RADIÓMETROS UV DE BAJO COSTO ELABORADOS A PARTIR DE CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS. PRIMERAS EXPERIENCIAS.

C. Navntoft^{1,2}, L. Dawidowski¹; M. A. Blesa^{1,2,3}

¹Unidad de Actividad Química, Comisión Nacional de Energía Atómica,
Avenida General Paz 1499, 1650 San Martín (Provincia de Buenos Aires), Argentina
²Escuela de Posgrado, Universidad Nacional de San Martín
³Consejo Nacional de investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET)
Tel. 0054-11-6772-7144 – Fax 0054-11-6772-7130 e-mail: navntoft@cnea.gov.ar

RESUMEN

La escasez de mediciones de UV es debida en gran parte debido al costo de los equipos. Un piranómetro UV tiene un costo de 2 a 3 veces mayor que un piranómetro de radiación global, esto se debe esencialmente a que no existe un fotodetector que responda selectivamente al UV. El TiO₂ es un semiconductor cuya respuesta está acotada al UV. Dado su bandgap (3.22 eV), el mismo absorbe radiación debajo de 380 nm, constituyéndose así en un candidato ideal para la elaboración de radiómetros UV de bajo costo. En este trabajo se muestran los resultados de las primeras experiencias de laboratorio hacia la elaboración de un radiómetro UV de bajo costo a partir de la modificación de una celda fotoelectroquímica (DSC).

Palabras Clave: Radiómetros UV, DSC, radiación UV, TiO₂.

INTRODUCCIÓN

En el intento de descubrir otras formas de aprovechar la energía solar con fines eléctricos, fue que en 1991, el Dr. Gratzel ideó la primer celda fotoelectroquímica de juntura líquida (O'Reagan, 1991). La misma convierte la energía del sol en electricidad imitando los mecanismos que usan las plantas en la fotosíntesis. Las eficiencias alcanzadas hoy en día por ésta tecnología llegan a 10,8% (Gratzel, 1997) a escala de laboratorio y a 6,6% (Argazzi, 1994) a escala prototipo comparada con 14% de eficiencia de los fotovoltaicos convencionales.

Una celda fotoelectroquímica ó DSC (Dye Sensitized Cell) es un celda que convierte energía solar en energía eléctrica mediante una reacción fotoelectroquímica.

Está compuesta por un sensibilizador químicamente adsorbido en la superficie de un semiconductor nanoporoso (TiO₂), una solución conteniendo un electrolito redox (I⁻/I₃⁻) y dos electrodos, siendo uno de ellos transparente a la radiación solar (ITO).

Durante la iluminación (figura 1), la fotoexcitación del sensibilizador resulta en una inyección de un electrón a la banda de conducción del semiconductor. El estado original del colorante es restaurado por una donación de electrones desde el electrolito, usualmente un solvente orgánico conteniendo un sistema redox (Γ/I_3). La regeneración del sensibilizador por el ioduro impide la recombinación del electrón inyectado en la banda de conducción. El ioduro es regenerado a su vez por la reducción del triioduro en el contraelectrodo cuando se completa el circuito por la migración del electrón excitado a través de un circuito externo.

Figura 1. Esquema de la cascada de electrones en una celda fotoelectroquimica (Halme. 2002)

³ Investigador CONICET

¹ Investigador CNEA

Asumiendo que la transferencia de carga al electrolito rédox es más rápida para una de las especies fotogeneradas que el proceso de recombinación(huecos para el TiO₂), la otra carga (electrones) puede crear un gradiente en el potencial electroquímico entre la partícula y el contacto posterior. En este gradiente (para el TiO₂) los electrones pueden ser transportados a través de las partículas coloidales interconectadas hasta el contacto posterior donde son extraídas como corriente.

El voltaje generado bajo iluminación corresponde a la diferencia entre los niveles de Fermi del electrón en el sólido y el electrolito. El dispositivo genera electricidad sin sufrir un cambio permanente. Este proceso entero puede realizarse sin el uso de un sensibilizador pero la eficiencia de la celda estaría limitada al espectro de absorción del semiconductor utilizado. En este caso el espectro sería el UV dado el band gap del TiO₂(3.22 eV).

En este trabajo se propone elaborar un radiómetro UV a partir de la modificación de este tipo de celdas. Se propone eliminar al fotosensibilizador del sistema, de manera que los únicos potenciales mensurables sean aquellos que provengan de la iluminación del TiO₂ y posterior transporte de electrones a través de la celda.

MATERIALES Y MÉTODOS

Para el fotoelectrodo se utilizó como sustrato vidrio conductor (Indium Tin Oxide: ITO) de 2 mm de espesor y 30 Ohms de resistencia. Sobre la cara conductora del fotoelectrodo se depositó una capa de semiconductor. E depósito del mismo se realizó de acuerdo con la metodología de (Smestad P. 1998).

Previo a la utilización del ITO como sustrato del semiconductor, se intentó utilizar una grilla conductora sobre vidrio de borosilicato como fotoelectrodo. Se evaluó la utilización de grillas de plata y de cromo dando resultados negativos. La grilla de plata no permanecía adherida al sustrato luego de la remoción de la cinta enmascarante. La grilla de cromo se oxidó luego del agregado del electrolito. Dado que ninguna de las dos opciones funcionó, se optó por utilizar el vidrio ITO.

Para contraelectrodo se utilizó acero inoxidable que de acuerdo con (Tingli 2004) resiste la corrosión del electrolito. El electrolito se preparó mezclando ioduro de potasio 0.5 M (Molar) mezclado con 0.05 M (Molar) de trioduro en etilenglicol como solvente.

Se prepararon dos tipos de celdas.

- A) Siguiendo la metodología de (Smestad P. 1998).
- B) Previo al ensamblaje, se colocó cinta aislante en el contraelectrodo de acero inoxidable de tal manera que esta cinta concordara con los espacios vacios en el fotoelectrodo. El espesor de esta cinta es de unos 100 μm y la misma sirvió de separador entre ambos electrodos. Sobre la cinta aislante se colocó sellador de silicona (fastix) y luego se agregó el fotoelectrodo. Luego de 24 horas de fraguado del sellador, se agregó el electrolito por un orificio previsto a tal fin y una vez agregado este, se cerró la celda sellando el orifico.

RESULTADOS

Se midió la tensión de circuito abierto en las celdas tipo A, bajo iluminación de una lámpara bipin con reflector dicroico de 50 W según recomendaciones de (Smestad P. 1998.) . La figura 2 muestra los resultados.

Se observa un decaimiento de la tensión de circuito abierto con el tiempo. Por otro lado, las celdas mostraron una decoloración progresiva del electrolito. Para evaluar si este decaimiento correspondía a la falta de sellado de la celda, se procedió a evaluar las celdas tipo B, repitiéndose el mismo fenómeno (no se muestran los datos), pero con la diferencia de que el tiempo necesario para lograr la misma degradación fue mayor. Esto confirmó que la pérdida del electrolito fue la causa del decaimiento del voltaje. Posiblementeel decaimiento se deba a la reacción de los electrones de la banda de conducción del semiconductor con el electrolito, particularmente reduciendo el triioduro a yoduro. Esto explicaría la decoloración de la celda: el triioduro tiene un color similar al yodo (oscuro) mientras que el yoduro al ser una sal, es transparente. La decoloración paulatina, evidencia que todo el triioduro se está reduciendo a yoduro (ecuación 1) y en consecuencia la tensión tiende a disminuir hasta cero como muestra el gráfico. Esto sucede también en las celdas que poseen fotosensibilizador adsorbido pero a una velocidad menor.

$$I_2 + e_{BC}^- \to 2I^- \tag{1}$$

Durante los primeros 5 minutos, el voltaje dela celda fue estable. Dado el corto período de estabilidad de las mismas, no se pudo realizar una medición de la respuesta espectral ni tampoco una medición de la curva I-V. De haberla realizado no podríamos atribuir las magnitudes mensuradas a la celda sino que pueden atribuirse a intermediarios de fotodegradación. Sin embargo, por medio de períodos de iluminación-oscuridad pudo comprobarse la fotorespuesta de la celda, evidenciando así que el voltaje medido realmente corresponde al voltaje generado por excitación del semiconductor y no al potencial redox del electrolito.

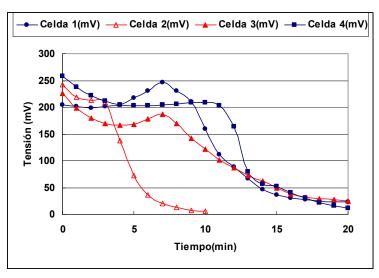


Figura 2. Tensión vs. tiempo para celdas de tipo A.

CONCLUSIONES.

Con el objetivo futuro de elaborar un radiómetro UV se construyeron distintas celdas fotoelectroquímicas sin el agregado de fotosensibilizadores. Se evaluaron distintos tipos de grillas conductoras obteniéndose resultados desalentadores, la grilla de plata presentó escasa adherencia al fotoelectrodo y la grilla de cromo se oxidó en presencia del electrolito y perdió consecuentemente su habilidad de conducir la electricidad.

Se midió la tensión de circuito abierto de las celdas construídas y se comprobó un decaimiento del mismo con el tiempo desde 200 mV hasta 15 mV en 20 minutos. Esto puede atribuirse a la reacción del electrolito con los electrones de la banda de conducción del TiO₂.

El siguiente paso hacia el camino del radiómetro UV es conseguir detener la reacción de los electrones de la banda de conducción del TiO2 con el electrolito o en su defecto lograr que la velocidad a la que ocurre la misma sea mucho menor que la velocidad del transporte de huecos desde el semiconductor hasta el electrolito.

REFERENCIAS

B. O'Reagan, M. Gratzel. (1991). Nature 353, 737.

Solar Energy Materials and Solar cells 83, (2004), 125-146

Gratzel M., Zhang Z., Smestad P., Cherepy J. N. (1997). J. Phys. Chem. B 101, 9342-9351.

Argazzi R., Bignozzi C., Smestad G. (1994). Solar Energy Materials and Solar Cells 32, 259-272.

Smestad P., Gratzel M. (1998). Journal of Chemical Education 75, 752-756.

Tingli M., Fang X., Akiyama M., Inoue K., Hiroaki N., Abe E. (2004). Journal of Electroanalytical Chemistry 574, pp. 77. Janne Halme. (2002). Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests. Master's thesis, Helsinki University of Technology, Noruega.

ABSTRACT

The scarcity of measurements of UV radiation is due in great part to the cost of the equipent. A UV piranometer has a cost 2 to 3 times larges than that for global solar radiation, this is due esentially because there is no photodetector that responds selectively to the UV. TiO_2 is a semiconductor whose response is selective to UV. Given its bandgap (3.22 eV), it absorbs radiation below 380 nm, making it an interesting candidate for the elaboration of low cost UV radiometers. In this work the exoeriences and results of the first tests are shown. The fist prototipes were built by modifying a photoelectrochemical cell or DSC.

Keywords: UV Radiometers, DSC, UV Radiation, TiO₂.