Células solares de titanio nanoestructurado sensitivizado. Alternativas para la generación fotovoltaica

Juan Bisquert
Departament de Ciències Experimentals
Universitat Jaume I
12080 Castelló, Spain
E-mail: bisquert@uji.es
Web: www.elp.uji.es

Junio de 2002

Resumen

Hasta ahora, la conversión de radiación solar en electricidad se ha realizado casi exclusivamente con dispositivos fotovoltaicos de unión de estado sólido, pero la situación podría cambiar en los próximos años con la aplicación de nuevos conceptos científicos y tecnológicos, como los polímeros conductores y las nanoestructuras de semiconductores, que han transformado los dispositivos fotoelectroquímicos. En 1991 se realizó la célula solar de dióxido de titanio nanoestructurado sensitivizado con colorante, que utiliza mecanismos de transferencia electrónica similares a los que ocurren durante la fotosíntesis en las plantas. Esta célula ha engendrado un nuevo campo de investigación científica multidisciplinar, y por su bajo coste de producción, junto con una eficiencia de conversión total confirmada superior al 10%, se perfila como una importante nueva tecnología para energía renovable. La primera planta de producción a gran escala se instaló en Australia en el año 2001, y actualmente se investigan nuevas aplicaciones, como el acoplamiento de la nanoestructura con un polímero conductor para lograr una célula sólida flexible y la realización de células solares transparentes al ojo humano que absorban una fracción significativa de la luz solar.

Introducción

El estilo de vida actual requiere un suministro permanente y fiable de energía para mantener nuestra movilidad y comodidades. La demanda y las necesidades crecen continuamente, pero en los últimos tiempos también aumenta la preocupación por las limitaciones a largo plazo de las reservas de petróleo y las consecuencias del efecto invernadero, causado por la quema de los combustibles fósiles, sobre el cambio climático. En consecuencia, aumenta el interés general por nuevas tecnologías que permitan mantener el sistema moderno sin depender de los combustibles fósiles y con un impacto aceptable sobre el medio ambiente.

A medida que los combustibles fósiles resulten más escasos y más caros deberá crecer la importancia de la energía solar. Hasta ahora, la conversión fotovoltaica de radiación solar en electricidad se ha realizado casi exclusivamente con dispositivos de unión de estado sólido, constituidos normalmente por formas dopadas de silicio cristalino o amorfo. Pero a causa de su alto coste relativo, estos dispositivos no han efectuado una contribución significativa al suministro total de energía.

Actualmente están siendo ampliamente investigados otros tipos de dispositivos de generación fotovoltaica, aprovechando el desarrollo y la extensión de nuevos conceptos científicos y tecnológicos, como los polímeros conductores y las nanoestructuras de semiconductores. Aparecen propuestas muy prometedoras para la conversión de energía solar en electricidad, basadas en nuevos materiales,

microestructuras complejas y diversos mecanismos físico-químicos de conversión [1]. Estos dispositivos de conversión podrían llegar a proporcionar energía solar más barata a gran escala, ya que emplean materiales de pureza medio-baja y procesos de construcción bastante simples. Aunque hasta ahora no se han logrado eficiencias suficientes para competir en el mercado actual de energía solar, se trata de campos de investigación muy jóvenes y en rápido progreso, con abundantes opciones de futuro. Con características que no se pueden lograr con las tecnologías convencionales, por ejemplo células solares flexibles, transparentes, o en los colores deseados para una aplicación particular, los nuevos dispositivos podrían generar aplicaciones innovadoras y promover nuevos mercados.

En este artículo expondremos las características primordiales de un nuevo dispositivo desarrollado recientemente, una célula solar fotoelectroquímica (conocida como *célula de Grätzel*) basada en semiconductores nanoestructurados sensitivizados con colorante. La configuración predominante utiliza dióxido de titanio, un semiconductor ambientalmente benigno, ampliamente utilizado en dentríficos, bronceadores y como pigmento blanco en pinturas. Esta célula se perfila como una importante nueva tecnología para energía renovable por sus características provechosas y su bajo coste de producción, junto con una eficiencia de conversión total confirmada superior al 10 %.

En los siguientes apartados revisaremos los fundamentos de las células fotoelectroquímicas, los fundamentos de la célula solar de titanio sensitivizado, y las aplicaciones y los más recientes programas de desarrollo de este dispositivo.

Fotoelectroquímica

Al igual que en una unión de estado sólido, el semiconductor en una unión semiconductor-líquido contiene una zona de carga espacial en la superficie, con un intenso campo eléctrico que permite separar los pares electrón-hueco fotogenerados y convertirlos en una fotocorriente. Así pues, un electrodo semiconductor se puede emplear para aprovechar la energía de la radiación. Los electrones fotogenerados se extraen por la conexión entre los dos electrodos. Para cerrar el circuito se requieren especies disueltas en la fase líquida que se reducen y oxidan con electrones o huecos fotogenerados; los dos estados de ocupación de una especie en el electrolito constituyen un par *redox*. Los electrones son transferidos a través de la superficie del electrodo y reaccionan con las especies redox. El itinerario de estas últimas depende del tipo de dispositivo, ya que las células fotoelectroquímicas pueden convertir la luz solar en electricidad, energía química (fundamentalmente en forma de hidrógeno) o alguna combinación de ambas.

Un avance fundamental en la fotoelectroquímica se produjo en 1972, cuando Fujishima y Honda consiguieron producir pequeñas cantidades de hidrógeno iluminando una célula electrolítica con luz solar [2]. El elemento primordial de esta célula es un fotoánodo semiconductor de dióxido de titanio donde el agua reacciona con los huecos fotogenerados y se oxida a oxígeno, mientras que se reduce a hidrógeno con los electrones que llegan al contraelectrodo. Así se demostró que es posible descomponer el agua usando la potencia solar sin voltaje auxiliar. Desgraciadamente, por su amplia banda prohibida (3-3,2 eV) el TiO_2 sólo absorbe la parte ultravioleta de la emisión solar y por lo tanto se consigue muy poca eficiencia de conversión.

A pesar de los considerables esfuerzos de investigación que se realizaron para desplazar la respuesta espectral del TiO_2 al visible, o para desarrollar óxidos alternativos que descompongan el agua con luz visible, no se lograron los propósitos deseados. Aquellos semiconductores que tienen un ancho de banda bastante estrecho como para absorber la luz visible eficientemente se descomponen por fotocorrosión. El ancho de banda prohibida es una medida de la fuerza del enlace químico. Los semiconductores estables bajo iluminación, normalmente óxidos de metales como el titanio, tienen una ancha banda prohibida, una cola de absorción en la región ultravioleta y, en consecuencia, son insensibles al espectro visible.

Durante mucho tiempo, la posibilidad de lograr dispositivos fotovoltaicos fotoelectroquímicos competitivos pareció muy remota. Recientemente, este campo se ha revigorizado con la demostración en 1991 de las células solares de dióxido de titanio nanoporoso [3]. Estas células han conseguido superar problemas anteriores gracias a una combinación de factores clave: la separación de las funciones de

absorción óptica y generación de carga, gracias a un sensitivizador (molécula de colorante) que absorbe en el visible e inyecta carga, a través de la interfase semiconductor/electrolito, a una matriz de semiconductor de banda ancha, y por lo tanto estable; y el uso de una estructura semiconductora nanoporosa de morfología esponjosa (figura 1), con una enorme área específica que incrementa substancialmente la eficiencia de la célula fotoelectroquímica. Veremos a continuación las principales características y mecanismos de este tipo de célula solar.

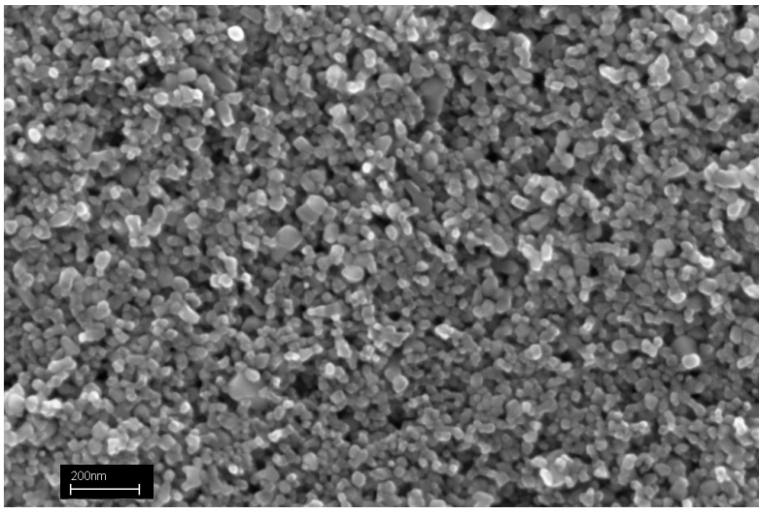


Fig. 1. Micrografía electrónica de barrido de la superficie de una capa de anatasa nanoporosa preparada a partir de coloides de TiO_2 de unos 20 nm de extensión.

Propiedades y mecanismos físico-químicos

Tras una larga historia de sensitivización en fotografía, en 1972 H. Tributsch realizó células solares fotoelectroquímicas sensitivizadas con colorante, productoras de electricidad, utilizando electrodos densos convencionales. También encontró los principios termodinámicos de esta aplicación, y los mecanismos, que básicamente consisten en reacciones redox fotoinducidas. Estos mecanismos pueden representar un modelo simplificado de los procesos primarios de fotosíntesis que involucran la clorofila. Los desarrollos con electrodos de óxidos sensitivizados dieron lugar a eficiencias en torno al 2,5 %, limitadas por la escasa superficie fotoactiva de estos electrodos.

El paso que permitió superar estas limitaciones fue la aplicación por O'Regan y Grätzel de electrodos de dióxido de titanio nanoestructurado para formar una célula solar fotoelectroquímica sensitivizada [3]. En este tipo de estructura el semiconductor está formado por un agregado de partículas de algunos nanómetros de extensión (figura 1), que efectúan un buen contacto entre sí, permitiendo el transporte electrónico, de modo que todas las partes de la matriz porosa se encuentran en conexión eléctrica con el substrato colector. Los poros de la matriz se llenan con un medio conductor de huecos, como un electrolito o un polímero conductor. El resultado consiste en dos matrices que se interpenetran y ofrecen una enorme área interna para la fotogeneración (figura 2). La estructura nanoporosa suele tener un espesor de unos 10 μm y el área para la absorción de colorante supera en unas mil veces la de un electrodo denso con la misma extensión.

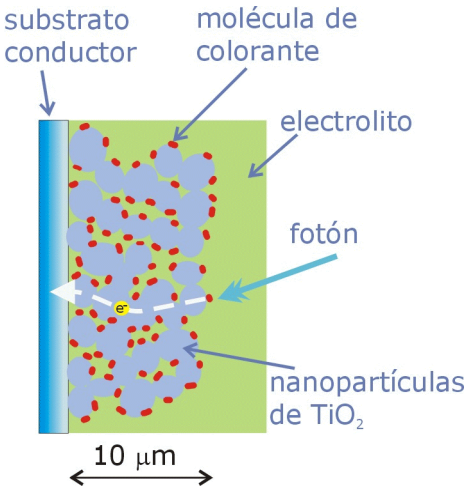
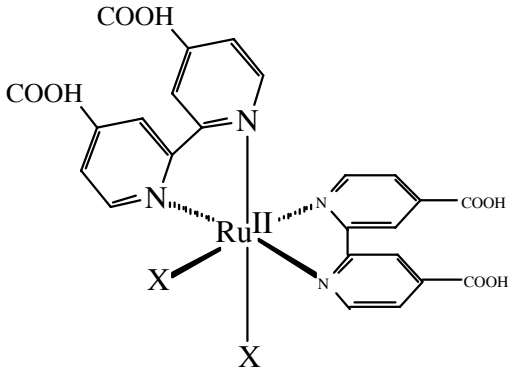


Fig. 2. Representación esquemática de la matriz semiconductora nanoporosa interpenetrada por electrolito, el colorante sensitivizador absorbido en la superficie de los nanocristales de TiO_2, y la trayectoria de un electrón fotoinyectado hacia el substrato colector, en una célula sensitivizada con colorante.

Los electrodos nanoestructurados (normalmente de TiO_2, pero también se utilizan otros óxidos de ancha banda prohibida como ZnO, $SrTiO_3$ y Nb_2O_5) se forman depositando una fina capa de suspensión coloidal sobre un substrato conductor transparente (vidrio recubierto de SnO_2 dopado con F) [4]. Las dimensiones típicas de las partículas se encuentran en el intervalo 20-50 nm. La capa de óxido coloidal se sintetiza a unos 450ºC para formar una estructura resistente. La estructura se sensitiviza con moléculas de colorante que se absorben por toda la superficie interna; normalmente se usa un complejo de rutenio como el que se muestra en la figura 3. La célula se completa con una segunda placa de vidrio conductor recubierto con una fina capa de platino que no obstruye la luz. La célula se sella y se inyecta una solución redox tal como LiI e I_2 en un disolvente orgánico.



[Ru(4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine) $_2$(X)$_2$]

X	λ_{max} (nm)
NCS	534
CN	493
Cl	534
Br	530
I	536
OH_2	500

Fig. 3. Complejo sensitivizador de rutenio que forma una capa monomolecular absorbida sobre la superficie del dióxido de titanio. La tabla muestra el máximo de absorción del colorante según el tipo de grupo X.

Cuando ocurre la fotoexcitación del colorante, éste inyecta un electrón a la banda de conducción del TiO_2 (figura 4), y posteriormente el colorante oxidado se regenera por transferencia electrónica desde iones I^- en la solución. Los iones I_3^- formados en este proceso difunden al electrodo recubierto de platino, donde se les reduce rápidamente a I^-. Mientras el colorante permanezca estable, la secuencia de sucesos se desarrolla sin cambio químico neto, es decir, se trata de una célula regenerativa. Bajo iluminación, el semiconductor nanoporoso TiO_2 contiene una única clase de especie fotogenerada, los electrones inyectados por el colorante, mientras que los iones redox (huecos) realizan el transporte de carga positiva en la fase líquida. En condiciones de circuito cerrado, los electrones se desplazan hacia el substrato colector (figura 2), y la proximidad entre el semiconductor sensitivizado y el contraelectrodo facilita la difusión iónica en la célula, de manera que se consiguen altas densidades de corriente, hasta 20 $mA \cdot cm^{-2}$, bajo iluminación solar.

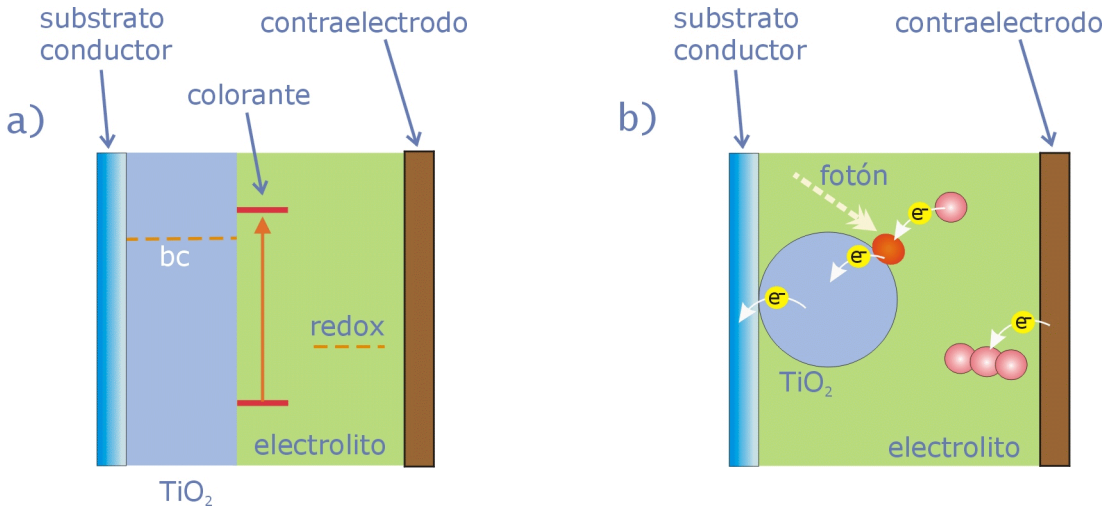


Fig. 4. (a) Diagrama de energía del proceso de fotoexcitación del colorante y posterior transferencia electrónica a la banda de conducción en una célula sensitivizada con colorante. (b) Representación esquemática del ciclo de regeneración de la célula. Los iones I^- regeneran el colorante oxidado produciéndose I_3^- que se reduce de nuevo a I^- en el contraelectrodo.

Los electrones y los "huecos" iónicos se encuentran en todo momento en fases separadas, sólido y líquido respectivamente. Pero el tamaño minúsculo de las nanopartículas y nanoporos conlleva que ambas especies se encuentren siempre muy cerca de la superficie interna (interfase óxido/líquido) y por tanto los electrones en tránsito pueden reaccionar con I_3^- antes de alcanzar el colector. Este es el mecanismo de recombinación en la célula nanoporosa sensitivizada y constituye uno de sus principales procesos de pérdidas. Para inhibir la recombinación y obtener una célula eficiente se requiere que la cinética de reducción de I_3^- desde TiO_2 sea lenta. También es necesario mantener una rápida regeneración del colorante oxidado, por lo que la cinética debe ser rápida en el contraelectrodo. Esta reacción se facilita por el efecto catalítico de la capa de Pt.

En la célula solar de nanopartículas sensitivizadas con colorante, el dopaje nativo del semiconductor nanoestructurado suele ser muy bajo, y las partículas individuales no tienen tamaño suficiente para alojar una barrera *Schottky* superficial [5]. Además, la fase líquida dispone de iones libres en abundancia que apantallan campos eléctricos que excedan la dimensión nanoscópica [6]. Por estas causas, no existen campos eléctricos macroscópicos como aquellos que efectúan la separación de carga en los dispositivos fotovoltaicos de unión sólido/sólido o sólido/líquido. Sin embargo, se ha descubierto que tales campos eléctricos no son necesarios para la buena operación. Dado que el proceso de inyección desde el colorante fotoexcitado es muy rápido, el factor esencial para el aprovechamiento de la energía fotónica consiste en la efectiva extracción de los electrones fotogenerados. En condiciones de circuito cerrado esto se logra

por medio de un gradiente del potencial químico de los electrones inyectados (*quasi-nivel de Fermi*) que les encauza hacia el contacto. En otras palabras, la acumulación de los electrones en la nanoestructura aporta una fuerza de difusión que da lugar a la fotocorriente [7].

A medida que se acumulan electrones fotogenerados, las propiedades eléctricas de la fase semiconductor experimentan una extraordinaria transformación, pasando de un estado de aislante eléctrico (dieléctrico) en la oscuridad a un comportamiento casi metálico bajo intensa iluminación [6]. Las técnicas de frecuencia resultan muy útiles para estudiar estos complejos electrodos, y se ha demostrado con estos recursos que la conductividad varía en 7 órdenes de magnitud al cambiar 400 mV el potencial del electrodo nanoporoso [8]. En ausencia de campos eléctricos que fuercen el movimiento de los electrones, el mecanismo predominante de transporte es la difusión. Sin embargo, la difusión presenta características peculiares, como sería de esperar en un medio sólido estructuralmente desordenado y de intrincada geometría. En particular, las observaciones muestran que la difusividad varía acusadamente con el nivel de iluminación. Este comportamiento se debe probablemente a un efecto de atrapamiento en estados localizados, que ralentiza el desplazamiento de los electrones por la nanoestructura [9].

Cuando la célula se encuentra a circuito abierto bajo iluminación, los electrones se acumulan hasta que la rapidez del proceso de reacción con I_3^- equilibra exactamente la velocidad de fotogeneración de electrones y se llega a un estado fotoestacionario. Entonces, el fotopotencial corresponde al cambio del quasi-nivel de Fermi del estado de acumulación respecto del valor en la oscuridad (nivel redox), alcanzándose valores cercanos a 800 mV.

En comparación con los dispositivos fotoelectroquímicos convencionales, los mecanismos de operación de los dispositivos fotovoltaicos nanoestructurados presentan características radicalmente nuevas que constituyen un desafío científico muy sugestivo. Existe un cierto nivel de consenso sobre los puntos que se han enumerado anteriormente, pero la comprensión de muchos aspectos todavía es parcial y controvertida, tanto en cuanto al origen preciso del fotovoltaje [10] como al movimiento de electrones en un medio sólido nanoestructurado.

Aplicaciones

En el terreno más práctico, la eficiencia de conversión total lograda hasta ahora se encuentra cerca del 11 % (M. Grätzel, comunicación personal). Un creciente número de científicos desarrollan investigaciones para acrecentar la eficiencia e idear configuraciones alternativas y más prácticas, como se comentará posteriormente. Entre la comunidad científica resaltan las contribuciones de un influyente grupo del National Renewable Energy Laboratory en Colorado (www.nrel.gov) y el grupo de M. Grätzel en Lausanne (dcwww.epfl.ch/icp/ICP-2). También aportan resultados muchos otros laboratorios, principalmente en Europa, Japón e Israel.

En el ámbito de la industria, varios centros de I+D desarrollan ambiciosos programas con propósitos de producción. Tras un programa de desarrollo de 12 millones de dólares (A), la empresa australiana Sustainable Technologies International (STI) implantó en el 2001 la primera planta de producción a gran escala de células solares de titanio sensitivizado. Los paneles solares comercializados por STI, con características típicas de 600 mm × 900 mm y potencia de 50 W/m^2, se muestran en la figura 5. Se encuentra información detallada sobre estas células en www.sta.com.au. Por ahora, la mayor realización es el recubrimiento de una fachada de 200 m^2 de superficie en el Centro de Energías de CSIRO en Newcastle, Australia.

Fig. 5. Paneles solares de TiO_2 sensitivizado, color rojo ocre (con bandas negras conductoras), fabricados por Sustainable Technologies International.

La célula de semiconductor nanoporoso sensitivizado es un dispositivo versátil, ya que se pueden concebir una gran variedad de configuraciones y nuevas aplicaciones. Considerando las células convencionales de unión sólida, hay que señalar que los semiconductores inorgánicos absorben prácticamente toda la luz que excede su energía de ancho de banda prohibida. Esto es favorable para una alta eficiencia de conversión de luz solar en electricidad. Pero los colorantes, por otra parte, tienen una banda de absorción bastante estrecha, y la posibilidad de configurar la absorción en diferentes regiones de longitud de onda (figura 3) confiere a la célula de colorante una ventaja natural sobre otras células solares. Es decir, se pueden realizar células de colorante en cualquier color deseado para una aplicación concreta. En particular, se podría utilizar un colorante con absorción en el infrarrojo que sería transparente para el ojo humano y aun así absorbería una fracción substancial de la luz solar. Por lo tanto, la célula de colorante encuentra un mercado potencial y sin competencia si se desea aprovechar las ventanas para producir electricidad (ventanas de potencia).

También se contempla la incorporación de células de colorante en las ventanas inteligentes, que podrían llegar a ser importantes componentes arquitectónicos en edificios del futuro. En muchos países industrializados, la necesidad de enfriar los edificios durante los meses de verano consume una fracción significativa de la energía total, y a menudo el calientamiento a través de las ventanas es el mayor componente de la carga de frío. Las ventanas inteligentes regulan el paso de luz y calor al interior de los edificios mediante vidrios que cambian dinámicamente la transmisividad, con un proceso de inserción y extracción de Li en un material electrocrómico como WO_3. Se ha demostrado que la combinación de un electrodo electrocrómico con una célula solar sensitivizada con colorante permite realizar una ventana inteligente autoalimentada que prescinde de conexiones eléctricas externas [11].

En cuanto a las perspectivas más próximas, hay que reconocer que en su estado actual las células solares sensitivizadas no pueden competir en cuanto a eficiencia o durabilidad con otras alternativas del mercado de energía solar. Se han planteado dudas sobre la estabilidad del colorante, cuya degradación, aunque ocurra muy lentamente, inutilizaría la célula solar a medio o largo plazo. Otro inconveniente es la fase líquida, entre otras cosas porque no resulta fácil sellar perfectamente el disolvente orgánico, con lo que la célula se puede secar paulatinamente y quedar inservible. Por ello, muchas de las investigaciones actuales tienen como objeto el simplificar el proceso de producción y a la vez conseguir mejores propiedades mecánicas, por ejemplo, dotar a la célula de flexibilidad. De este modo la célula de colorante podría competir en ciertos nichos de mercado, por ejemplo en aplicaciones de interiores donde los requisitos de eficiencia y durabilidad no son tan estrictos como en aplicaciones al aire libre.

En este contexto, un objetivo prioritario consiste en realizar una célula sólida con semiconductor TiO_2 nanoestructurado sensitivizado y un medio sólido que substituya al líquido como transportador de huecos. Se han realizado células de estado sólido con CuI como substituto del electrolito y en principio son

estables, pero su eficiencia es menor que en la versión fotoelectroquímica, en particular porque no se puede evitar la formación de vacíos en la estructura interpenetrada [12]. Para garantizar la facilidad de producción y un comportamiento mecánico favorable, hay que descubrir un polímero orgánico conductor de huecos que proporcione una eficiencia aceptable [13]. Una solución eficaz consiste en utilizar líquidos precursores de electrolitos gélicos. Los precursores, que son líquidos a temperatura ambiente, se inyectan en la célula sensitivizada del modo normal y ocupan perfectamente los intersticios de la matriz semiconductora. Entonces se calienta la célula y la gelificación ocurre directamente dentro de la célula [14].

También hay que señalar que surgen interesantes actividades de carácter educativo con este tipo de célula solar. Los estudiantes pueden construir con sus propias manos un dispositivo que ilustra los principios básicos de conversión de energía solar mediante transferencia electrónica, tal como una fotosíntesis artificial. Es curioso que se puede realizar la sensitivización del dióxido de titanio con fresas, flores y todo tipo de colorantes naturales [15]. La empresas Sol Ideas (www.solideas.com) y ManSolar (www.mansolar.com) comercializan *kits* con todos los elementos necesarios para construir la célula de colorante y realizar estas demostraciones. Asimismo, la firma australiana STI propone varios juguetes de energía solar en www.sta.com.au/category5_1.htm.

Agradecimientos

Agradecemos el apoyo de la Fundació Caixa Castelló-Bancaixa a estas investigaciones con el proyecto P1B99-04.

Referencias

[1] M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells" *Nature* **414**, 338 (2001).

[2] A. Fujishima and K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature* **238**, 37 (1972).

[3] B. O' Regan and M. Grätzel, "A low cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO_2 films", *Nature* **353**, 737 (1991).

[4] C.J. Barbé, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover and M. Grätzel, "Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications", *J. Am. Ceram. Soc.* **80**, 3157 (1997).

[5] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte and F. Fabregat Santiago, "Modeling the electric potential distribution in the dark in nanoporous semiconductor electrodes", *J. Solid State Electrochem.* **3**, 337 (1999).

[6] A. Zaban, A. Meier and B.A. Gregg, "Electric potential distribution and short range screening in nanoporous TiO_2 electrodes", *J. Phys. Chem. B* **101**, 7985 (1997).

[7] G. Hodes, I.D.J. Howell and L.M. Peter, "Nanocristallyne photoelectrochemical cells. A new concept in photovoltaic cells", *J. Electrochem. Soc.* **139**, 3136 (1992).

[8] F. Fabregat-Santiago, G. Garcia-Belmonte, J. Bisquert, A. Zaban and P. Salvador, "Decoupling of transport, charge-storage and interfacial charge-transfer in the nanocrystalline TiO_2electrolyte system by impedance methods", J. *Phys. Chem. B* **106**, 334 (2002).

[9] J. Bisquert and A. Zaban, "The trap-limited diffusivity of electrons in nanoporous semiconductor networks permeated with a conductive phase", *Appl. Phys. A* aceptado (2002).

[10] D. Cahen, G. Hodes, M. Grätzel, J.F. Guillemoles and I. Riess, "Nature of Photovoltaic Action in Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Phys. Chem. B* **104**, 2053 (2000).

[11] C. Bechinger, S. Ferrer, A. Zaban, J. Sprague and B.A. Gregg, "Photoelectrochromic windows and displays", *Nature* **383**, 608 (1996).

[12] K. Tennakone, G.R.R.A. Kumara, I.R.M. Kottegoda, K.G.U. Wijayantha and V.P.S. Perera, "A solid-state photovoltaic cell sensitized with a ruthenium bipyridyl complex", *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 1492 (1998).

[13] U. Bach, D. Lupo, P. P Comte, J.E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer and M. Grätzel, "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO_2 solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies", *Nature* **398**, 583 (1998).

[14] F. Cao, G. Oskam and P.C. Searson, "A solid state, dye sensitized photoelectrochemical cell", *Chem. Lett.* **99**, 17071 (1995).

[15] G.P. Smestad and M. Grätzel, "Demonstrating electron transfer and nanotechnology: a natural dye sensitized nanocrystalline energy converter", *J. Chem. Educ.* **75**, 752 (1998).