

# Fabricación de celdas fotoelectroquímicas

Leonardo Basile

*Departamento de Física*

leonardo.basile@epn.edu.ec

## Resumen

La fabricación de celdas solares por métodos baratos y relativamente simples es de interés científico y tecnológico por las importantes implicaciones sociales y económicas. Las celdas solares tinturadas han llamado mucho la atención justamente porque usan métodos de fabricación no intensivos en el uso de energía y materiales que, en principio, son abundantes y baratos. Además, estas celdas fotovoltaicas tinturadas son importantes para aplicaciones arquitectónicas y muestran mejor desempeño en interiores. Sin embargo, no solo estas posibles aplicaciones y usos hacen interesantes a las celdas solares tinturadas, sino también porque representan un paradigma diferente en la generación de energía solar eléctrica: su funcionamiento depende exclusivamente de una arquitectura nanoestructurada. De hecho, la absorción de la luz es eficiente y por tanto potencia eléctrica es generada porque el electrodo está compuesto de nanopartículas de dióxido de titanio. En este artículo se resumirán los aspectos físicos del proceso de generación de potencia eléctrica en este tipo de celdas y se presentará el trabajo realizado para su fabricación.

## 1 Introducción

El desafío de la conversión de la luz solar en electricidad vía celdas fotovoltaicas es reducir dramáticamente el costo por vatio de energía solar eléctrica por aproximadamente un factor de 10, para competir con la electricidad producida por centrales nucleares o centrales termoeléctricas, y por un factor de 50 para competir con fuentes de energía fósil primaria [1]. Para superar este reto necesitamos producir nuevos materiales que absorban la luz eficientemente, nuevas técnicas para aprovechar el espectro completo de la radiación solar y nuevos modelos basados en arquitecturas nanoestructuradas que puedan revolucionar la tecnología solar. Hasta ahora, el mercado de la energía solar eléctrica ha sido dominado por celdas solares cristalinas, fundamentalmente, de silicio. Nuevos esquemas como películas delgadas, semiconductores orgánicos, celdas tinturadas y pozos cuánticos ofrecen fascinantes nuevas oportunidades para crear sistemas más baratos, más eficientes y de larga duración [1].

Una de las nuevas posibilidades es el desarrollo de celdas fotovoltaicas tinturadas [2]. Éstas son celdas fotovoltaicas fabricadas con materiales que no necesitan alta pureza y mediante un proceso de bajo costo, que exhibe posibilidades realistas para la conversión de energía solar eléctrica eficiente a nivel comercial. Los dispositivos diseñados con estas técnicas novedosas alcanzan eficiencias de alrededor 10% y junto a técnicas de fabricación menos costosas hacen más cierto el desarrollo de una industria de energía solar eléctrica. Además, las celdas solares tinturadas usan óxidos semiconductores como el

dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) que es abundante, no es tóxico y promete un amplio rango de aplicaciones electrónicas, medio ambientales y biológicas [3].

Este artículo está dividido de la siguiente manera: en la sección 2 describiremos la física y el funcionamiento de las celdas tinturadas, en la sección 3 describiremos el método de fabricación de una celda tinturada con electrodo de  $\text{TiO}_2$ , y en la sección 4 ofreceremos algunas conclusiones.

## 2 Física de las celdas fotovoltaicas tinturadas

Para hacer masivo el uso de la energía solar eléctrica se debe sobrepasar dos barreras que no son necesariamente excluyentes. Primero, necesitamos mejorar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos y segundo, debemos utilizar métodos de fabricación que hagan uso menos intenso de la energía y así reducir notablemente costo de la potencia suministrada por estos dispositivos. Este segundo punto implica el uso de materiales fácilmente disponibles, de simple procesamiento y amigables con el medio ambiente.

Cuando iluminamos una celda fotovoltaica se crean pares de portadores de carga, positivos (hoyos) y negativos (electrones), que deben ser separados por algún tipo de mecanismo para producir un flujo de carga hacia los electrodos del dispositivo. Podemos pensar en una celda solar como compuesta de tres regiones. La de la

mitad donde se produce la absorción de la luz y dos membranas que la rodean. Estas membranas favorecen la movilidad ya sea de los portadores positivos o los negativos, es decir, las membranas bloquean un tipo de portador y permiten el paso del otro tipo de portador [4].

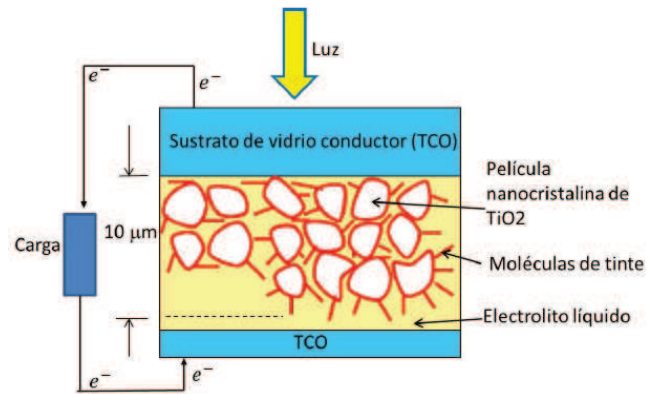
En caso de una celda solar convencional de estado sólido, por ejemplo, formada mediante una juntura  $np$ , un semiconductor tipo  $n$  actúa como una membrana para electrones. Los electrones tienen una gran conductividad y los hoyos baja en el material tipo  $n$ . La mayor concentración de los electrones en el semiconductor tipo  $n$  es la causa de su mayor conductividad. De igual manera, un semiconductor tipo  $p$  actúa como una membrana para los hoyos. Estos, en cambio, tienen alta conductividad en el semiconductor tipo  $p$ . Se previene la inyección de hoyos en la membrana de electrones y vice versa debido al campo eléctrico interno que se forma en la interfase de la juntura  $np$ .

Para celdas de silicio la zona que absorbe los fotones es una región tipo  $p$  de  $300\ \mu\text{m}$  aproximadamente, dopada moderadamente, colocada entre las dos membranas. Por un lado, una fina capa tipo  $n$  de  $1\ \mu\text{m}$  de grosor, altamente dopada, en el lado iluminado que hace las veces de membrana para los electrones y, en el lado posterior, otra fina capa tipo  $p$  altamente dopada, hace las veces de membrana para los hoyos. Todo el material de la celda es silicio cristalino y las membranas se forman dopando el semiconductor tipo  $p$ .

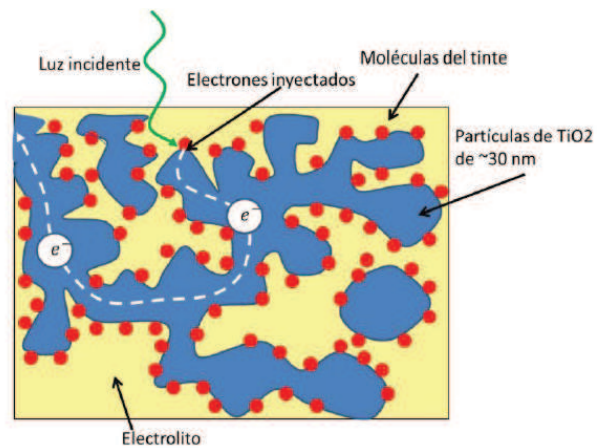
En el caso de una celda fotovoltaica tinturada la zona de absorción de los fotones, donde se producen los pares electrón-hoyo, es una fina capa de tinte fotosensible. Esta fina capa es de grosor atómico debido a la poca movilidad de los portadores de carga. Así se evita la recombinación de los portadores. Una vez producidos los pares de portadores los electrones son inyectados en el  $\text{TiO}_2$ , que actúa como membrana para los electrones, porque estos pueden fácilmente alcanzar la banda de conducción del semiconductor [3], [4] y [5].

Sin embargo debido a que la zona de absorción es tan delgada el rendimiento de este tipo de dispositivos será extremadamente bajo. En una superficie plana, una capa monoatómica de tinte absorbe menos del 1% de la luz incidente monocromática [2]. Por tanto la alternativa para mejorar la eficiencia de absorción es tener una mayor superficie activa, manteniendo el grosor monoatómico de la capa de tinte. Esto se logra usando, en vez de una capa uniforme de  $\text{TiO}_2$ , una película compuesta de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  de tamaño entre  $10 - 30\ \text{nm}$ . De esta forma, cambiamos la textura de la superficie haciéndola más rugosa por un factor de aproximadamente 1000. Es decir,  $1\ \text{cm}^2$  de película de  $\text{TiO}_2$  (de  $10\ \mu\text{m}$  de grosor) tiene una superficie real de  $1000\ \text{cm}^2$  [6].

La naturaleza porosa de la película de  $\text{TiO}_2$  hace necesario el uso de un electrolito que actúe como membrana para los hoyos. El electrolito puede llenar con facilidad los espacios entre las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  recubiertas del tinte. Así, se forma una juntura de dos redes compenetradas con gran área superficial, Figura 1.



**Figura 1.** Estructura de una celda fotovoltaica tinturada. En rojo la capa monoatómica de tinte que recubre a las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . En amarillo el electrolito que llena los sitios entre las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Adaptada de [1].



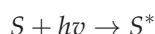
**Figura 2.** Mecanismo de funcionamiento de una celda fotovoltaica tinturada. Los pares electrón-hoyo se generan cuando el tinte absorbe la luz. Los electrones son inyectados en el  $\text{TiO}_2$  y son transportados, a través del  $\text{TiO}_2$  al electrodo negativo. El tinte ahora oxidado se regenera los electrones del electrolito. A su vez las especies redox del electrolito se reducen en el electrodo de platino. Adaptado de [6].

Se hace necesario usar un tinte fotosensible debido al gran ancho de banda del  $\text{TiO}_2$  ( $\sim 3.2\ \text{eV}$ ) y así evitar la pobre absorción del  $\text{TiO}_2$  en el espectro visible. El tinte hace las veces de la clorofila en las plantas, al ser el receptor de luz donde se producen los pares de portadores. Por otro lado, el  $\text{TiO}_2$  es un tipo de óxido semiconductor estable bajo irradiación en solución y, por tanto, ideal para esta estructura de celda fotovoltaica. Finalmente, es esencial usar  $\text{TiO}_2$  nanoparticulado para tener una alta eficiencia de conversión de la luz en los pares electrón-hoyo.

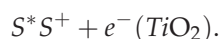
Podemos resumir el mecanismo de funcionamiento de una celda fotovoltaica tinturada como lo muestran las Figuras 2 y 3 [6]:

1. El tinte fotosensible, usualmente de Ruthenio, que recubre a las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , absorbe la luz incidente.

2. Los electrones del tinte se excitan desde el estado base (S) al estado ( $S^*$ ).

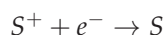


3. Los electrones excitados son inyectados en la banda de conducción del  $TiO_2$  y así el tinte se oxida



4. Los electrones inyectados en la banda de conducción del  $TiO_2$  se transportan entre las nanopartículas de  $TiO_2$  hasta llegar al contacto en vidrio conductor.

5. Las moléculas del tinte ahora oxidadas ( $S^+$ ) aceptan electrones del ion  $I^-$  y regeneran el estado base (S) del tinte y el ion  $I^-$  se oxida al estado  $I_3^-$ .



6. La especie redox oxidada,  $I_3^-$ , se difunde hasta el electrodo posterior donde se reduce a  $I^-$ .

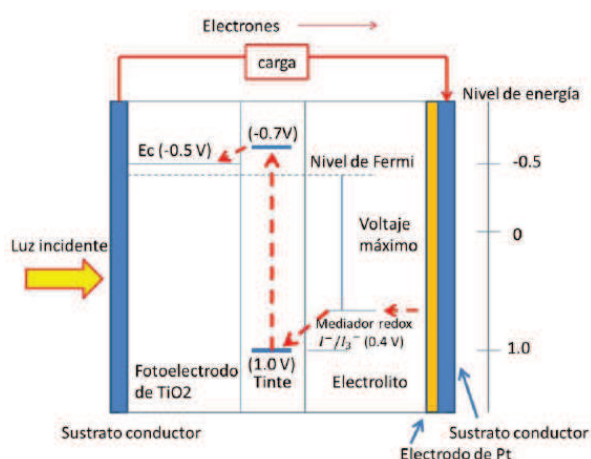
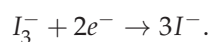


Figura 3. Representación esquemática del diagrama de energía de una celda fotovoltaica tinturada. Adaptado de [6].

En una celda fotovoltaica tinturada, como se deduce del mecanismo descrito, no ocurre cambio químico permanente. Además, el voltaje generado por la celda corresponde a la diferencia entre el nivel de Fermi en el semiconductor bajo iluminación y el potencial del par redox en el electrolito. Es decir, se espera que el máximo voltaje para una celda fotovoltaica tinturada sea de 0.9 V, Figura 3.

### 3 Metodología

A continuación describimos el proceso de fabricación de una celda fotovoltaica tinturada como se muestra en la Figura 4, [7]:

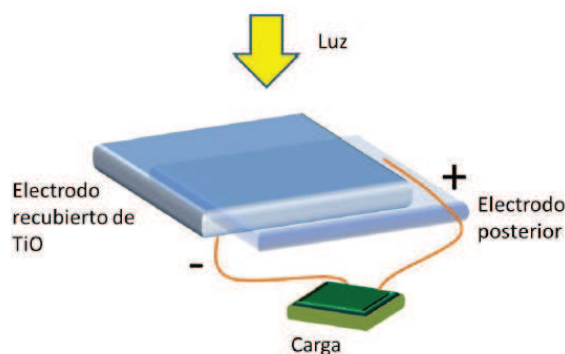


Figura 4. Celda ensamblada mediante proceso descrito en el texto.

1. Se prepara una película de  $TiO_2$  nanocrystalino sobre un cristal transparente conductor (TCO). El TCO es un sustrato de vidrio recubierto de  $SnO_2$  dopado con flúor. La resistencia es de 8-10  $\Omega$ .
2. Se necesita una película de 50  $\mu m$  de grosor de pasta de  $TiO_2$  para cubrir el sustrato. Esto se puede hacer de varias formas. La más simple es usando cinta adhesiva o por serigrafía. El método usado es el de serigrafía, como se muestra en la Figura 5.

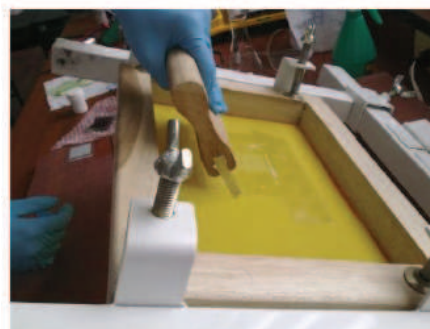


Figura 5. Fabricación de electrodo de  $TiO_2$  por serigrafía.

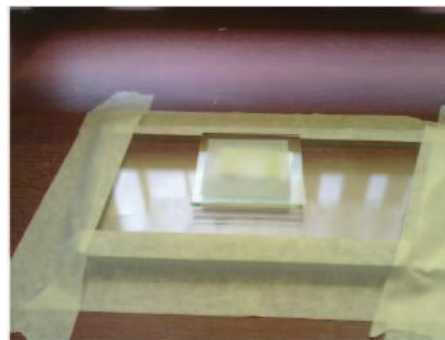


Figura 6. Electrodo de  $TiO_2$  fabricado.

3. Se sinteriza la película para permitir una fundición parcial del dióxido de titanio a una temperatura de

450 °C. Se debe tomar en cuenta las tasas de calentamiento y enfriamiento para evitar trizar el sustrato, Figuras 6, 7 y 8.



**Figura 7.** Sinterizado del electrodo de  $\text{TiO}_2$  a 450 °C por 10 min.



**Figura 8.** Durante el proceso sinterizado la capa de  $\text{TiO}_2$  cambia de color de blanco-marrón-blanco debido a la eliminación de los componentes de la pasta. Así se activa la película de  $\text{TiO}_2$ .

4. Se impregna el electrodo con el tinte de Ruthenium 535 previamente disuelto en etanol. El proceso de impregnación normalmente dura hasta 10 horas a temperatura ambiente, Figura 9.



**Figura 9.** Preparación de tinte.

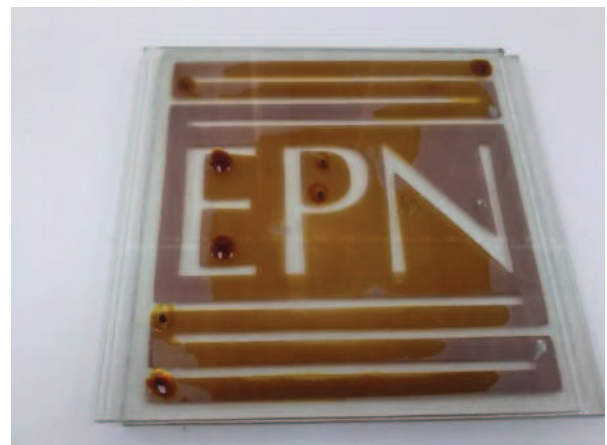
5. Se deposita platino en un segundo sustrato de vidrio para fabricar el electrodo posterior. Se seca el Pt a 100 °C por 10 min y se sinteriza el electrodo a 400 °C por 30 min. Se perforan pequeños orificios en sustrato de vidrio para inyectar el electrolito.
6. Los electrodos se limpian con etanol y se ensambla la celda como muestra la Figura 10.
7. Una vez ensamblada la celda se llena con el electrolito y se sella.
8. La celda se cura por 24 horas.



**Figura 10.** Celda ensamblada.

En las celdas que fabricamos obtuvimos voltajes de 0.4 V con iluminación artificial en el laboratorio y 1.5 V con iluminación natural, Figura 10. En esta ocasión no hemos realizado mediciones adicionales.

Además fabricamos, a modo de prueba, una celda con un diseño particular. El objetivo es mostrar la versatilidad del proceso de fabricación y las posibilidades de aplicaciones arquitectónicas de las celdas fotovoltaicas tinturadas, como se muestra en la Figura 11.



**Figura 11.** Ejemplo de uso de las técnicas de serigrafía para fabricar celdas solares con diferentes diseños.

## 4 Conclusiones

Se han fabricado celdas fotovoltaicas tinturas mediante el procedimiento de serigrafía. Este es un proceso sencillo y fácil de reproducir, en principio, a gran escala. El material principal de la celda, el  $\text{TiO}_2$ , es abundante, no es tóxico y barato. El tinte y el electrolito se usan en cantidades mínimas. La técnica de la serigrafía es versátil y permite desarrollar aplicaciones industriales y producción a escala comercial. Por lo tanto, la técnica de fabricación junto al uso de materiales que no son tóxicos hacen de estas celdas una opción viable para fabricar paneles y celdas solares de costo bajo.

Estas celdas tienen un comportamiento superior a las tradicionales de silicio en situaciones de baja intensidad de luz. Así podrían ser aplicables para interiores o regiones de baja iluminación. Estas celdas son atractivas desde el punto de vista arquitectónico porque pueden ser fabricadas en diferentes diseños y colores [1], [6] y [7].

Todavía es importante mejorar la eficiencia. Para esto se puede mejorar los tintes usados y hacerlos más sensibles en la región del infrarrojo. También se pueden usar diferentes tintes fotosensibles activos en diferentes partes del espectro. Otro camino, es diseñar una arquitectura nanoestructurada usando nanotubos de  $\text{TiO}_2$ . Esta arquitectura permite facilitar el transporte electrónico

desde el punto de inyección al contacto con el circuito externo. Por tanto hay varias posibilidades para diseñar celdas más eficientes usando procedimientos relativamente simples.

Un agradecimiento especial al Sr. Daniel Andrade que contribuyó a desarrollar el proceso de serigrafía.

## Referencias

- [1] *Basic Research Needs for Solar Energy Utilization*, Lewis N. et. al., 2005.
- [2] O'Regen, B., and Grätzel, M. *Nature* 353, 1991.
- [3] C. A. Grimes and G. K. Mor, *TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays*, Springer, 2009.
- [4] Peter Würfel, *Physics of Solar Cells From Principles to New Concepts*, Wiley, 2005.
- [5] Grätzel, M. *Nature* 414, 2001.
- [6] *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, Edited by Antonio Luque y Steven Hegedus, Wiley, 2003.
- [7] *Dye Cells for Real*, Solaronix, 2011.