

Avances recientes y monitoreo de celdas solares fotoelectroquímicas

Enrique Rocha, Pablo Carbo, José Rodríguez, Enrique Martínez y Eddie Armendáriz

E. Rocha, P. Carbo, J. Rodríguez, E. Martínez y E. Armendáriz
Universidad Politécnica de Victoria
Avenida Nuevas Tecnologías 5902, Parque Científico y Tecnológico de Tamaulipas, 87138
erochar@upv.edu.mx

M. Ramos., V. Aguilera., (eds.). Ciencias de la Ingeniería y Tecnología, Handbook -©ECORFAN- Valle de Santiago, Guanajuato, 2014.

Abstract

In this paper, an analysis of recent advances in dye-sensitized solar cells (DSSC) is done. A brief discussion about general principles of operation and efficiencies, as well as stability data is presented, and what are the parameters for characterization. Also, it is described the development of a system that allows monitoring of solar cells, manufactured with different natural dyes to determine their photoelectrochemical properties, employing for this virtual instrumentation. Data acquisition and statistical processing thereof is performed through graphical programming software. The system has facilities to measure, acquire and permanently displayed on the monitor screen data provide information on the performance of the solar cells, as well as environmental parameters such as temperature and the I-V curve of the solar cell.

22 Introducción

Es conocida la importancia creciente que tiene el empleo de las fuentes renovables de energía debido al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y a los daños medioambientales que produce el ritmo actual del consumo de los mismos. Por otra parte, la conversión directa de la radiación solar se destaca por ser la fuente de energía más ampliamente distribuida en el planeta, además de ser prácticamente inagotable. La energía fotovoltaica, reviste gran importancia futura y resulta muy atractiva. Por lo anterior, las celdas solares, elemento clave en los sistemas fotovoltaicos, son intensamente investigadas (Zumeta, 2004).

Existen las celdas solares convencionales tales como las hechas a base de silicio, las cuales se encuentran entre las más difundidas y utilizadas en la actualidad, aunque son costosas en su proceso de fabricación, no pudiendo así competir con las otras fuentes de energía basadas en combustibles fósiles, que aunque contaminan más, representan un costo menor al usuario como menciona (Gessert y col. 2003) y (Halme, 2002). Existen también celdas solares basadas en elementos compuestos tales como el telurio de cadmio (CdTe) o telurio de azufre (CdS) y otros tipos de celdas que resultan muy costosas, razón por la cual no se encuentran ampliamente difundidos a escala comercial para aplicaciones terrestres y tienen usos principalmente a nivel laboratorio.

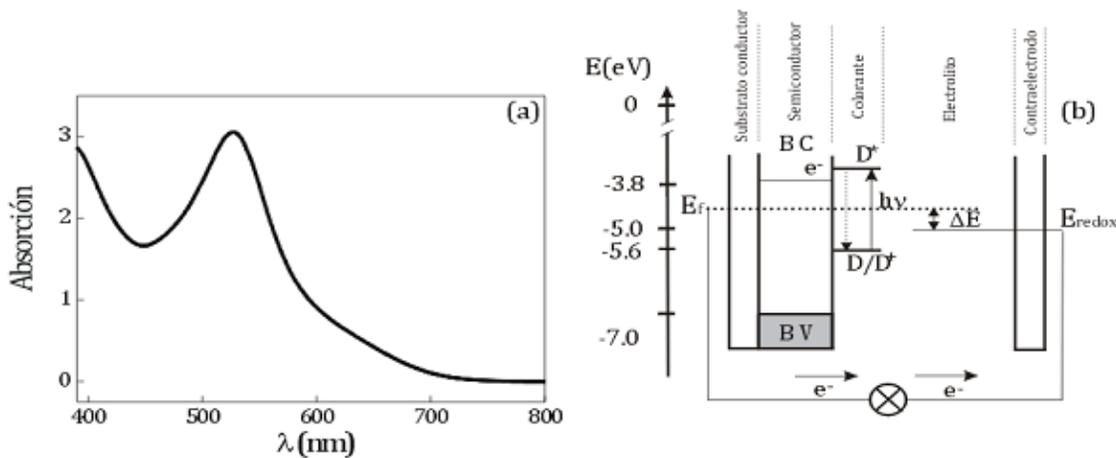
Las celdas solares fotoelectroquímicas constituyen otra variante en la conversión fotovoltaica. Estas celdas basan su principio de funcionamiento en la unión de un semiconductor con un electrolito. La interfaz electrolito-semiconductor es fácil de formar lo que constituye una ventaja frente a otras uniones sólidas y supone un abaratamiento de los costos en el diseño de celdas solares.

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

Estructura y Principio de Operación de una celda solar sensibilizada con colorante

Las celdas solares nanocrystalinas, (DSSC, dye-sensitized solar cell), son un tipo de celda fotovoltaica donde el material que absorbe la radiación electromagnética, un colorante orgánico, se encuentra absorbido a otro material queesdióxido de titanio (TiO_2), por el cual se propagarán los electrones generados. En este tipo de dispositivos tiene lugar un fenómeno semejante al de la fotosíntesis, puesto que en ambos procesos intervienen colorantes orgánicos y, tanto en uno como en otro, la absorción de fotones y el transporte eléctrico tiene lugar en materiales diferentes. El sistema de operación de una DSSC es el siguiente: en primer lugar, el colorante pasa al estado excitado (D^*) cuando captura la luz visible en el rango coincidente con su banda de absorción, cuyo máximo se centra en 535 nm tal y como se muestra en el espectro representado en la Figura 1(a). En segundo lugar, el colorante inyecta electrones en la banda de conducción del TiO_2 , quedando así positivamente cargado (D^*). Los electrones inyectados en la banda de conducción del Dióxido de Titanio viajan por la red nanocrystalina hasta encontrar el sustrato conductor por donde acceden al circuito externo. Por otro lado, el colorante vuelve a su estado original tomando electrones de los iones I^- presentes en el electrolito que pasan a formar I_3^- , estos últimos se regeneran a su vez en el contraelectrodo, reacción catalizada por la presencia del recubrimiento de Platino, cerrándose así el circuito. Estas transferencias de carga se realizan gracias a las diferencias entre los niveles energéticos de los componentes de la celda, como se ha representado en el diagrama de la Figura 1(b). A diferencia de las celdas solares basadas en uniones p-n de Silicio, en las celdas de semiconductor con colorante, los fenómenos de absorción y de transporte electrónico tienen lugar en regiones diferentes de la celda. Se cree que en este tipo de celdas, la separación de cargas no se debe a la acción de un campo eléctrico, sino más bien a la competición entre las cinéticas de transferencia de electrones, en un sentido y en el contrario, en las interfases entre el óxido, el colorante y el electrolito. Más detalles sobre el funcionamiento de la transferencia de carga en este tipo de celdas solares se pueden encontrar en la literatura (Oregan y col., 1991), (Hagfeldt y col., 1995) y (Bisquert y col., 2004). En la Figura 1 (Mihi, 2008), se muestra el espectro de absorción del colorante N-535 así como un diagrama de los niveles de energía de los distintos componentes de una DSSC típica.

Figura 22 (a) Espectro de absorción del colorante de rutenio polipiridilo N-535. (b) Diagrama de los niveles de energías de los distintos componentes de una DSSC típica



Parámetros de Caracterización

Las celdas solares son caracterizadas por su curva voltaje-corriente. Es una curva de corriente de salida versus voltaje de salida bajo iluminación. Las siguientes propiedades eléctricas describen el rendimiento de las celdas:

I_{sc}	Corriente en corto circuito
V_{oc}	Voltaje en circuito abierto
P_{max}	Potencia máxima de salida
η	Eficiencia
ff	Factor de llenado
IPCE	La tasa de electrones generados por números de fotones incidentes por longitud de onda

Información adicional acerca de las formulas y graficas de estas características, son reportadas en la referencia de (Mihi, 2008).

Eficiencias más altas registradas y datos de estabilidad

Los mejores dispositivos con un tamaño de más de 1 cm^2 están enlistados con una eficiencia certificada de 10.4% bajo condiciones normales (1000 Wm^{-2} , AM 1.5, 298°K) en las tablas de eficiencia solar (Green y col., 2006). En áreas más pequeñas, han sido reportadas eficiencias más altas. La eficiencia está limitada a dos factores, la I_{sc} y V_{oc} , tal como se muestra en la Tabla 22.

Tabla 22 Eficiencias más altas registradas de DSSCs, en dispositivos de varios tamaños (Lensmann y col., 2007)

Superficie area [cm^2]	η [%]	V_{oc} [V]	I_{sc} [mA/cm^2]	ff [%]	Colorante
< 1 cm^2	11.2	0.84	17.73	74	N-719
0.219	11.1	0.736	20.9	72	N-749
1.004	10.4	0.72	21.8.	65	N-749
1.31	10.1	0.82	17.0	72	N-719
2.36	8.2	0.726	15.8	71	N-3
26.5(submodulo)	6.3	6.145	1.7	60	N-749

La estabilidad a largo plazo es un parámetro clave en cualquier tipo de celda solar. Para una apropiada evaluación de la estabilidad deben considerarse factores intrínsecos y extrínsecos en donde los factores intrínsecos son debidos a las condiciones del sellado o sistema cerrado, mientras que los factores extrínsecos son debidos a los procesos de degradación inducidos por la difusión potencial de moléculas dentro o fuera de la celda solar (Sommeling, 2004). La penetración de agua y oxígeno son ejemplos de factores extrínsecos. Sin embargo, grupos de investigación, han logrado superar en mucho estas limitantes mediante la mejora en la tecnología de sellado.

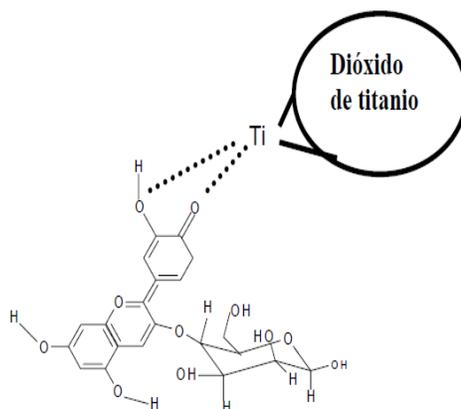
Buenos resultados en la estabilidad de los sistemas han sido reportados en laboratorios en los últimos años (Lensmann y col., 2007). Sin embargo, estos resultados necesitan ser probados en condiciones reales.

Uno de los problemas principales que han mostrado las celdas sensibilizadas ha sido su estabilidad en el tiempo. Esto se ha debido fundamentalmente a que los materiales que son usados para el sellado de estas celdas, suelen ser corroídos por el electrolito, unido a que dichos electrolitos en su mayoría son volátiles, lo que se agrava con el calentamiento propio del sistema durante el trabajo. Debido a estas dificultades, los dispositivos comerciales tienen una vida útil de 5 años en promedio [Sommeling, 2004].

22.1 Metodología

Este trabajo se basó en una celda fotovoltaica con colorante, como la diseñada por (Grätzel, 1996), misma que se construyó en base a un sustrato conductor transparente de sílice cubierta con una película de dióxido de estaño con flúor (F:SnO₂), sobre el cual se depositó una capa de 5 a 10 micras de grosor de nanocristales de TiO₂ (anatasa). Sobre la superficie del semiconductor se encontraba absorbido un colorante natural a base de zarzamoras. En la literatura se han reportado tinturas orgánicas que contienen la molécula conocida como antocianina extraída de la pigmentación de las frambuesas, manzanas, peras, uvas, zarzamoras, ciruelas y semillas de granada; también de flores como la jamaica, rosas y verduras como col morada y maíz morado y de las hojas verdes de los cítricos de donde se extrae la clorofila (Xiao y col., 1998). La antocianina posee grupos -OH que se anclan al dióxido de titanio. En la Figura 2 se puede observar este proceso.

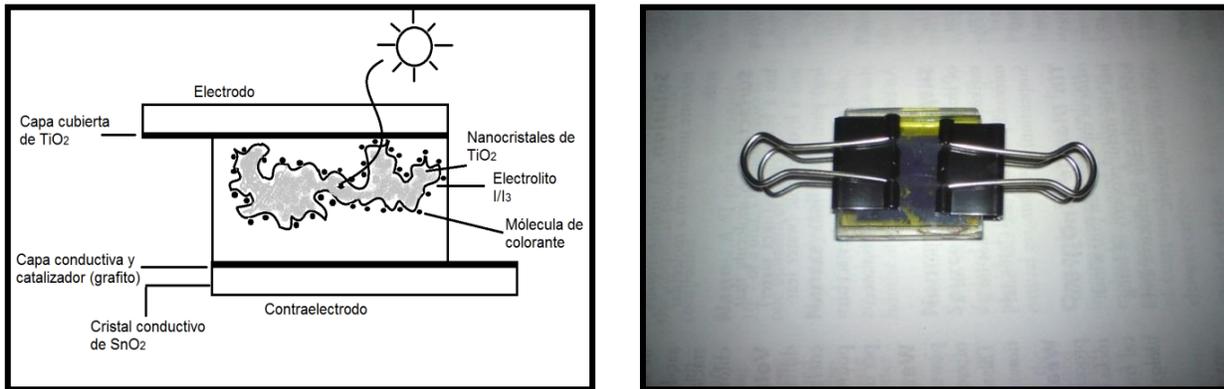
Figura 22.1 Anclaje de la antocianina a la película nanoporosa del TiO₂ (Xiao y col, 1998)



El electrodo se encuentra sumergido en un electrolito que, siendo líquido, puede embeber completamente la estructura porosa de óxido, que a su vez contiene un par redox, yoduro-triyoduro (I⁻/I₃⁻) en un solvente orgánico.

Por último, el contraelectrodo es otro sustrato conductor cubierto ésta vez por una película delgada de grafito. Los distintos elementos que conforman la celda DSSC aquí construida se encuentran esquematizados en la Figura 22.2.

Figura 22.2 Esquema y fotografía de una celda solar de dióxido de titanio con colorante



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

En las Figuras 22.3 y 22.4 son mostrados tanto el diagrama del circuito hecho para evaluar la celda construida y la fotografía de la misma, respectivamente.

Figura 22.3 Diagrama del circuito para la evaluación de la celda DSSC (Sekar y col., 2010)

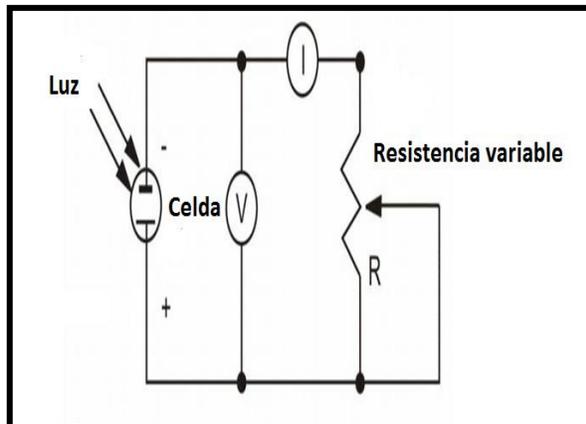
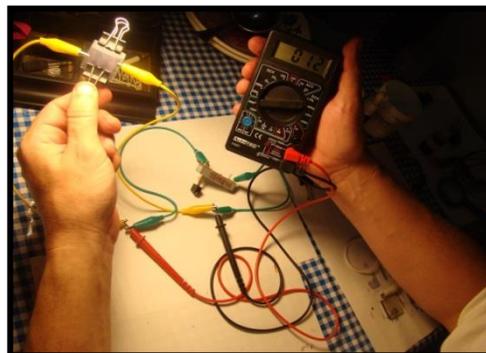


Figura 22.4 Fotografía mostrando las conexiones para la evaluación de la celda solar construida



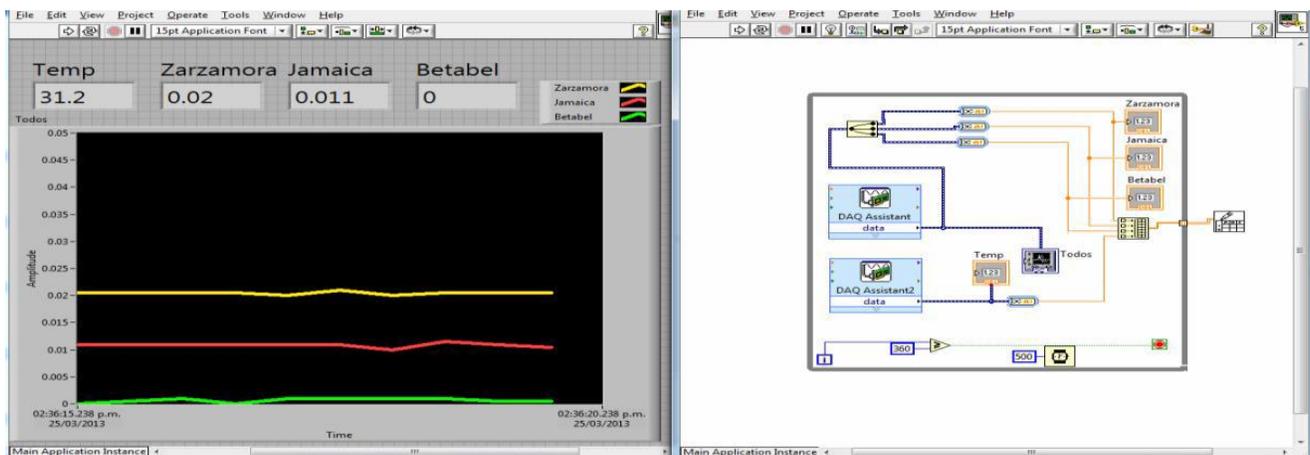
Basado en el registro de los datos con respecto a la corriente y voltaje se procedió a hacer las conexiones tal y como ya se mostraron en la Figuras 22.3 y 22.4; entonces se incrementaron los valores de la resistencia de manera gradual por medio de un potenciómetro de 500 ohms y también se procedió a hacer 14 mediciones cuyos resultados son mostrados en el siguiente apartado.

Para preparar el monitoreo de las celdas solares manufacturadas con diferentes colorantes, se reunieron los siguientes materiales, herramientas y equipo: Vidrios conductores ITO $R_s < 10 \Omega$ marca Delta Technologies Limited, USA., Electrolito Yoduro de potasio-yodo (KI) en etilenglicol., Dióxido de Titanio Degussa P25, Grafito (Lápiz HB), Resistencia variable (potenciómetro) de 500 ohms, 1 multímetro digital, Colorantes naturales (zarzamoras, flor de Jamaica y betabel), Tarjeta DAQ USB-6008 de National Instruments, Computadora, Medidor de Temperatura NI USB-TC01 Termopar tipo “J”, Fuente de luz artificial (Lámpara de halógeno de 100 watts), Fuente de calentamiento (Pistola de calor), Acido nítrico o acético (10 ml de pH 3-4 en agua deionizada) o 0.2 mL de acetil acetona, Equipo de seguridad (guantes de látex, lentes), otros accesorios (caimanes, cotonetes, recipientes, cucharas, etc.).

El objetivo es que con cada celda construida por separado y con diferente colorante, se caracterice cada una eléctricamente, a fin de determinar algunos de los parámetros para la evaluación de la eficiencia de la celda, y de esa manera, iniciar con el monitoreo de las celdas a través de un sistema de adquisición de datos mediante la plataforma NI-LabVIEW. Las fuentes de luces utilizadas fueron tanto artificial a base de luz de halógeno, como natural a base de luz solar.

Las pruebas con luz artificial fueron hechas en interiores y en condiciones controladas y las pruebas con luz natural en exteriores fueron hechas en un día parcialmente nublado a una temperatura promedio de 20° C, en Cd. Victoria, Tamaulipas que se encuentra en una ubicación entre los 23° 59' y los 23° 24' de latitud norte y los 98° 55' - 99° 26' de longitud oeste, entre las 12:00 y 16:00 hrs de los meses de septiembre y octubre de 2013. El muestreo consistió en 360 tomas con 0.5 segundos por muestra durante un tiempo de 3 minutos. En la Figura 22.5 semuestra el panel de control y el diagrama de bloques con fuente de luz artificial.

Figura 22.5 Panel de Control y diagrama de bloques con luz artificial



22.2 Resultados

La gráfica de la Figura 7, muestra las mediciones de voltaje y corriente (V-I) correspondientes a la celda DSSC construida y la Figura 8 la gráfica de potencia y voltaje (P-V) y cuya fotografía es mostrada en la Figura 5. Se grafica la corriente en corto circuito I_{sc} y voltaje en circuito abierto V_{oc} .

El experimento se basó en 14 mediciones reguladas con un potenciómetro de 500 ohms como ya se mencionó y la celda fue iluminada con luz artificial en base a luz halógena, la cual reproduce condiciones de radiación similares a la luz solar (Abalos, 2005).

Figura 22.6 Gráfica de la curva V-I de la celda DSSC con luz artificial

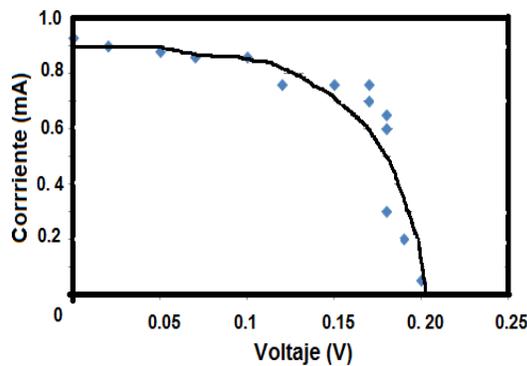
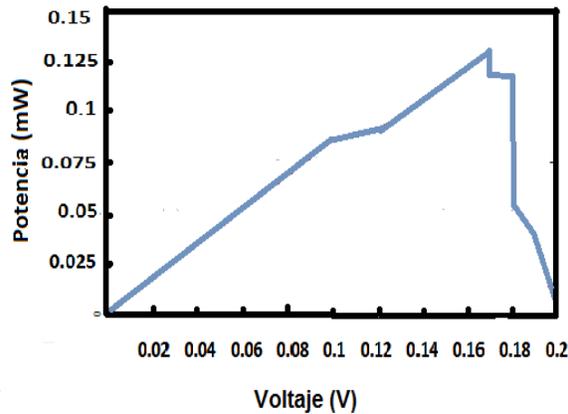


Figura 22.7 Curva P-V de la celda DSSC con luz artificial



Las gráficas de las Figuras 22.6 y 22.7 presentan similitudes que corresponden a lo reportado en la literatura en donde además pueden ser evaluadas en otros parámetros tales como el factor de llenado, la corriente máxima, el voltaje máximo, la potencia máxima y la eficiencia de una celda solar (Zweibel, 1993).

Con el objetivo de hacer un análisis comparativo de la antocianina presente en algunas plantas y frutas se caracterizaron las celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales tales como zarzamora, flor de jamaica y betabel haciendo mediciones de voltaje en cada una de ellas, y evaluando cada una con respecto la temperatura y con fuente de luz artificial. Las gráficas resultantes son mostradas en las Figuras 22.8. y 22.9.

Figura 22.8 Gráfica mostrando los voltajes de los colorantes utilizados

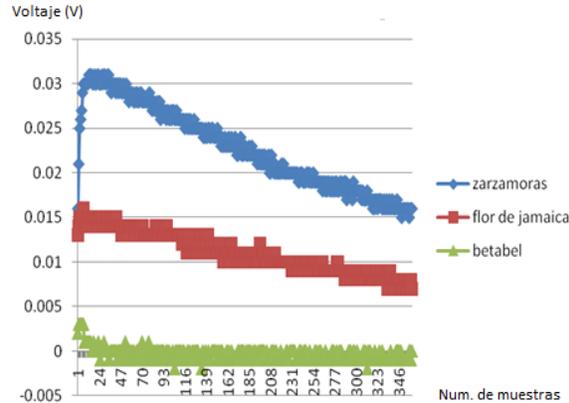
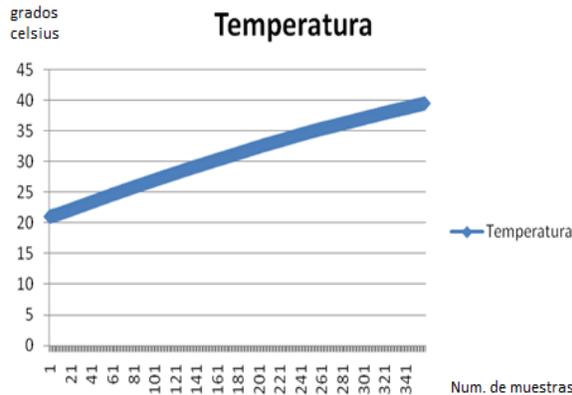
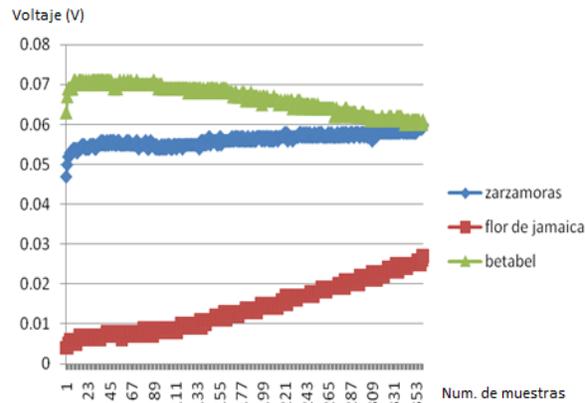
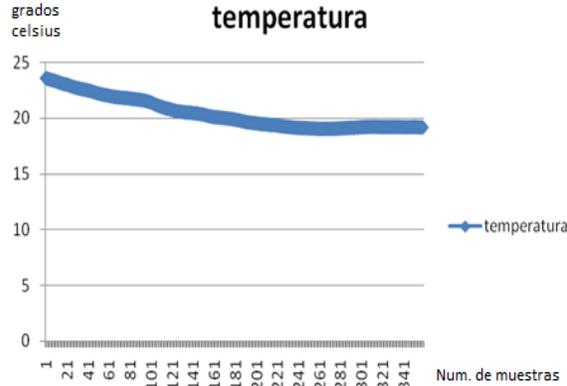


Figura 22.9 Gráfica mostrando la temperatura de los colorantes en el sitio de las pruebas



Las Figuras 22.8 y 22.9 muestran la tendencia de los colorantes a disminuir sus niveles de eficiencia a medida de que son sometidos al calor producido por la fuente de luz de halogeno de 100 watts. Sin embargo, existen factores quimicos que determinan la estabilidad de la antocianina durante el procesamiento y almacenamiento y al ser sometidos a temperaturas mayores a 70° C tal como es reportado en la literatura (Ceballos, 2004).

También se caracterizaron las celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales tales como zarzamora, flor de jamaica y betabel haciendo mediciones de voltaje en cada una de ellas, y evaluando cada una de ellas con respecto la temperatura y con fuente de luz natural. La grafica es la mostrada en las Figuras 22.10 y 22.11.

Figura 22.10 Gráfica mostrando los voltajes de los colorantes utilizados**Figura 22.11** Gráfica mostrando la temperatura en el sitio de las pruebas

En lo mostrado en las Figuras 22.10 y 22.11 se puede observar que no cambiaron de manera notable sus niveles de eficiencia y estabilidad utilizando luz solar.

Cabe aclarar que las mediciones mostradas en el presente trabajo se encuentran en su etapa de investigación y desarrollo con el único objetivo de presentar las condiciones favorables para la evaluación y seguimiento de las celdas solares de este tipo (DSSC) y debido a que los bajos costos de manufactura pueden ser aprovechados para que investigadores interesados del tema puedan incorporarse en la dinámica de ir las mejorando cada vez más a través de la caracterización y el monitoreo permanente de las mismas.

22.3 Conclusiones

La tecnología de las celdas solares sensibilizadas con colorante actualmente se desarrolla de manera muy dinámica. Ha habido progresos en muchos aspectos, incluyendo la eficiencia, la estabilidad, y la comercialización. Las eficiencias han alcanzado más del 11% en áreas de dispositivos pequeños ($\sim 1 \text{ cm}^2$) y más del 6% en áreas submodulares, aunque para sistemas más robustos, estos valores son menores.

Sin duda alguna las investigaciones sobre los materiales que los componen mejoraran su eficiencia.

Por otro lado, se ha realizado la caracterización de las celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales y la preparación para el monitoreo de las mismas mediante la plataforma NI-LabVIEW y con base en los resultados obtenidos en la construcción de las celdas solares y las respuestas generadas en la evaluación de sus propiedades fotoelectroquímicas se puede concluir que las celdas solares tipo DSSC: Pueden ser evaluadas y tener seguimiento en su eficiencia y estabilidad de manera permanente y en condiciones controladas de temperatura u otros factores, lo cual con el uso de la plataforma NI-LabVIEW o de otro sistema, se pueden ir optimizando favoreciendo su investigación y desarrollo.

22.4 Agradecimientos

Los autores agradecen al PROMEP el apoyo otorgado para la realización de la investigación presente a través del proyecto de Fortalecimiento a Cuerpos Académicos Clave: UPV-CA-3

22.5 Referencias

Abalos, C. (2005), “Comportamiento de la intensidad de la luz de las lámparas halógenas y leds a través de la resina compuesta”, *Dentum*, 5(3) 102-106.

Bisquert, J. (2004). Physical Chemical Principles of Photovoltaic Conversion with Nanoparticulate, Mesoporous Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B.*, (108) 24.

Cevallos-Casals, B., Cisneros-Zeballos, L. (2004). Stability of Anthocyanin based Aqueous Extract of andean purple corn and red fleshed sweet potato compared to synthetic and natural colorants, *Food Chemical*, vol. 86, p. 69-77.

Chandra S. and Pandey R. K. (1982). Semiconductor Photoelectrochemical Solar Cells, *Phys. Stat. Sol. (a)* (72), 415-454.

Gessert T., Coutts T., Duda A., Dhere R., Johnston S., and Levi D. (2003). NREL National Center for Photovoltaics and Solar Program, *Review Meeting*, Denver, Colorado.

Grätzel M. (1996). Low cost and efficient photovoltaic conversion by nanocrystalline solar cells, *invited lecture presented at a workshop on Photochemical Sciences, Texas*.

Green M. A., Emery K., King D. L., Hishikawa Y., and Warta W., (2006). Solar cell efficiency tables, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 14, no. 5, pp. 455–461.

Hagfeldt, A. and Gratzel M. (1995). Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems. *Chem. Rev.*, (95) 1 .

Halme J. (2002). Dye-Sensitized Nanostructured and Organic Photovoltaic Cells: Technical Review and Preliminary Tests”, Master's thesis, Helsinki University of Technology, Department of Engineering Physics and Mathematics, Finland.

- Lensmann, F.O. and Kroon J.M. (2007). Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells, 5.
- Lewis N. S. (2001). New Directions and Challenges in Electrochemistry: Frontiers of Research in Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, *Journal of Electroanalytical Chemistry* (508) 1–10.
- Mao D., Kim K., and Frank A.J., J. (1994). Open Circuit Photovoltage and Charge Recombination at Semiconductor /Liquid Interfaces, *Electrochem. Society* (141) , 1231-1236.
- Meissner D. (1999). Solar Technology - Photoelectrochemical Solar Energy Conversion, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Sixth Edition, Electronic Release.
- Mihi, A. (2008). Preparación, Caracterización y Modelización de Cristales Fotónicos Coloidales para Aplicaciones en Células Solares. Universidad de Sevilla, España. pp. 75-104.
- Oregan, B. and Gratzel M. (1991). A Low-Cost High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ films. *Nature*. (353) 6346.
- Sekar, N.; Gehot, V. (2010). Metal Complex Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: Recent Developments, *India: Institute of Chemical Technology*, p-819-831.
- Sommeling P. M., Späth M., Smit H. J. P., Bakker N. J., and Kroon, J. M. (2004). Long-term stability testing of dye-sensitized solar cells, *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, vol. 164, no. 1–3, pp. 137–144.
- Xiao, Z.; Li, M.; Xu, M.; Lu, Z. (1998). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 59, p.911-914.
- Zumeta, I. (2004). Estudio de capas nanoestructuradas de TiO₂ para celdas fotoelectroquímicas. Tesis presentada en opción al grado científico de doctor en ciencias físicas, Universidad de la Habana, Cuba.
- Zweibel, K. (1993). Thin-Film Photovoltaic Cells, *American Scientist*, vol.81, p. 362-369.