



NUEVO COLORANTE ORGÁNICO PARA APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES DE SENSIBILIZACIÓN ESPECTRAL

L. Macor, J. Natera, D. Heredia, L. Fernandez, M. Santos, M. Gervaldo, F. Fungo y L. Otero
Laboratorio de Optoelectrónica. Departamento de Química, UNRC, Río Cuarto, Argentina Agencia Postal 3. 5800.
Río Cuarto. Córdoba, Argentina. e-mail: lmacor@exa.unrc.edu.ar

RESUMEN:

En este trabajo se caracterizó un nuevo material orgánico: 2,2'-dicianoacético-7,7'-bis(difenilamino)-9,9'-spirobisfluoreno (SSD1), el cual tiene por finalidad reemplazar los complejos derivados de Rutenio, utilizados en celdas solares sensibilizadas espectralmente. Esta estructura posee un grupo spirobisfluoreno como centro estructural, el cual es sustituido con grupos donores (D) (Trifenilamina) y grupos aceptores (A) de electrones (ciano y carboxilo). Se evaluó la eficiencia de conversión de energía de los dispositivos construidos con depósitos de nanopartículas de TiO₂ sensibilizadas con SSD1 y utilizando la cupla I⁻/I₃⁻ como mediador redox. Las celdas exhibieron una corriente de cortocircuito (J_{cc}) de 8.9 mA/cm², un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0.61 V, y un Factor de llenado (FF) de 0.67, lo cual determina una eficiencia (η) de 3.75%.

Palabras clave: Energía renovable, Celdas Solares, Sensibilización espectral, colorante.

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de tecnologías de conversión de energía solar posee una importancia actual muy relevante, con una proyección futura de mayor trascendencia debido a las crecientes necesidades energéticas de la sociedad y a las limitaciones (prácticas y medioambientales) insalvables que poseen las fuentes tradicionales (combustibles fósiles y energía nuclear). En años recientes ha habido un marcado incremento en el desarrollo y estudio de celdas solares orgánicas que funcionan bajo el principio de sensibilización espectral (Dye Sensitized Solar Cells, DSSC). (Gratzel 2005) El interés científico y tecnológico en este tipo de sistemas se debe a la posibilidad de obtener dispositivos fotovoltaicos que compitan en costo y eficiencia, como alternativa a las celdas inorgánicas tradicionales basadas en Silicio. Actualmente, han sido desarrollados una serie de complejos de Ru(II) con adecuada estabilidad química, que han mostrado eficiencias elevadas de conversión de energía (~10%). (Matar F. 2008). Sin embargo, la limitada abundancia de Ru en la tierra hace no viable la utilización de este tipo de complejos en aplicaciones reales de gran magnitud. En este marco, el desarrollo de nuevos materiales orgánicos con capacidad para reemplazar los complejos derivados de Ru es de gran importancia. Un tipo de estructura compuesta solamente por Hidrógeno, Nitrógeno y Carbono, con capacidades y propiedades como las requeridas es la que se muestra en la **Figura 1**.

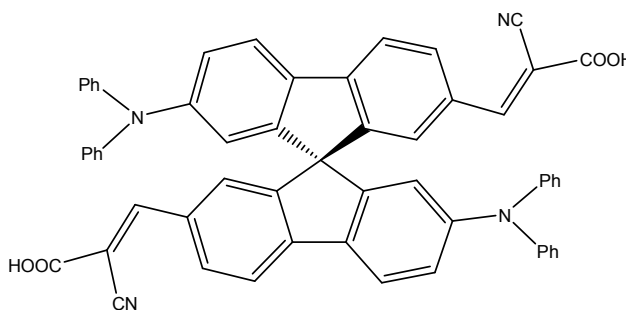


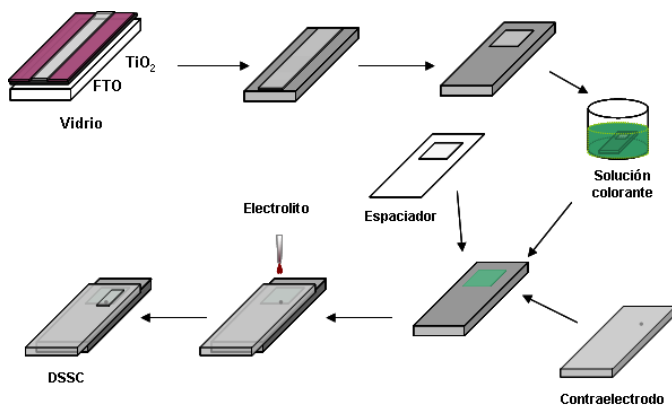
Figura 1: Estructura Molecular de colorante D-A con centro de spirobisfluoreno (SSD1) propuesto como sensibilizador.

Este tipo de moléculas poseen un grupo spirobisfluoreno como centro estructural, el cual es sustituido con grupos donores de electrones: Trifenilamina (TFA) y grupos aceptores de electrones: ciano y carboxilo. La adecuada selección de los grupos A-D, arquitectura y geometría otorga a dicha estructura: buena conductividad electrónica, extensión del espectro de absorción en la zona visible y generación de estados de separación de cargas fotoinducido asociados a altos momento dipolares. Tales propiedades son requeridas para generar efectos fotoeléctricos que puedan producir una eficiencia elevada. Además, la presencia de los grupos carboxílicos permite que la adsorción sobre el semiconductor de óxido nanoestructurado sea

direccional en el sentido deseado para la inyección de electrones, que es desde el colorante hacia el TiO_2 . Todas las características enumeradas permiten generar la hipótesis de que este tipo de estructuras poseen una gran potencialidad para reemplazar a los complejos organometálicos como sistemas primarios de absorción de luz y generación de efectos fotoeléctricos en DSSC.

El principio de funcionamiento de estas celdas orgánicas se basa en la inyección de cargas ultra-rápida desde el estado excitado de un colorante hacia la banda de conducción de un óxido semiconductor, y la subsiguiente regeneración del colorante por un reductor de sacrificio (electrolito redox) y este es regenerado a su vez por un contra electrodo.

A continuación se muestra un esquema del armado de una celda solar que funciona bajo el mecanismo de sensibilización espectral. Las celdas constan de un contacto eléctrico base, para lo cual se utiliza un electrodo conductor ópticamente transparente de óxido de estaño dopado con flúor (Fluorin Tin Oxide, FTO) sobre vidrio, sobre el cual se deposita una película de óxido de titanio nanoestructurado. El colorante se adsorbe sobre el óxido por inmersión en una solución adecuada. La celda se completa por un contra-electrodo de FTO platinado sobre el cual se han practicado dos orificios por los cuales se introduce el electrolito. Ambos electrodos están separados por un espaciador termofusionable que cumple a la vez las funciones de espaciador y sellador de la celda, como se muestra en el **Esquema 1**.



Esquema 1: Montaje de una celda solar sensibilizada por colorante.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Análisis de la geometría molecular. Cálculo de la distribución de densidad electrónica.

Ambos anillos fluoreno (puentes conjugados) presentes en SSD1, son espacialmente perpendiculares entre si debido al carbono sp^3 que une ambas mitades en la conformación spiro. Además, los grupos D-A están unidos por un sistema π conjugado que permite la conductividad electrónica y la extensión del espectro de absorción en la zona visible. Es de esperar que el momento dipolar generado por excitación sea la resultante de la suma vectorial del producido en ambas mitades de la molécula. Por otra parte, la presencia de los grupos carboxílicos permite que la adsorción de SSD1 sobre el semiconductor de óxido nanoestructurado sea direccional en el sentido deseado para la inyección de electrones. Esto se puede ver en la **figura 2** donde se muestra un arreglo espacial (no optimizado) del sistema molecular propuesto sobre una nanopartícula de óxido semiconductor. Todas las características enumeradas permiten considerar la hipótesis de que este tipo de estructuras poseen una gran potencialidad como sistema primario de absorción de luz para aplicaciones fotovoltaicas en celdas solares del tipo DSSC.

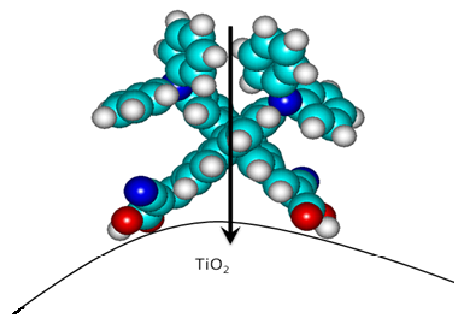


Figura 2: Arreglo geométrico de SSD1 (Figura 1) direccionalmente adsorbida sobre nanopartículas de dióxido de titanio. La flecha muestra la polarización de la molécula bajo excitación y la dirección del flujo de electrones.

Por otra parte, se sabe que los grupos carboxílicos interactúan con la superficie del TiO_2 a través de uniones mono o bidentadas. (Shklover 1998; Hagfeldt 2000) Se cree que una de las causas de las eficiencias elevadas que se han observado en celdas formadas con complejos derivados de Ru, es la fuerte adhesión a la superficie del TiO_2 , (Shklover 1998) a través de dos grupos carboxílicos separados por aproximadamente 10,0 Å. (Shklover 1998). En 1990 M. Grätzel y colaboradores reportaron un importante incremento en la eficiencia de conversión de energía en las celdas solares basadas en la sensibilización espectral (O'Regan 1991). Para esto utilizaron complejos de rutenio como cromóforo adsorbido sobre electrodos semiconductores formados a partir de nanopartículas de TiO_2 (Diámetro promedio ~ 50 Å). Curiosamente, esta distancia de 10,0 Å es similar a la distancia que separa a los sitios de adsorción en la superficie de Óxido de Titanio anatasa, lo cual permite un excelente acoplamiento electrónico que maximiza la inyección electrónica, (Ver **figura 3**).

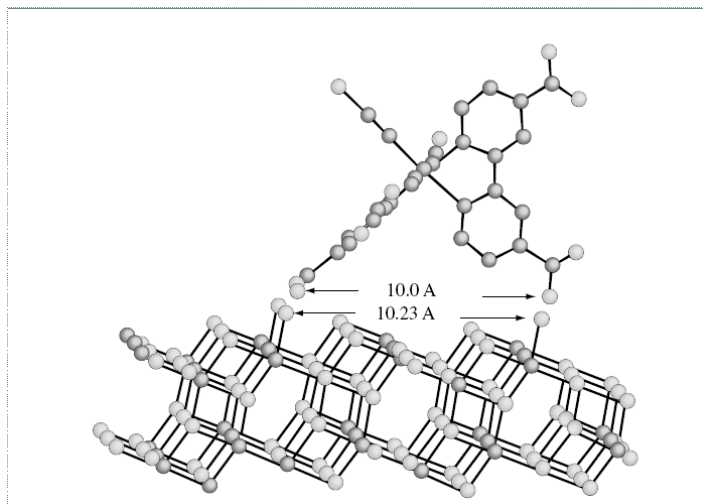


Figura 3: Molécula de N3 (*cis*-bis(isotiocianato)bis(2,2'-bipyridil-4,4'-dicarboxilato)-ruthenium(II)) adsorbida sobre la superficie de TiO_2 anatasa (Hara K.2003).

Mediante cálculos semiempíricos (AM1), (Mannix 2007) se logró determinar que la distancia entre los grupos de anclaje es de aproximadamente 10,05 Å (**Figura 4**). Por lo tanto, es posible que la adhesión de SSD1 sea similar a la observada en los complejos derivados de Ru, y presente una configuración estructural adecuada para la transferencia de electrones involucrados en los procesos de sensibilización del semiconductor.

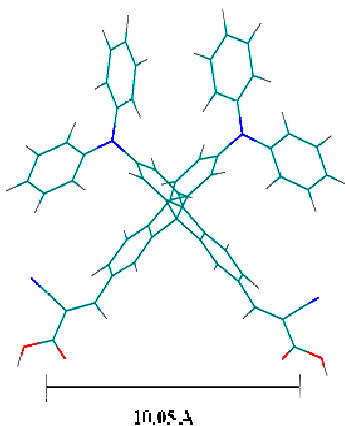


Figura 4: Distancia entre los grupos carboxílicos de SSD1, calculado por el software HyperChem a través del método semiempírico AM1 (Austin Model 1).

Por otra parte, se calculó la energía y la densidad de orbitales moleculares mediante cálculos semiempíricos AM1 (**Figura 5**). En la figura se puede observar que la densidad de orbitales HOMO es mayor sobre el grupo difenilamina, mientras que el LUMO está localizado mayormente sobre la unidad cianocrilato. Por lo tanto, es de esperar que SSD1 genere un estado de separación de cargas fotoinducido cuya densidad de carga negativa se encuentra direccionada hacia la superficie del semiconductor, lo cual maximizaría el proceso de inyección de cargas. Mientras que la parte deficiente de electrones se aleja de la superficie desfavoreciendo el proceso de recombinación con el electrón inyectado.

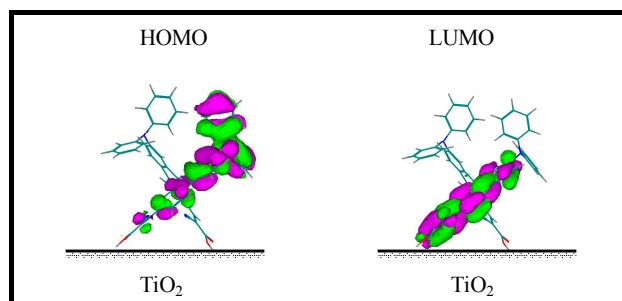


Figura 5: Orbitales Moleculares (AM1) de SSD1. La inyección de electrones fotoinducida al TiO₂ esta favorecida por la transición electrónica direccional.

Espectroscopia de Absorción y Emisión.

La **figura 6** muestra los espectros de absorción y emisión de SSD1 en acetonitrilo, Los espectros de absorción se obtuvieron en un espectrofotómetro de arreglo de diodos Hewlett Packard 8453, el cual permite trabajar entre 190 y 1100 nm con resolución de 1 nm. Para la adquisición de espectros en solución se utilizaron celdas de cuarzo NSG Precision Cell con paso óptico de 10 mm. Por otra parte, los espectros de fluorescencia fueron medidos en un espectrofluorómetro SPEX Fluoromax Instrument, utilizando celdas de cuarzo NSG Precision Cell de 10mm de paso óptico Para espectros en solución se utilizó una celda convencional de 10 mm de paso óptico.

Coso se puede observar dos bandas de absorción. Una banda con máximo a 300 nm correspondiente a las transiciones $\pi-\pi^*$, y otra banda de absorción más intensa que se extiende en la región visible (392 nm, $\epsilon_{392} = 4,7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$), la cual puede ser asignada a una transferencia intramolecular entre los grupos donador-aceptor de electrones que posee SSD1 (TFA y el ácido cianoacrilico), (Roquet 2006).

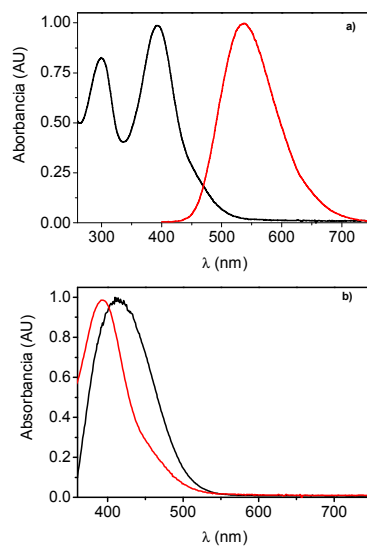


Figura 6: **a)** Espectro de absorción y fluorescencia de la SSD1 en solución, **b)** espectro de absorción de SSD1 en solución (rojo) y sobre vidrio transparente conductor (TCO)/TiO₂ (negro).

Los experimentos de fluorescencia mostraron que SSD1 tiene una banda de emisión centrada a 535 nm **figura 6a**. A partir de la intersección entre los espectros de absorción y fluorescencia se calculó una energía de 2,75 eV para el primer estado excitado. Por otra parte, en la **figura 6b** se puede observar los espectros de absorción de SSD1 adsorbida sobre la película nanoestructurada de TCO/TiO₂ (Negro) junto con el espectro en solución (rojo). Como se puede ver, el espectro de SSD1 adsorbido presenta un corrimiento al rojo de aproximadamente de 30 nm, debido a la interacción del colorante sobre la superficie nanoestructurada del óxido de titanio. Por otra parte, la absorción de luz de las películas en la región azul del espectro visible otorga a los electrodos TCO/TiO₂/SSD1 una coloración amarilla.

Caracterización Electroquímica y Análisis de Energía.

A fin de conocer las propiedades redox y la estabilidad de las especies cargadas de SSD1 se realizaron estudios electroquímicos. Estas medidas se llevaron a cabo en un potenciostato marca Autolab fabricado por Electrochemical Instruments, utilizando una celda convencional de tres electrodos.

Por otra parte, para que una celda solar del tipo de sensibilización espectral funcione, es necesario que los materiales que la constituyen cumplan ciertos requisitos energéticos. Así en una escala de potencial, el nivel HOMO del sensibilizador (SSD1) debe encontrarse a valores más positivos que la cupla redox (I_3/I^-) para que el proceso de regeneración del estado oxidado del sensibilizador sea un proceso energéticamente favorable.

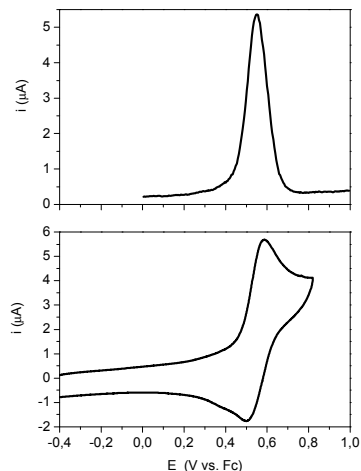


Figura 7: Voltametría Cíclica (CV) y Voltametría de pulso Diferencial (DPV). Solución de SSD1 en acetonitrilo y electrolito soporte 0,1 M de Perclorato de Tetrabutilamonio (TBAP). Electrodo de trabajo: disco de Pt, área 0,204 cm², contra-electrodo de Pt y electrodo de cuasi-referencia de Ag/AgCl.

Mientras que para el proceso de inyección de electrones del colorante hacia el semiconductor sea un proceso exergónico, el potencial de oxidación del estado excitado del colorante deberá situarse a valores más negativos que el potencial de la banda de conducción del TiO₂. Así pues, con el fin de analizar la factibilidad energética de los procesos de sensibilización de los electrodos de TiO₂ y del funcionamiento de un dispositivo de conversión de energía, se determinaron las propiedades redox de SSD1 mediante voltametría cíclica y voltametría de pulso diferencial (**figura 7**). Esta figura muestra los voltogramas Cíclico (CV) y de pulso diferencial (DPV) de SSD1 en una solución de acetonitrilo. Cuando se barrió el potencial entre -0,5 V y 0,75 V se observó un pico de oxidación con un potencial de media onda ($E_{1/2}$) igual a 0,55 V vs la cupla redox ferroceno/ferrocino (1,10 V vs Electrodo Normal de Hidrógeno, NHE), (Bard 2001). Además, un valor similar de potencial de oxidación fue obtenido por DPV.

Por otra parte, se realizó un diagrama de energía para una celda formada TiO₂ como electrodo, SSD1 como sensibilizador y I_3/I^- como cupla redox de sacrificio (**figura 8**). Para ello se utilizó una energía de band gap de SSD1 de 2,75 eV, con la cual se estimó, conjuntamente con el valor del potencial de oxidación de SSD1, que el LUMO se encuentra a -1,65 V vs NHE. (Memming 2001). Debido a que a partir de la voltametría cíclica se observa que el proceso de reducción para SSD1 es irreversible, no se puede estimar el potencial de oxidación del estado excitado a partir del pico de reducción.

Mediante el análisis del diagrama de energía se puede observar que los procesos de inyección de electrones desde el estado excitado de SSD1 hacia la banda de conducción del TiO₂ y la reducción del colorante a partir de la cupla I_3/I^- son energéticamente factibles asegurando funcionamiento de esta celda solar.

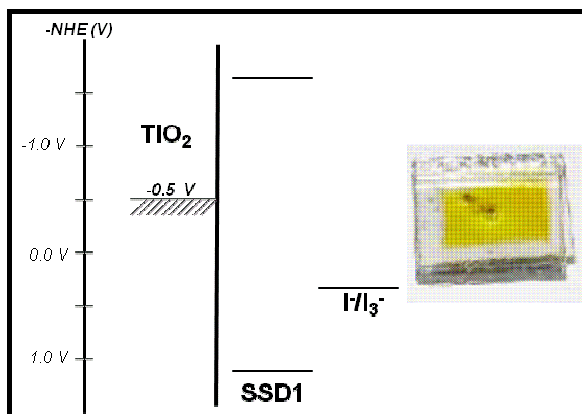


Figura 8: Valores de energía del TiO₂, SSD1 y la cupla redox I_3/I^- .

Eficiencia de fotocorriente generada por fotón incidente (IPCE).

Electrodos de TiO_2 de igual espesor fueron sumergidos diferentes tiempos (desde pocos minutos hasta 72 horas) en solución del colorante (1.10^{-4} M), a fin de producir electrodos con diferentes cantidades de colorante adsorbido. En la **figura 9** se muestra la eficiencia de fotocorriente generada por fotón incidente (IPCE), (Vlachopoulos 1988) de celdas solares (SSD1-DSSCs) con diferente absorbancia. En este espectro de IPCE, **figura 9**, hay algo muy importante para resaltar, que es que a medida que aumenta la absorción del colorante sobre el electrodo, continuamente va creciendo el IPCE, incluso a valores de absorbancia mayores que uno (**Inset Figura 9**). El IPCE está determinado por:

$$\begin{aligned} \text{IPCE} &= \text{LHE} \Phi_{\text{inj}} \eta_c \\ \text{LHE} &= 1 - T = 1 - 10^{-A} \end{aligned}$$

Donde LHE es la eficiencia de recolección de luz, Φ_{inj} es el rendimiento cuántico de inyección de carga y η_c es la eficiencia de recolección de cargas, es decir la fracción de cargas inyectadas que son efectivamente recolectadas por el electrodo base y drenadas a través del circuito externo.

Por otra parte, si el producto de Φ_{inj} por η_c es constante para un dado sistema, el IPCE debe alcanzar un plató a valores mayores que uno de absorbancia. Sin embargo, se observó un continuo incremento del IPCE en función de la absorbancia indicando que el producto de Φ_{inj} por η_c no es constante. En consecuencia, se construyeron celdas con electrodos de TiO_2 más delgados, a fin de obtener absorbancia menores que uno, para poder analizar y comparar la performance del colorante SSD1 con el sistema eficiente N3. En este caso, las películas de TiO_2 fueron depositados mediante la técnica de spin coating, obteniendo así un espesor de las películas de aproximadamente de 1.5 μm , medidas por profilometría, las cuales mostraron absorbancia menores que la unidad para ambos colorantes. A partir de los espectros de IPCE de estas celdas se estimó un valor de 1,12 para la relación $(\Phi_{\text{inj}} \eta_c)_{\text{N3}} / (\Phi_{\text{inj}} \eta_c)_{\text{SSD1}}$, calculado en los máximos de absorción de los colorantes, 520nm para N3 y 418 nm para la SSD1. El valor calculado indicó que la eficiencia de inyección fotoinducida y la colección de electrones de las celdas sensibilizadas con SSD1 son similares a las celdas basadas con colorante N3.

Las celdas sensibilizadas con N3 han alcanzado las mejores performances reportadas, (O'Regan 1991) debido a su capacidad de mantener la carga positiva lejos de la superficie de TiO_2 , lo cual evita procesos de recombinación con los electrones inyectado. Como se mostró anteriormente a través del cálculo semiempírico, la estructura molecular de SSD1 conjuntamente con el correcto anclaje sobre el electrodo aleja la carga positiva fotogenerada sobre la unidad donora fenilamino de la superficie del óxido (ver **figura 5**). Así los resultados obtenidos soportan las predicciones realizadas a través del análisis del cálculo semiempírico e indican el gran potencial que posee el diseño y geometría de SSD1 como sensibilizador espectral.

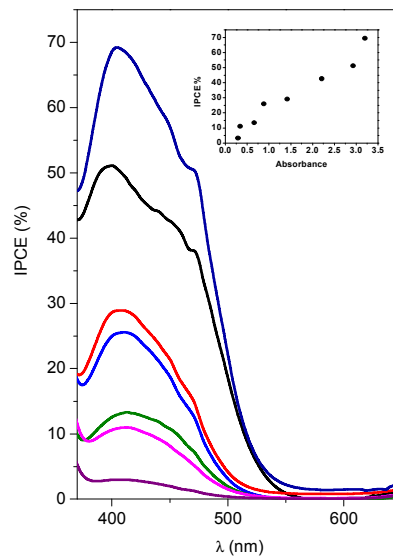


Figura 9: Eficiencia de fotocorriente generada por fotón incidente de la SSD1-DSSCs, obtenida a distintos tiempos de adsorción (Violeta: horas, Rosa: Horas, Verde: 4Horas, Celeste: 6Horas, Rojo: 12 Horas, Negro: 24 Horas, Azul: 72 Horas). Inset: Variación del IPCE con la Absorbancia, obtenida a diferentes tiempos de adsorción, a λ : 418 nm.

Curvas corriente vs potencial.

A fin de evaluar la eficiencia de conversión de energía de los dispositivos construidos con electrodos TiO₂ de espesor de aproximadamente 7 μm, se determinaron las curvas Densidad de corriente-potencial para SSD1 y N3, medidas bajo luz solar simulada en condiciones AM 1.5G (figura 10).

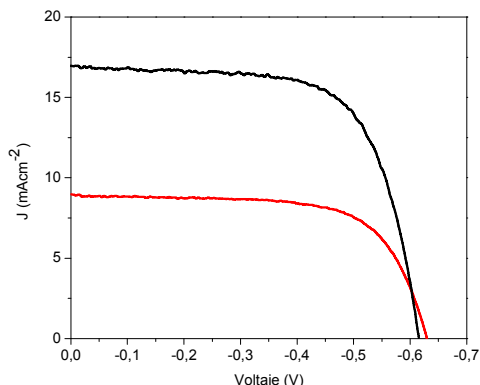


Figura 10: Curva Densidad de corriente-potencial para SSD1 (roja) y N3 (negra).

Las celdas evaluadas exhibieron una corriente de cortocircuito (J_{cc}) de 8,9 mA/cm² y 16,5 mA/cm², un voltaje de circuito abierto (V_{oc}) de 0,63 V y 0,61 V, un Factor de llenado (FF) de 0,67 y 0,71 para la SSD1 y N3 respectivamente, lo cual determina una eficiencia (η) de 3,75% para la SSD1 y de 7,0% para la N3.

A fin de una mejor comprensión de datos estos se presentan en la siguiente tabla.

	Área	λ_{max} (nm)	V_{oc} (V)	J_{cc} (mA/cm ²)	FF	η (%)
N3	1cm ²	520	0,61	16,5	0,71	7,0
SSD1	1cm ²	418	0,63	8,9	0,67	3,75

Estos resultados son muy prometedores teniendo en cuenta que la SSD1 no es pancromática, y que gran parte del espectro solar no es absorbido. En la figura 8 se puede ver una fotografía de una celda construida en base de SSD1, donde se puede apreciar el tenue color amarillo que posee el dispositivo. En futuro, el diseño de sensibilizadores siguiendo el diseño molecular evaluado, pero con una conjugación π más extendida que la de la SSD1 podría presentar una importante mejora de la eficiencia de conversión.

CONCLUSIÓN

Teniendo en cuenta la problemática descrita para la aplicación de los complejos organometálicos de Ru, se diseñó un nuevo sensibilizador orgánico derivado del spirofluoreno. El nuevo sistema posee grupos D-A unidos través de un sistema de orbitales π conjugados que permiten la extensión del espectro de absorción a la zona visible, con un alto coeficiente de extinción. Se estudió sus propiedades como sensibilizador en celdas solares construidas con TiO₂. Los estudios mostraron que el colorante posee la capacidad de generar efectos fotoeléctricos con alta eficiencia, lo cual fue atribuido a la capacidad de generar estado de separación de cargas intramolecular con una adecuada orientación sobre la superficie del electrodo de TiO₂. En este sentido, el análisis de los datos mostró que el grupo donador (TFA) una vez fotooxidado queda alejado del electrón inyectado en el óxido, lo cual disminuye los procesos de recombinación de cargas. Por otra parte, se demostró el potencial de la conformación spiro, para impedir la recombinación de cargas entre las moléculas adsorbidas en la superficie del electrodo, mejorando su eficiencia. Por último, el nuevo sensibilizador desarrollado tiene el potencial de iniciar procesos de fotoelectropolimerización de películas transportadoras de cargas a partir de electrolitos poliméricos, dando lugar a dispositivos de conversión de energía sólidos.

REFERENCIAS

- Grätzel, M. (2005) Inorganic Chemistry 44. 6841.
- Matar, F., Ghaddar, T.H., Walley, K., DosSantos, T., Durrant, J.R., O'Regan, B. (2008), Journal of Materials Chemistry, 18, 4246-4253.
- Shklover, V.; Ovchinnikov, Y. E.; Braginsky, L. S.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, (1998) M. Chem. Mater., 10, 2533-2541.
- Hagfeldt, A.; Grätzel, M. (2000) Acc. Chem. Res., 33, 269.
- O'Regan, B., Grätzel M. (1991) Nature, 353, 373.
- Hara K. Arakawa H. (2003) Handbook of photovoltaic Science and Engineering. Cap 15, pag 669. Wiley.
- Mannix P. Balanaya, Carl Vincent P. Dipalinga, Sang Hee Leea, Dong Hee Kima, Kee Hag Lee. (2007) Solar Energy Materials& Solar Cells. 91, 1775-1781.
- Roquet, S.; Cravino, A.; Leriche, P.; Alévêque, O.; Frère, P.; Roncali, J. (2006) J. Am. Chem. Soc., 128, 3459.

Bard A. J. and Faulkner. (2001) *Electrochemical Methods, Fundamental and applications*, 2da ed. John Wiley and Sons. New York.

Memming R. (2001). *Semiconductor Electrochemistry*. John Wiley, VCH. Germany. cap 10, pag 300.

Vlachopoulos, P.; Liska, P.; Augustynski, J.; Grätzel, M. (1988) *J. Am. Chem. Soc.*, 110, 1216.

ABSTRACT

A new dye, SSD1, featuring two donor/acceptor chromophores aligned in a spiro configuration with two anchoring group separated at a distance of 10.05 Å (closely matching the distance between the adsorption sites of the anatase TiO₂ surface), that undergoes efficient dye adherence on TiO₂ films. A dye-sensitized solar cell incorporating SSD1 exhibited a short-circuit current of 8.9 mA cm⁻², an open-circuit voltage of 0.63 V, a fill factor of 0.67, and a power conversion efficiency of 3.75%.