



Celdas Solares. Colorantes mimetizadores de la fotosíntesis empleados en la generación de electricidad.

Solar Cells. Photosynthetic mimetic dyes employed in the electricity generation.

Mayra Rosario Martínez González,* Arlette Urías Benavides,* Eduardo Peña Cabrera, Miguel A. Vázquez Guevara, Juan M. Juárez Ruiz, César R. Solorio Alvarado.

Departamento de Química. Universidad de Guanajuato. Col. Noria Alta S/N. Guanajuato, GTO. 36050, México.

E-mail: a.uriasbenavides@ugto.mx, mr.martinez.gonzalez@ugto.mx

RESUMEN

Debido a la problemática energética mundial, la comunidad científica se ha puesto la tarea de buscar otras alternativas que generen energía eléctrica. Las celdas solares son una alternativa muy buena a este problema, ya que generan energía eléctrica con un relativo bajo costo y un bajo o nulo impacto ambiental. Sin embargo, la tecnología actual posee una baja eficiencia, generando en este sentido un amplio campo de investigación en la optimización de estos dispositivos. En el presente artículo se hace una breve revisión sobre los colorantes empleados para celdas solares con el fin de aportar un panorama general de éste tema.

ABSTRACT

Due to the global energy crisis, the scientific community has been working in developing other sources of electric energy. Solar cells are a good alternative to this problem because its production cost is relatively low and shows minimal environmental impact. However, the current technology, characterized by poor conversion efficiencies, generates a research opportunity to optimize these devices.

Palabras clave: Fotosíntesis, Celdas solares sensibilizadas con colorante.

Keywords: Photosynthesis, dye-sensitized solar cells.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la energía es lo que mueve al mundo, la luz, gasolina, telecomunicaciones, internet, y sin este gran tesoro todo se detiene. Sin embargo el suministro de energía mundial se basa principalmente en combustibles fósiles, petróleo,

carbón y gas natural. Aproximadamente la tercera parte de la energía primaria se destina a la producción de electricidad. Sin embargo, el gran problema es el agotamiento de los combustibles fósiles y el ritmo de consumo es tal que en un año la humanidad consume lo que la naturaleza tarda un millón de años en producir. Otro de los problemas



que ha causado el consumo desmesurado de combustibles fósiles son los efectos medioambientales como la lluvia ácida y el efecto invernadero. Debido a esta problemática la comunidad científica se ha dedicado a buscar otras alternativas para generar este tesoro que mueve al mundo: la “energía eléctrica”.

La generación de energía eléctrica es indispensable hoy en día. Imaginarnos un día sin electricidad se traduciría en la pérdida de millones de dólares por segundo por la cantidad de procesos productivos que están asociados directamente a ella. Sin embargo, la principal fuente de producción es la quema de combustibles fósiles como el gas natural y el petróleo. Las ventajas de estas fuentes es que son relativamente baratas. La desventaja es el uso de fuentes no renovables que, además generan problemas al medio ambiente.

En México, la producción de energía eléctrica a partir del petróleo en el 2013 fue de 52 688 GWh. En comparación, la fuente que menos se explota para la obtención de energía eléctrica es la solar, la cual, durante el mismo año, sólo produjo 13 GWh de los 257 855 GWh de producción anual. (SENER, 2013) En el caso específico de la energía solar, durante el año 2013 en México se observó un incremento en los megawatts generados; sin embargo, fue la fuente menos explotada con menos de un 1% de la producción total anual, en la generación de energía eléctrica. Algo que cabe resaltar es que en México el promedio de insolación es de 5 kWh/día/m², alcanzando los 6 kWh/día/m² en algunas regiones. (Alatorre, 2009) De acuerdo con un estudio realizado por la Secretaría de Energía en colaboración con la German Agency for Technical Cooperation (GTZ, por sus siglas en alemán), si se ocuparan celdas solares con una eficiencia del 15% en una superficie de 25 Km² en

Chihuahua o en el desierto de Sonora, se podría suministrar el total de la energía eléctrica del país. Sin embargo, el potencial de la tecnología solar, está limitado a los nichos que pueden cubrir el costo de la misma, el cual sigue siendo bastante alto. En el país, las zonas con mayor insolación, también son de las más pobres.

Actualmente la energía solar ha sido aprovechada de dos formas principalmente; una de ellas para obtener energía térmica para calderas, calentadores de agua domésticos entre otros, o bien, para generar energía eléctrica (energía fotovoltaica). En el primer caso, la tecnología ha sido ampliamente aplicada en todo el mundo, ya que no representa un costo significativamente alto. Sin embargo, la segunda resulta cara por el tipo de materiales que emplea y por la relativa baja eficiencia que presenta. Una parte importante, en el sentido del costo-beneficio, es la eficiencia que pueda presentar la celda solar. Entre más eficiente, menos celdas se requerirían para obtener una cantidad específica de energía eléctrica y por lo tanto, podrían ser más accesibles a las comunidades que más lo requieran.

El elevado costo de las celdas solares está, en parte, asociado a la inversión en la investigación científica para su desarrollo debido a que el proceso por el cual funcionan no resulta trivial.

Pero, ¿qué es una “celda solar” y cómo funciona? Una celda solar es un dispositivo que transforma la energía luminosa en energía eléctrica. La estructura de la celda consiste de dos electrodos planos (electrodo compuesto y simple) y un colorante que genera electrones al contacto con la luz. El electrodo simple es básicamente un vidrio eléctricamente conductor. El electrodo compuesto está construido de nanocristales de dióxido de titanio (nc-TiO₂) depositado en vidrio conductor.

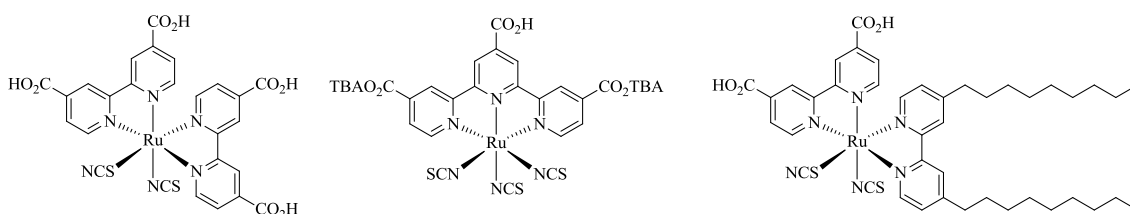


Figura 1. Colorantes empleados en las celdas solares dopadas con colorante.

En el año 1991, se publicó en la revista Nature (Grätzel, 1991) el desarrollo de la primera celda solar dopada o sensibilizada con un colorante (DSSC, dye-sensitized solar cells). Al observar que la tecnología existente hasta el momento presentaba una eficiencia muy baja, desarrollo una lámina de TiO_2 dopada con un colorante que funcionaba como la molécula captadora de luz. Los colorantes empleados en ésta tecnología consistían de complejo piridinio de rutenio, cuyos ejemplos se muestran en la Figura 1. (Kroon, 2007). Dichos colorantes son comerciales y los más empleados actualmente.

El dispositivo desarrollado alcanzó una eficiencia de 7.1 a 7.9 % de conversión a energía eléctrica a partir de luz solar simulada, y un 12% con luz de día difusa. El colorante sumado a un área superficial

de la capa de TiO_2 , le proporcionó como característica una captación de la luz solar de un 46%, así como una conversión de los fotones incidentes a energía eléctrica de alrededor del 80%. Básicamente una celda solar está hecha de un material llamado semiconductor, siendo el silicio uno de los materiales más utilizados. De este material se construye una capa delgada para formar un campo eléctrico, siendo positivo en un lado, y negativo en otro. El material fotovoltaico absorbe los rayos solares. Estos rayos golpean a los electrones de los átomos de silicio provocando su liberación en el proceso. Estos electrones son capturados para generar una diferencia de potencial y por ende, la electricidad. Dos conductores están unidos a los lados positivo y negativo lo que completa el circuito y por ende, se puede aprovechar la electricidad generada.

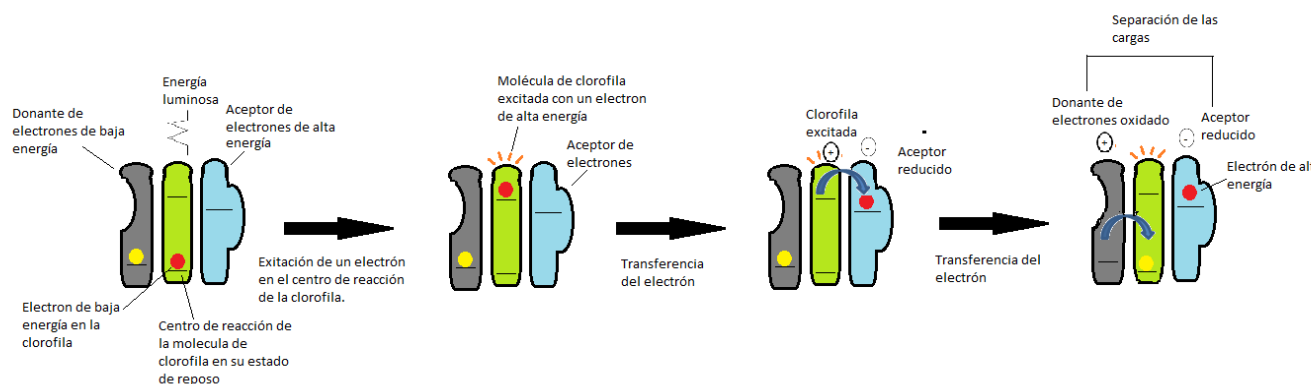


Figura 2. La energía lumínica es utilizada por una molécula de clorofila en el centro de reacción. (Bray, 2006)



El modelo que se usa para describir el principio foto-químico de las DSSC es similar al que se emplea para describir el proceso natural de la fotosíntesis. La fotosíntesis es un proceso por medio del cual las plantas transforman la energía luminosa en energía química para la síntesis de compuestos complejos de carbono como carbohidratos. Durante este proceso de captación de la luz del sol para transformarla en energía química, está involucrada una compleja maquinaria bioquímica en la cual pigmentos que tienen como base a la porfirina funcionan, asociados a proteínas, como aceptores de fotones de la radiación solar. El pigmento más importante en éste proceso es la clorofila, la cual tiene la capacidad de absorber en la región azul del espectro electromagnético. Existen dos tipos principales de clorofilas: la clorofila a y la clorofila b. La *clorofila a* forma parte del Fotosistema I que es el encargado de absorber un fotón proveniente de la radiación solar y que lleva a la concomitante oxidación del sistema. El electrón perdido por el Fotosistema I es transferido al Fotosistema II, un complejo de proteína-*clorofila b*, que actúa como aceptor. El siguiente proceso inmediato es la transferencia del electrón a una molécula de

quinona asociada al complejo del fotosistema, desencadenando así una bomba de protones que lleva a la reducción de NADP a NADPH. Lo que sigue en la cascada de reacciones tiene como consecuencia la síntesis de moléculas de importancia para la planta o bacteria. (Andersson, 1994)

De manera análoga una celda solar sensibilizada con un colorante funciona básicamente de la siguiente forma: una vez que se lleva a cabo la absorción de luz por parte del colorante, éste pasa a un estado excitado, el cual provoca la casi instantánea transferencia de un electrón a la banda de conducción: una capa muy delgada de un semiconductor (TiO_2). Los electrones se mueven a través de la película de TiO_2 alcanzando así al ánodo de la celda, que por lo general suele ser vidrio recubierto de $\text{SnO}_2:\text{F}$ (recubierto con SnO_2 dopado con flúor) y al circuito externo. La regeneración del colorante oxidado a su forma neutra es por la reacción de éste con la especie reducida del par redox de un electrolito; el más común es el par I^-/I_3^- . Después de éste proceso, la especie reducida I_3^- alcanza el cátodo donde libera su carga

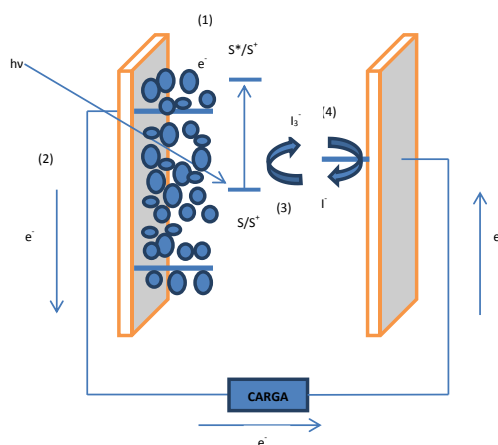


Figura 3. Esquema de una Celda solar sensibilizada con colorante. (Kroon, 2007)



Dentro de una celda solar, el colorante con el que se sensibiliza la matriz de TiO_2 , debe poseer las siguientes características: (Grätzel, 2009)

1. Una absorción significativa de la luz de la zona visible al cercano IR, para captar la mayor parte de los fotones de la radiación solar.
2. Estados excitados de baja energía que sean capaces de participar en el proceso de transferencia de electrones.
3. Los niveles de energía del colorante en el estado basal y en el estado excitado deben ser tales, que permitan la transferencia de carga en el estado excitado a la banda de enlace del semiconductor, y que también permita la regeneración cuantitativa del colorante con mediadores redox.
4. Presencia de grupos de anclaje que promuevan el acoplamiento eficiente del colorante en estado excitado con los niveles del aceptor del óxido del semiconductor.
5. Estabilidad química adecuada del colorante que tolere una gran cantidad de ciclos redox.

Una gran cantidad de colorantes de naturaleza completamente orgánica han sido desarrollados para éste fin. Dichos colorantes suelen tener una arquitectura específica, la cual está constituida por una unidad donadora, un espaciador con un sistema

π y por una unidad aceptora, que además sirve de anclaje al electrodo de TiO_2 . (Han, 2011) A ésta arquitectura se le conoce como de tipo antena. Los sistemas de tipo antena son una estrategia apropiada como mimetizadores de la fotosíntesis.

De los principales con éstas características están aquellos donde la parte donadora suelen ser poliarilaminas, indolinas, fenoxazinas, etc., los cuales a través de enlaces con polienos, alquinos, tiofenos, pirroles o furanos entre otros, se encuentran ligados a la unidad aceptora que por lo general suele ser ácido cianoacrílico, piridinas, rodaminas, etc.

El fenómeno que describe el efecto antena se le conoce como Excitation Energy Transfer (EET, por sus siglas en inglés). Ésta es una característica que debe reunir un colorante que tenga como aplicación el dopaje de una celda solar. En el 2008 Dennis K. P. Ng. y col. (Ng, 2008) publicaron un sistema de transferencia de energía entre una molécula de BODIPY y una sub-ftalocianina conjugadas con potencial para emplearse en celdas solares. Dicho compuesto presentó un EET de alrededor del 98%. Sin embargo su eficiencia como captador de luz no fue medida.

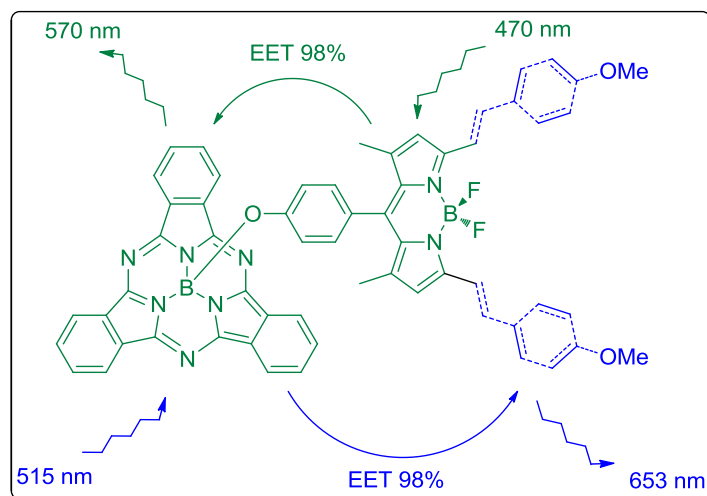


Figura 4. Sistema tipo antena entre una unidad de BODIPY y una sub-ftalocianina

En la literatura existen muchos ejemplos de este tipo de colorantes. Algunos con efecto antena que destacan son, por ejemplo el publicado por Fabrice Odobel, y col. (2011); quienes reportaron el primer sensibilizador tricromofórico de tipo antena que consiste en un BODIPY, una porfirina de zinc (ZnP) y unidades de escuarina; el cual imita la función tipo antena de la fotosíntesis utilizado como colorante para celdas solares. La eficiencia

alcanzada con este sistema fue de un 4%, resultando baja en comparación con los colorantes basados en rutenio. Sin embargo, se pudo observar que al combinar tres colorantes para provocar el efecto antena, incrementa la eficiencia en la conversión de la radiación a energía eléctrica. Dicho efecto lo observaron al comparar el compuesto sintetizado con el fragmento de la escuarina solamente (fragmento en color negro, Figura 4).

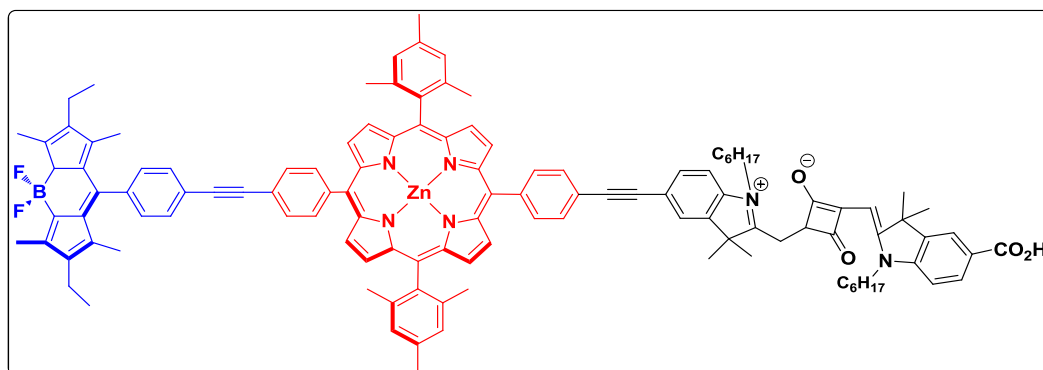


Figura 5. Colorante tricromofórico para celdas solares sensibilizadas.



Un reto que existe en el diseño de éstos colorantes y por lo cual tal vez no se ha descubierto algún caso de éxito que sustituya a los complejos de rutenio, es que la combinación de donador-aceptor no siempre funciona como se esperaría. Un caso de éste tipo fue el ejemplo reportado en el 2012 por Pierre D. Harvey, y col. (Harvey, 2012) donde sintetizaron un *B,B*-diporfirinbenziloxi-BODIPY en el cual se

evidencia la transferencia de electrones del BODIPY a la porfirina presentando un efecto de tipo antena. Sin embargo, observaron que, aunque la EET del BODIPY a la porfirina es eficiente, el proceso de transferencia de electrones de la porfirina no es tan eficiente por la pérdida de energía por la rotación de enlaces sencillos como en B-O y el O-C que une a ambos cromóforos.

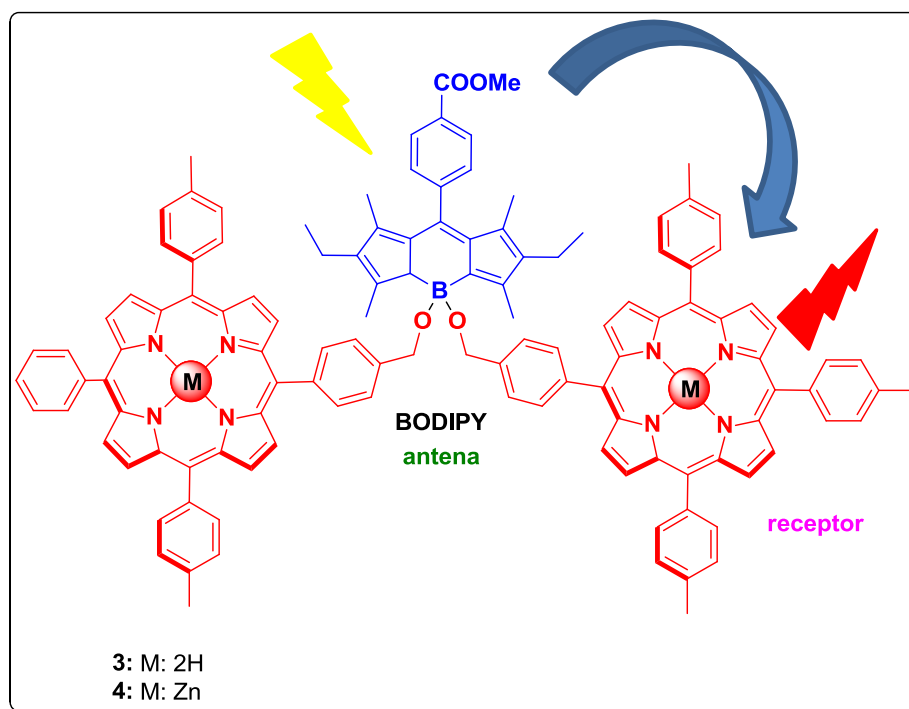


Figura 6. *B,B*-diporfirinbenziloxi-BODIPY, colorante tipo antena.

En éste ejemplo se pone de manifiesto la importancia de integrar las tres características de los sistemas antena: donador, aceptor y espaciador. Sin embargo, esto representa un verdadero reto ya que la síntesis en ningún caso resulta sencilla.

En un intento por tratar de obtener celdas solares a un costo mucho más bajo, con un impacto ambiental menor, y tratando de aprovechar las características de los sistemas antena naturales; algunos grupos de investigación en México, han

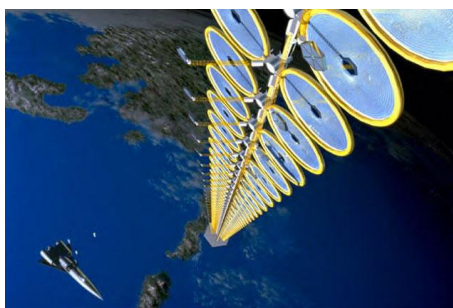
intentado sensibilizar celdas solares con extractos de plantas. Las plantas empleadas han sido las del género *Hibiscus sabdariffa* (flor de Jamaica) y *Punica granatum peel* (granada) cuyos extractos mostraron una eficiencia en la conversión de energía de 1.6% y 1.86% respectivamente. Cabe mencionar que los extractos han sido bien caracterizados y se ha identificado que los colorantes presentes en éstas plantas son principalmente las antiocianinas las cuáles, además,



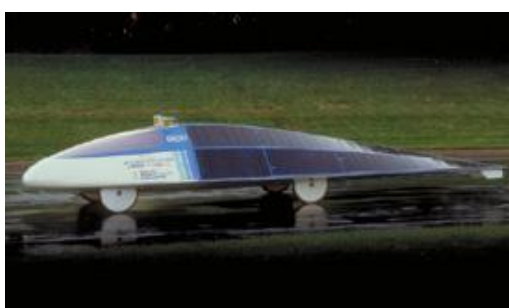
poseen grupos hidroxilo en su estructura que facilita su anclaje a la superficie del TiO_2 (Hernández-Martínez, 2012). Sin embargo la eficiencia aún resulta bastante baja.

A pesar de las limitaciones existentes en el diseño de las celdas solares, esto no ha mermado la aplicación que se les ha dado. Es ya una realidad el tenerlas en un sinnúmero de dispositivos de uso común.

Las aplicaciones que hay de las celdas solares son muy interesantes; como en el espacio, en la alimentación de los vehículos espaciales, como satélites y telescopios, (Figura 7. A). Otras de las aplicaciones son los vehículos impulsados por una matriz de celdas solares que en un futuro no muy lejano sería el sustituto de los combustibles fósiles, (Figura 7. B).



A) Imagen tomada de www.space.com



B) Imagen tomada de www.gm.com

Figura 7. A) Satélite de energía solar situada en el espacio, trabajo de la NASA realizado por Pat Rawlings/SAIC. B) General Motors desarrollo un vehículo impulsado por una matriz de celdas fotovoltaicas "Sunraycer", con un panel solar de 90 metros cuadrados y 177 Kg de su peso total.

Conclusiones

Como hemos descrito, aunque tiene mucho potencial el desarrollo de celdas solares para la generación de energía eléctrica, aún queda mucho por investigar en este campo. Lo que está descrito hasta ahora, nos señala el camino que podemos seguir para el desarrollo del colorante ideal que pudiera sacarnos de la crisis energética que cada día parece estar más cerca.

Referencias

1. <http://egob2.energia.gob.mx/portal/electricidad.html> Secretaría de Energía
2. **Alatorre, F. C.** (2009). Renewable Energies for Sustainable Development in Mexico, SENER y German Technical Cooperation, México.
3. **Alberts, B., Bray D.** (2006). Introducción a la biología celular. 2a. Ed. Médica Panamericana, Buenos Aires.
4. **Barber J., Andersson B.** (1994). Revealing the blueprint of photosynthesis. *Nature*. 370: 31-34.
5. **Brizet, B., Eggenpiller, A., Gros, C. P., Barbe, J-M., Goze, C., Denat, F., Harvey, P. D.** (2012). B, B-Diporphyrinbenzyloxy-BODIPY dyes: Synthesis and Antenna Effect. *J. Org. Chem.* 77: 3646-3650.



6. **Hernández, A. R., Estevez, M., Vargas, S., Quintanilla, F., Rodríguez, R.** (2012) Natural pigment-based dye-sensitized solar cells. *J. app. res. technol.* 10; 38-47.
7. **Kalyanasundaram, K., Grätzel, M.** (2009) Efficient Dye-Sensitized Solar Cell for Direct Conversion of Sunlight to Electricity. *Material Matters.*, 4.4:88-93.
8. **Lenzmann, F. O., Kroon, J. M.** (2007). Recent Advances in Dye-Sensitized Solar Cells. *Advances in Opto Electronics*, 2007:1-10.
9. **Liu, J. Y., Yeung, H. S., Xu, W., Li, X., Ng, D. K. P.** (2008). Highly Efficient Energy Transfer in Subphthalocyanine-BODIPY Conjugates. *Org. Lett.* 10: 5421-5424.
10. **Nimata, Y., Ashraful I., Shirai, Y., Han, L.** (2011) Preparation of donor-acceptor type organic dyes bearing various electron-withdrawing groups for dye-sensitized solar cell application. *Chem. Commun.* 47: 6159-6161.
11. **O'Regan, B., Grätzel, M.** (1991). A low cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature* 353: 737-739.
12. **Warnan, J., Buchet, F., Pellegrin, Y., Blart, E., Odoble, F.** (2011). Panchromatic Trichromophoric Sensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells Using Antenna Effect. *Org. Lett.* 13: 3944-3947.