidando los iones I^- hasta el estado oxidado I_3^- .



5. El mediador redox oxidado, I_3^- , se difunde hacia el contraelectrodo y es reducido de nuevo a iones I^- .



En conjunto, la energía eléctrica es generada sin transformación química irreversible.

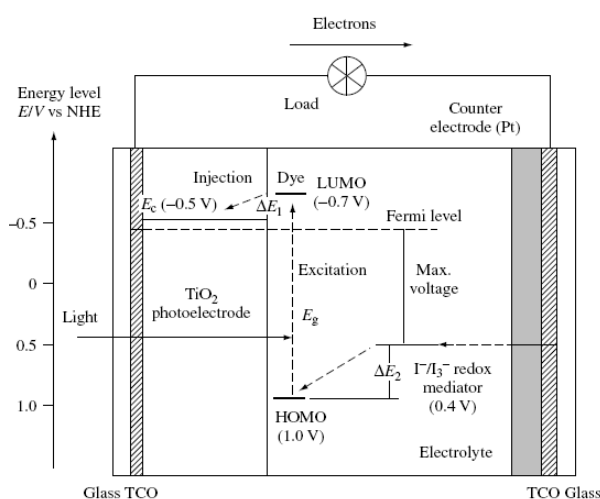


Figura 5. Diagrama de energías y operación de una célula DSSC.

Fuente: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Edited by Antonio Luque and Steven Hegedus, Pg. 670.

El rendimiento de una célula DSSC se basa fundamentalmente en cuatro niveles de energía de los componentes: el estado de excitación del fotosensibilizador (aproximadamente LUMO), el estado estacionario (HOMO) del fotosensibilizador, el nivel de Fermi del fotoelectrodo de TiO_2 , que está localizado cerca del nivel de la banda de conducción, y el potencial redox del mediador ($\text{I}^- / \text{I}_3^-$) dentro del electrolito. La fotocorriente obtenida de una célula DSSC se determina por la diferencia de energía entre el nivel HOMO y el nivel LUMO del fotosensibilizador, análogamente a los gap de energía (E_g) para los materiales semiconductores inorgánicos. Cuanto menor es el gap de energía entre los niveles HOMO y LUMO, mayor será la fotocorriente, debido a que se operará en la región de larga longitud de onda del espectro solar. El gap de energía entre el nivel LUMO y el nivel de la banda de conducción del TiO_2 , ΔE_1 , es importante, y el nivel de energía del LUMO debe ser suficientemente negativo con respecto a la banda de conducción del TiO_2 para inyectar electrones eficazmente. El nivel HOMO del compuesto debe ser suficientemente más positivo que el potencial del mediador redox ($\text{I}^- / \text{I}_3^-$) para aceptar electrones de forma efectiva (ΔE_2). Los gaps de energía ΔE_1 y ΔE_2 deben ser mayores de 200 mV aproximadamente para forzar que cada reacción de transferencia de electrones tenga lugar con una eficiencia óptima.

En el caso de células solares fotoelectroquímicas, el voltaje se atribuye al gap de energía entre el nivel de Fermi del electrodo semiconductor y el potencial redox del mediador dentro del electrolito. Como se muestra en la figura 5, el voltaje en la célula DSSC es debido al gap de energía entre el nivel de Fermi del electrodo de TiO_2 y el potencial redox de $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ en el electrolito. El nivel de la banda de conducción del electrodo de TiO_2 y el potencial redox del $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ se estiman en -0.5 V y 0.4 V, respectivamente, en relación al electrodo estándar de hidrógeno (NHE), como se muestra en la figura 5 [4]. Así, en el caso de una célula DSSC que use un electrodo de TiO_2 y un mediador redox $\text{I}^- / \text{I}_3^-$, el voltaje máximo que se puede esperar es aproximadamente 0.9 V, dependiendo de los componentes del electrolito, ya que el nivel de Fermi del electrodo de TiO_2 depende de los componentes del electrolito y su concentración.

A diferencia de las células solares convencionales tipo *p-n*, el funcionamiento de una célula DSSC no implica un proceso de recombinación de cargas entre huecos y electrones, ya que los electrones sólo son inyectados desde el fotosensibilizador hasta el semiconductor y no se forma un hueco en la banda de valencia del semiconductor. Además, el transporte de cargas tiene lugar en la película del TiO_2 , que se encuentra separada del lugar donde se absorben los fotones (el fotosensibilizador); de este modo se obtiene una separación de cargas eficaz. Este funcionamiento de conversión de luz a corriente en la célula DSSC es similar al mecanismo de la fotosíntesis en la naturaleza, en la que las funciones de la clorofila serían las del fotosensibilizador y el transporte de cargas ocurriría en la membrana.

1.3.2 Rendimiento fotovoltaico

La figura 6 muestra la curva de respuesta de una célula solar DSSC con electrolito redox $\text{I}^- / \text{I}_3^-$ y fotoelectrodo de TiO_2 nanocristalino sensibilizado con colorante N3 (N3 dye) y con colorante negro (black dye). En el eje y se indican los valores de eficiencia de conversión de fotones a corriente (IPCE o *incident photon-to-current conversion efficiency*) y en el eje x la longitud de onda de los fotones incidentes. El IPCE se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\text{IPCE}[\%] = \frac{1240[\text{eV} \cdot \text{nm}] \times J_{\text{sc}}[\mu\text{A} / \text{cm}^2]}{\lambda[\text{nm}] \times \Phi[\mu\text{W} / \text{cm}^2]} \times 100 \quad (5)$$

Donde:

J_{SC} es la densidad de fotocorriente de cortocircuito para irradiación monocromática

λ es la longitud de onda

Φ es la intensidad de luz monocromática

Como se muestra en la figura 6, el colorante N3 responde a longitudes de onda de entre 400 y 800 nm, y el tinte negro responde a longitudes de onda cercanas a la región del infrarrojo, con un límite de 950 nm. El IPCE de las células solares sensibilizadas con N3 alcanza el 80% a 550 nm y sobrepasa el 70% en la zona de 400 a 650 nm. Considerando las pérdidas debidas a la reflexión y absorptividad del sustrato TCO, la eficiencia de la conversión interna de fotones a corriente es del 90 al 100 %, lo que indica el alto rendimiento de las células DSSC. El IPCE es dado también por la siguiente ecuación:

$$\text{IPCE} = \text{LHE} \varphi_{inj} \eta_c \quad (6)$$

$$\text{LHE} = 1 - T = 1 - 10^{-A} \quad (7)$$

Donde:

LHE es la eficiencia en captación de luz

φ_{inj} es el rendimiento cuántico en inyección de electrones

η_c es la eficiencia en recolección de electrones inyectados en el contacto posterior

De acuerdo con la ecuación (6), si φ_{inj} y η_c son aproximadamente igual a la unidad, el IPCE se determina mediante el LHE ($1 - T$) del colorante adsorbido en la película.

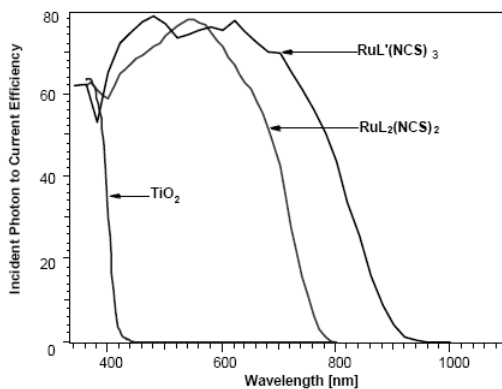


Figura 6. Curva de respuesta para una célula DSSC con colorante N3 ($\text{RuL}_2(\text{NCS})_2$) y colorante negro ($\text{RuL}'(\text{NCS})_3$). Fuente: *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4 (2003), 145–153. Michael Grätzel.

La eficiencia en la conversión de energía solar a electricidad, η , bajo irradiación de luz blanca (espectro AM 1.5) puede ser obtenida mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = J_{SC} \times V_{OC} \times \frac{FF}{I_0} \times 100 \quad (8)$$

Donde:

I_0 es el flujo de fotones (aproximadamente 100 mW/cm^2 para AM1.5).

En la figura 7 se muestra la curva de corriente y voltaje obtenida para una célula solar de TiO₂ nanocrystalino sensibilizada con colorante negro. Los datos de dicha curva han sido obtenidos de la evaluación de rendimiento de células DSSC realizada por el laboratorio nacional de energía renovable (NREL) dependiente del departamento de energía de los Estados Unidos. El resultado obtenido fue una eficiencia del 10,4 % (tamaño de la célula=0.186 cm², J_{SC} =20.53 mA/cm², V_{OC} =0.721 V y FF =0.704) [4, 5].

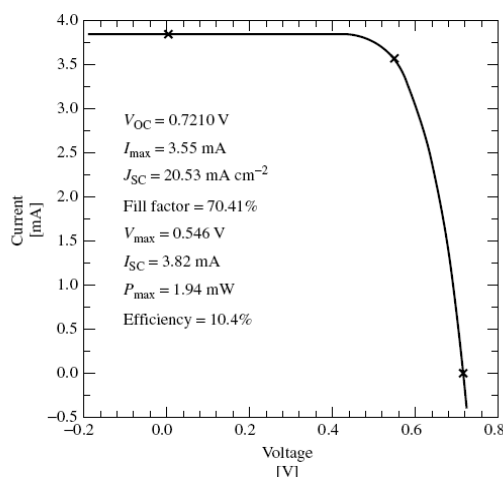


Figura 7. Curva Voltaje-Fotocorriente obtenida para una célula solar de TiO₂ nanocrystalino sensibilizado con tinte negro.
Fuente: *National Renewable Energy Laboratory. U.S. Department of Energy.*

1.4 Cinética de la transferencia de cargas

1.4.1 Proceso de inyección de electrones

Para estudiar la inyección de electrones desde el fotosensibilizador hasta la banda de conducción de los semiconductores se usan las mediciones de espectroscopia láser de tiempo resuelto. La tasa de transferencia de electrones desde el fotosensibilizador hasta el semiconductor (TiO₂) depende mucho del material fotosensibilizador adsorbido en la superficie del semiconductor y el gap de energía entre el nivel LUMO del fotosensibilizador y el nivel de la banda de conducción del semiconductor. Por ejemplo, la constante de velocidad de inyección de electrones, k_{inj} , proviene de la expresión de la regla de oro de Fermi:

$$k_{inj} = \left(\frac{4\pi^2}{h} \right) |V|^2 \rho(E) \quad (9)$$

Donde:

V es el acoplamiento electrónico entre el fotosensibilizador y el semiconductor

$\rho(E)$ es la densidad de estados de la banda de conducción

h es la constante de Planck

El valor de V depende en gran medida de la distancia entre el material fotosensibilizador adsorbido y la superficie del semiconductor. En una célula DSSC, el fotosensibilizador es adsorbido fuertemente en la superficie del semiconductor, resultando una V grande. Además, la banda de conducción del semiconductor tiene una densidad de estados continua y relativamente grande. De ese modo, la inyección de electrones desde el

fotosensibilizador al semiconductor ocurre a mayor velocidad que la transición desde el estado de excitación al estado estacionario. Por ejemplo, la inyección de electrones desde el colorante N3 al TiO₂ ocurre en el orden de femtosegundos, medido con espectroscopio láser de tiempo resuelto [6, 7]. Esta velocidad ultrarrápida de inyección de electrones contribuye a la alta eficiencia de conversión de energía de las células DSSC.

Además, la constante de velocidad de inyección de electrones depende mucho de los materiales semiconductores empleados. Si se compara los sistemas que emplean TiO₂ con sistemas que emplean colorantes inyectados en ZnO se observa en estos últimos una tasa de inyección de electrones más lenta.

1.4.2 Recombinación de cargas

El proceso de recombinación de cargas entre los electrones inyectados y los colorantes oxidados debe ser mucho más lento que la inyección de electrones y la transferencia de electrones desde los iones I⁻ a los colorantes oxidados (regeneración de los colorantes), para conseguir que la célula tenga un buen rendimiento. La recombinación de cargas entre los electrones inyectados en el TiO₂ y los cationes de colorante N3 ocurre en el orden de microsegundos, en contraste con la inyección de electrones como se vio en el apartado anterior [6]. El hecho de que la recombinación de cargas sea mucho más lenta comparada con la inyección de electrones lleva a una separación de cargas eficaz y, por lo tanto, un mejor rendimiento de la célula.

1.4.3 Regeneración del fotosensibilizador oxidado

La transferencia de electrones desde los iones I⁻ hasta el fotosensibilizador oxidado (cationes), o regeneración de los fotosensibilizadores es uno de los procesos principales necesarios para lograr la separación de cargas. La cinética de esta reacción también ha sido investigada mediante espectroscopia láser de tiempo resuelto [8]. La tasa de transferencia de electrones desde los iones I⁻ hasta los cationes del colorante N3 se estima en unos 100 ns [8]. La velocidad de esta reacción es mucho más rápida que la recombinación de cargas entre los electrones inyectados y los cationes de colorante. Así, la rápida regeneración del fotosensibilizador oxidado también contribuye a separar las cargas.

1.4.4 Recombinación entre electrones inyectados e iones tri-yoduro (corriente de oscuridad)

La recombinación de electrones inyectados con iones tri-yoduro (I₃⁻) en un semiconductor, que corresponde a la corriente de oscuridad, es uno de los procesos principales en una célula DSSC:



Esta reacción también puede ocurrir, en menor medida, en la superficie del óxido semiconductor transparente (p.e. SnO₂), ya que el fotoelectrodo de TiO₂ nanocristalino no cubre completamente el sustrato. Esta reacción contribuye a las pérdidas de rendimiento en las células DSSC, análogamente a la inyección de huecos y electrones en una célula *p-n* convencional.

El voltaje de circuito abierto (V_{OC}) en las células DSSC se obtiene usando la corriente generada, I_{inj} , como se representa en la ecuación siguiente (la misma que se utiliza para las células solares de unión $p-n$):

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{inj}}{I_0} + 1 \right) \quad (11)$$

Donde:

k es la constante de Boltzmann

q es la carga de un electrón

T es la temperatura absoluta

I_0 es la corriente de oscuridad

I_{inj} e I_0 se representan mediante las siguientes ecuaciones:

$$I_{inj} = q\eta\Phi_0 \quad (12)$$

$$I_0 = qn_0k_{et}[I_3^-] \quad (13)$$

Donde:

η es el rendimiento cuántico para los electrones fotogenerados

Φ_0 es el flujo incidente de fotones

n_0 es la densidad de electrones en la banda de conducción del semiconductor en oscuridad

k_{et} es la constante de velocidad de la recombinación (10)

$[I_3^-]$ es la concentración de mediador redox oxidado, I_3^- , en la disolución

De las ecuaciones (11) a la (13), se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{\eta\Phi_0}{n_0k_{et}[I_3^-]} + 1 \right) \quad (14)$$

Si $\eta\Phi_0 \gg n_0k_{et}[I_3^-]$ la ecuación (14) se simplifica como sigue:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{\eta\Phi_0}{n_0k_{et}[I_3^-]} \right) \quad (15)$$

Se considera que la corriente de oscuridad tendrá lugar en la interconexión del TiO_2 y el electrolito donde los fotosensibilizadores no hayan sido adsorbidos. Para eliminar la corriente de oscuridad, se utilizan compuestos como la tert-butilpiridina (TBP) que han sido empleados como coadsorbatos en la superficie del TiO_2 , dando lugar a la mejora del fotovoltaje [9, 10]. El TBP es adsorbido en la superficie del TiO_2 que no se encuentra cubierta por el fotosensibilizador. La figura 8 muestra la curva característica de una célula solar sensibilizada de colorante N3 y fotoelectrodo de TiO_2 bajo iluminación y en oscuridad, usando un electrolito con y sin TBP. Esto indica claramente que el TBP elimina la corriente de oscuridad, lo que resulta en una mejora de la V_{OC} y la disminución de J_{SC} .

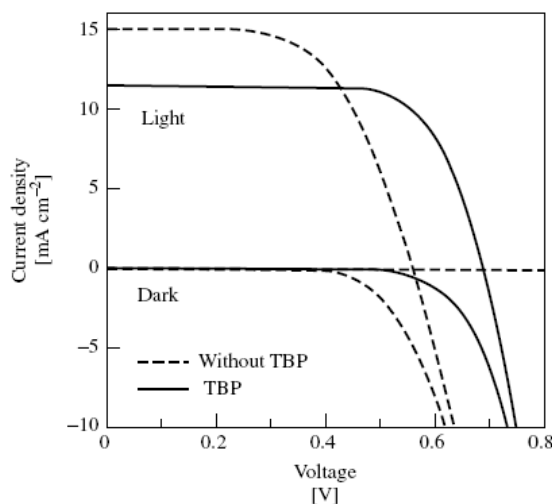


Figura 8. Curva característica de una célula solar DSSC con colorante N3 y TiO_2 bajo iluminación y en oscuridad, usando un electrolito con y sin TBP. Fuente: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Edited by Antonio Luque and Steven Hegedus. Pg. 677.

Si la reacción de recombinación ocurre con una velocidad de reacción alta, la célula DSSC no funcionará. Teniendo en cuenta que el transporte de los electrones fotoinyectados a través de la película de TiO_2 nanocristalino (descrito en la sección siguiente) se realiza de forma lenta, la recombinación debe ser extremadamente lenta. De hecho, la velocidad de recombinación ha sido estimada del orden de 0.1 a varios segundos [11].

1.4.5 Transporte de electrones en la película de TiO_2

La conductividad electrónica del TiO_2 es muy pequeña, lo que produce que la respuesta de la fotocorriente sea lenta. Sin embargo, en las células DSSC, la conductividad electrónica de la película de TiO_2 se incrementa significativamente cuando inciden fotones sobre la célula, debido a la inyección de electrones procedentes del fotosensibilizador [12, 13]. Además, al aumentar la irradiación sobre la célula, aumentará la conductividad y la velocidad de respuesta de la fotocorriente [12, 13].

1.5 Características

Como se describe anteriormente, el funcionamiento fotovoltaico de una célula DSSC es diferente a las células solares convencionales de unión $p-n$. Las células DSSC tienen otras características como se indica a continuación:

- **Alta eficiencia de conversión de energía:** Es posible alcanzar eficiencias para las células DSSC, obtenidas en laboratorio mayores del 10%.
- **Fabricación de bajo coste:** Las células DSSC son muy simples de construir y están hechas de materiales de bajo coste. Los costes de fabricación serán, en consecuencia, menores que las células convencionales.

- **Abastecimiento abundante de componentes:** Los óxidos semiconductores como el TiO_2 , el colorante y el yoduro son materiales accesibles. Aunque los yacimientos de rutenio son limitados, la cantidad de compuestos de rutenio utilizados en las células DSSC son de solo 1×10^{-7} moles por cm^2 . Como se planteó anteriormente, se pueden usar colorantes orgánicos como fotosensibilizador en lugar de compuestos de rutenio si la limitación de recursos es un problema.
- **Gran gama de colores, productos adaptables a los consumidores:** Se pueden fabricar células solares de colores y transparentes usando diferentes tipos de colorante, dependiendo del uso que se le vaya a dar a la célula. Por ejemplo, las células solares transparentes pueden ser usadas en lugar de los cristales de las ventanas. Además, se puede usar un sustrato de plástico en vez de vidrio si el proceso de preparación de la película de TiO_2 se realiza a baja temperatura ($<250^\circ\text{C}$), abaratando los costes de fabricación.
- **Bajo potencial de contaminación ambiental:** El TiO_2 , los colorantes, y el yoduro usados en las células DSSC no son tóxicos. Los únicos componentes potencialmente peligrosos son los compuestos orgánicos diluidos en la solución electrolítica.
- **Buena reciclabilidad:** Los colorantes orgánicos fotosensibilizadores adsorbidos en el fotoelectrodo pueden ser eliminados lavando el fotoelectrodo con soluciones alcalinas o mediante combustión, facilitando la reciclabilidad de las células DSSC.

1.6 Fabricación de células DSSC ($\eta = 8\%$)

1.6.1 Preparación del fotoelectrodo de TiO_2

El fotoelectrodo de TiO_2 de capa fina se puede preparar usando uno de los dos siguientes métodos:

(a) Técnica Doctor blade

Esta técnica consiste en utilizar un rodillo para extender la solución de TiO_2 sobre el sustrato y eliminar el sobrante con una cuchilla para obtener una capa fina. Después de colocar el TiO_2 sobre el sustrato se sinteriza a 450°C durante 30 minutos. La película de TiO_2 resultante es transparente.

(b) Serigrafía

La pasta se imprime en un sustrato usando una máquina de serigrafía y después es sinterizada a 500°C durante una hora. El espesor de la película se controla en la serigrafía mediante la selección de la composición de la pasta, el tamaño de malla de la pantalla y las repeticiones de la impresión.

Las películas preparadas por ambos métodos tienen un espesor de película de 5 a 15 micras y la masa de la película es de entre 1 y 2 mg por cm². El espesor óptimo es de entre 13 y 14 micras. Las películas tienen una porosidad de entre el 60 y el 70%, lo que producirá una difusión eficaz del mediador redox en la película. El factor de rugosidad (como se mostró antes) para una película de 10 micras es aproximadamente 1000, esto permite la adsorción de grandes cantidades de fotosensibilizador y en consecuencia se incrementará la eficiencia de captación de luz.

1.6.2 Fijación del colorante en la película de TiO₂

Después de la preparación de las películas de TiO₂, el tinte fotosensibilizador es adsorbido en la superficie de TiO₂. Para lograr la adsorción, la película es sumergida en una solución de colorante y posteriormente se almacena a temperatura ambiente durante 12 a 18 horas. Este tratamiento produce una coloración intensa de la película. Después de su uso, la película se lava con alcohol o acetonitrilo para eliminar el exceso de colorante adsorbido dentro de la película de TiO₂ nanoporoso.

1.6.3 Electrolito redox

Como electrolito se utilizan soluciones orgánicas que contienen iones yoduro. Los solventes orgánicos típicos son solventes de nitrilo que tienen una viscosidad relativamente baja, como acetonitrilo, propionitrilo, metoxiacetonitrilo y metoxipropionitrilo, que producen un alto grado de conductividad iónica. Como se expuso anteriormente, el TBP elimina la corriente de oscuridad que corresponde a la reducción de iones I₃⁻ por inyección de electrones, mejorando el voltaje [9, 10].

1.6.4 Contraelectrodo

Como contraelectrodo se suele emplear un recubrimiento de Platino (5–10 µg/cm² o 200 nm de espesor) rociado sobre un sustrato transparente de óxido conductor. El Platino rociado produce un efecto especular, que hace que la fotocorriente aumente ligeramente debido a la reflexión de la luz. Las propiedades del contraelectrodo de Platino afectan directamente al factor de llenado (fill factor, *ff*) de la célula solar.

1.6.5 Ensamblaje de la célula y rendimiento

Para el montaje final de la célula, se coloca una película espaciadora, como polietileno (15 o 30 µm de espesor) sobre el fotoelectrodo de TiO₂ recubierto de colorante y se depositan una o dos gotas de solución electrolítica en la superficie del electrodo de TiO₂ por medio de una pipeta. El contraelectrodo se coloca encima del electrodo de TiO₂, y finalmente se sujeta la célula mediante dos pinzas.

Para poder estimar exactamente el rendimiento de las células solares DSSC, se necesita el establecimiento de unas condiciones estándar de medida, porque el rendimiento depende de factores como la intensidad solar y el espectro solar. Normalmente, bajo luz de baja intensidad, el factor de llenado de las células DSSC se mejora debido a la baja fotocorriente, resultando un mayor rendimiento de la célula. La fuente de luz utilizada en las mediciones debe tener un espectro similar al de la irradiación AM1.5, análogamente a las células solares convencionales. El rendimiento a respuesta espectral (IPCE) de las células DSSC también depende de las características de la luz [13].

1.7 Futuros desarrollos

1.7.1 Nuevos fotoelectrodos de película de óxido semiconductor

Hasta hoy, se ha usado predominantemente el TiO_2 nanocrystalino como fotoelectrodo en las células DSSC, pero también se han usado otros materiales óxidos semiconductores como ZnO , SnO_2 , Nb_2O_5 , In_2O_3 , SrTiO_3 y NiO (tabla 1). A pesar de todo, los electrodos nanocrystalinos de TiO_2 tienen el mejor rendimiento, y no se han encontrado materiales óxidos semiconductores con un rendimiento superior. Las propiedades físicas de los materiales, como los niveles de energía de la banda de conducción y la conductividad electrónica, influyen significativamente en el rendimiento de la célula.

Electrode	Dye	Conditions	Performance
ZnO	N3	56 mW cm ⁻²	$\eta = 2\%$
ZnO	Mercurochrome	AM1.5 (99 mW cm ⁻²), 0.09 cm ²	$\eta = 2.5\%$ ($J_{SC} = 7.4$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.52$ V, $ff = 0.64$)
SnO ₂	Mercurochrome	AM1.5 (100 mW cm ⁻²), 0.25 cm ²	$\eta = 0.65\%$ ($J_{SC} = 2.0$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.58$ V, $ff = 0.56$)
In ₂ O ₃	Mercurochrome	AM1.5 (100 mW cm ⁻²), 0.25 cm ²	$\eta = 0.38\%$ ($J_{SC} = 5.4$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.24$ V, $ff = 0.29$)
Nb ₂ O ₅	N3	520 nm (4 mW cm ⁻²), 1 cm ²	$\eta = 2.6\%$ ($J_{SC} = 0.29$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.61$ V, $ff = 0.58$)
Nb ₂ O ₅	N3	Xe lamp (100 mW cm ⁻²), UV and IR cut off	$\eta = 1.2\%$ ($J_{SC} = 3.3$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.67$ V, $ff = 0.54$)
SrTiO ₃	N3	AM1.5 (1 sun)	$\eta = 1.8\%$ ($J_{SC} = 3$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.789$ V, $ff = 0.70$)
SnO ₂ /ZnO	N3	90 mW cm ⁻²	$\eta = 8\%$ ($J_{SC} = 22.8$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.67$ V, $ff = 0.5$)
Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	N3	Xe lamp	$J_{SC} = 11.4$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.732$ V, $ff = 0.564$
TiO ₂ /ZnO	N3	Xe lamp (81 mW cm ⁻²), UV and IR cutoff	$\eta = 9.8\%$ ($J_{SC} = 21.3$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.71$ V, $ff = 0.52$)
Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	N3	Xe lamp (100 mW cm ⁻²), UV and IR cutoff	$\eta = 2.0\%$ ($J_{SC} = 7.1$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.68$ V, $ff = 0.42$)
NiO (p-type)	erthrosin B	68 mW cm ⁻²	$J_{SC} = 0.2$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.08$ V
Y ₂ O ₃ /SnO ₂	N3	AM1.5 (100 mW cm ⁻²)	$\eta = 4.9\%$ ($J_{SC} = 13.8$ mA cm ⁻² , $V_{OC} = 0.61$ V, and $ff = 0.59$)

Tabla 1. Rendimiento fotovoltaico de células solares sensibilizadas con colorante, construidas con diferentes óxidos semiconductores. Fuente: *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Edited by Antonio Luque and Steven Hegedus. Pg. 684.

Los fotoelectrodos combinados consistentes en dos materiales óxidos semiconductores también han sido investigados [14, 15]. Tennakone y sus compañeros diseñaron una célula DSSC basada en un fotoelectrodo de SnO_2 y ZnO nanocrystalinos y colorante N3 que produjo una eficiencia similar a las células solares de TiO_2 [14, 15]: 8 % η ($J_{SC} = 22.8$ mA/cm², $V_{OC} = 0.67$ V y $ff = 0.50$) bajo 90 mW/cm² y 15 % η bajo 10 mW/cm² [14]. Se empleo una película combinada consistente en nanopartículas de SnO_2 (15 nm) y grandes partículas de ZnO (2 μm , 53 % en peso). El rendimiento de los fotoelectrodos con materiales combinados mejoró drásticamente el de los electrodos de ZnO y SnO_2 , esto es debido a que el compuesto de rutenio es adsorbido en las nanopartículas de SnO_2 y el ZnO contribuye al proceso de transferencia de electrones. Estos resultados indican la posibilidad de desarrollar electrodos libres de TiO_2 de alto rendimiento para células DSSC.

El efecto sobre el rendimiento de recubrir la superficie del electrodo de TiO_2 con otros compuestos de óxido ha sido investigado por diferentes grupos. Zaban (y otros) prepararon un electrodo de TiO_2 nanocrystalino recubierto con Nb_2O_5 , cuyo nivel de la banda de conducción es más negativo que la del TiO_2 . Se midió el rendimiento de una célula DSSC usando este fotoelectrodo y colorante N3 [16]; el J_{SC} y V_{OC} fueron mejorados comparado con los del electrodo de TiO_2 . Wang (y otros), estudiaron el rendimiento de una célula DSSC compuesta por un fotoelectrodo de TiO_2 modificado con ZnO nanocrystalino

y colorante N3 [17]. En este estudio, el J_{SC} y V_{OC} fueron también mejorados en comparación con el electrodo de TiO_2 .

1.7.2 Nuevos fotosensibilizadores de colorante

1.7.2.1 Fotosensibilizadores de compuestos metálicos

Además del colorante N3 y del colorante negro, también se han sintetizado otros compuestos fotosensibilizadores de rutenio.

También han sido sintetizados compuestos basados en elementos diferentes del rutenio, como el hierro, compuestos de osmio, compuestos de renio y compuestos de platino. Se ha investigado sobre una célula solar de TiO_2 nanocristalino sensibilizada con un compuesto de platino mostrando una eficiencia del 2.6 % ($J_{SC} = 6.14 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{OC} = 0.60 \text{ V}$) bajo una irradiación solar con espectro AM1.5 [18]. Sin embargo no se ha obtenido un rendimiento que rebase el de los fotosensibilizadores compuestos de rutenio.

Los derivados de porfirina y ftalocianina también han sido empleados como fotosensibilizadores en las células DSSC. Una célula solar de TiO_2 sensibilizada con clorofilina de cobre produce un 2.6 % de eficiencia ($J_{SC} = 9.4 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{OC} = 0.52 \text{ V}$) bajo 100 mW/cm^2 [19].

1.7.2.2 Colorantes fotosensibilizadores orgánicos y naturales

Los colorantes orgánicos cuyos niveles HOMO y LUMO concuerdan con el nivel de la banda de conducción del semiconductor y el potencial redox del yoduro también pueden ser usados como fotosensibilizadores. Los colorantes orgánicos tienen múltiples ventajas como fotosensibilizadores: tienen varias estructuras para diseño molecular, son más baratos que los compuestos metálicos y tienen grandes coeficientes de absorción.

Una célula solar de SnO_2 nanocristalino sensibilizada con un derivado de perileno produce un 0.9 % de eficiencia bajo espectro AM1.5 ($J_{SC} = 3.26 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{OC} = 0.45 \text{ V}$) [20]. Con una célula solar de TiO_2 sensibilizada con eosina amarilla, se obtiene un 1.3 % de eficiencia ($J_{SC} = 2.9 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 0.66 \text{ V}$ y $ff = 0.67$) [21]. Una célula solar de mercurocromo/ ZnO (0.09 cm^2) alcanza un 2.5 % de eficiencia ($J_{SC} = 7.44 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 0.52 \text{ V}$ y $ff = 0.64$) bajo irradiación AM1.5 [22, 23].

También se han usado colorantes de cianina y merocianina como fotosensibilizadores. Una célula solar nanocristalina de TiO_2 basada en un colorante fotosensibilizador de merocianina (área superficial de 0.25 cm^2) produce una eficiencia del 4.2% ($J_{SC} = 9.7 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 0.62 \text{ V}$ y $ff = 0.69$) bajo espectro AM1.5 (100 mW/cm^2) [24]. Agregar el colorante de merocianina en la superficie del TiO_2 produce la expansión del área de absorción, especialmente en la región de larga longitud de onda, lo que se traduce en una mejora en la eficiencia de captación de luz [24].

Otros compuestos sintetizados son los derivados del tinte de cumarú (árbol tropical), que pueden absorber luz visible desde 400 a 700 nm, y se han usado en células solares de TiO_2 nanocristalino. Se ha conseguido una eficiencia del 5.6 % bajo irradiación con espectro AM1.5 (área = 0.25 cm^2 , $J_{SC} = 13.8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 0.63 \text{ V}$ y $ff = 0.64$) [25, 26] y un IPCE máximo del 76 % a 470 nm. El rendimiento de la fotocorriente de estas células solares es prácticamente igual que el de las células solares de colorante N3 y TiO_2 , lo que

indica unas perspectivas prometedoras para los fotosensibilizadores de colorante orgánico. El diseño y desarrollo de nuevos colorantes orgánicos con absorción en la región cercana al infrarrojo y grandes coeficientes de absorción son necesarios para mejorar el rendimiento de las células DSSC con fotosensibilizadores orgánicos de colorante.

Además de colorantes orgánicos, los colorantes naturales extraídos de las plantas también pueden ser usados como fotosensibilizadores. Una célula solar de TiO_2 nanocrystalino con ácido esencial de sándalo extraído del sándalo rojo produce un 1.8 % de eficiencia bajo irradiación de 80 mW/cm^2 [27]. Cherepy (y otros) construyeron una célula solar nanocrystalina de TiO_2 usando colorante extraído de zarzamoras que puede convertir luz solar a energía eléctrica con una eficiencia del 0.6 % ($J_{SC} = 1.5 - 2.2 \text{ mA/cm}^2$ y $V_{OC} = 0.4 - 0.5 \text{ V}$) bajo espectro AM1.5 [28]. El IPCE máximo fue del 19 % en el pico de la banda de absorción visible del colorante.

1.7.3 Nuevos electrolitos

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente (sales fundidas) han sido estudiados extensamente como reemplazo para solventes orgánicos volátiles en dispositivos electroquímicos (p.e. baterías) a causa de su alta conductividad iónica, estabilidad electroquímica y no volatilidad. De esas propiedades, la no volatilidad es la más crítica para garantizar la estabilidad a largo plazo de los dispositivos electroquímicos. Estas sales fundidas han sido utilizadas y estudiadas en células DSSC en lugar de electrolitos líquidos. Matsumoto (y otros) construyeron una célula solar de TiO_2 sensibilizada con colorante N3 utilizando una sal con aniones fluorhídricos, como solución electrolítica produciendo un 2.1 % de eficiencia bajo espectro AM1.5 ($J_{SC} = 5.8 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC} = 0.65 \text{ V}$ y $ff = 0.56$) [29]. Si la viscosidad de estos líquidos iónicos pudiera ser disminuida de forma similar a los solventes orgánicos, la eficiencia de la célula solar sería mejorada como resultado del incremento de movilidad iónica en el electrolito.

1.7.4 Células DSSC en estado sólido

El desarrollo de células DSSC en estado sólido (o en forma de gel) es esencial para el desarrollo de una célula estable a largo plazo y es crítico para su comercialización. Debido a que normalmente se utilizan electrolitos líquidos con solventes orgánicos en las células DSSC convencionales, las células deben quedar perfectamente selladas para prevenir la evaporación, especialmente bajo altas temperaturas en aplicaciones de exterior. Además, las células DSSC en estado sólido permitirían interconexiones más fáciles de la célula en un módulo monolítico.

Tennakone y sus colaboradores utilizaron un material semiconductor tipo p, CuI (gap de 3.1 eV), y fabricaron una célula DSSC de estado sólido. Para una célula DSSC con CuI como semiconductor y aceite de sándalo como fotosensibilizador, se obtiene un 1.8 % de eficiencia bajo una irradiación de 80 mW/cm^2 [27], la eficiencia aumenta hasta el 4.5 % para el sistema de TiO_2 , colorante N3, CuI y oro, lo que sugiere la posibilidad de producir una célula DSSC eficiente en estado sólido [30].

La gelificación del electrolito es otro método para reemplazar los electrolitos líquidos en una célula DSSC. La gelificación se puede lograr añadiendo un gelificador dentro del electrolito sin otro cambio en su composición. Yanagida y sus compañeros estudiaron la gelificación del electrolito usando derivados de L-aminoácidos como gelificante y midieron el rendimiento de una célula DSSC con electrolito gelificado [31]. El rendimiento de la célula DSSC usando un electrolito en forma de gel fue casi el mismo que si se usara un electrolito líquido. Se obtuvo una buena estabilidad a largo plazo de la célula con el gel electrolítico comparado con la célula con electrolito líquido.

Hayase y colaboradores (Toshiba Company) construyeron una célula DSSC de alta eficiencia usando un gel como electrolito [32, 33]. El gelificante se disolvió en el electrolito a alta temperatura y la solución en forma de gel fue depositada en la superficie del electrodo de TiO_2 recubierto de colorante y posteriormente fue enfriada. Se obtuvo una eficiencia del 7.3 % ($J_{sc} = 17.6 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc} = 0.60 \text{ V}$ y $ff = 0.68$) bajo irradiación AM1.5 para una célula solar de TiO_2 con colorante N3 y electrolito en forma de gel, comparado con el 7.8 % obtenido por una célula solar basada en un electrolito líquido. Otra conclusión fue que la resistencia del electrolito no aumentaba como resultado de la gelificación porque no se observó ningún cambio del factor de llenado (ff). La fotocorriente se incrementó linealmente con el incremento de la intensidad de luz incidente hasta 100 mW/cm^2 , igual que en las células DSSC líquidas. Esto sugiere que la gelificación del electrolito no elimina la difusión de iones I^- e I_3^- .

1.8 Aproximación a la comercialización

1.8.1 Estabilidad de las células DSSC

Para que la comercialización de las células DSSC sea exitosa, la célula y el módulo deben tener estabilidad a largo plazo. En esta sección, se plantearán estudios de la estabilidad fotoquímica, química y física de los materiales componentes de la célula DSSC y las investigaciones más recientes sobre estabilidad a largo plazo.

1.8.1.1 Estabilidad fotoquímica y física de los materiales

Se puede obtener una alta estabilidad del colorante en una célula DSSC incluyendo iones I^- como donantes de electrones a los cationes de colorante. El colorante N3, por ejemplo, es suficientemente estable en el electrolito redox bajo irradiación.

Debemos tener también en cuenta la estabilidad fotoelectroquímica y química de los solventes en el electrolito. Los solventes orgánicos empleados en las células DSSC son, por ejemplo, el carbonato de propileno, el acetonitrilo, el propionitrilo, el metoxiacetonitrilo, el metoxipropionitrilo y sus mezclas. El acetonitrilo y el propionitrilo son relativamente estables, dando 2000 horas de estabilidad bajo condiciones de oscuridad a 60°C [34].

1.8.1.2 Estabilidad a largo plazo de la célula

El profesor Grätzel, descubridor de las células DSSC, comprobó que las células DSSC construidas con colorante N3 y un fotoelectrodo de TiO_2 nanocrystalino, mostraban una buena estabilidad a largo plazo, lo que se debe a la transferencia efectiva de electrones fotoinducidos desde el compuesto fotosensibilizador (derivado del rutenio) hasta el interior de la banda de conducción del semiconductor (TiO_2) y desde el mediador yoduro redox hasta el fotosensibilizador. El número de electrones producido por una molécula de

fotosensibilizador (número de recambio) alcanza 500 millones, correspondiente a una estabilidad continuada durante 10 años bajo irradiación.

Para una célula DSSC iluminada bajo 1000 W/cm^2 con un filtro UV se ha obtenido una estabilidad de 7000 horas, que corresponde a 6 años de uso en exteriores [35]. En la compañía Solaronix, Späth y sus colaboradores dirigieron las pruebas de estabilidad hacia dispositivos polímeros sellados que contenían electrolitos viscosos con un punto de ebullición alto, como el glutaronitrilo [36]. Estas células fueron estables durante un periodo de 9.600 horas de iluminación continua a 35° C . Esto indica que los componentes son químicamente estables y que los polímeros de sellado de la célula son físicamente estables. También se probó una pequeña célula DSSC, que permaneció estable durante más de 10.000 horas bajo condiciones de luz libre de UV a 17° C y 2.5 soles [35].

Uno de los colorantes orgánicos, el colorante merocianina, también obtuvo una buena estabilidad a largo plazo bajo irradiación AM1.5 continua con un filtro de corte a 420 nm. Sin embargo, los colorantes orgánicos son generalmente menos estables que los compuestos metálicos. Se obtuvo, para esta célula, un funcionamiento estable durante 1.500 horas aproximadamente, correspondiente a un número de recambio de más de 10 millones.

Estos resultados indican que las células DSSC muestran suficiente estabilidad física y química durante el periodo de iluminación. No obstante, se deben llevar a cabo pruebas de estabilidad a altas temperaturas y alta humedad para aplicaciones de exterior.

1.8.2. Fabricación de módulos

La fabricación de módulos DSSC presenta un problema fundamental, ya que el incremento de la resistencia laminar del óxido conductor transparente (p.e. SnO_2) depositado en el sustrato por escalado de la célula DSSC conlleva una pérdida de eficiencia, especialmente de factor de llenado (η). Esto se debe a que la resistencia laminar (sheet resistance) de los sustratos de óxido conductor transparente ó TCO es relativamente alta, haciendo que las células DSSC estén limitadas por la resistencia laminar del sustrato si estas son mayores de 1 cm^2 aproximadamente. Además, como estos sistemas contienen solventes orgánicos, el sistema debe ser sellado cuidadosamente, incluso para aplicaciones de exterior. Para un módulo compuesto de 12 células interconectadas con un área total de 112 cm^2 se alcanzó una eficiencia del 7 % (7.6 % para una célula de 3 cm^2 y 8 % para una célula de 1 cm^2) [36]. Kay y Grätzel propusieron un proceso continuo para la fabricación de módulos DSSC por conexión de series monolíticas usando trazadores láser (figura 9).

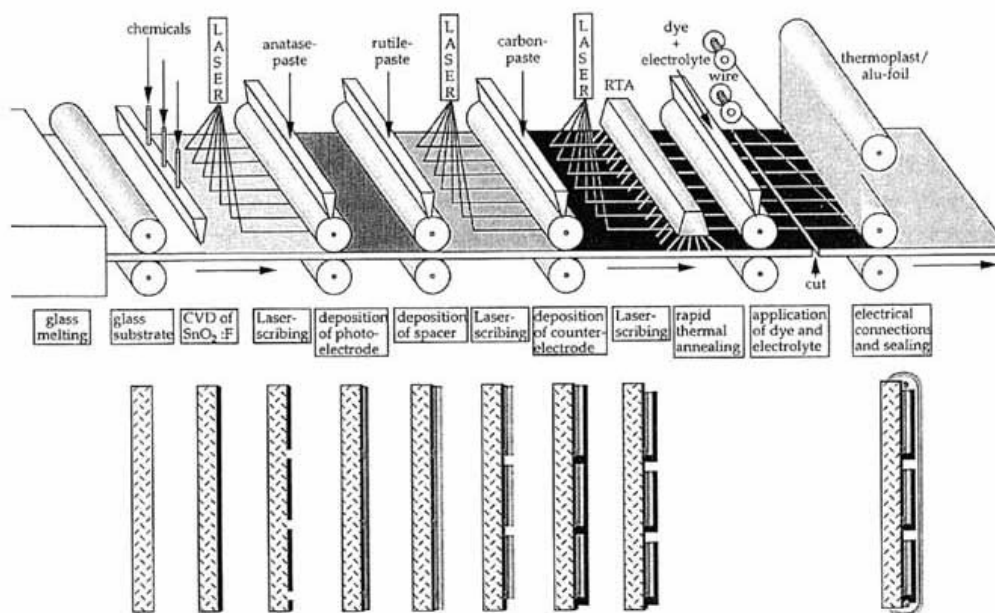


Figura 9. Diagrama esquemático de un proceso continuo para fabricación de módulos DSSC.

Fuente: *Solar. Energy Materials and Solar Cells*, 44, Kay A, Grätzel M, 99–117, 1996.

Recientemente, se han investigado sustratos poliméricos para sustituir al vidrio en la construcción de células DSSC, aumentando las posibles aplicaciones comerciales. Los sustratos poliméricos permiten la producción en bobinas (*roll to roll*), que puede alcanzar un alto rendimiento productivo. Sommeling (y otros) en el ECN (Energy research Centre of the Netherlands) construyeron una célula DSSC con un sustrato plástico formado por una película PET (plástico usado comúnmente en la fabricación de envases) recubierta de ITO (óxido de indio y estaño) [37]. Se obtuvo una célula funcionando con una $J_{sc} = 15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, $V_{oc} = 0.48 \text{ V}$ y ff de 0.67 a una intensidad de iluminación de 250 lux. Este rendimiento es suficiente para alimentar aparatos de interior como relojes y calculadoras. Bajo irradiación AM1.5 se obtuvo un V_{oc} de 0.7 V y una J_{sc} de 2 mA/cm^2 .

Las células DSSC también se usan para demostraciones educativas en colegios e institutos debido a su simple fabricación. Existen multitud de kits en el mercado que incluyen los elementos necesarios para fabricar las células (vidrio recubierto de TCO, fotoelectrodos de TiO_2 , colorante y solución electrolítica) y hacer una demostración práctica de un proceso de fotosíntesis artificial. Para estudios detallados, también se pueden adquirir otros materiales, como compuestos fotosensibilizadores de rutenio, pasta de TiO_2 y materiales para el sellado de la célula (p.e. Solaronix).

1.9 Perspectivas

Desde que en 1991 Grätzel y sus colaboradores diseñaron las células DSSC de alta eficiencia, estas han sido investigadas intensamente para lograr su comercialización. Se ha obtenido una eficiencia máxima del 11 % bajo espectro AM1.5 en laboratorio. Además, se ha logrado una estabilidad a largo plazo satisfactoria para células selladas bajo condiciones de prueba relativamente suaves (bajas temperaturas y no exposición a UV). Se ha conseguido la producción de células DSSC comerciales para aplicaciones de interior, como calculadoras y varias clases de relojes. En aplicaciones de exterior existen modelos

comerciales de bolsos que incorporan células solares DSSC para la recarga de baterías de aparatos electrónicos. Para aplicaciones comerciales de propósito más amplio, sin embargo, nos enfrentamos a varios problemas. A continuación se detallan los retos más importantes a la hora de comercializar esta tecnología:

- **Mejora de la eficiencia:** Para las aplicaciones comerciales, se desea asegurar una eficiencia cercana al 15 %. Para conseguirlo, sería necesario mejorar la J_{SC} expandiendo las propiedades absorbivas de los fotosensibilizadores a la región cercana al infrarrojo. Expandir la sensibilidad espectral con nuevos fotosensibilizadores desde los típicos 500–600 nm hasta los 700–900 nm puede incrementar J_{SC} desde 20 hasta 28 mA/cm² resultando en una eficiencia global del 15 %. El coeficiente de absorción de los fotosensibilizadores y el efecto de dispersión de la luz en la película del semiconductor pueden mejorar el rendimiento IPCE para longitudes de onda largas. La mejora de V_{OC} es también importante para lograr mayores eficiencias. Como se indicó anteriormente, la disminución de V_{OC} se atribuye principalmente a los procesos de recombinación entre los electrones inyectados y el mediador redox. Una mejora en el diseño molecular de los fotosensibilizadores y/o el uso de un adsorbato (como el TBP) para evitar la corriente de oscuridad, contribuiría a la mejora del V_{OC} . El desarrollo de nuevos materiales semiconductores con un nivel de banda de conducción más negativo que la del TiO₂, y/o un nuevo mediador, cuyo potencial redox sea más positivo que el del I⁻/I₃⁻, pueden también incrementar el V_{OC} de la célula DSSC. De momento, todavía no han sido encontrados materiales semiconductores ni mediadores redox que superen la combinación entre el electrodo de TiO₂ y el yoduro redox.
- **Estabilidad a largo plazo para aplicaciones de exterior:** Como se muestra anteriormente ya se ha conseguido una estabilidad satisfactoria a largo plazo de células DSSC bajo condiciones de prueba relativamente suaves (baja temperatura y sin exposición UV). Para aplicaciones de exterior, se requerirán pruebas adicionales de estabilidad bajo condiciones más rigurosas (p.e. altas temperaturas cercanas a 80° C, alta humedad y exposición UV).
- **Electrolito sólido:** El desarrollo de electrolitos de estado sólido en células DSSC es esencial para desarrollar una célula estable a largo plazo y es crítico para la comercialización. Se han investigado varios materiales orgánicos e inorgánicos, como OMeTAD, polipirrol, CuSCN y CuI, como electrolitos sólidos. No obstante, el rendimiento de las células DSSC con estos materiales es inferior que las células DSSC con electrolito líquido.

2 ELECTROCROMISMO

2.1 Antecedentes

El electrocromismo puede ser definido como la alteración de las propiedades ópticas inducidas en determinados materiales por procesos electroquímicos reversibles. En la práctica, cuando un material electrocrómico se polariza en una celda electroquímica, la alteración cromática es acompañada de inserción o extracción de iones. Este fenómeno se observa en la gran mayoría de óxidos de metales de transición y corresponde a la alteración de la valencia del catión. Desde la observación de esta propiedad en películas finas de WO_3 y MoO_3 en 1969 [38], los materiales electrocrómicos han sido extensamente estudiados, principalmente los óxidos inorgánicos.

El gran interés en el estudio de materiales electrocrómicos deriva de la posibilidad de la utilización de estos dispositivos ópticos cuya alteración de la coloración sea perceptible al observador desde cualquier ángulo, lo contrario de lo que ocurre con los cristales líquidos. Las principales áreas de utilización de estos dispositivos son: la construcción civil, usando las llamadas “ventanas electrocrómicas” para el control de la luminosidad y calor en ambientes internos de edificios, y la industria automotriz, con la fabricación de espejos retrovisores de automóviles.

Los polímeros conductores son reconocidos como materiales electrocrómicos desde los primeros estudios de sus propiedades electroquímicas. El fenómeno de electrocromismo en polímeros conductores también puede explicarse por el modelo de bandas. El cambio de color provocado por el dopaje y/o la oxidación de los polímeros conductores se debe a las modificaciones en la estructura electrónica de las bandas. Como estos materiales presentan alto contraste cromático entre sus formas transparente y coloreada, además de una alta velocidad de alteración cromática entre ambas formas, son candidatos ideales para utilizarse en dispositivos electrocrómicos.

2.2 Dispositivos electrocrómicos

El electrocromismo es un fenómeno que puede ser tecnológicamente explotado en la fabricación de dispositivos electrocrómicos. Un ejemplo comercial son los espejos retrovisores para automóviles donde el principio de funcionamiento es la reflexión de la luz (figura 10). Tales sistemas deben ser transparentes en la región del visible y poder cambiar de color con la aplicación de un determinado voltaje. Los dispositivos electrocrómicos están constituidos de, al menos, cuatro componentes: el electrolito (que puede ser sólido o líquido); dos materiales electrocrómicamente activos depositados en el sustrato (funcionan como electrodos de trabajo y contraelectrodo), y el sustrato (material conductor ópticamente transparente que funciona como electrodo y que da estabilidad dimensional al dispositivo). Los materiales electrocrómicamente activos son la parte más sensible del dispositivo ya que es necesario que el paso de la luz no sea interferido por la absorción de uno de ellos. El electrodo de trabajo debe mantener su transparencia con la aplicación de un determinado potencial, por ejemplo, en un proceso de oxidación, el electrodo complementario también debe estar en forma transparente al mismo potencial, pero bajo un proceso de reducción electroquímica. Para la construcción de un dispositivo electrocrómico, uno de los materiales electrocrómicamente activos debe poseer coloración anódica (oscurecerse en el estado oxidado) y el otro coloración catódica (oscurecerse en el estado reducido). A los electrodos complementarios se les conoce también como

electrodos primario, es decir, aquel que posee el mayor contraste óptico generalmente funcionando como electrodo de trabajo, y secundario.



Figura 10. Retrovisor antideslumbramiento basado en dispositivos electrocrómicos.

Los polímeros conductores tradicionales poseen una coloración exclusivamente anódica, y por este motivo su uso en dispositivos electrocrómicos fue inicialmente asociado a materiales de coloración catódica, como el WO_3 . Recientemente, el descubrimiento de algunos polímeros transparentes en la forma oxidada y coloreados en la forma reducida, posibilitaron la construcción de artículos únicamente plásticos.

El interés en dispositivos electrocrómicos a base de polímeros intrínsecamente conductores se debe al hecho de que éstos poseen un número significativo de ventajas, tales como un alto contraste óptico con una variación continua de transmitancia, no dependen del ángulo de visión, tienen memoria óptica, presentan estabilidad bajo radiación UV, poseen un largo intervalo de temperatura de trabajo y son de bajo costo. Estas características son ventajosas frente a las desventajas del cristal líquido, colocando a los dispositivos electrocrómicos a base de polímeros conductores en una posición privilegiada para la producción de paneles de gran ángulo visual.

Los requisitos principales de un dispositivo electrocrómico son: a) Una alta eficiencia η (obtener variación cromática con la menor energía posible); b) Un corto tiempo de respuesta τ (es el tiempo que el material necesita para cambiar su coloración en respuesta al potencial externo aplicado); c) Estabilidad al uso (el material debe ser estable después del mayor número posible de ciclos de carga y descarga), y d) Memoria óptica prolongada (tiempo que el material mantiene su coloración a circuito abierto después de la aplicación de un potencial). Asociado a la eficiencia está el contraste cromático (u óptico, $\Delta\%T$), que debe ser suficiente en la región del espectro visible (por arriba de 30%). Por tanto, el $\Delta\%T$, el tiempo de respuesta y la estabilidad son parámetros fundamentales para la producción de materiales electrocrómicos con un buen rendimiento. También debe considerarse el costo para la preparación de los electrodos y del dispositivo.

A pesar de las características atractivas de los polímeros conductores, de muchas investigaciones y desarrollos hechos por un gran número de investigadores, aún no ha sido suficiente el desarrollo de dispositivos a gran escala con el fin de introducirlos en el mercado. Esto es debido a la carencia de materiales con eficiencia electrocrómica y estabilidad satisfactoria para propiciar la fabricación de dispositivos con tiempo de vida prolongado y tiempo de respuesta apropiado.

Los avances tecnológicos en la fabricación de substratos conductores transparentes y electrólitos, proporcionaron muchos progresos en el área del desarrollo de dispositivos electrocrómicos. Los apartados que siguen presentan algunos ejemplos de desarrollos de dispositivos electrocrómicos.

Los dispositivos electrocrómicos fueron inicialmente montados utilizándose como electrodo transparente el vidrio ITO (*indium tin oxide*, vidrio recubierto con una capa fina de óxido de estaño dopado con indio) y con electrólitos líquidos. Obviamente, la construcción de un dispositivo con electrólito líquido requiere de cuidados adicionales con relación al montaje, además de la necesidad de sellar para evitar la evaporación y la contaminación exterior. Los problemas de sellado pueden resolverse con la utilización de electrólitos sólidos.

La posibilidad de utilizar los dispositivos electrocrómicos sobre superficies curvas condujo al desarrollo de dispositivos electrocrómicos flexibles.

En la literatura reciente, podemos notar que los trabajos que implican el montaje de dispositivos electrocrómicos se concentran principalmente en la producción de dispositivos de área grande, flexibles y autoalimentados. Para aplicaciones comerciales, los dispositivos a base de electrólitos sólidos poseen algunas ventajas sobre aquellos a base de electrólitos líquidos. Dentro de esas ventajas destaca la siguiente: el montaje de dispositivos electrocrómicos sin que sea necesaria la etapa de sellado, disminuye el costo y elimina los problemas de fugas.

3 DISPOSITIVOS FOTOELECTROCRÓMICOS

3.1 Antecedentes

Uno de los desarrollos recientes en el área de dispositivos electroópticos es la asociación de materiales que poseen propiedades fotoelectroquímicas con materiales con propiedades electrocromáticas. Estos sistemas, que pueden cambiar de color bajo un estímulo electroquímico cuando se iluminan, son denominados fotoelectrocromáticos. Básicamente existen dos tipos de operación de los dispositivos fotoelectrocromáticos. En el primero, llamado fotoactivable, el potencial necesario para promover el electrocromismo es suministrado por una fuente externa que es activada solamente por un sistema fotodetector que puede formar parte del dispositivo. En el segundo llamado autosuficiente o fotodireccionado la iluminación de una de las partes del sistema produce el potencial fotovoltaico requerido para producir el electrocromismo.

Un fotoconductor o una fotocelda pueden funcionar como detector luminoso. Incluso el propio electrodo electrocromático, que es parte del dispositivo fotoelectrocromático o un tándem entre un material electrocromático y un fotoconductor, puede operar como tal. En realidad, los dispositivos fotoelectrocromáticos no producen un fotovoltaje suficiente para provocar una variación de color, por eso, muchos prototipos han sido desarrollados utilizando celdas fotoelectrocromáticas donde el fotovoltaje se compensa por la aplicación externa de un potencial constante.

3.2 Efecto fotoelectrocromático

En los últimos años, se ha logrado un progreso considerable en la comprensión de la interfaz semiconductor/electrolito y en el desarrollo de celdas fotoelectroquímicas para la conversión de energía solar en energía eléctrica o química, principalmente usándose semiconductores inorgánicos. Tales estudios fueron basados en el hecho de que los semiconductores presentan fotocorriente cuando se iluminan con luz de energía mayor a la energía de su banda prohibida (*Energy gap* ó *E_g*). Además de estos trabajos iniciales, la crisis energética ocurrida en la década de los setenta fue un factor determinante en la investigación de nuevos materiales para celdas de conversión de energía.

En dispositivos fotoelectroquímicos, un semiconductor se utiliza como colector de luz. La absorción de la luz resulta en la fotoexcitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, así los huecos se generan en la banda de valencia. Para que se obtenga la separación de cargas, es necesaria la presencia de un campo eléctrico. Este se obtiene a través del contacto del semiconductor con otro material que posea una función de trabajo diferente (en términos químicos esto se conoce como una energía de ionización) que puede ser otro semiconductor o una solución electrolítica. En el caso de semiconductores inorgánicos cristalinos estos procesos están descritos por el modelo de bandas de energía. Sin embargo, la descripción de sistemas formados por semiconductores poliméricos y moleculares es mucho más compleja debido a la ausencia de un retículo cristalino tridimensional, a las diferentes interacciones moleculares, al desorden estructural localizado, a la presencia de regiones amorfas y cristalinas y a las impurezas químicas. Consecuentemente, la estructura de bandas de energía de semiconductores poliméricos es mucho más compleja en relación con la de los semiconductores inorgánicos cristalinos o amorfos. A pesar de esto, y debido a la falta de un modelo adecuado, la teoría del modelo de bandas puede dar por lo menos una comprensión cualitativa de los procesos fundamentales que ocurren cuando materiales poliméricos y orgánico-moleculares son

irradiados. Una representación más conveniente de la estructura de bandas de estos materiales comprende una distribución continua de los estados electrónicos localizados. En este contexto, la banda prohibida se define por la existencia de una región del espectro en la cual la densidad de estados es mínima.

Una celda fotoelectroquímica está constituida por dos electrodos en contacto con un electrolito, donde uno de los electrodos es capaz de absorber la luz y convertirla en energía eléctrica o química. Tal celda puede dividirse en dos clases:

a) Celda fotoelectroquímica o fotovoltaica, en la cual el electrolito contiene un par redox apropiado para el electrodo que produce fotocorriente. En este caso, la reacción que ocurre en el electrodo auxiliar es la inversa de la que ocurre en el electrodo semiconductor. El resultado de este proceso es el flujo de corriente en el circuito externo (fotocorriente), o sea, en esta celda la energía radiante es transformada en energía eléctrica.

b) Celda de fotoelectrosíntesis, en la cual el electrolito contiene dos pares redox y hay variación química en el electrolito (las especies que se oxidan y se reducen son diferentes).

Como ya se mencionó, el efecto fotoelectroquímico de los semiconductores se puede explicar por el modelo de bandas. El concepto del nivel o energía de Fermi es importante en fotoelectroquímica, una vez que las variaciones en el potencial del electrodo correspondan a variaciones en la posición del nivel de Fermi con respecto a un nivel de referencia. El nivel de Fermi, (E_F), es la energía en la cual la probabilidad de que un nivel de energía este ocupado es del 50 %. En semiconductores el nivel de Fermi está localizado en la banda prohibida variando de posición en función del dopaje.

Cuando un electrodo esta en contacto con un electrolito que contiene un par redox, el E_F del electrodo varía debido a la transferencia de carga en la interfaz electrodo/electrolito hasta que se alcance el equilibrio termodinámico, su valor se equilibra al potencial redox en la solución (E°). Las comparaciones entre E_F y E° se han hecho con respecto al nivel del vacío.

Uno de los modelos más utilizados en la explicación de los procesos de electrodos que ocurren con el semiconductor en una celda fotoelectroquímica, fue propuesto por Gerischer [39, 40]. Este modelo se basa en el concepto de niveles de energías fluctuantes en el electrolito y en que la transferencia de electrones se da por efecto túnel, entre los niveles ocupados de una fase hacia los niveles isoenergéticos desocupados de la otra fase [41, 39]. En el caso de un semiconductor de tipo p que posee $E_F < E^\circ$, el equilibrio es provocado por el desplazamiento de electrones de la solución hacia el semiconductor (se adquiere una carga negativa) formando una capa de empobrecimiento, o sea, una región en el semiconductor de empobrecimiento de los portadores mayoritarios. Esa región, en la cual la falta de carga mayoritaria es distribuida en el semiconductor, se llama región de carga espacial. El campo eléctrico resultante en esa región produce una variación en la energía de las bandas del semiconductor, $q\varphi(x)$, que es representada por la curvatura de sus bandas. En el caso de un semiconductor tipo p en el cual $E_F > E^\circ$, los electrones fluyen del semiconductor hacia el electrolito y esa transferencia de carga provoca una región con exceso de portadores mayoritarios en el electrodo, llamándose capa de acumulación. Si $E_F = E^\circ$, no hay transferencia de carga ni tampoco curvatura de bandas y esa situación es la de banda plana. Las mismas consideraciones son válidas para un semiconductor de tipo n, por eso las capas de acumulación y de empobrecimiento se forman en las situaciones inversas [41, 42].

Las situaciones descritas anteriormente son para el caso del sistema de circuito abierto y dependen apenas de las posiciones relativas de E_F y E° . Para una misma interfaz semiconductor/electrolito, dependiendo de la polarización, se pueden obtener las diferentes condiciones de empobrecimiento, acumulación y de banda plana, ya que E_F es alterado por el potencial aplicado al electrodo semiconductor con respecto a un electrodo de referencia.

Cuando un semiconductor en contacto con un electrolito se ilumina con luz de mayor energía que su energía de banda prohibida, E_g , los fotones son absorbidos y los electrones son excitados de la banda de valencia hacia la banda de conducción, creándose así pares electrón- hueco en la región de carga espacial del electrodo, resultando una ganancia de energía libre por el sistema. La concentración de portadores mayoritarios prácticamente no se altera bajo iluminación, pero la concentración de los portadores minoritarios varía significativamente [39].

Una cierta fracción de los pares electrón-hueco, principalmente los que se forman próximos a la región de carga espacial, se recombinan resultando en la generación de calor [43]. Sin embargo, en condiciones de formación de una zona de empobrecimiento, el campo eléctrico presente en la región de carga espacial facilita la separación del par electrón-hueco. Esto produce un flujo G de portadores minoritarios en dirección de la superficie del semiconductor y un contraflujo de portadores mayoritarios en dirección del seno del semiconductor. Los portadores minoritarios son captados por el par redox, que los transporta al electrodo auxiliar a través de procesos difusivos. El número de fotones absorbidos por el semiconductor va a depender de su coeficiente de absorción. En condiciones potencioestáticas, el fotoefecto se refleja por el pasaje de la corriente eléctrica (fotocorriente) en el circuito externo. Estas consideraciones se basan en el modelo propuesto por Gärtner [44], donde se supone que no existen recombinaciones entre los portadores de carga y que la transferencia de carga no es la etapa determinante del proceso.

La fotocorriente se define, por tanto, como la corriente eléctrica que se detecta en consecuencia del pasaje de los portadores minoritarios fotogenerados en el semiconductor hacia el electrolito. Los electrones (portadores minoritarios) provocan una reacción en el electrolito y las especies reducidas se oxidan nuevamente en el electrodo auxiliar, liberando electrones para el circuito externo. En este caso se observa una fotocorriente catódica. En términos generales, la fotocorriente depende de la velocidad de los procesos de recombinación superficial de los portadores (K_r) y de la velocidad de la reacción de transferencia de carga (K_t) [45]. En condiciones de circuito abierto, la energía luminosa absorbida por el semiconductor provoca una alteración en el potencial de circuito abierto de la celda, llamado fotopotencial.

El comportamiento de un semiconductor de tipo n en contacto con una solución conteniendo un par redox con potencial localizado en la región de la banda prohibida es análogo al de un semiconductor de tipo p. En este caso, el campo eléctrico presente en la región de carga espacial, hace que los huecos se muevan hacia la superficie y los electrones a través del seno del material. Así, bajo irradiación, un semiconductor de tipo-n provoca la fotooxidación del par redox y origina una fotocorriente anódica.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

El objetivo general del presente proyecto es conocer la viabilidad de la inclusión de electrodos sensibilizados con colorante en dispositivos fotoelectrocrómicos. Esto equivaldría a unir un dispositivo fotovoltaico que es encargado de producir energía eléctrica y un dispositivo electrocrómico que cumple la función de cambiar de color gracias a la energía suministrada por el dispositivo fotovoltaico. Para conseguirlo, se llevarán a cabo las siguientes etapas:

- **Caracterización de células orgánicas de colorante.** Se pretende obtener la curva característica intensidad-voltaje para varios prototipos de células solares orgánicas de colorante (DSSC). Esto se conseguirá sometiendo a las células a ensayos con un simulador solar. En esta caracterización se obtendrán parámetros de funcionamiento como voltaje a circuito abierto, corriente de cortocircuito, factor de llenado, rendimiento y punto de potencia máxima. Con la obtención de las curvas características podremos saber si estas células son capaces de producir la energía suficiente para cambiar de estado (oxidado o reducido) un dispositivo electrocrómico conocido.

- **Obtención de curvas características a diferentes irradiancias.** Obtendremos valores de intensidad y voltaje a diferentes irradiancias para conseguir las curvas características correspondientes. Esto se hace para simular los posibles entornos de trabajo de nuestro dispositivo fotoelectrocrómico. En exteriores se dispondría de una alta irradiancia, como en el caso de una ventana inteligente; que consiste en una ventana común que se oscurece o se hace transparente según la voluntad del usuario, permitiendo una buena iluminación de la estancia en la que esté colocada además de filtrar radiaciones. Para aplicaciones de interior se tendrían valores de iluminación más bajos, como en el caso de monitores, calculadoras, e-books, etc.

- **Estudio previo con una parte del dispositivo completo.** Antes de montar el dispositivo completo se debe obtener la curva característica I-V del dispositivo electrocrómico sumergido en una solución que imitará al electrolito de la célula solar de colorante. Con este estudio previo se pretende comprobar como afecta el electrolito de la célula solar al dispositivo fotoelectrocrómico.

- **Consumo energético de la célula electrocrómica.** Por último se medirá el consumo energético que demanda la célula electrocrómica para conseguir su oxidación y reducción. Para esta medición se alimentará el dispositivo electrocrómico por las células solares de colorante iluminadas y se comprobará el espectro de frecuencias que absorbe en función de la potencia suministrada por las células.

CAPÍTULO 3. EQUIPOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS

1 SIMULADOR SOLAR

El simulador solar utilizado es el modelo Sun 2000 de la marca Abet Technologies. A continuación se muestran sus características más importantes.

- Área de iluminación máxima:	50 x 50 mm
- Distancia de trabajo nominal:	50-150 mm
- Rango de irradiancia:	0 a 1,7 soles
- Uniformidad de la irradiancia mínima:	5%
- Espectro AM 1.5 G:	Clase A
- Estabilidad:	2%
- Lámpara de arco libre de ozono:	150 W
- Tiempo de vida medio de la lámpara:	1500 horas
- Tensión de funcionamiento:	110/240 Vac
- Frecuencia de funcionamiento:	50/60 Hz
- Intensidad máxima:	5 A

Incluye ventilador de filtrado HEPA (Filtro de Partículas de Gran Eficiencia), ventanilla electrónica con temporizador digital y alimentador para la lámpara de arco. [46]



Figura 1. Simulador Solar Sun 2000 de Abet Technologies.

2 CALIBRACIÓN CON CÉLULA ESTÁNDAR

2.1 Técnica utilizada

Nuestro simulador solar emite una irradiación fija de 1 kW/m^2 , por lo tanto deberemos utilizar algún mecanismo que nos permita variar la intensidad de luz que reciben las células solares que queremos caracterizar. Para conseguir esto variaremos la distancia entre el simulador solar y las células solares. Así, cuanto más alejadas estén las células solares del simulador, menor será la cantidad de irradiación que reciben.

La irradiación que recibe la célula solar que queremos medir se puede calcular utilizando una célula solar conocida como patrón. Para calcular la irradiación sobre la célula estándar, sabemos que la corriente de cortocircuito aumenta linealmente con la irradiación según la siguiente fórmula:

$$I_{SC}^n \approx n \cdot I_{SC}$$

Donde:

- I_{SC}^n = intensidad de cortocircuito a n soles.
- I_{SC} = intensidad de cortocircuito.
- n = número de soles (1 sol equivale a 1 kW/m^2).

Por lo tanto para cada una de las posiciones en las que coloquemos las células solares, mediremos la intensidad de cortocircuito y calcularemos el número de soles recibidos por la célula solar que queremos medir. Obteniendo así la gráfica característica I-V para cada valor de irradiación.

2.2 Células solares estándar

Las células usadas como patrón que utilizaremos son de triple unión sobre substrato de germanio. Son de tipo tándem con una estructura de 4 capas básicas:

- Substrato germanio.
- Unión p-n germanio.
- Unión p-n InGaAs.
- Unión pn InGaP.

Los parámetros característicos de las células para una irradiancia de 1000 W/m^2 (1 sol) son:

- Eficiencia: 31,4 %
- V_{OC} : 2,605 V
- J_{SC} : 13,85 mA/cm^2
- V_{MP} : 2,33 V
- J_{MP} : 13,4 mA/cm^2
- P_{MP} : 31,4 mW/cm^2

3. CARACTERIZACIÓN OPTOELECTROQUÍMICA

Para la caracterización de los procesos electroquímicos y el registro de los cambios de color asociados, se utilizaron conjuntamente un potenciostato y un espectrofotómetro. El equipo utilizado fue un potenciostato-galvanostato BIOLOGIC SP-50, junto con un espectrofotómetro UV-VIS CARY 50 de la marca Varian.

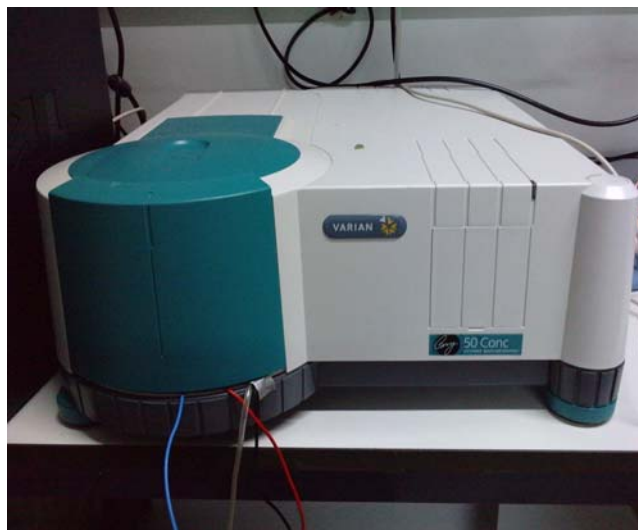


Figura 2. Espectrofotómetro UV-VIS CARY 50 de Varian.



Figura 3. Potenciostato-galvanostato SP-50 de BioLogic.

Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron la voltametría cíclica, consistente en un barrido de potencial mientras que se registra la intensidad resultante, y los saltos de potencial entre dos valores que se mantienen constantes durante un tiempo, registrando la intensidad resultante.

Asimismo, se procedió a la adquisición simultánea de datos de absorbancia mediante el espectrofotómetro. Dependiendo de la experiencia, este registro se realizó de dos maneras: obteniendo un espectro de absorción en rango del visible o siguiendo la cinética de la absorbancia a una longitud de onda determinada.

4. MATERIALES

4.1 Reactivos

Se utilizaron los siguientes reactivos:

Perclorato de litio LiClO_4 >98 % de Aldrich, acetonitrilo(UV-IR-HPLC isocrático) de Panreac y 3,4-propilendioxitiofeno 97 % de Aldrich, tal y como fueron recibidos.

4.2 Celdas electroquímicas. Polimerización

Las polimerizaciones fueron llevadas a cabo en celdas de vidrio convencionales, usando como electrodo de referencia Ag/AgCl (3M KCl) de Metrohm. Como contraelectrodo se utilizó acero AISI 304, y como electrodo de trabajo se utilizaron cristales recubiertos de ITO (óxido de indio y estaño), de resistencia nominal superficial $R_s=8-12$ ohmios y superficie $S= 3.5$ cm^2 , de Delta Technologies. Todas las polimerizaciones electroquímicas fueron llevadas a cabo a potencial constante en disolución 0.1 M LiClO_4 en acetonitrilo. Los monómeros ProDOT fueron polimerizados electroquímicamente mediante la aplicación de potencial (vs. Ag/Ag^+), en disoluciones monoméricas 5mM.

4.3 Celdas espectroelectroquímicas. Caracterización óptica y electroquímica

Para los estudios espectroelectroquímicos, una cubeta de cuarzo de dimensiones 12x12x45 mm, fue convenientemente modificada para la inclusión de electrodos. Una tapa de teflón fue mecanizada para permitir la inserción de los distintos componentes. El contraelectrodo fue diseñado para permitir el paso del haz de luz incidente en todo momento; para ello, se utilizó una lámina de acero AISI 304 de dimensiones 9x3x55 mm. Un pseudo-electrodo de referencia consistente en un hilo de plata (calibrado a 0.1 V vs. NHE) fue introducido en un tubo capilar de 1.4 mm de diámetro para evitar el contacto eléctrico con el electrodo de trabajo o contraelectrodo.

4.4 Células DSSC

Las células solares utilizadas fueron cedidas por el grupo del profesor Emilio Palomares del Instituto Catalán de Investigación Química (ICIQ), fueron construidas siguiendo procedimientos estándar y el colorante empleado fue el N719.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

1 CARACTERIZACIÓN DE CÉLULAS SOLARES DSSC

A continuación se muestran las curvas características de intensidad frente a tensión. Estas curvas se han obtenido situando las células solares bajo el simulador solar y midiendo la tensión y corriente producida por la célula para cada punto de funcionamiento de la misma mediante un voltímetro y un amperímetro. Para las pruebas se han utilizado seis células solares DSSC (Dye Sensitized Solar Cells) con una superficie activa de 0,16 cm².

Para cada una de las curvas características se adjunta una tabla con parámetros característicos. A continuación se define la nomenclatura usada para estos parámetros.

V_{OC} (Tensión de circuito abierto): Es el máximo valor de tensión en extremos de la célula y se da cuando esta no está conectada a ninguna carga.

I_{SC} (Corriente de cortocircuito): Se define como el máximo valor de corriente que circula por una célula fotovoltaica y se da cuando la célula está en cortocircuito.

P_{MP} (Potencia máxima): Es el producto del valor de tensión de máxima potencia (V_{MP}) e intensidad de potencia máxima (I_{MP}). En este punto de funcionamiento la potencia entregada a una carga es máxima.

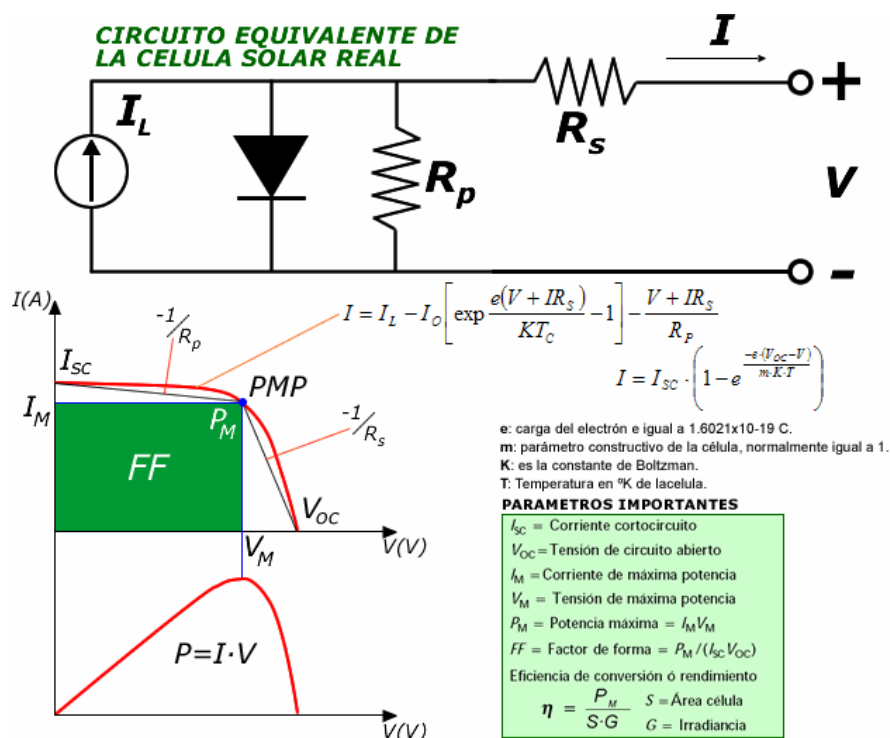
FF (Factor de forma o factor de llenado): Este parámetro es indicativo de la calidad de la célula y se calcula como el cociente de potencia máxima que se puede entregar a una carga entre el producto de la tensión de circuito abierto y la intensidad de cortocircuito.

$$FF = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{V_{OC} \cdot I_{SC}}$$

η (rendimiento): Se calcula como el cociente entre la máxima potencia eléctrica que se puede entregar a la carga (P_{MP}) y la irradiancia incidente (P_L) sobre la célula, que es el producto de la irradiancia incidente G por el área de la célula S .

$$\eta = \frac{V_{MP} \cdot I_{MP}}{G \cdot S}$$

En la figura siguiente se muestra de forma gráfica a que equivale cada uno de los parámetros mencionados anteriormente.



Esquema 1. Circuito equivalente de una célula solar y parámetros característicos.
Fuente: Universidad de Jaén.

1.1 Curva característica I-V a 1 sol

La siguiente gráfica muestra la curva I-V para las seis células con una iluminación de 1 sol (irradiancia de 1 kW/m²). En el eje y se muestra la intensidad en amperios y en el eje x la tensión en voltios.

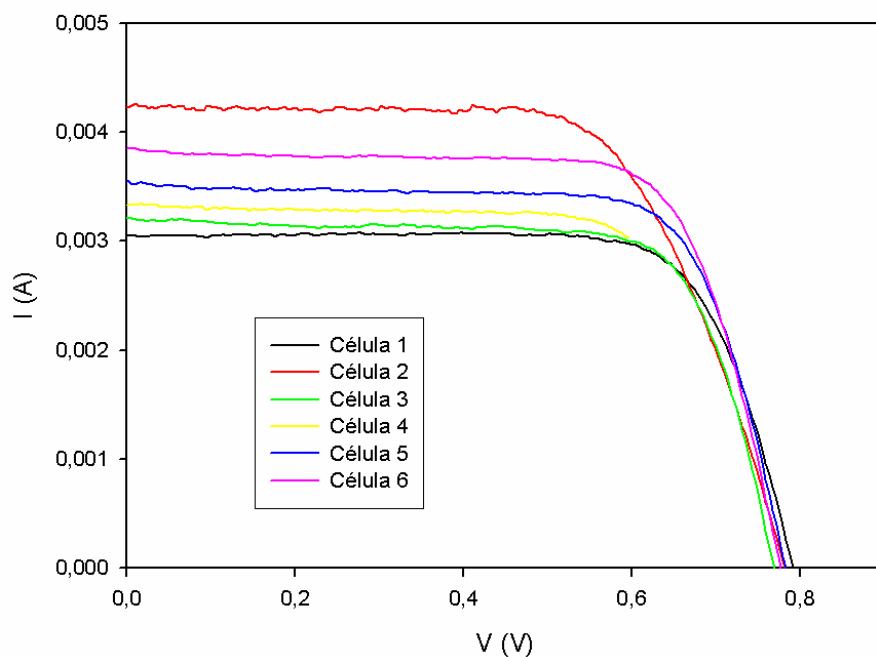


Figura 1. Curva característica I-V a 1 sol.

	Célula 1	Célula 2	Célula 3	Célula 4	Célula 5	Célula 6
V_{OC}	0,79 V	0,78 V	0,77 V	0,73 V	0,78 V	0,78 V
I_{SC}	3,04 mA	4,24 mA	3,20 mA	3,34 mA	3,55 mA	3,86 mA
V_{MP}	0,63 V	0,57 V	0,63 V	0,59 V	0,63 V	0,62 V
I_{MP}	2,89 mA	3,90 mA	2,90 mA	3,10 mA	3,20 mA	3,50 mA
FF	0,75	0,67	0,74	0,74	0,73	0,73
η	11,36%	13,86%	11,44%	11,31%	12,75%	13,68%

Tabla 1. Tabla de parámetros característicos de las células solares a 1 sol.

1.2 Curva característica I-V en oscuridad

La siguiente gráfica muestra la curva I-V para las seis células sin ninguna iluminación. Esta curva nos permitirá conocer la intensidad de saturación en oscuridad. En el eje y se muestra la intensidad en amperios y en el eje x la tensión en voltios.

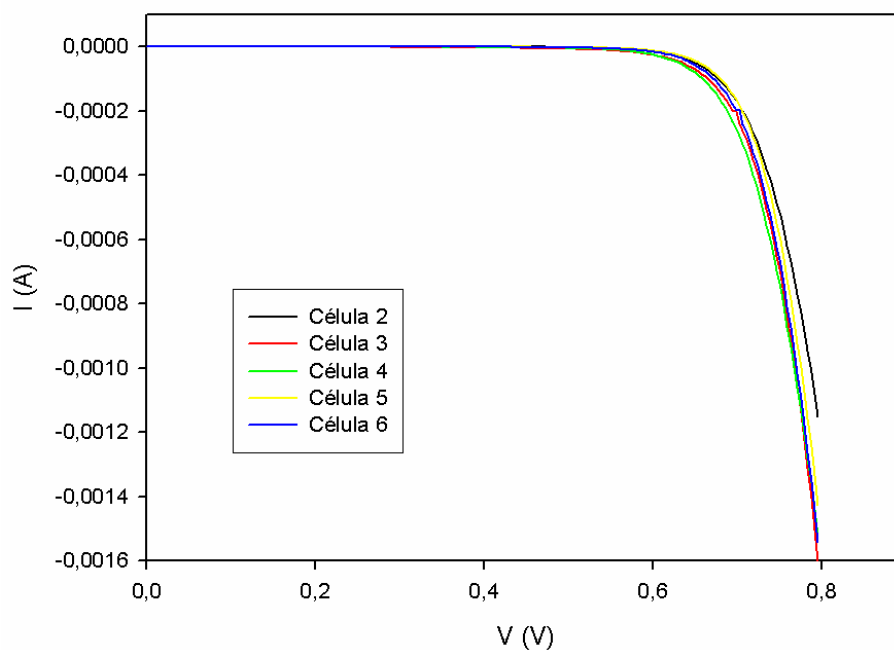


Figura 2. Curva característica I-V en oscuridad.

	Célula 2	Célula 3	Célula 4	Célula 5	Célula 6
I_{OC}	418,70 nA	295,97 nA	56,99 nA	290,15 nA	61,64 nA

Tabla 2. Tabla de parámetros característicos de las células solares en oscuridad.

1.3 Curva característica I-V bajo luz fluorescente

En la siguiente gráfica se muestra la curva I-V para las seis células bajo luz ambiental, en concreto tubos fluorescentes. En el eje y se muestra la intensidad en amperios y en el eje x la tensión en voltios.

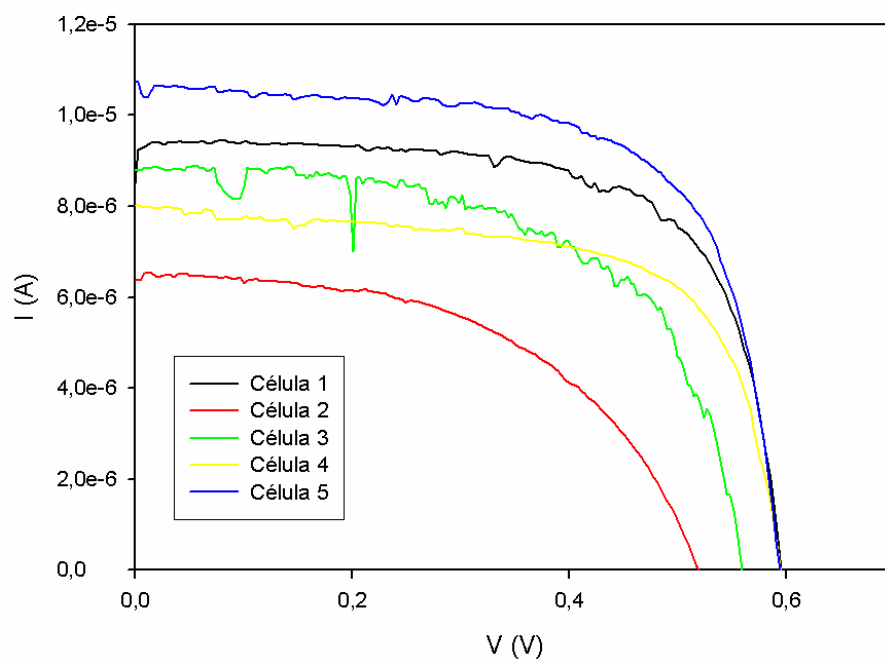


Figura 3. Curva característica I-V bajo luz fluorescente.

	Célula 2	Célula 3	Célula 4	Célula 5	Célula 6
V_{OC}	0,59 V	0,55 V	0,56 V	0,59 V	0,59 V
I_{SC}	9,12 μ A	6,47 μ A	8,82 μ A	8,01 μ A	10,58 μ A
V_{MP}	0,48 V	0,35 V	0,45 V	0,49 V	0,47 V
I_{MP}	8,09 μ A	5,04 μ A	6,46 μ A	6,37 μ A	8,97 μ A
FF	0,72	0,49	0,60	0,65	0,67
η	0,02 %	0,01 %	0,02 %	0,02 %	0,03 %

Tabla 3. Tabla de parámetros característicos de las células solares con iluminación fluorescente.

2 CARACTERIZACIÓN DE CÉLULAS SOLARES DSSC EN FUNCIÓN DE LA IRRADIANCIA

Como ya se expuso en el capítulo 3, la caracterización de las células solares se realizará a diferentes irradiancias para ver que efecto tiene sobre los parámetros característicos de las células. En el capítulo 3 también se menciona el método empleado para conseguir distintas irradiancias por medio del simulador solar.

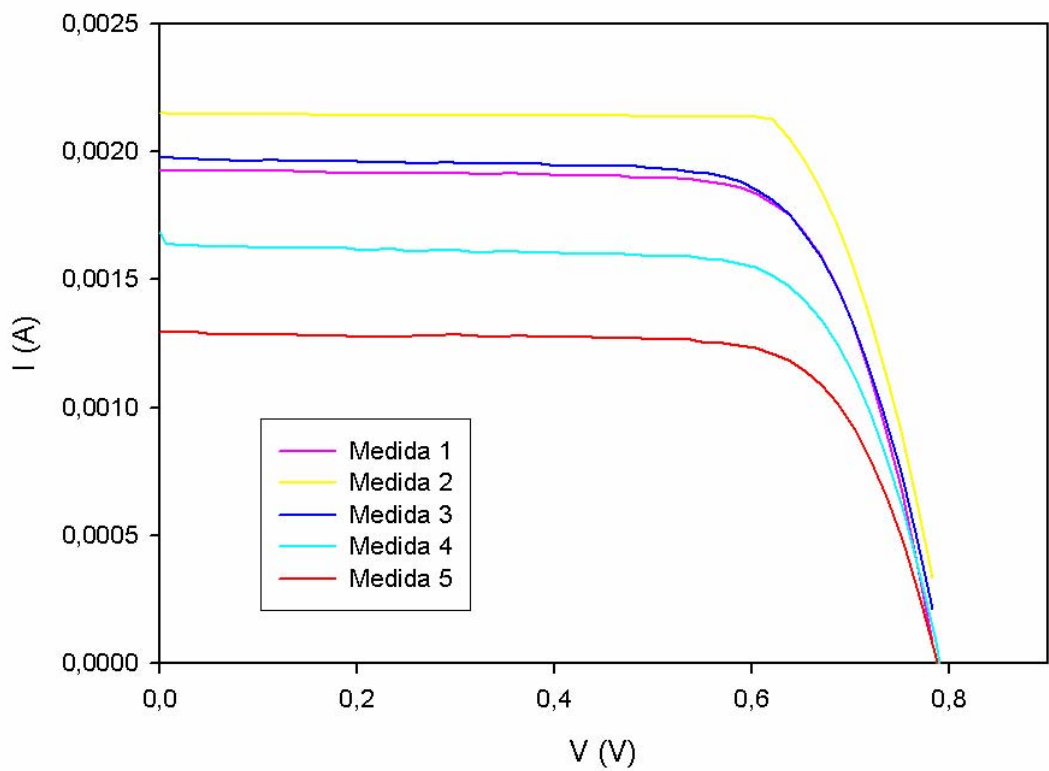
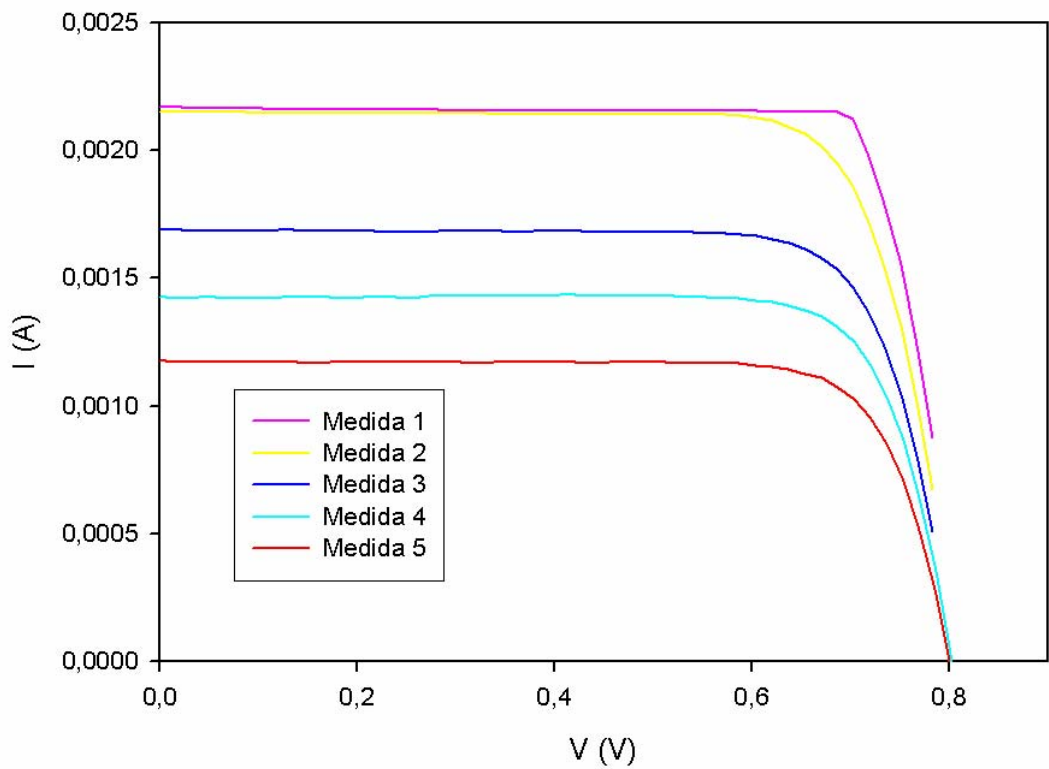
En la tabla siguiente se muestran los resultados de las medidas realizadas con las células solares estándar y la irradiancia equivalente a estos valores.

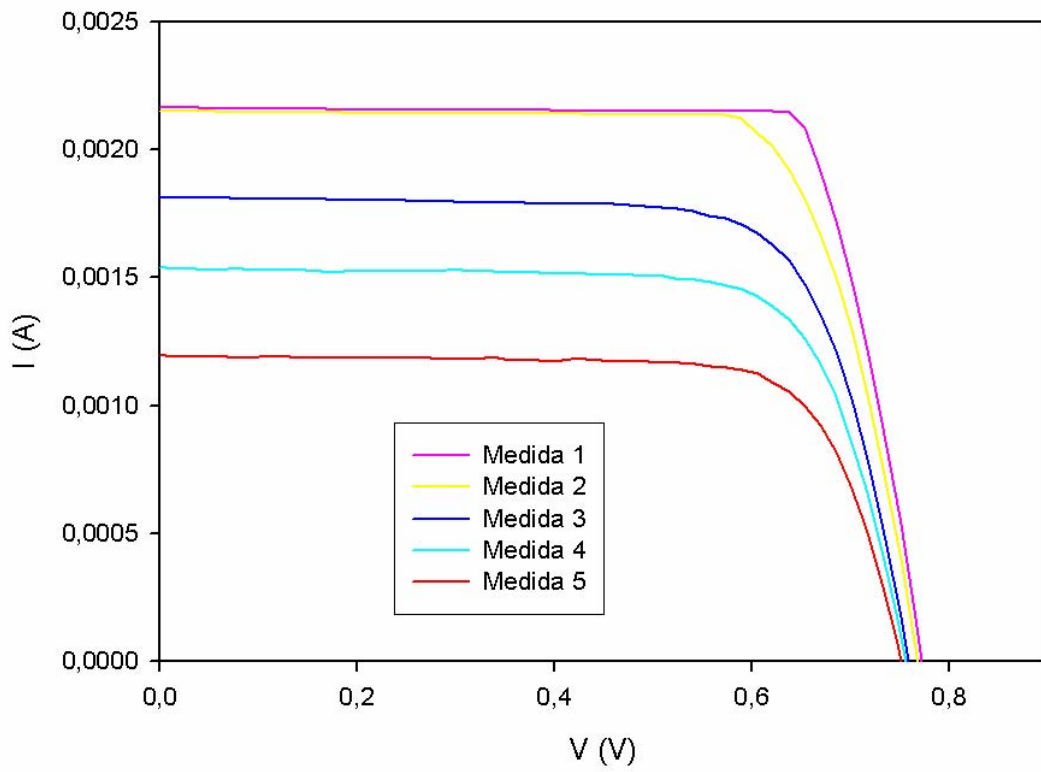
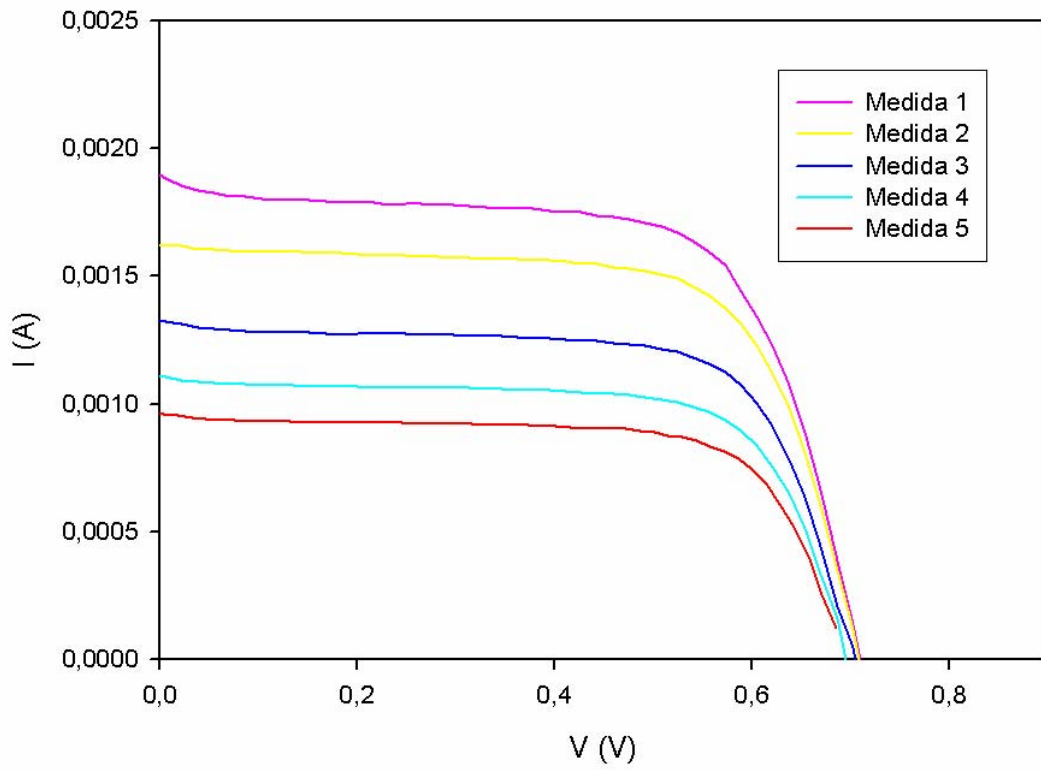
Iteración	Distancia al simulador	I _{sc}	ISC a 1000 W/m ²	Irradiancia
1	18 cm	12,65 mA/cm ²	13,85 W/m ²	913,36 W/m ²
2	32 cm	10,13 mA/cm ²	13,85 W/m ²	731,41 W/m ²
3	50 cm	8,36 mA/cm ²	13,85 W/m ²	603,61 W/m ²
4	69 cm	8,05 mA/cm ²	13,85 W/m ²	581,23 W/m ²
5	102 cm	4,98 mA/cm ²	13,85 W/m ²	359,57 W/m ²

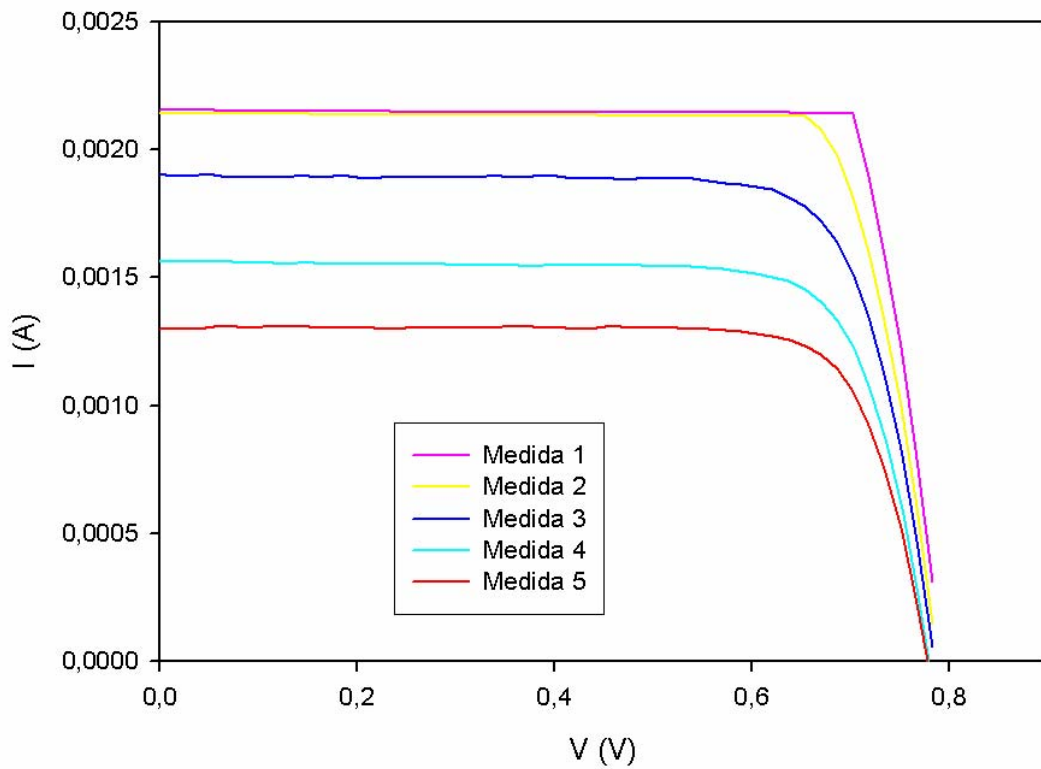
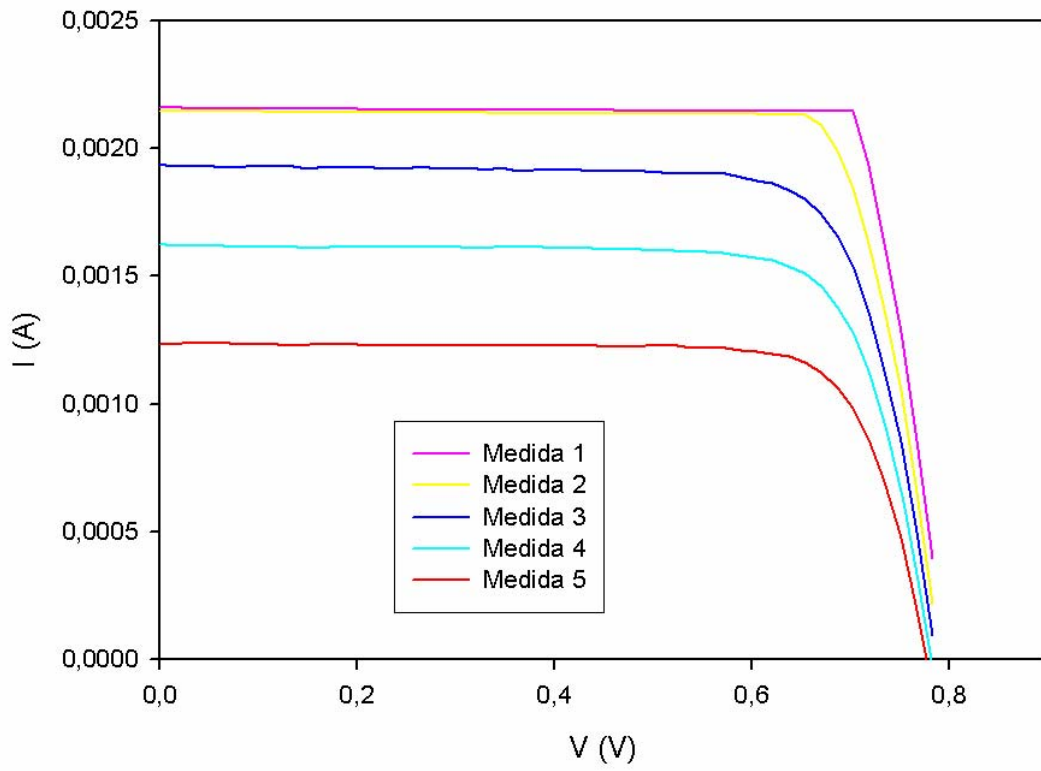
Tabla 4. Tabla de calibración de células solares.

2.1 Curva característica I-V a distintas irradiancias para cada célula

En las gráficas siguientes se muestran las curvas características I-V para cada célula y a diferentes valores de irradiancia. En el eje y se muestra la intensidad en amperios y en el eje x la tensión en voltios.







Figuras 5, 6, 7, 8, 9 y 10. Curvas I-V características para cada célula con diferentes niveles de iluminación.

2.2 Evolución de parámetros característicos de las células solares en función de la irradiancia

En las gráficas siguientes se muestran la evolución de cada parámetro en función de la irradiancia recibida por la célula. La intensidad se muestra en amperios y la tensión en voltios.

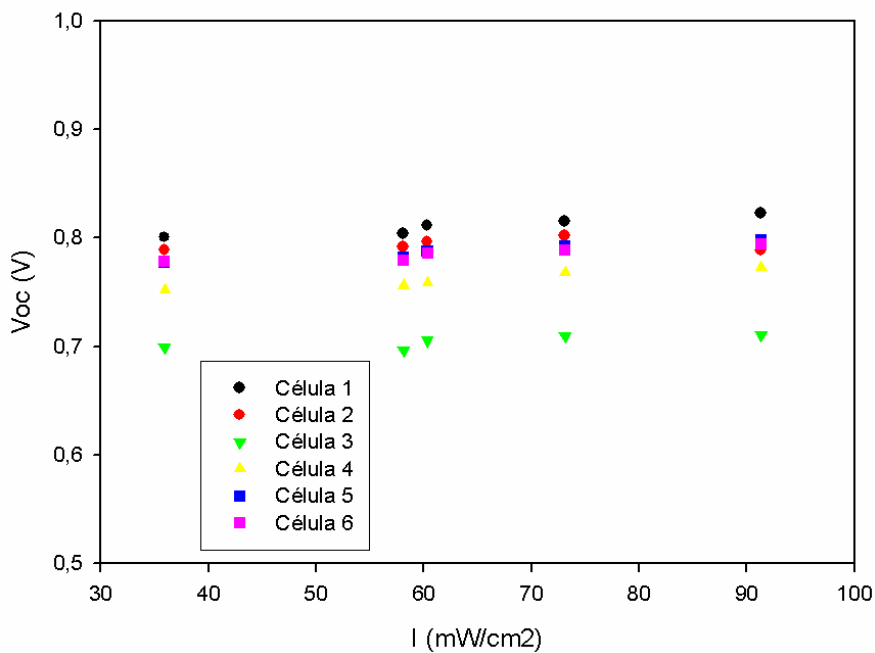


Figura 11. Evolución del parámetro “tensión a circuito abierto”.

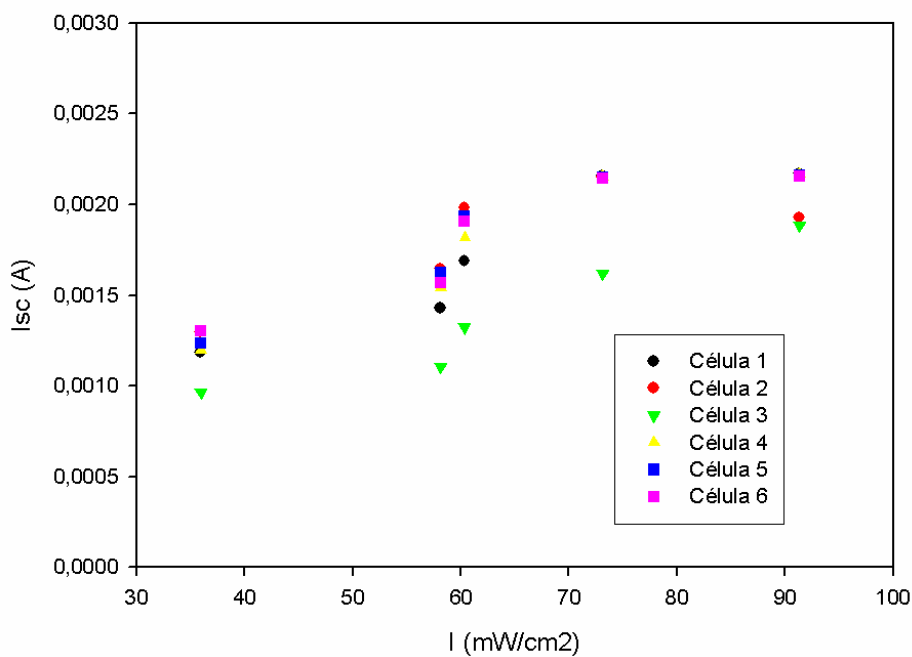


Figura 12. Evolución del parámetro “intensidad de cortocircuito”.

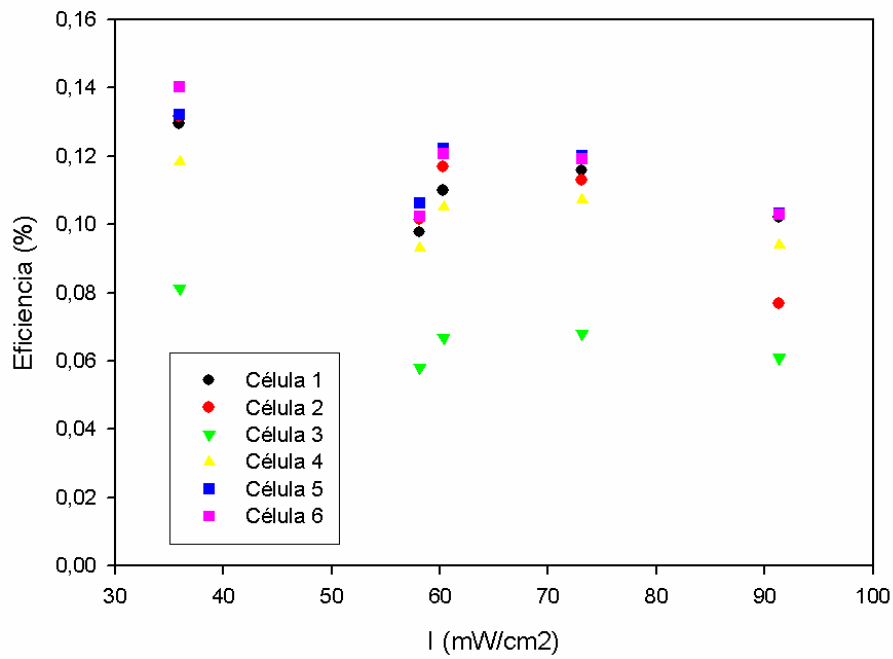


Figura 13. Evolución del parámetro “eficiencia”.

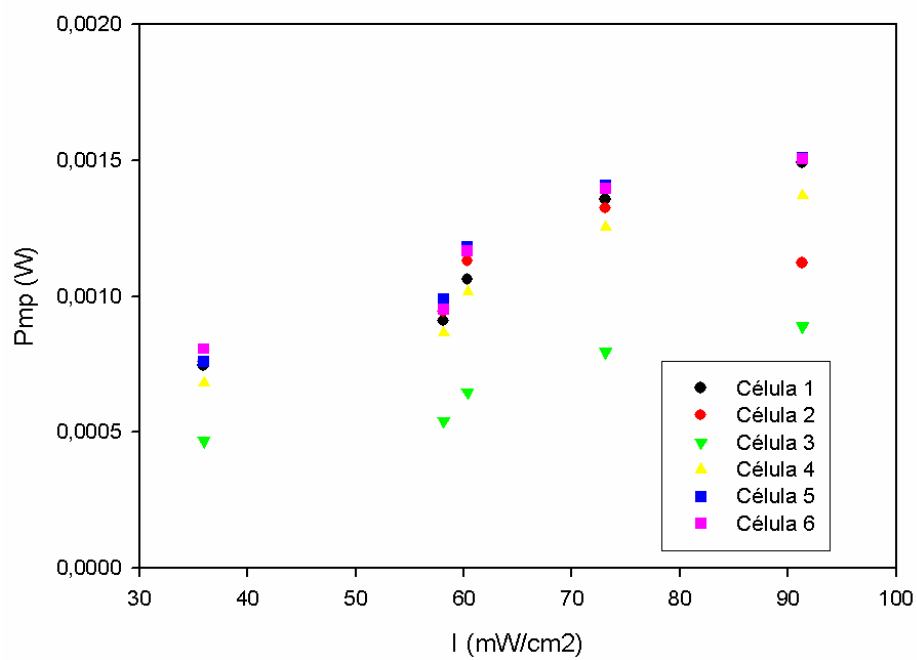


Figura 14. Evolución del parámetro “potencia máxima”.

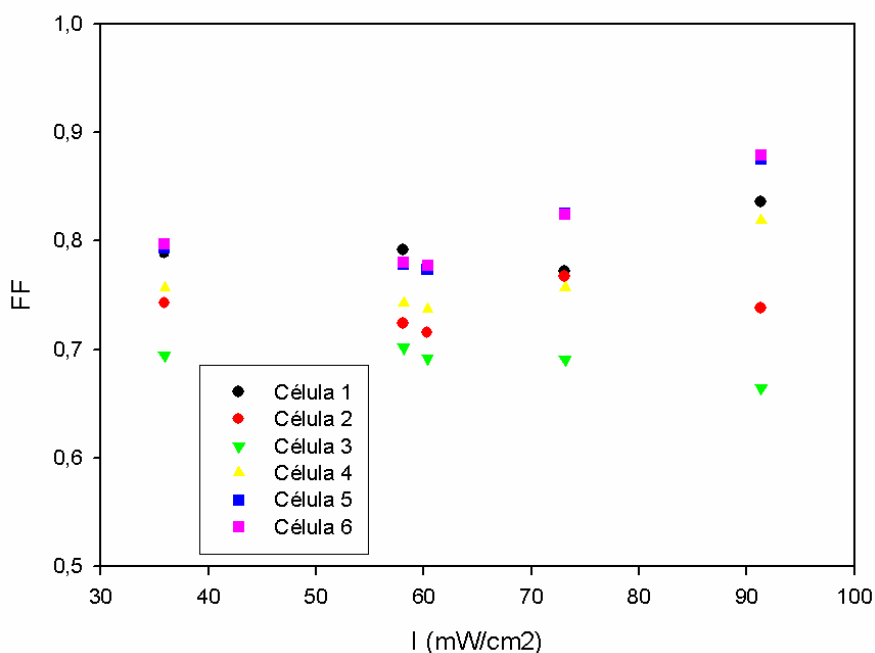


Figura 15 Evolución del parámetro “factor de llenado”.

En las siguientes tablas resumen se muestran los datos ordenados para cada una de las células:

Célula 1					
Irradiancia	91,336 mW/cm ²	73,141 mW/cm ²	60,361 mW/cm ²	58,123 mW/cm ²	35,957 mW/cm ²
V _{OC}	0,82 V	0,82 V	0,81 V	0,80 V	0,80 V
I _{SC}	2,17 mA	2,15 mA	1,69 mA	1,43 mA	1,18 mA
V _{MP}	0,70 V	0,67 V	0,67 V	0,67 V	0,67 V
I _{MP}	2,12 mA	2,02 mA	1,58 mA	1,35 mA	1,11 mA
P _{MP}	1,49 mW	1,35 mW	1,06 mW	0,91 mW	0,74 mW
FF	0,84	0,77	0,77	0,79	0,79
η	10,20%	11,57%	10,98%	9,76%	12,93%

Célula 2					
Irradiancia	91,336 mW/cm ²	73,141 mW/cm ²	60,361 mW/cm ²	58,123 mW/cm ²	35,957 mW/cm ²
V _{OC}	0,79 V	0,80 V	0,79 V	0,79 V	0,79 V
I _{SC}	1,93 mA	2,15 mA	1,98 mA	1,64 mA	1,29 mA
V _{MP}	0,62 V	0,62 V	0,62 V	0,64 V	0,64 V
I _{MP}	1,80 mA	2,13 mA	1,81 mA	1,48 mA	1,19 mA
P _{MP}	1,12 mW	1,32 mW	1,13 mW	0,94 mW	0,76 mW
FF	0,74	0,77	0,72	0,72	0,74
η	7,66%	11,29%	11,68%	10,12%	13,15%

Célula 3					
Irradiancia	91,336 mW/cm ²	73,141 mW/cm ²	60,361 mW/cm ²	58,123 mW/cm ²	35,957 mW/cm ²
V _{OC}	0,71 V	0,71 V	0,71 V	0,69 V	0,69 V
I _{SC}	1,88 mA	1,62 mA	1,32 mA	1,10 mA	0,96 mA
V _{MP}	0,56 V	0,56 V	0,57 V	0,56 V	0,57 V
I _{MP}	1,60 mA	1,43 mA	1,12 mA	0,97 mA	0,82 mA
P _{MP}	0,9 mW	0,8 mW	0,6 mW	0,5 mW	0,5 mW
FF	0,66	0,69	0,69	0,70	0,69
η	6,08%	6,78%	6,67%	5,80%	8,12%

Célula 4					
Irradiancia	91,336 mW/cm ²	73,141 mW/cm ²	60,361 mW/cm ²	58,123 mW/cm ²	35,957 mW/cm ²
V _{OC}	0,77 V	0,77 V	0,76 V	0,76 V	0,75 V
I _{SC}	2,17 mA	2,15 mA	1,81 mA	1,54 mA	1,20 mA
V _{MP}	0,64 V	0,62 V	0,61 V	0,61 V	0,61 V
I _{MP}	2,15 mA	2,01 mA	1,68 mA	1,42 mA	1,12 mA
P _{MP}	1,37 mW	1,25 mW	1,01 mW	0,86 mW	0,68 mW
FF	0,82	0,76	0,74	0,74	0,76
η	9,38%	10,70%	10,51%	9,29%	11,84%

Célula 5					
Irradiancia	91,336 mW/cm ²	73,141 mW/cm ²	60,361 mW/cm ²	58,123 mW/cm ²	35,957 mW/cm ²
V _{OC}	0,79 V	0,79 V	0,79 V	0,78 V	0,78 V
I _{SC}	2,16 mA	2,15 mA	1,94 mA	1,62 mA	1,23 mA
V _{MP}	0,70 V	0,67 V	0,65 V	0,65 V	0,65 V
I _{MP}	2,14 mA	2,10 mA	1,80 mA	1,51 mA	1,16 mA
P _{MP}	1,51 mW	1,40 mW	1,18 mW	0,99 mW	0,76 mW
FF	0,87	0,83	0,77	0,78	0,79
η	10,31%	12,01%	12,22%	10,62%	13,22%

Célula 6					
Irradiancia	91,336 mW/cm ²	73,141 mW/cm ²	60,361 mW/cm ²	58,123 mW/cm ²	35,957 mW/cm ²
V _{OC}	0,79 V	0,79 V	0,79 V	0,78 V	0,78 V
I _{SC}	2,16 mA	2,14 mA	1,90 mA	1,56 mA	1,30 mA
V _{MP}	0,70 V	0,65 V	0,65 V	0,65 V	0,65 V
I _{MP}	2,14 mA	2,13 mA	1,78 mA	1,45 mA	1,23 mA
P _{MP}	1,50 mW	1,39 mW	1,16 mW	0,95 mW	0,81 mW
FF	0,88	0,82	0,78	0,78	0,80
η	10,29%	11,92%	12,05%	10,23%	14,01%

Tabla 5. Tabla resumen de resultados.

3 ALIMENTACIÓN DE UN DISPOSITIVO ELECTROCRÓMICO

Un dispositivo fotoelectrocromático cuenta con tres materiales básicos: un material fotovoltaico en un electrodo, un material electrocromático en el otro y un par redox en disolución. El primero genera el potencial y corriente necesarios para provocar el cambio electrocromático del segundo, mientras que el par redox en disolución completa las reacciones redox para que el dispositivo en su conjunto pueda funcionar. Como paso previo a la construcción de dispositivos fotoelectrocromáticos, nos planteamos estudiar el comportamiento electroquímico básico del par redox I^-/I_3^- , que es el más utilizado en este tipo de dispositivos, y comprobar cómo afecta al proceso electrocromático del PPRODODT.

3.1 Control de proceso redox por difusión

La primera experiencia realizada consistió en situar los picos de oxidación y reducción del I^-/I_3^- , que de acuerdo con la literatura [47] se sitúan en torno a 0 V (el de reducción).

En la siguiente gráfica se observa como aparecen 3 picos de red y 2 de oxidación. Realizamos diferentes voltagramas con distintos límites de potencial para identificar que pico de oxidación corresponde a cada pico de reducción. Conseguimos aislar entre -0.4 y 0.5 los picos del I^-/I_3^- .

Utilizamos como WE y CE platino 1cm^2 y como RE Ag/AgCl (3M KCl) en una disolución 0.2 M LiI, 5 mM I_2 , 1M LiCLO4 en ACN.

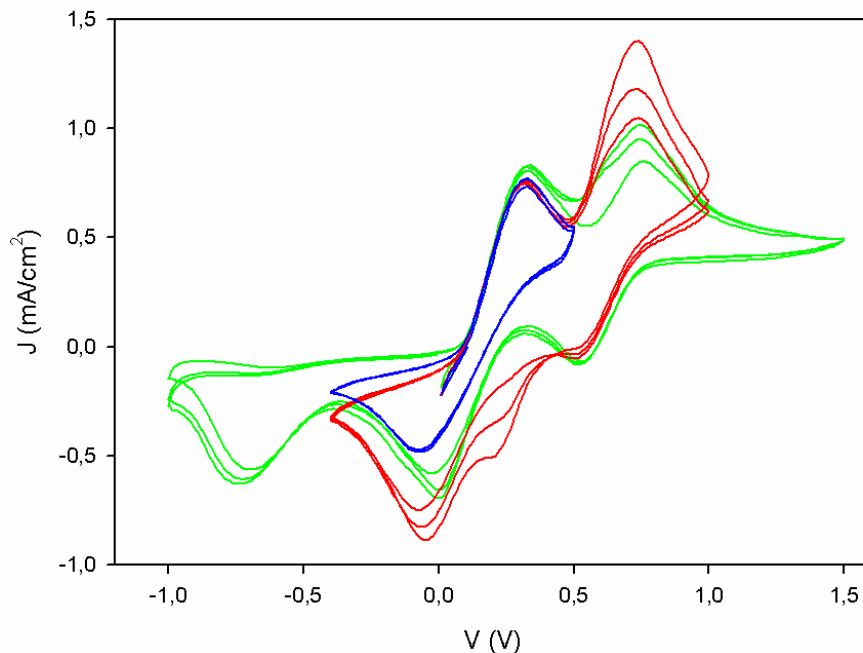


Figura 16. Voltametrías cíclicas con picos de oxidación y reducción.

Teniendo en cuenta los estudios electroquímicos previos [48] realizados sobre PPRODOT, en los cuáles se completaba el proceso redox en la ventana -0.6 y 0.6 V un posible dispositivo podría funcionar teóricamente aplicando 1.1 y -1 V, unos 2.1 V.

Asimismo se caracterizó la disolución óptimamente, comprobando como en el espectro visible existe una saturación en la absorción a partir de los 400 nm, dotando de un color amarillo intenso a la disolución como era de esperar. A la hora de caracterizar un posible dispositivo fotoelectrocromico, es fundamental considerar que esto distorsionará el color final del dispositivo. En la siguiente figura se muestra el espectro de la disolución, en el que se comprueba como para longitudes de onda menores de 400 nm la absorción supera el rango de medida del aparato produciéndose distorsión en la señal. Por claridad, en los siguientes espectros no se mostrará esa franja de longitudes de onda.

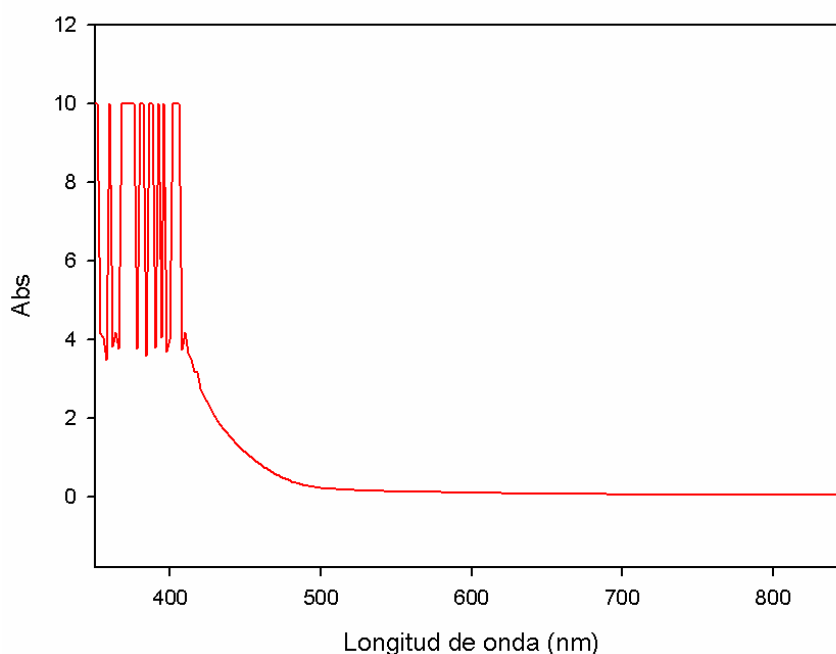


Figura 17. Espectro en frecuencia de la disolución.

Teniendo en cuenta que la velocidad de cambio de color es un factor importante en los dispositivos electrocromicos, nos planteamos si el hecho de cambiar un electrodo sólido (configuración habitual) por un par redox en disolución, podría introducir nuevas cinéticas en el proceso que pudiesen alterar el funcionamiento del dispositivo. Mediante la realización de voltametrías cíclicas a distintas velocidades, comprobamos que el proceso está gobernado por la difusión. Habitualmente los procesos redox para polímeros conductores están también controlados por este tipo de procesos, por lo que en principio la inclusión de un par redox en disolución no debe introducir complejidad al proceso. La velocidad final estará determinada por aquel de los dos procesos redox (polímero y par redox) sea más lento.

En las figuras siguientes se muestran las voltametrías realizadas a distintas velocidad y el análisis de las intensidades de pico, cuya relación lineal con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido confirman un proceso difusivo.

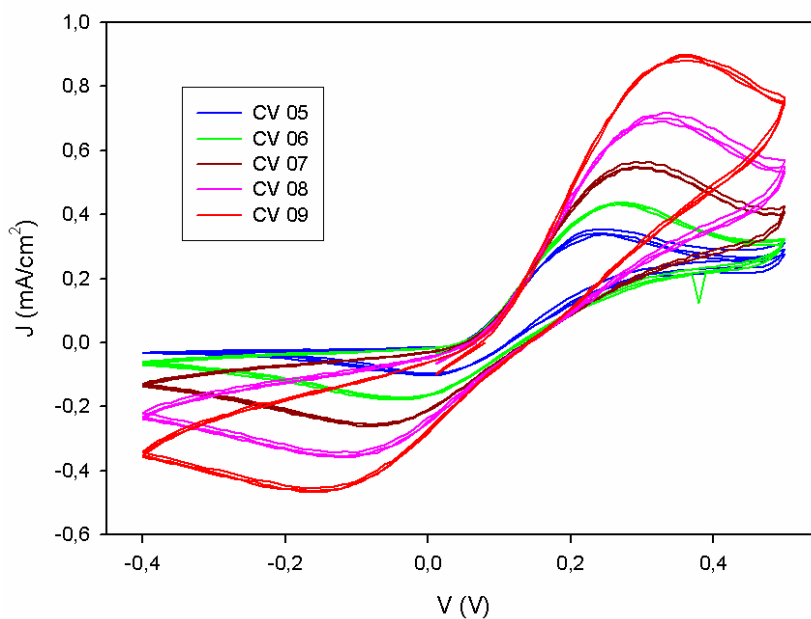


Figura 18. Voltametrías cíclicas con picos de oxidación y reducción.

Experimento	v / Vs^{-1}	$v^{1/2}$	$I_p \text{ an} / \text{mA}$	$I_p \text{ cat} / \text{mA}$
cv05	10	3.162278	1.24	-0.35
cv06	20	4.472136	1.5	-0.63
cv07	40	6.324555	1.95	-0.92
cv08	80	8.944272	2.47	-1.26
cv09	160	12.64911	3.1	-1.63

Tabla 6. Tabla resumen con los datos característicos de las diferentes voltametrías cíclicas.

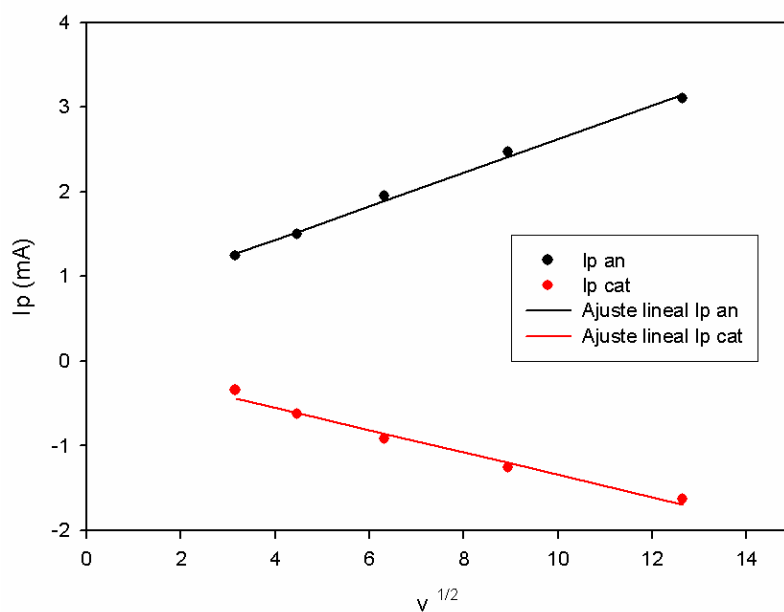


Figura 19. Ajuste lineal con los parámetros característicos.

El parámetro I_p se calcula como:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} A C_0^b D_0^{1/2} \nu^{1/2}$$

Con las siguientes unidades (A 25° C):

A en cm^2

D_0 en cm^2/s

C_0^b en moles/ cm^3

ν en V/s

I en A

3.2 Celdas electrocrómicas con par redox en disolución

Estudiamos en este apartado la respuesta optoelectroquímica de una película de PPRODODT optimizada. De acuerdo a resultados previos [48], conocemos como generar la película de ese material con el mayor contraste posible. Las características de esta película son: 30 s de polimerización a potencial 1.5 V vs AgAgCl ,carga redox resultante de aproximadamente 2.4 mCcm^{-2} y un contraste óptico de 61 % (para 566 nm).

Comparativa comportamiento espectroelectroquímico del polímero con y sin par redox en disolución

En la figura siguiente se muestran los espectros obtenidos para una película de esas características, en una disolución de 0.1 M LiClO_4 (ACN). El cambio completo de color se consigue entre -0.6 y 0.6 V. Al aumentar el voltaje aumenta la absorbancia en torno a los 600 nm.

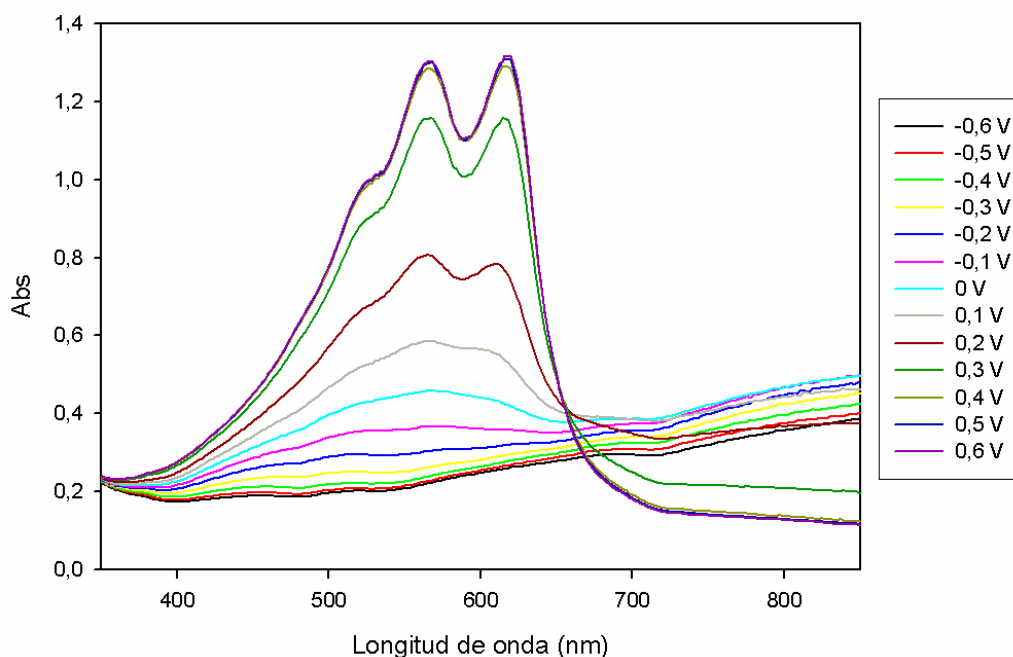


Figura 20. Espectros de PPRODODT (P09) de -0.6 a 0.6 cada 0.1 V. En disolución 0.1 M LiClO_4 (ACN).

Se realizó un experimento análogo pero con la disolución 0.2 M LiI, 5 mM I₂, 1M LiClO₄ en ACN, comprobándose que ahora se necesita ampliar enormemente esa ventana de potencial, desde -0.6 a 2.1 V

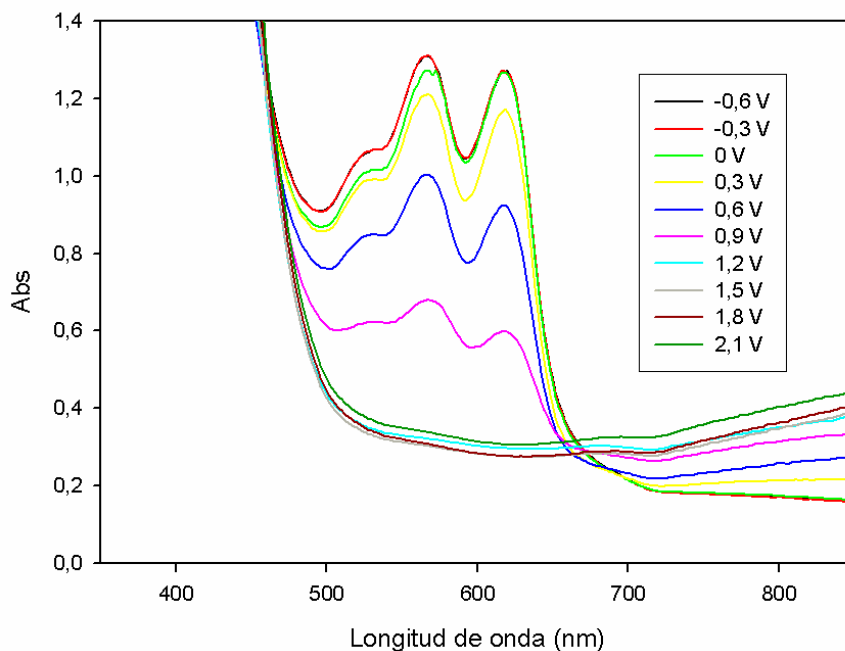


Figura 21. Espectros de PPRODOT (P09) de -0.6 a 2.1 cada 0.3 V. En disolución 0.1 M LiClO₄ (ACN)+ yodo.

La ventana de potencial redox del PPRODOT cambia completamente cuando la configuración incluye un par redox en disolución, y nos obliga a considerar este hecho en el diseño de los dispositivos PEC.

La figura siguiente muestra el comportamiento electroquímico del conjunto PPRODOT+yodo, observándose los picos de oxidación y reducción tanto del polímero como del par redox. Esta voltametría fue realizada en la configuración de tres electrodos (3E), siendo el contraelectrodo (CE) acero y el electrodo de referencia (RE) hilo de plata.

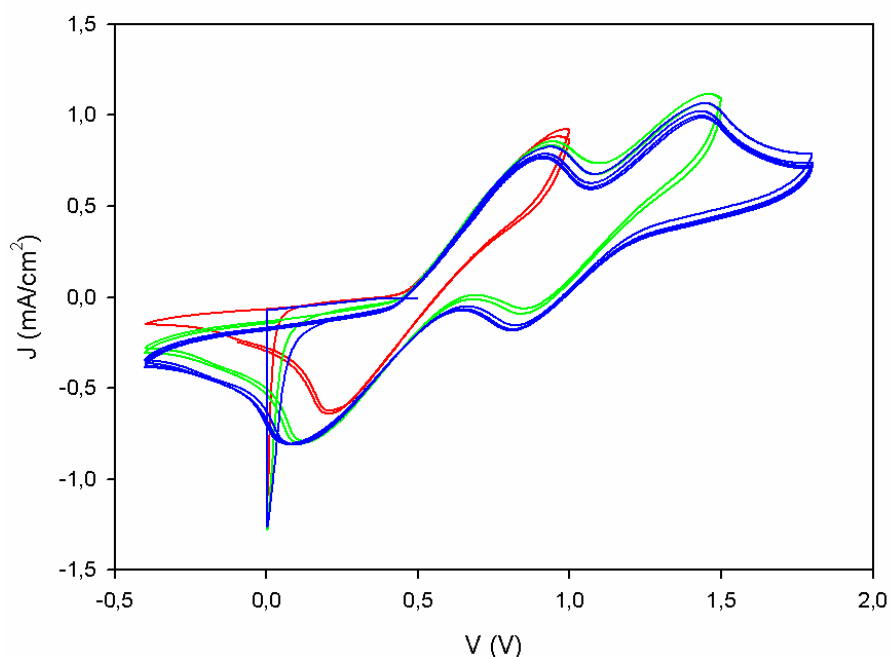


Figura 22. Voltametría cíclica con CE de acero y RE de hilo de plata.

Sin embargo, un dispositivo real funciona en configuración de dos electrodos (2E), no habiendo electrodo de referencia, y en esa configuración el comportamiento electroquímico cambia completamente. En esta configuración el papel del CE se hace más fundamental, su conductividad eléctrica y el que sea mejor o peor catalizador de la reacción correspondiente pueden ser claves. Este es un factor que debe ser tenido en cuenta para optimizar un posible dispositivo fotoelectrocrómico, y que permitiría entre otras cosas, el reducir el potencial necesaria para hacer funcionar el dispositivo.

Con un simple experimento se comprobó el potencial de esta variable: se realizaron voltametrías cíclicas en configuración 2E modificando el material del contraelectrodo (acero o platino).

Se observó como el proceso de reducción y oxidación del polímero era mucho más marcado cuando se utilizaba platino, lo que se tradujo en una mucho mejor respuesta óptica de la celda y un mejor contraste.

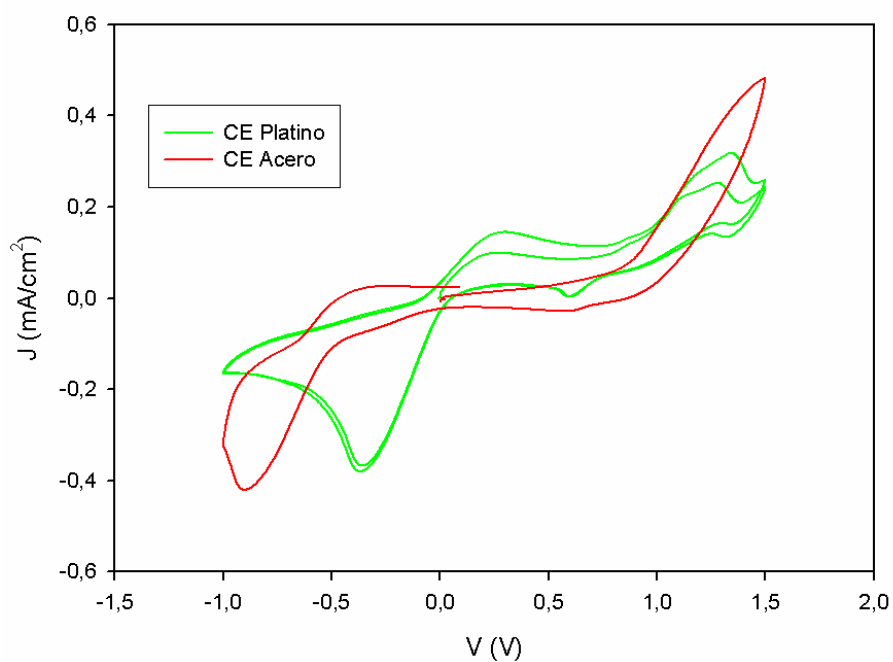


Figura 23. Voltametría cíclica con CE de acero y con CE de platino.

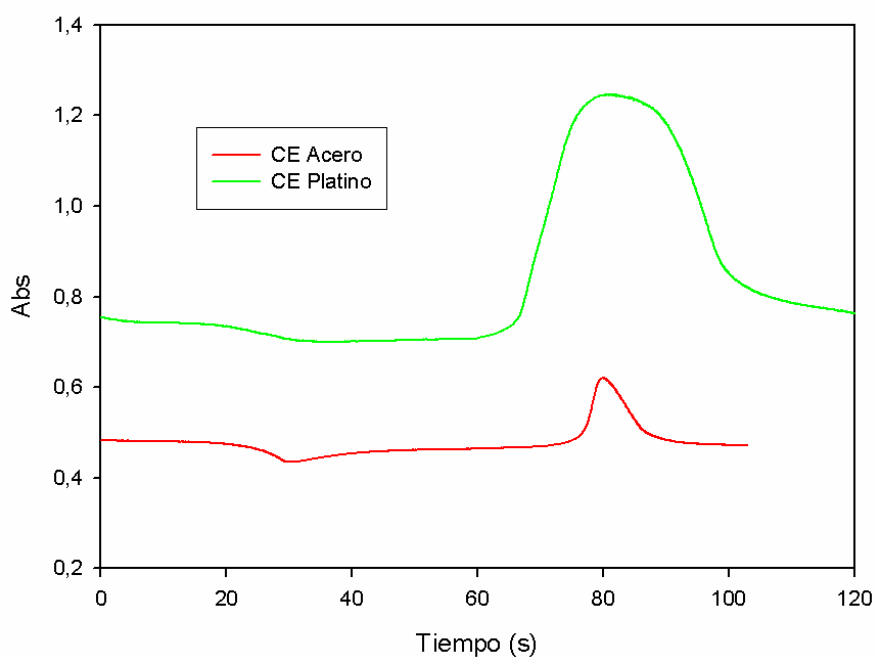


Figura 24. Comparativa entre la absorbancia con CE de acero y con CE de platino (evolución a 566 nm).

3.3 Alimentación de dispositivo electrocrómico con DSSC

Se realizaron distintas experiencias alimentando un dispositivo electrocrómico con las celdas DSSC caracterizadas anteriormente. Para generar el efecto fotovoltaico, se utilizó una bombilla incandescente de 200 W, situada a una distancia calibrada para suministrar la

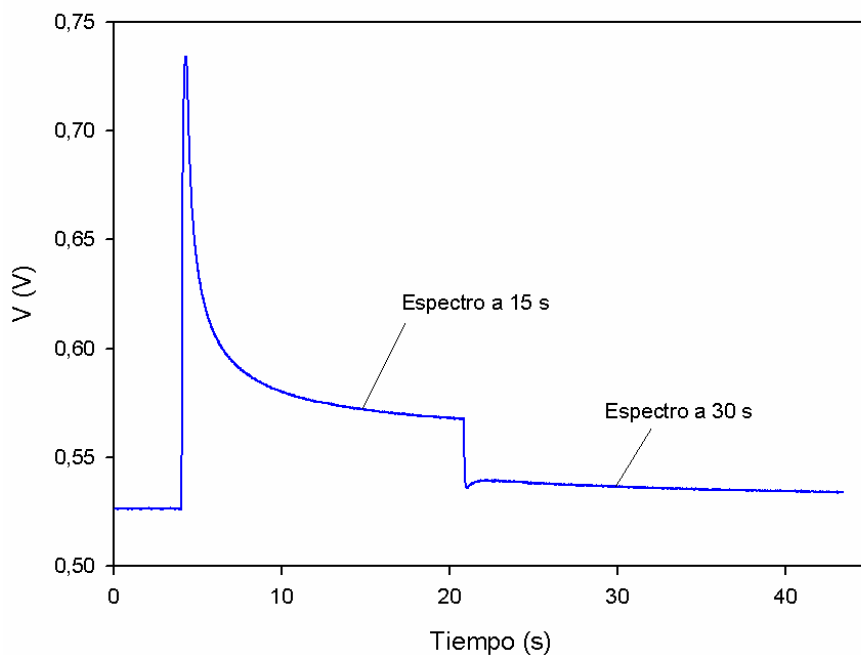
potencia de un sol. Asimismo se preparó un pequeño conmutador para invertir el flujo de corriente y provocar oxidación o reducción del polímero.

Las medidas tomadas comprenden el seguimiento del estado de oxidación del polímero conductor, y la toma de espectros en tiempos significativos.

Cuando el sistema electroquímico PPRODOT + Yodo se pone en contacto, el polímero se queda en un estado de oxidación de 0.52 V vs Hilo plata.

- Experimentación con una célula DSSC

Se alimentó la película electrocrómica mediante una sola célula DSSC y se encendió y se apagó la bombilla incandescente que ilumina la célula DSSC. Se tomaron dos espectros a la película en los segundos 15 y 30. Como se muestra en la gráfica siguiente los espectros de absorción son muy parecidos para los dos instantes y se puede observar que no se produce absorción para las longitudes de onda superiores a 450 nm.



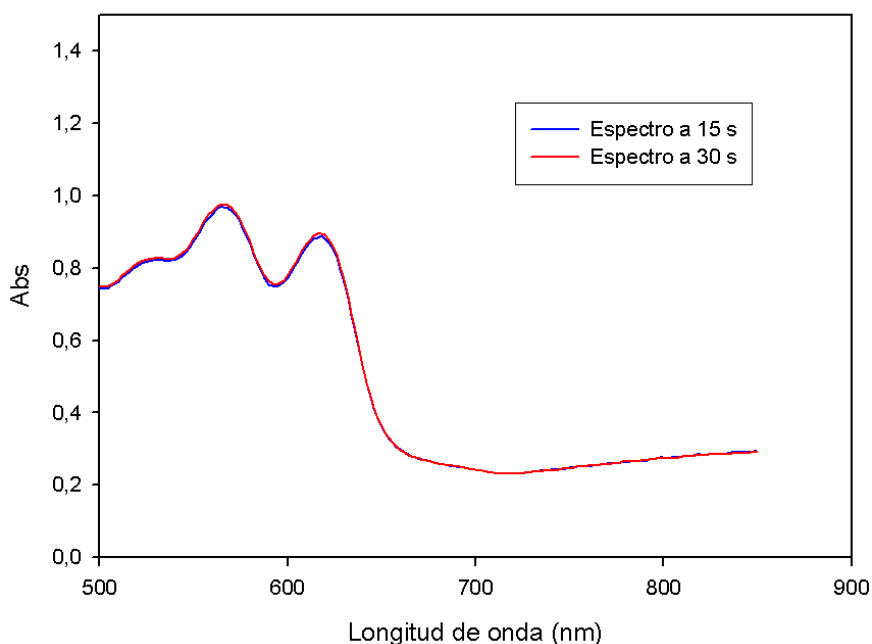
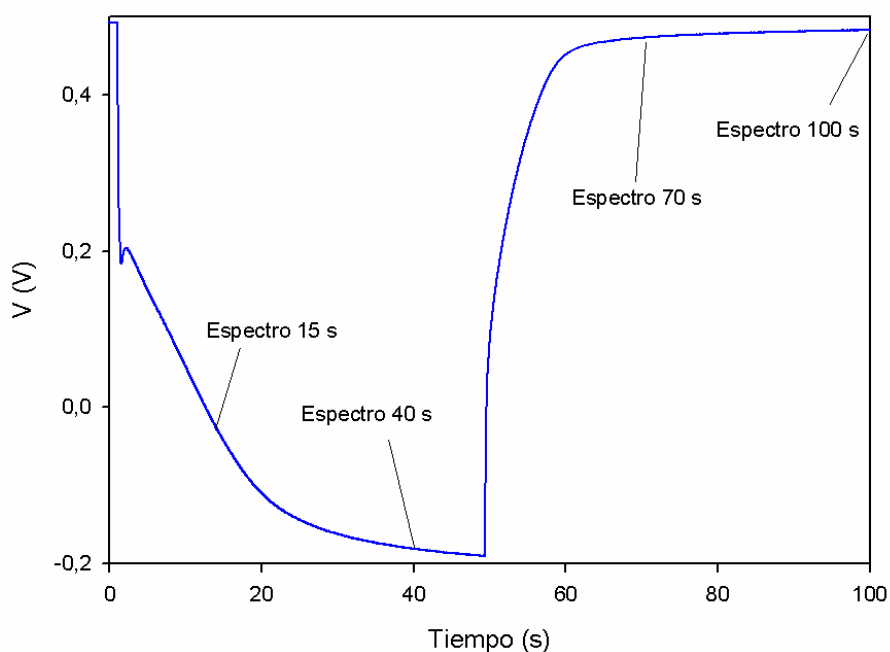


Figura 25. Curva de tensión en función del tiempo para la célula electrocromica alimentada con una célula DSSC. Espectro en frecuencia para los instantes 15 y 30 s.

En esta curva se aprecia que no se puede mantener la oxidación del polímero.

En la gráfica siguiente se muestra el mismo experimento invirtiendo la polaridad en un momento dado y tomando espectros de frecuencia a los 15, 40, 70 y 100 segundos. Como se puede observar, al cambiar la polaridad se observa que hay un ligero cambio en la absorción para longitudes de onda cercanas a 600 nm. Sin embargo este cambio todavía no es significativo.



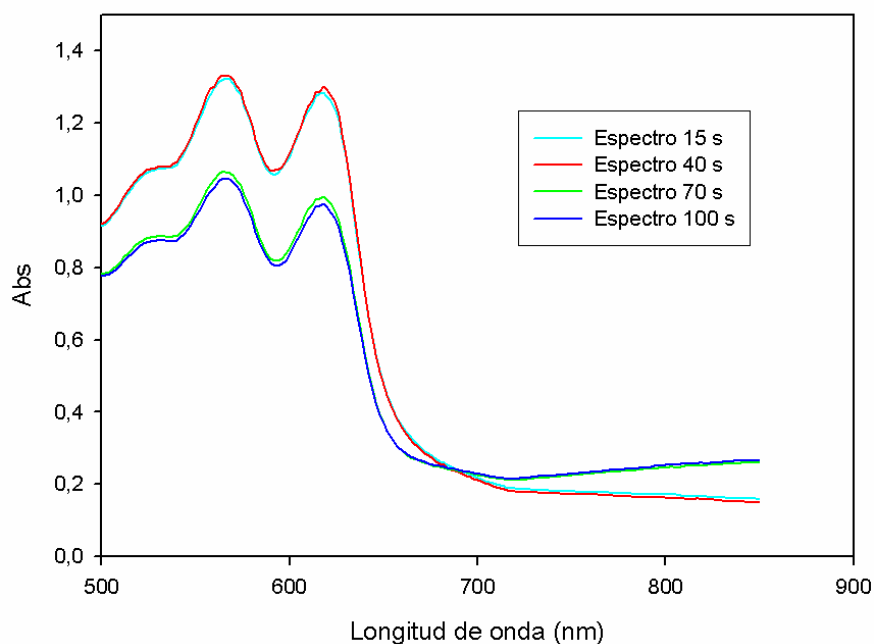


Figura 26. Curva de tensión en función del tiempo para la célula electrocromica alimentada con una célula DSSC. Espectro en frecuencia para los instantes 15, 40, 70 y 100 s.

Como se observa en las gráficas, con una sola célula no conseguimos el potencial necesario para conseguir un cambio de color. Además, cuando intentamos oxidar el polímero no podemos mantener la oxidación.

- Experimentación con dos células DSSC

Ya que hemos comprobado que en una disolución con yodo el espectro de oxidación no es de $-0,6$ a $0,6$ V, sino que es más amplio, necesitamos más de una celda para suministrar el potencial necesario. Por lo tanto colocaremos dos células en serie para realizar los siguientes experimentos.

En las primeras gráficas iluminamos las células para intentar reducir y oxidar la película electrocromica. Tomaremos espectros a 10, 30, 60, 100 y 170 segundos. Como se puede ver, volvemos a tener problemas a la hora de oxidar el polímero.

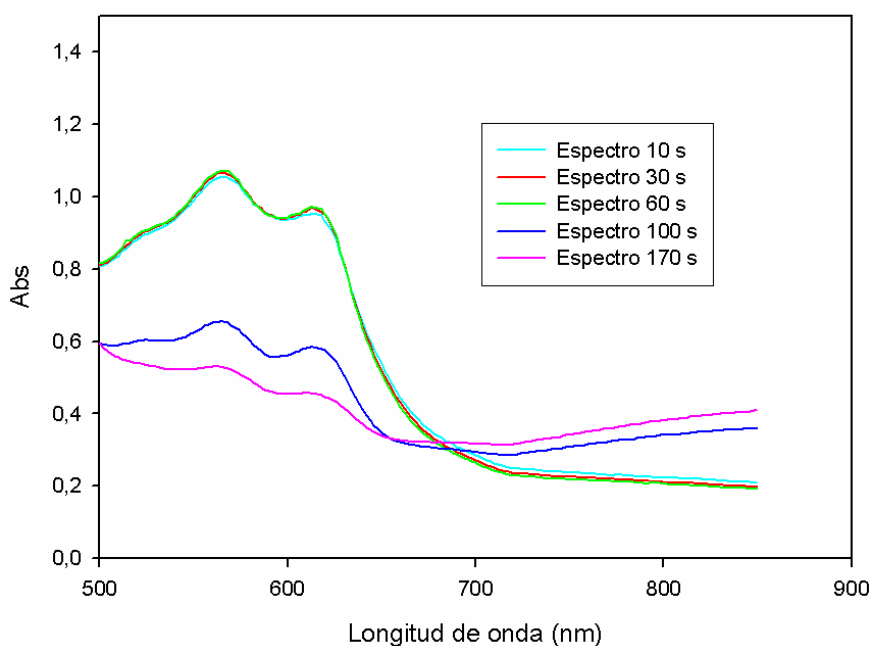
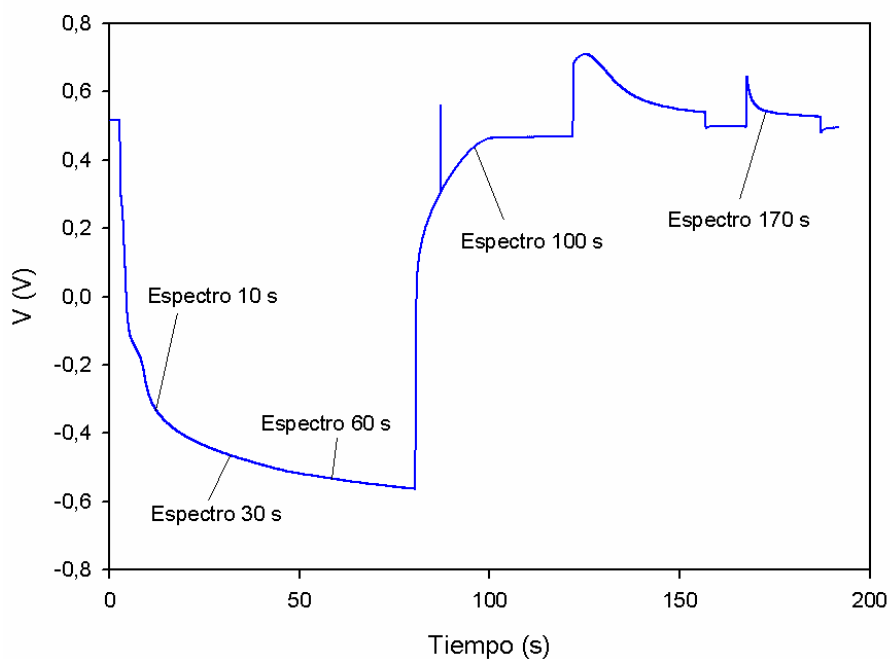


Figura 27. Curva de tensión en función del tiempo para la célula electrocromica alimentada con dos células DSSC. Espectro en frecuencia para los instantes 10, 30, 60, 100 y 170 s.

En la gráfica siguiente se intenta oxidar el polímero pero de nuevo la oxidación no se mantiene. Tomamos espectros de frecuencia a 5 y 25 segundos. Los resultados son parecidos a las experiencias anteriores. Ante la imposibilidad de mantener la oxidación alimentaremos el dispositivo electrocromico con una célula con potencia superior, similar a la que usamos para caracterizar las células DSSC.

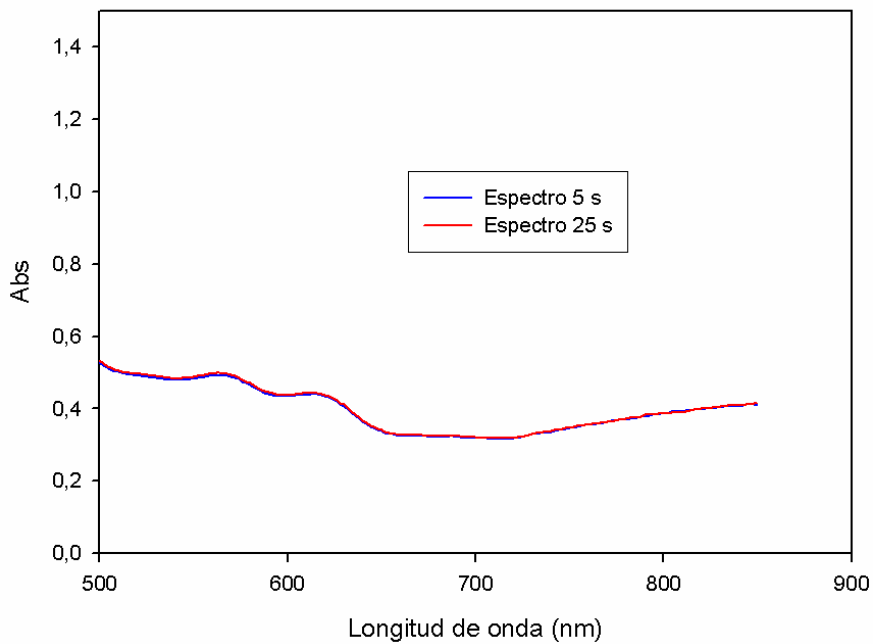
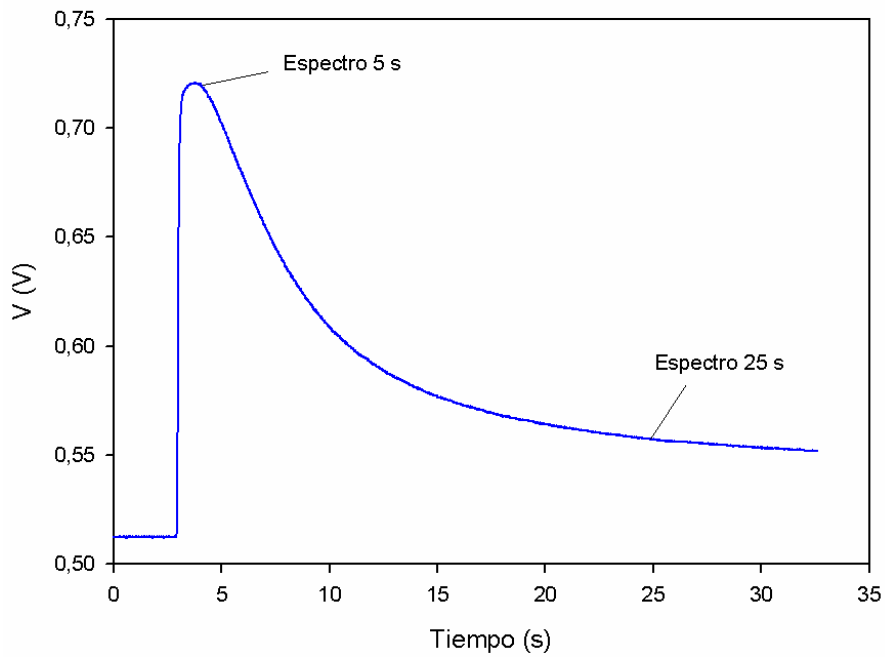


Figura 28. Curva de tensión en función del tiempo para la célula electrocrómica alimentada con dos células DSSC. Espectro en frecuencia para los instantes 5 y 25 s.

- Experimentación con célula estándar

Debido a los problemas que tenemos para mantener la oxidación de la película electrocrómica, utilizaremos una célula solar con una potencia muy superior a las anteriores para intentar solucionar el problema.

En el experimento siguiente tratamos de oxidar y después reducir la película. Tomaremos espectros a 5, 25 y 70 segundos. En la gráfica de espectros se ve una ligera respuesta para longitudes de onda entorno a 600 nm, sin embargo el estado oxidado sigue sin mantenerse estable.

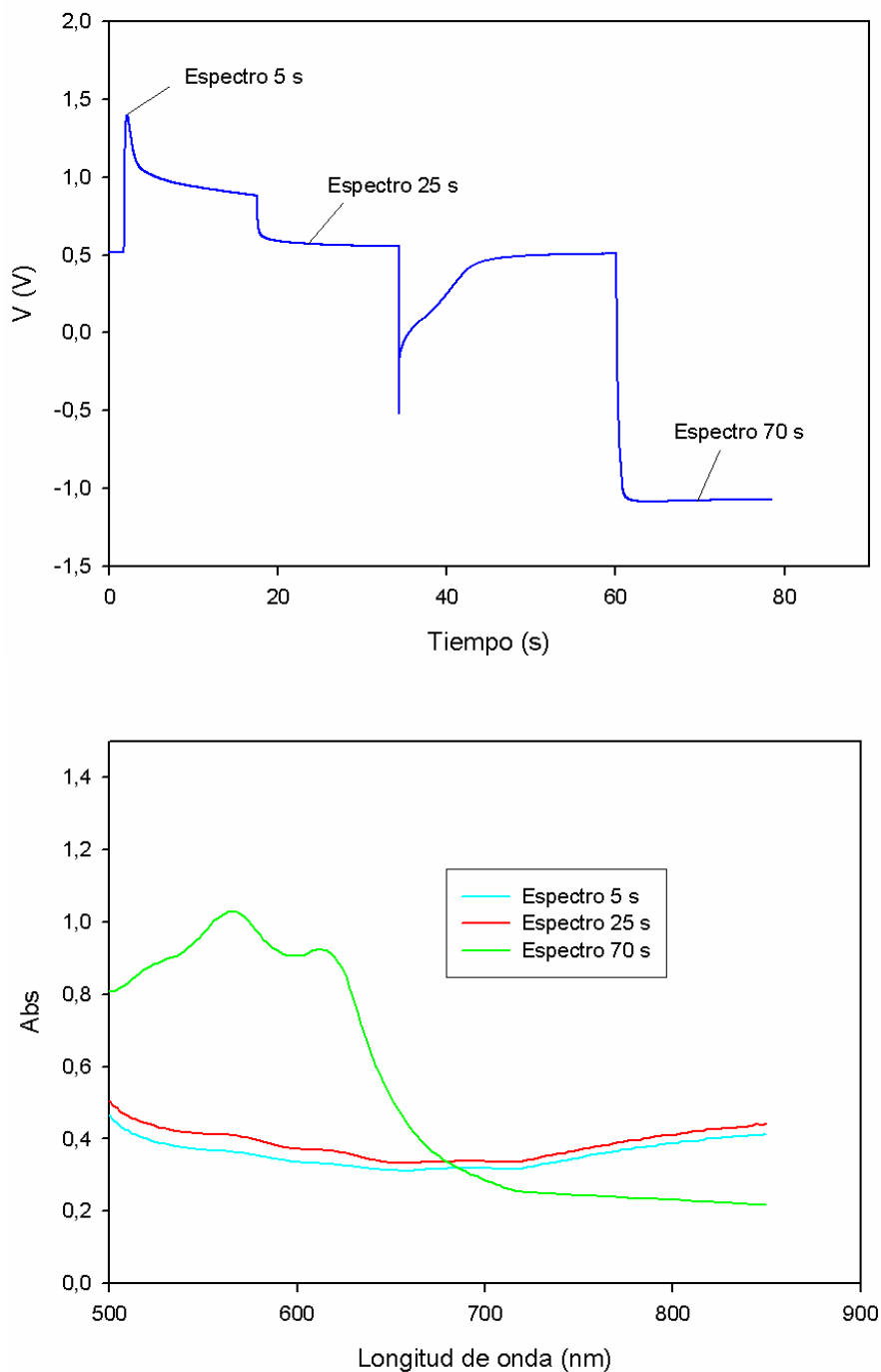


Figura 29. Curva de tensión en función del tiempo para la célula electrocrómica alimentada con una célula estándar. Espectro en frecuencia para los instantes 5, 25 y 70 s.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

Como conclusiones del proyecto se pueden destacar las siguientes:

Se han caracterizado con éxito las células orgánicas de colorante (DSSC). Obteniendo además los parámetros característicos para cada célula.

Hemos analizado como se comportan las células a diferentes irradiancias, conociendo la evolución de los distintos parámetros característicos en función de la irradiancia. Así sabemos que mientras la intensidad de cortocircuito y la potencia máxima aumentan con la irradiancia, la eficiencia disminuye.

Se ha comprobado el efecto del electrolito de yodo dentro del dispositivo fotoelectrocromico, y hemos visto que a pesar de que la energía suministrada por varias células DSSC en serie es suficiente para reducir la película electrocromica, podemos conseguir una oxidación estable de esta película. Este hecho se puede deber a fenómenos de oxidación y reducción que se producen dentro del electrolito de yodo y que tienen una velocidad de reacción mayor que la reacción electrocromica.

Si bien los resultados han sido satisfactorios, se podrían producir mejoras en futuras investigaciones, como las siguientes:

Utilizar células DSSC con una mayor superficie, ya que las que usamos nosotros tienen un área de tan solo $0,16 \text{ cm}^2$, por lo que su potencia es bastante limitada. También se podría investigar en células orgánicas con electrolito sólido, pero ese tema está más alejado de los objetivos del presente proyecto.

Investigar los fenómenos de oxidación y reducción dentro del electrolito de yodo para conocer mejor cual es la causa de que la película electrocromica no pueda tener una oxidación estable cuando metemos el electrolito de yodo en su interior.

Construir un prototipo de alguna de las aplicaciones susceptibles de incorporar un dispositivo fotoelectrocromico, como una ventana inteligente, un e-book, un monitor, etc. Con esto se podría tener una idea no solo de la parte teórica sino de la parte comercial de estas aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] O'Regan B, Grätzel M, *Nature* **353**, 737–740 (1991).
- [2] Hara K y otros, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **70**, 151–161 (2001).
- [3] Vlachopoulos N, Liska P, Augustynski J, Grätzel M, *Journal of American Chemical Society* **110**, 1216–1220 (1988).
- [4] Hagfeldt A, Grätzel M, *Accounts of Chemical Research* **33**, 269–277 (2000).
- [5] Nazeeruddin Md, *Journal of American Chemical Society* **123**, 1613–1624 (2001).
- [6] Tachibana Y y otros., *Journal of Physical Chemistry* **100**, 20056–20062 (1996).
- [7] Hannappel T, Burfeindt B, Storck W, Willig F, *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 6799–6802 (1997).
- [8] Haque S, Tachibana Y, Klug D, Durrant J, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 1745–1749 (1998).
- [9] Nazeeruddin Md y otros, *Journal of American Chemical Society* **115**, 6382–6390 (1993).
- [10] Huang S y otros, *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 2576–2582 (1997).
- [11] Salafsky J, Lubberhuizen W, van Faassen E, Schropp R, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 766–769 (1998).
- [12] Solbrand A y otros, *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 1078–1083 (1999).
- [13] Sommeling P y otros, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **62**, 399–410 (2000).
- [14] Tennakone K, Kumara G, Kottegoda I, Perera V, *Chemical Communications* 15–16 (1999).
- [15] Tennakone K y otros, *Chemical Materials* **11**, 2474–2477 (1999).
- [16] Zaban A, Chen S, Chappel S, Gregg B, *Chemical Communications* 2231–2232 (2000).
- [17] Wang Z y otros, *Chemicals Materials* **13**, 678–682 (2001).
- [18] Islam A y otros, *New Journal of Chemistry* **24**, 343–345 (2000).
- [19] Kay A, Grätzel M, *Journal of Physical Chemistry* **97**, 6272–6277 (1993).
- [20] Ferrere S, Zaban A, Gregg B, *Journal of Physical Chemistry* **101**, 4490–4493 (1997).
- [21] Sayama K y otros, *Chemistry Letters* 753–754 (1998).
- [22] Hara K y otros, *Chemistry Letters* 316–317 (2000).

- [23] Hara K y otros, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **64**, 115–134 (2000).
- [24] Sayama K y otros, *Chemistry Communications* 1173–1174 (2000).
- [25] Hara K y otros, *Chemistry Communications* 569–570 (2001).
- [26] Hara K y otros, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 597–606 (2003).
- [27] Tennakone K y otros, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **117**, 137–142 (1998).
- [28] Cherepy N, Smestad G, Grätzel M, Zhang J, *Journal of Physical Chemistry B* **101**, 9342–9351 (1997).
- [29] Matsumoto H y otros, *Chemistry Letters* 26–27 (2001).
- [30] Tennakone K y otros, *Journal of Physics D: Applied Physics* **31**, 1492–1496 (1998).
- [31] Kubo W y otros, *Chemistry Letters* 1241–1242 (1998).
- [32] Mikoshiba S, Sumino H, Yonetsu M, Hayase S, *Proc. 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2000).
- [33] Mikoshiba S, Sumino H, Yonetsu M, Hayase S, Japan Patent, 2001-160427 (2001).
- [34] Kern R y otros, *Opto-Electronics Review.* **8**, 284–288 (2000).
- [35] Kohle O, Grätzel M, Meyer A, Meyer T, *Advanced Materials.* **9**, 904–906 (1997).
- [36] Späth M y otros, *Proc. 14th European Photovoltaic Solar Energy Conference* (1997).
- [37] Sommeling P, Späth M, van Roosmalen J, “Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells on Flexible Substrates”, *Proc. 2nd World Conference and Exhibition on Photovoltaic Solar Energy Conversion* (1998).
- [38] Deb SK, *Applied Optical Supplies* **1**, 3-192 (1969).
- [39] Gerischer H, *Electrochimical Acta*, 35-1977 (1990).
- [40] Gerischer H, *The Principles of Photoelectrochemical Energy Conversion*, En: Cardon S, Gomes WP, Dekeyser W (eds) *Photo-voltaic and Photoelectrochemical Solar Energy Conversion Plenum Press*, New York, 1981, pg 199.
- [41] Finklea HO, *Semiconductor Electrodes Elsevier*, New York, pg 1-42. (1986)
- [42] Morrison SR, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum Press, New York, pgs 1-78. (1980)
- [43] Bard AJ, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 168-5. (1984)
- [44] Gärtner WW, *Physical Reviews* 116-84, (1959)

[45] Wilson RH, *Journal of Applied Physics* 48:4292, (1977).

[46] <http://www.abet-technologies.com/solar-simulators/sun-2000-class-a>

[47] Georg A, Georg A *Solar Energy Materials and Solar Cells* 93-1329 (2009)

[48] Mercader Sánchez A. *Proyecto Fin de Master UPCT* (2010)