

Antecedentes

La energía solar es probablemente la mejor alternativa al uso de los fósiles, ya que la Tierra recibe en tan solo una hora toda la energía que requiere actualmente toda la humanidad para funcionar durante un año. Obviamente el reto que se plantea es el de poder transformar toda esa energía solar en energía eléctrica de una forma eficiente. Actualmente más del 85% del mercado fotovoltaico corresponde a módulos basados en obleas de Silicio con eficiencia de conversión energética sobre el 15%. Esta tecnología, presenta unos costes todavía altos con respecto a los métodos de producción de electricidad convencionales y una eficiencia de conversión energética mejorable. En los últimos años, se ha desarrollado otro tipo de tecnologías fotovoltaicas basadas en materiales orgánicos (J. L. Delgado, P.-A. Bouit, S. Filippone, M. A. Herranz and N. Martín "Organic Photovoltaics: A Chemical Approach" *Chem. Commun.* 46 (2010) 4853-4865.) o materiales híbridos (A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Sun, L. Kloo, and H. Pettersson, "Dye-Sensitized Solar Cells" *Chem. Rev.* 11 (2010) 6595-6663.) que han logrado eficiencias de conversión prometedoras en celdas solares de investigación (8-12%). Pero para la comunidad fotovoltaica el hallazgo más importante de este comienzo de siglo, es la utilización de perovskitas para fabricar celdas solares. Las celdas solares de perovskita basadas en la familia de materiales híbridos del tipo de tipo ABX_3 , donde A es un catión generalmente orgánico ($CH_3NH_3^+$), B un metal (Pb^{2+} , Sn^{2+}) y X un haluro (Cl^- , Br^- , I^-). Estos compuestos están formados por capas inorgánicas de haluros de metal con cationes orgánicos intercalados. Las capas inorgánicas consisten en complejos metálicos halogenados en coordinación octaédrica que comparten los vértices. Concretamente, la perovskita $CH_3NH_3PbI_3$ de estructura 3D posee un bandgap con valores de 1.51 eV, muy próximo al band gap ideal (~ 1.4 eV) para conversión fotovoltaica. Además, posee un coeficiente de extinción significativamente mayor al del Silicio, lo que permite altas fotocorrientes con capas de grosores tan finos como centenas de nanómetros. (Figura 1)



Figura 1: Izquierda, estructura cristalina de la perovskita tipo $CH_3NH_3Pb(Br)_3$. Derecha, Eficiencia cantica externa de un dispositivo preparado con $CH_3NH_3PbI_3$, mostrando alta conversión de fotones en corriente en el rango del visible.

Aunque existían diferencias significativas en la arquitectura de los dispositivos, el reemplazamiento del electrolito por un material sólido (spiro-OMeTAD, figura 2) fue crucial en ambos casos. A estos prometedores resultados iniciales han seguido una serie de trabajos en los que nuevos records de eficiencia se han ido estableciendo de forma continuada hasta alcanzar recientemente (Noviembre 2014) el valor certificado de 20.1 % (http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg.)

Las perovskitas son materiales conductores ambivalentes que transportan eficientemente electrones y huecos. La estructura típica consiste en una capa transparente y conductora de FTO dopado en el que se deposita TiO_2 compacto, que sirve tanto material de transporte de electrones y a la vez bloqueador de huecos. En similitud con DSC, se emplea una capa de TiO_2 mesoporoso nanoestructurado adicional, en la que penetra la perovskita. La perovskita se cubre con un material transportador de huecos (spiro-OMeTAD) y bloqueador de electrones, consiguiéndose así la generación de corriente (Figura 2).



Figura 2: Izquierda, estructura de una célula solar de perovskita. Derecha, Estructura química del material usado habitualmente como transportador de huecos y bloqueador de electrones.

En el caso de las células solares basadas en perovskita con arquitectura invertida (Figura 2 izquierda) los conductores de electrones más utilizados hasta el momento consisten en derivados de fullerenos bien conocidos por la comunidad fotovoltaica, tales como el PCBM (O. Malinkiewicz, A. Yella, Y. H. Lee, G. M. Espallargas, M. Grätzel, M. K. Nazeeruddin, H. J. Bolink, *Nat. Photon.* 2014, 8, 128-132.) o el ICBA alcanzando elevadas eficiencias de conversión del 12-16 %.

Objetivos, metodología y plan de trabajo

Los objetivos generales de este proyecto agrupan diferentes enfoques desde el punto de vista sintético así como desde el punto de vista de aplicación en dispositivos fotovoltaicos. Desde el punto de vista sintético se persigue por un lado, el diseño de rutas sintéticamente viables para la obtención de materiales orgánicos capaces de reemplazar al spiro-OMeTAD, con menor coste de producción y mejor valor de conductividad. En este apartado se propone la construcción de estructuras globulares modificadas con fragmentos conductores de huecos (tales como trifenilaminas y/o EDOT). Dentro del enfoque sintético también se pretende la síntesis de nuevas perovskitas funcionalizadas con diversos fragmentos orgánicos estructuralmente sencillos, para estudiar la influencia de estas modificaciones sobre sus propiedades (opto) electrónicas así como sobre su estabilidad química y/o robustez frente a condiciones de operación de una celda solar. Evidentemente, los recientes descubrimientos donde se reemplaza el TiO_2 por fullerenos como transportador de electrones, estimulará el diseño de nuevos derivados de fullereno que pueden aportar información de cómo la variación del LUMO del derivado de fullereno influye sobre la eficiencia y la estabilidad del dispositivo final (Figura 3).



Figura 3: Diagrama del procedimiento a seguir para la consecución de los objetivos generales del proyecto.

Gracias a nuestra colaboración con el grupo de CIDETEC también podemos perseguir objetivos innovadores desde el punto de vista de la preparación de los propios dispositivos fotovoltaicos. Obviamente esta colaboración permitirá un estudio inmediato de los materiales sintetizados que ofrece grandes ventajas para el desarrollo del proyecto. El screening de diferentes familias de materiales con variaciones controladas en sus propiedades físico-químicas puede ampliar las posibilidades de mejora de los dispositivos actuales y además generar nuevo conocimiento sobre los mecanismos involucrados en el funcionamiento de este tipo de celdas solares y la correlación entre éstos y las propiedades de los materiales constituyentes.

Objetivos específicos

Objetivo 1: Diseño y síntesis de nuevos materiales conductores de huecos de naturaleza orgánica (Poliméricos y “small molecules”) para su utilización en células solares basadas en perovskitas.

Objetivo 2: Preparación de nuevos conductores de electrones de naturaleza orgánica para su empleo en células solares basadas en perovskitas.

Objetivo 3: Preparación de perovskitas modificadas químicamente sobre la base estructural $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, e utilización de nuevas perovskitas para la construcción de dispositivos fotovoltaicos.

Objetivo 4: Nuevas arquitecturas fotovoltaicas y mejora de la estabilidad de las actuales células basadas en perovskitas.

Metodología y plan de trabajo

En la primera etapa del proyecto, imitando la morfología del SpiroOMeTad, nuestro objetivo es la construcción de estructuras globulares que contengan fragmentos con alta capacidad de conducir huecos, y a la vez bloquear de forma eficiente el flujo de electrones. Para alcanzar este objetivo se planteará la síntesis de diversos bloques de construcción que incorporen varias unidades conductoras de huecos, y plataformas orgánicas que confieran una estructura tridimensional a las moléculas finales. (Figura 4a)

En el segundo objetivo proponemos la síntesis de nuevos transportadores de electrones que compone desde unidades de bifenileno, derivados de fullereno con diferente funcionalización al PCBM o fullerenos endohedricos. (Figura 4b)

En una tercera aproximación desde el punto de vista químico, se plantea la modificación estructural de la propia unidad de perovskita.

En nuestro caso abordaremos la introducción de pequeños fragmentos orgánicos para sustituir al grupo metilo (CH_3) en la estructura de la perovskita. En este punto utilizaremos aminas con grupos orgánicos de pequeño y mediano tamaño (C_2 - C_8 lineales y/o cíclicos) para analizar el efecto que produce esta pequeña modificación estructural sobre las propiedades de captación de luz y la estabilidad química de la perovskita.

En el objetivo número 4, y una vez sintetizados y caracterizados las nuevas familias de materiales orgánicos e híbridos propuestos en los objetivos anteriores se abordará su evaluación en dispositivos fotovoltaicos. Esta preparación consistirá en el procesamiento de capas delgadas mediante química húmeda. Se formularán tintas que permitan la obtención de capas delgadas mediante técnicas de procesamiento en disolución. Para una primera evaluación del material se priorizará el uso de la técnica “spin-coating” por su simplicidad.

Posteriormente, se integrarán las capas obtenidas en dispositivos fotovoltaicos (Figura 4c) con el fin de evaluar su potencial para esta aplicación.

Para llevar a cabo los objetivos 1-3 aplicaremos nuestros amplios conocimientos en química orgánica así como rutas sintéticas que ya están diseñadas y no podemos incluir aquí por falta de espacio, aunque se basarán en metodologías descritas en los siguientes trabajos de investigación: U. Hahn, A. R. Hirst, J. L. Delgado, A. Kaeser, B. Delavaux-Nicot, J.-F. Nierengarten, D.K. Smith, “Modular construction and hierarchical gelation of organooxotin nanoclusters derived from simple building blocks” *Chemical Communications* (2007) 4943–4945.; J. L. Delgado, * N. Martín, P. de la Cruz, F. Langa* “Pyrazolinfullerenes: A Less-Known Type of Highly Versatile Fullerene Derivatives” *Chem. Soc. Rev.* 40, 5232–5241 (2011). Coverpage of the journal; J. L. Delgado, E. Espildora, M. Liedtke, A. Sperlich, D. Rauh, A. Baumann, C. Deibel, V. Dyakonov, N. Martín “Fullerene Dimers ($\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$) for Energy Harvesting”. *Chem. Eur. J.* 15, 13474 – 13482 (2009)

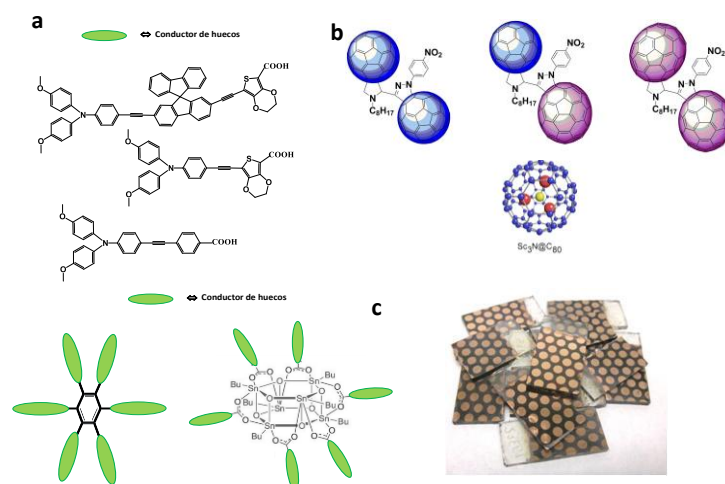


Figura 4: Ejemplos de los diferentes materiales descritos en la metodología de este proyecto.

Interés científico o social

Como comentábamos en los antecedentes, la inversión en energías renovables tiene una importancia vital para el futuro desarrollo sostenible del planeta. En este sentido el presente proyecto de investigación plantea entre sus objetivos el desarrollo de nuevos materiales para obtener células solares más eficaces y estables, mediante procedimientos químicos razonados. Además, en el proyecto también se estudiarán estos dispositivos y se espera una notable mejora en el entendimiento de todos los factores condicionantes de la relación estructura-propiedad-estabilidad, que será muy beneficiosa en el futuro.

Impacto Científico-Tecnológico:

Cabe destacar también el posible impacto tecnológico de este proyecto ya que la tecnología fotovoltaica basada en perovskitas aparece como uno de los mejores candidatos a para conseguir un "golden triangle" significativamente superior al de las tecnologías fotovoltaicas actuales. De hecho, la obtención de paneles solares de perovskitas con las eficiencias ya alcanzadas, pero a costes de producción menores a 50 €/m² y durabilidades similares a los paneles fotovoltaicos convencionales permitiría bajar el coste de la producción de electricidad fotovoltaica a costes significativamente menores del 0.27 €/Wp que son los objetivos para los paneles convencionales de Silicio para 2017. Aunque obviamente para alcanzar estos resultados primero hemos de abordar problemas como los descritos en el objetivo 4. Comentar que para los resultados con más impacto tecnológico se considerarán acciones de protección de propiedad intelectual como pueden ser las patentes.

Impacto socioeconómico y ambiental:

El hecho de que las estrategias propuestas en este proyecto estén íntegramente basadas en procesos de baja temperatura y tecnología libre de vacío permite anticipar un impacto significativo sobre los costes de las futuras líneas de producción de paneles solares. Esto abre amplias posibilidades para a una producción de paneles fotovoltaicos de perovskitas para inversores y empresas procedentes de otros sectores.

Desde el punto de vista ambiental, el desarrollo de la tecnología fotovoltaica de perovskitas puede contribuir significativamente a alcanzar el objetivo de la Unión Europea de que las fuentes de energía renovable contribuyan más de 27% de la electricidad en 2030. Además, cabe destacar la baja emisión de gases efecto invernadero con predicciones de < 15 g CO₂/kWh obtenidas a partir de adaptaciones modelos desarrollados anteriormente para celdas solares de colorante (Dye-sensitized Solar Cells, en inglés).

Firmado: Juan Luis Delgado
Donostia-San Sebastián 19/02/2018