

Caracterización de celdas solares económicas basados en nanopartículas sensibilizadas de TiO₂

Alcides López^{1,2,*}, Mónica Gómez², José Solís^{1,2}, Clemente Luyo², Alex Naupa²,
Vanessa Martínez², María Galicia², Víctor Cahuana²

¹ Dirección de Investigación y Desarrollo, Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

² Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería. Av. Túpac Amaru 210 Lima 25, Perú

Resumen

Celdas solares depositadas sobre sustratos conductores de SnO₂:F y electrodo de trabajo de TiO₂ nanoestructurado P25 y pasta comercial Dyesol fueron sensibilizadas con cis-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutenio(II)bistetrautil amonio, (N719), el contraelectrodo fue de SnO₂:F platinizado y un electrolito constituido por el par redox I⁻/I₃⁻. La caracterización morfológica, cristalina y molecular fueron hechos mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido, difracción de electrones, difracción de rayos X y FTIR. El recubrimiento está constituido básicamente por anatasa y en menor proporción por rutilo, con espesor del orden de micrómetros, tamaño de grano promedio de 40 nm. Para la caracterización de la respuesta corriente-voltaje de las celdas sensibilizadas se ha diseñado y construido un sistema simulador de radiación solar, con fuente luminosa de 250W, cámara oscura, banco óptico, filtro IR y analizador espectral.

Palabras clave: TiO₂, Fotovoltaico, Nanopartículas, Celda sensibilizada

Abstract

Solar cells deposited on SnO₂:F conductive substrates and TiO₂ working as electrode of nanostructured P25 and commercial Dyesol, were sensitized with cis-bis(isotiocianato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutenio(II)bistetrautil ammonia, (N719), the counter electrode was of SnO₂:F platinized and an electrolyte constituted by the I⁻/I₃⁻ redox couple. Morphological characterizations, crystalline and molecular were made by Transmission and Scanning Electron Microscopy, Electron Diffraction, X-ray Diffraction and FTIR. The coating consists basically of anatase and rutile in smaller proportion, thickness was on the order of micrometers, average grain size of 40 nm. For the characterization of the current-voltage response of sensitized cells was designed and constructed a solar radiation simulator with a 250W light source, dark camera, an optical bench, IR filter and spectrum analyzer.

Keywords: TiO₂, Photovoltaic, Nanoparticles, Sensitized cell

1. Introducción

A partir del año 1954 se establece formalmente la fotoelectroquímica como fruto de los estudios efectuados por Brattain y Garrett [1] y a mediados de 1980 se inicia en la Universidad de Lausanne el estudio de la sensibilización de electrodos para procesos de fotoconversión eléctrica. En el año 1991 se publica por primera vez en la revista Nature una eficiencia solar de 7,1 % para celdas a base de nanopartículas de TiO₂ que pueden ser elaboradas con muy bajo costo y se presenta promisoriamente como una alternativa a explorar para aplicaciones fotovoltaicas [2]. Actualmente, estas celdas han alcanzado valores de un 12 % de

eficiencia, lo que cabe destacar es que ya se encuentran disponibles en el mercado por medio de empresas como Solaronix [3].

Estas celdas están constituidas básicamente por: *Semiconductor* de TiO₂ nanoestructurado con bandas prohibidas de 3,0 y 3,2 eV (rutilo y anatasa respectivamente) [4, 5]. Las celdas utilizan un colorante que produce la conversión cuántica y determina la capacidad del sistema para capturar fotones; en la actualidad los más empleados son complejos de Ru (II) [6]. El *Electrolito* regenera el colorante y consiste en una solución que contiene un par redox I⁻/I₃⁻ [7]. El *Contraelectrodo* es generalmente un vidrio

* Correspondencia autor: alopez@ipen.gob.pe

cubierto de una película conductora de $\text{SnO}_2\text{:F}$ (FTO) o $\text{SnO}_2\text{:In}$ (ITO), adicionalmente en esta capa conductora se depositan conglomerados de Pt metálico. El circuito se cierra cuando los electrones que salen para una resistencia externa conectada a la celda, llegan al contraelectrodo y reducen el sistema redox del electrolito.

2. Procedimiento experimental

2.1 Preparación de los recubrimientos de TiO_2 como electrodo de trabajo

Las películas gruesas de nanopartículas de TiO_2 se prepararon con P25-Degussa, depositándolas mediante los métodos de Screen printing y del Dr. Blading [8], mezclando 2,6 g de P25 con 10 ml de etanol y homogenizado por ultrasonido durante 30 minutos. La película se preparó sobre sustratos de FTO, una vez seca fue sometida a un tratamiento térmico a 450° durante 45 minutos. Se obtuvo un espesor del orden de 20 micrómetros. Como contraelectrodos se utilizaron sustratos conductores de ITO soportados en vidrio que adicionalmente fueron modificados con la presencia de pequeños conglomerados metálicos de Pt. Este proceso de activación se realizó mediante una pequeña adición de una solución de H_2PtCl_6 en la superficie del ITO para luego ser sometido a un tratamiento térmico a 350°C durante 15 min. El electrolito utilizado fue el par redox I^-/I_3^- que fue preparado con una concentración de yodo 0,5 mM, LiI 2,5 mM y 4-ter-butilfenol 2,25 mM en metoxipropionitrilo.

El armado de las celdas se consiguió formando la estructura laminar (tipo sándwich) del electrodo de trabajo (el recubrimiento de TiO_2) unido al contraelectrodo (recubrimiento de ITO-Pt) manteniendo el electrolito entre ellos por capilaridad. Para realizar las medidas corriente-voltaje de las celdas, los extremos libres de ambos electrodos fueron cubiertos con una pasta conductora de Pt.

Una imagen de las celdas solares construidas en este proyecto de investigación se observa en la Figura 1, donde se puede apreciar el cuadrado de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ sensibilizado de color rojizo al centro de los vidrios, a los lados

están los terminales de conexión para su posterior evaluación de su rendimiento fotovoltaico.

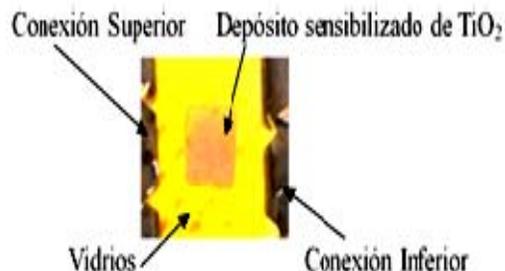


Figura 1. Celda solar sensibilizada para las pruebas de rendimiento fotoeléctrico.

2.2 Caracterización de la eficiencia de las celdas solares

Para la caracterización de la eficiencia de las celdas solares se diseñó y construyó un simulador de radiación solar para registrar las medidas eléctricas de corriente-voltaje, constituido por un foco dicróico de 250 W, un banco óptico y una cubeta con agua (filtro de la radiación IR). La Figura 2, muestra una fotografía del montaje del banco óptico empleado.

Para la medición de la intensidad se utiliza un radiómetro solar marca HANNEY, la celda se conecta en serie con un potenciómetro para modificar el valor de la resistencia externa. La respuesta corriente-voltaje se registra en una hoja de cálculo para ser graficada posteriormente.

El sistema empleado ha sido diseñado para la caracterización de celdas de áreas no mayores a 2 cm^2 . El espectro de esta lámpara así como el espectro solar se obtuvo usando el espectrofotómetro USB4000 de Ocean Optics. La Figura 3 muestra las irradiancias espectrales entre 350 y 900 nm para el espectro del Sol y de la lámpara dicróica empleada como fuente de iluminación para la evaluación corriente-voltaje de las celdas.

En la Figura 3 se puede observar que el rango de emisión de la lámpara dicróica presenta un máximo en el rango de infrarrojo cercano, mientras que en el espectro solar se presenta alrededor de 500 nm.

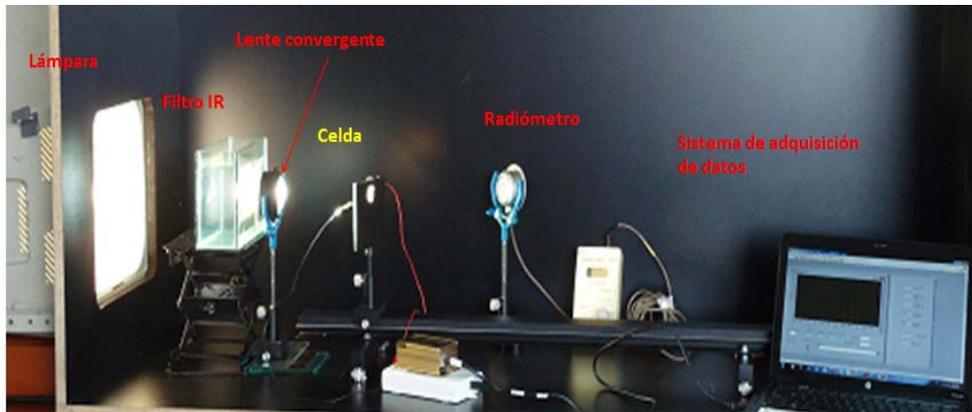


Figura 2. Simulador solar usado para la caracterización del comportamiento corriente-voltaje de las celdas solares sensibilizadas.

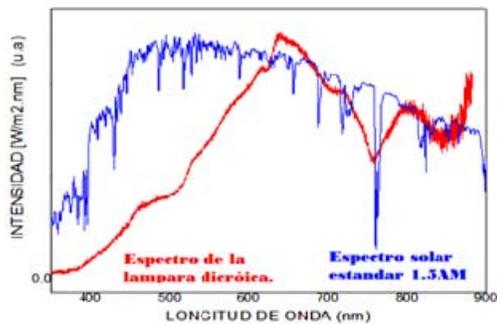


Figura 3. Espectros solar y de la lámpara dicróica a 1000W/m^2 .

Los datos de corriente y voltaje se registran por medio de un sistema automatizado para la adquisición de datos construido especialmente para este objetivo. La Figura 4 muestra la pantalla de presentación del programa empleado.

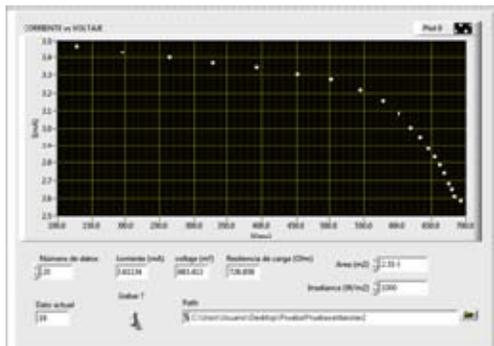


Figura 4. Monitor mostrando los resultados de la medición de la eficiencia de las celdas solares.

Se muestra la curva del flujo radiométrico donde se observa que el máximo de flujo radiante de la lámpara se encuentra en el rango infrarrojo, tal como se debe esperar

para una lámpara incandescente. Dicho flujo radiométrico puede apreciarse en la Figura 5.

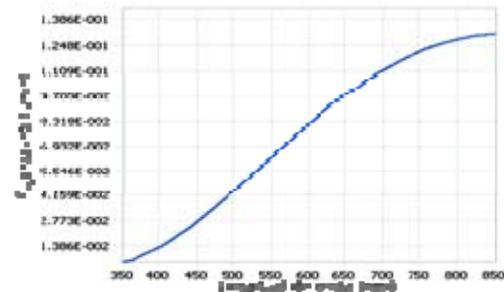


Figura 5. Flujo radiométrico de la lámpara incandescente empleada en las medidas corriente-voltaje.

2.3 Caracterización cristalina de las películas de TiO_2

Los resultados de la caracterización por difracción de rayos X de los recubrimientos de TiO_2 - P25 usados para la preparación de la película del fotoelectrodo antes y después del tratamiento térmico a $450\text{ }^\circ\text{C}$ se muestran en las Figuras 6 y 7.

Se aprecian los picos característicos de la anatasa y rutilo, también se observan picos de dióxido de estaño correspondientes al sustrato conductor. Por medio del programa Topas Academic se obtuvo los tamaños promedio de granos de la anatasa y rutilo de 32 y 50 nm respectivamente para el recubrimiento sin sinterizar, donde el porcentaje anatasa-rutilo fue de 81.5 % y 18.5 % respectivamente.

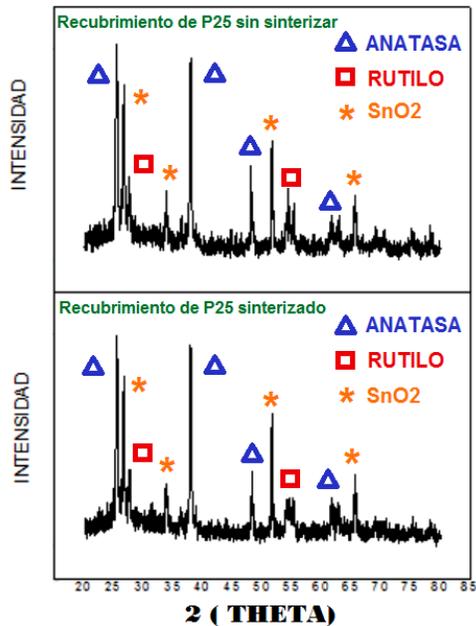


Figura 6. Difractogramas de rayos X para películas de TiO_2 depositadas en sustrato conductor (a) sin sinterización (b) sinterizado.

Para las películas con tratamiento térmico los tamaños promedio de los granos de las fases anatasa y rutilo son de 32 y 54 nm respectivamente con relación porcentual de 81 % y 19 % respectivamente.

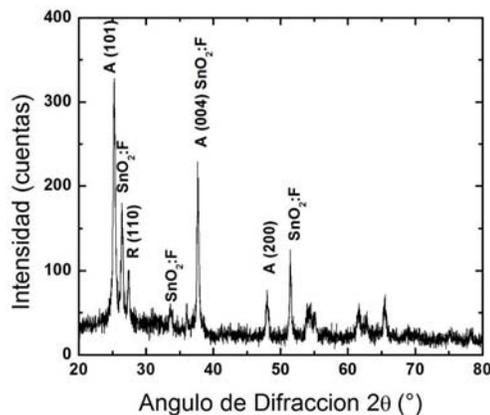


Figura 7. Difracción de rayos X de una película de dióxido de titanio P25, depositado sobre FTO. Anatasa (A) y rutilo (R). Los picos adicionales corresponden al $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$.

2.4 Caracterización morfológica por microscopías de luz, electrónica de transmisión y barrido de las películas de TiO_2 .

El estudio de la morfología a bajas amplificaciones ha sido llevado a cabo con un microscopio de luz con iluminación rasante,

técnica que nos permite resaltar por el contraste de sombras e iluminaciones la superficie, en este caso de la superficie del recubrimiento de la pasta de TiO_2 , los resultados han servido para estimar la calidad del recubrimiento especialmente en el control de la población de grietas, aglomerados y texturas, permitiéndonos medir el espesor de dichos recubrimientos a partir de una fractura del sistema vidrio-recubrimiento, esta técnica tiene la gran ventaja de ser muy sencilla y accesible, pues solo requiere de un microscopio de luz, iluminación externa rasante de intensidad controlada y una cámara fotográfica digital. Los resultados de estos análisis se aprecian en la Figura 8.

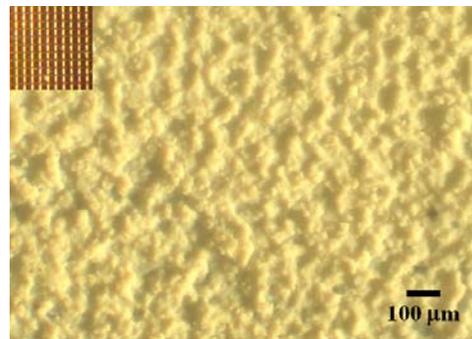


Figura 8. Micrografía de luz de la superficie del TiO_2 aplicado por la técnica de screen printing, se muestra red y barra de calibración.

Una alternativa fácil y económica para la medición del espesor es la microscopía de luz que nos permite hacerlo con rapidez. En la Figura 9 se aprecia la micrografía de una fractura donde se puede medir el espesor del recubrimiento soportado por el vidrio, en esta prueba preliminar resultó ser de aproximadamente 50 μm .

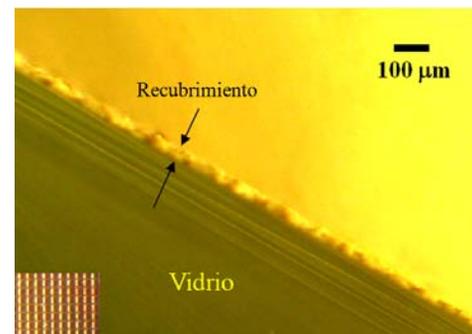


Figura 9. Micrografía de luz de una fractura del sistema vidrio-recubrimiento, se aprecia red y barra de calibración y el recubrimiento entre flechas.

La morfología y la caracterización de la estructura cristalina del TiO_2 P25 se ha

realizado por medio de la microscopía electrónica de transmisión empleando un TEM Philips EM 400 operando a 80 kV y su correspondiente difracción electrónica, los resultados gráficos se pueden apreciar en la Figura 10. La morfología superficial de las películas de óxido de titanio fue estudiada con mayor resolución y se hizo por microscopía electrónica de barrido, empleando el microscopio Philips 505 operado a 15 kV.

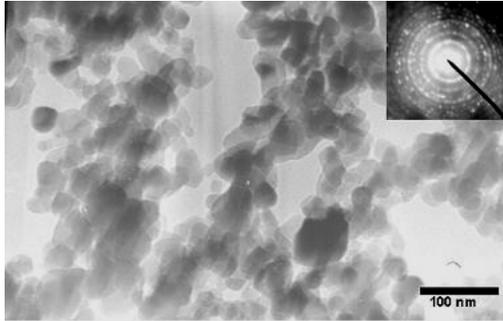


Figura 10. Micrografía TEM de nanopartículas de óxido de titanio. En la esquina se muestra el patrón de difracción electrónica de las nanopartículas.

La Figura 11 muestra las micrografías de las películas depositadas empleando una pasta a base de P25 y pasta Dyesol, pero con mayor resolución que las obtenidas por microscopia de luz, estas micrografías corresponden a un mayor detalle que las obtenidas en la Figura 8. Como se puede observar se presentan micro grietas superficiales en ambos recubrimientos, la película obtenida de pasta a base de P25 muestra mayor número de rajaduras que están en el orden de micrómetros; mientras en la película obtenida de pasta comercial Dyesol se observa menor presencia de rajaduras, pero de mucho mayor tamaño (decenas de micrómetros).

La Figura 12 muestra las ampliaciones de la Figura 11, en ella claramente se puede apreciar que la muestra obtenida a partir de la pasta de P25 presenta conglomerados de mayor tamaño observándose notorias irregularidades superficiales.

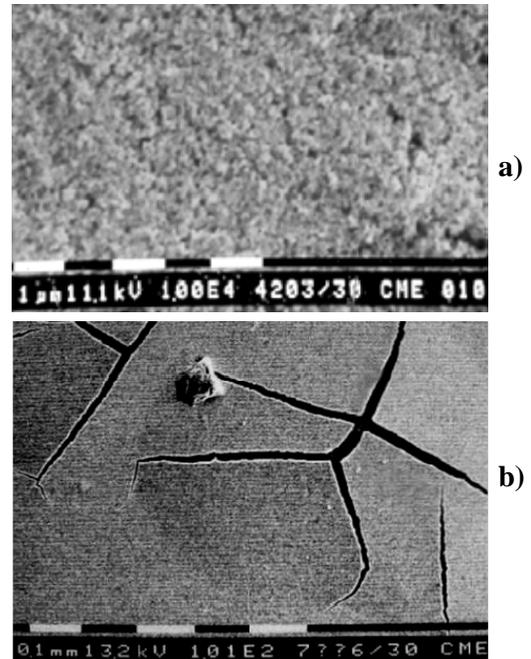


Figura 11. Micrografías SEM de películas de TiO_2 depositado sobre $\text{SnO}_2:\text{F}$ para (a) pasta a base de P25 y (b) pasta Dyesol.

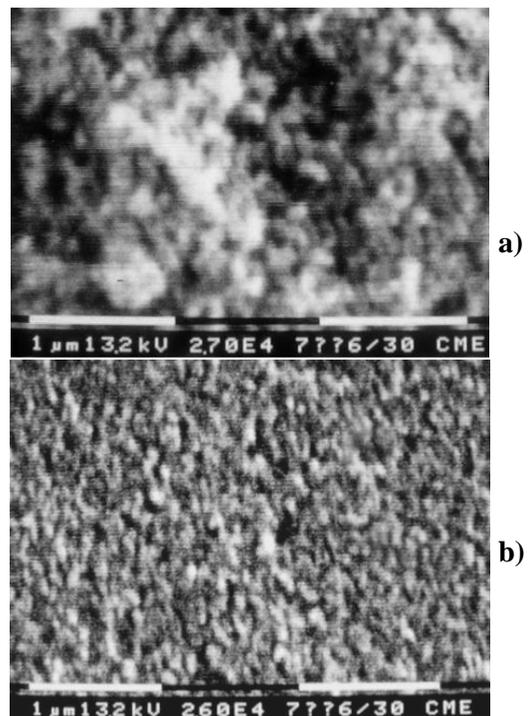


Figura 12. Micrografías SEM de películas de TiO_2 sobre sustrato de $\text{SnO}_2:\text{F}$ para (a.) pasta a base de P25 y (b.) pasta comercial (Dyesol). M 27000X.

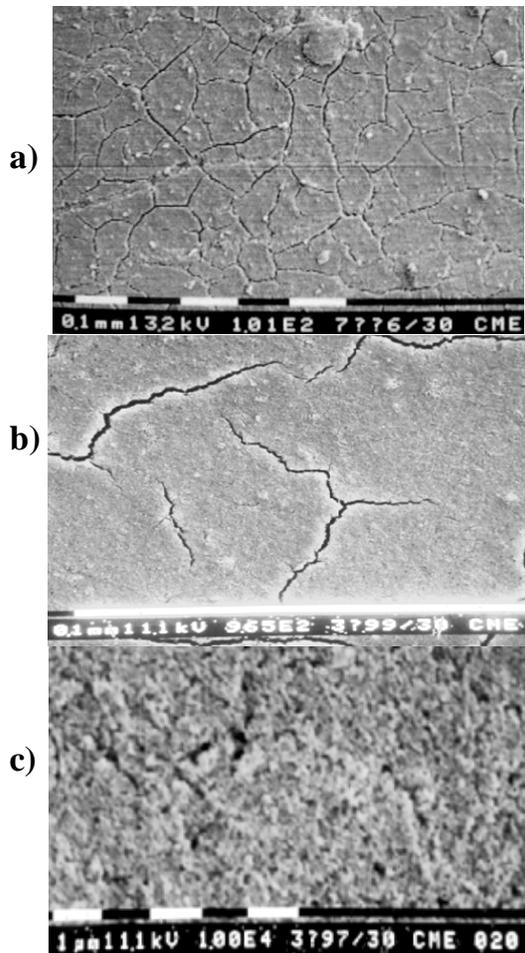


Figura 13. a): Fracturas presentes en la superficie b y c): superficies de las películas de TiO_2 antes y después del tratamiento térmico.

La Figura 13 muestra micrografías de barrido de la superficie de las películas de TiO_2 antes y después del tratamiento térmico, después del tratamiento térmico se observa una superficie más homogénea con relación a la presencia de cavidades entre los conglomerados cristalinos, lo que podría entenderse luego del proceso de sinterizado. En la parte superior de la micrografía se muestra claramente fracturas superficiales del recubrimiento semiconductor. La presencia de estos defectos favorecería procesos de recombinación y falta de conductividad que para este caso resultan no deseados en el sistema.

La Figura 14 muestra micrografías SEM de secciones transversales de los recubrimientos de películas de TiO_2 constituidas por (a) una y (b) dos capas, dichos recubrimientos fueron realizados mediante el sistema screen printing, se puede ver que el recubrimiento de una capa tiene un espesor entre 5 y 7 micras, mientras la película de dos capas tiene un espesor de $\sim 20 \mu\text{m}$.

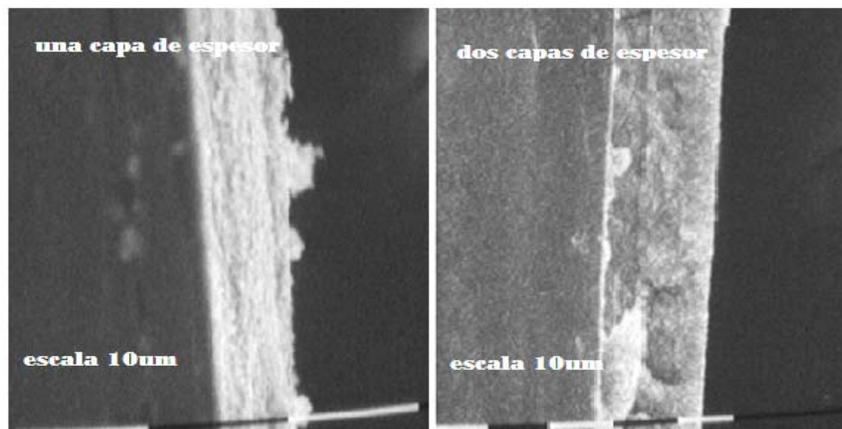


Figura 14. Micrografías SEM de los espesores de las películas de TiO_2 de una y dos capas de depósito.

2.5 Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de las películas de TiO_2

La Figura 15 muestra el espectro de

absorción en la región infrarroja de un recubrimiento de dióxido de titanio antes y después del proceso de sensibilización. Claramente se pueden identificar grupos

funcionales asociados al colorante en la película sensibilizada, tal como se puede

apreciar en dicha figura.

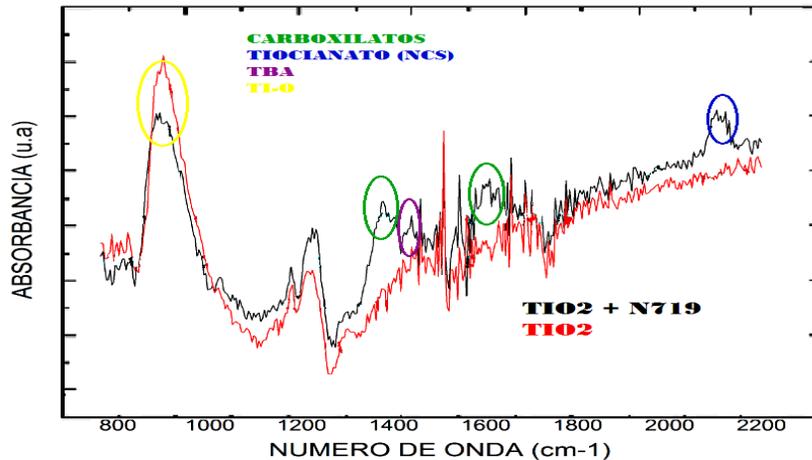


Figura 15. Espectro de absorción FTIR de la película de TiO_2 sin colorear y coloreada.

2.6 Caracterización corriente-voltaje de las celdas sensibilizadas de TiO_2

Para efectuar las mediciones de la respuesta fotoeléctrica de las celdas solares se tomó como referencia el diagrama mostrado en la Figura 16, que muestra los componentes de las distintas capas con que cuenta la celda.

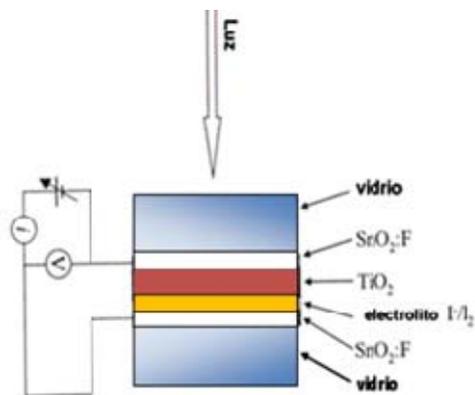


Figura 16. Representación del circuito para la medida de las características corriente-voltaje de las celdas solares sensibilizadas a base de óxido de titanio nanoporoso.

2.7. Influencia de la intensidad de iluminación sobre la respuesta corriente-voltaje de la celda

Se estudió la variación de la eficiencia de las celdas con respecto a la intensidad de la iluminación que recibe utilizando distintas intensidades de iluminación, esto se consiguió alejando o acercando la fuente de

luz a la celda en evaluación. Una mejor respuesta se consiguió con la intensidad estándar de 1000 W/m^2 tal como se aprecia en la Figura 17.

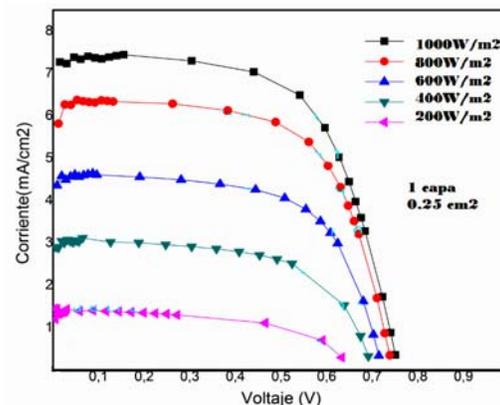


Figura 17. Variación de la eficiencia de la celda de TiO_2 con respecto a la intensidad de la luz.

La Figura 18 muestra la evaluación corriente-voltaje de una celda solar ensamblada empleando como electrodo de trabajo una película de óxido de titanio P25. Como se observa, el voltaje de circuito abierto alcanza un valor máximo de 880 mV y la corriente de corto circuito un valor de 2.7 mA.

Por otro lado, la Figura 19 muestra la curva característica corriente-voltaje para una celda ensamblada usando un electrodo de trabajo depositado empleando la pasta comercial Dyesol.

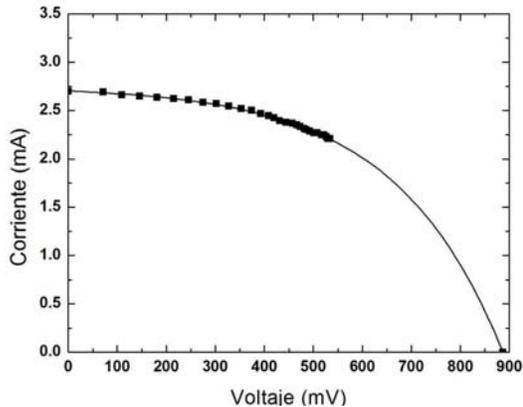


Figura 18. Característica corriente-voltaje para una celda solar basada en una pasta preparada a base de nanopartículas de óxido de titanio comercial P25.

Se pudo observar que el voltaje de circuito abierto muestra un valor aproximado de 830 mV y la corriente de corto circuito está aproximadamente en 3.26 mA.

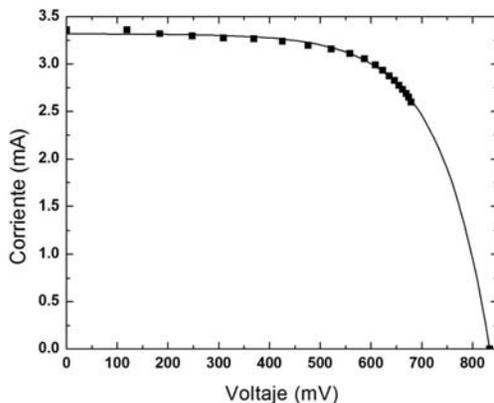


Figura 19. Característica corriente-voltaje para una celda solar basada en pasta comercial de óxido de titanio Dyesol.

3. Discusión de resultados

Se obtuvieron recubrimientos de TiO_2 de espesor definido sobre vidrios conductores, la caracterización cristalina de estas películas fue realizada mediante difracción de rayos X y de electrones, se comprobó la presencia de la anatasa y rutilo, así como las transformaciones de fase durante el tratamiento térmico y con tamaños de grano que se encuentran entre 30 y 50 nm respectivamente.

La morfología de los recubrimientos fue analizada por microscopía de luz, electrónica de transmisión y de barrido, donde se pueden observar las modificaciones que se presentan

en las películas antes y después del tratamiento térmico.

Las características corriente-voltaje de las celdas dio como resultado que para una celda con P25 el voltaje de circuito abierto alcanza un valor máximo de 880 mV y la corriente de corto circuito un valor de 2.7 mA y para la pasta Dyesol, 830 mV y la corriente de corto circuito es de aproximadamente 3.26 mA.

Los logros alcanzados hasta ahora son solo el punto de partida, ya que los materiales, dispositivos, la experiencia adquiridas por los investigadores y estudiantes servirán para continuar con proyectos mayores hasta alcanzar un completo dominio de la construcción de celdas solares sensibilizadas amigables con el medio ambiente y aportando soluciones a problemas energéticos.

4. Agradecimientos

Al CONCYTEC por la subvención del Proyecto PROCYT : 341-2011 CONCYTEC OAJ.

5. Bibliografía

- [1]. Brattain WH, Garrett CGB. Bell Syst. Tech. J. 34: 129 (1955)
- [2]. O'Regan B, Grätzel M. Nature 353,737 (1991).
- [3]. SOLARONIX SA. [homepage de Internet]. Disponible en: <http://www.solaronix.com/>
- [4]. Gomez Mónica. Photoelectrochemical and physical properties of sputter deposited titanium oxide electrodes—A new option for dye-sensitised nanocrystalline solar cells.[Tesis Ph.D.]. Lima, Perú: Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias; 2001.
- [5]. Fahmi A, Minot C. Phys. Rev. B 47: 11717(1993).
- [6]. Dyesol Limited (ASX: DYE) [homepage de Internet]. Disponible en: <http://www.dyesol.com/>
- [7]. Xia J, Yanagida S. Solar Energy 85, 12:3143 (2011).
- [8]. Miguel Angel Martín Barreales Miguel. Sensores de estado sólido para gases contaminantes integrados en un sistema de redes neuronales. [Tesis Ph.D.]. Madrid, España: Universidad Complutense de Madrid; 2000.