

## Fabricación automatizada de películas delgadas compactas en el desarrollo de celdas solares tipo Grätzel

ALONSO-PEREZ, Jorge\*†, REYNOSO-SOTO, Edgar, TRUJILLO-NAVARRETE, Balter, CAZAREZ-CASTRO Nohe

*Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana*

Recibido Enero 09, 2017; Aceptado Junio 13, 2017

### Resumen

La fabricación de celdas solares (SC) ha mejorado de una generación a otra. La primera generación esta basada en monocristales de silicio, estos poseen una eficiencia alta, pero tienen un costo alto de obtención. La segunda se clasifica como a-Si, CdTe, CIGS, los métodos de fabricación son de un costo menor de producción; sin embargo, poseen una toxicidad mayor que la primera. La tercera generación surge en décadas recientes como una alternativa viable: unos costos menores de fabricación, uso de materiales compatibles con el medio ambiente y eficiencias de conversión energética aceptables. Uno de los objetivos principales de la fabricación de SC es utilizar técnicas sencillas para obtener áreas mayores de captación solar con un costo bajo y reproducible. Los procesos basados en solución son candidatos idóneos para lograr este propósito, donde destaca la deposición por rocío, la cual se ha aplicado con éxito. En este trabajo se reporta la implementación de un robot con una arquitectura de LinuxCNC, el cual fue utilizado para la fabricación automatizada de películas delgadas y compactas de TiO<sub>2</sub> de orden nanométrico. Estas se utilizaron para fabricar celda solar de tercera generación tipo Grätzel. Los resultados en el factor de llenado (FF) son prometedores.

**Celdas solares, LinuxCNC, Película delgada compacta, Factor de llenado**

### Abstract

The manufacture of solar cells (SC) has improved from one generation to another. The first generation is based on monocrystals of silicon, these have a high efficiency, but have a high cost of procurement. The second is classified as a-Si, CdTe, CIGS, manufacturing methods are of lower production cost; however, they have greater toxicity than the former. The third generation emerged in recent decades as a viable alternative: lower manufacturing costs, use of environmentally compatible materials and acceptable energy conversion efficiencies. One of the main objectives of SC manufacturing is to use simple techniques to obtain larger areas of solar pickup with a low and reproducible cost. The solution-based processes are suitable candidates to achieve this purpose, where dew deposition stands out, which has been successfully applied. This paper reports the implementation of a robot with a LinuxCNC architecture, which was used for the automated manufacture of thin and compact TiO<sub>2</sub> films of nanometric order. These were used to make third-generation Grätzel solar cell. The results on the fill factor (FF) are promising.

**Solar cells, LinuxCNC, Compact thin film, Fill factor**

**Citación:** ALONSO-PEREZ, Jorge, REYNOSO-SOTO, Edgar, TRUJILLO-NAVARRETE, Balter, CAZAREZ-CASTRO Nohe. Fabricación automatizada de películas delgadas compactas en el desarrollo de celdas solares tipo Grätze. Revista de Tecnología e Innovación 2017, 4-11: 36-42.

\* Correspondencia al Autor (Correo electrónico: jalonso@tectijuana.edu.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

## Introducción

Unos de los principales objetivos en la investigación y desarrollo de celdas solares de tercera generación es el desarrollo de técnicas sencillas, de bajo costo y escalables de producción. Los métodos en solución han resultado ser candidatos para llevar a cabo estos objetivos, lo cuales fueron investigados en trabajos previos [1,2], en donde la solución fue depositada por la técnica de rocío, la cual ha sido empleado para producir películas delgadas y resulta ser una técnica muy versátil con la posibilidad de adaptarse con relativa facilidad a sistemas de automatización de alta velocidad [3].

Uno de los objetivos de esta investigación es la evaluación del factor de llenado (FF) [4], el cual es una medida de la calidad de la celda solar. Se calcula comparando la potencia máxima con la potencia teórica ( $P_T$ ) que se produciría tanto a la tensión de circuito abierto como a la corriente de corto circuito. El FF también se puede interpretar gráficamente como la proporción de las áreas rectangulares representadas.

$$FF = \frac{P_{MAX}}{P_T} = \frac{I_{MP} * V_{MP}}{I_{SC} * V_{OC}} \quad (1)$$

Por lo cual se tomó como base la investigación de Wang y colaboradores [5] referente a la mejora de las propiedades de las celdas solares tipo Grätzel, utilizando películas delgadas compactas, en donde se menciona que se puede tener impacto en el rendimiento de este tipo de celda solar, ya que la capa compacta de  $TiO_2$  es el primer material que encuentra la luz transmitida a través del vidrio TCO. Además, el tinte desempeña funciones multifuncionales en una serie de tareas: absorber la luz incidente, inyectar electrones en la banda de conducción del semiconductor, reaccionar con la pareja redox, etc [5,6].

Para llevar a cabo la fabricación automatizadas de películas delgadas compactas en el desarrollo de celdas solares tipo Grätzel de una manera económica, no solo basta la manipulación de los materiales químicos, sino también la maquinaria utilizada en los procesos, por lo cual, con la asistencia de un robot cartesiano con una arquitectura de software del tipo LinuxCNC [7,8] desarrollado en el laboratorio, se tendrían los siguientes rendimientos: la implementación de películas delgadas de diversas áreas y formas con buena uniformidad y reproducibilidad. Se investigó el uso de aerografía utilizando la técnica de deposición por rocío para la fabricación de películas (compactas) delgada de (isoporpoxico) sobre sustratos de vidrio para la construcción de una celdas solar de tercera generación de tipo Grätzel.

La organización de este documento es la siguiente: En la sección I se ha dado una introducción al lector del problema a resolver y los conceptos principales; en la sección II se presentan los antecedentes teóricos, en la sección III se presentan la parte experimental para la construcción de la celda solar tipo Grätzel, mientras que en la sección IV se presentan las pruebas y resultados obtenidos; finalmente en la sección V se presentan las conclusiones.

## Clasificación de Celdas Solares

Actualmente, las celdas solares en el mercado utilizan una gama de materiales diversos con diferente grado de madurez comercial. Las diferencias han permitido precisar tres generaciones de celdas solares [9]:

La primera generación fue introducida en la década de 1950, se caracterizan por utilizar monocristales de oxido silicio ( $SiO_2$ ).

La eficiencia media de los módulos comerciales es de alrededor del 16%, con una vida útil de aproximadamente 20 años [10,11]. El inconveniente principal es el uso de láminas de SiO<sub>2</sub> con un alto grado de pureza que requieren altas temperaturas (> 1000°C) e instalaciones al vacío. Estos requisitos ocasionan el incremento de los costos de fabricación [12].

La segunda generación esta basada en el uso de películas delgadas de silicio amorfo (a-Si), selenuro de cobre indio-galio (CIGS), telururo de cadmio (Cd-Te) o arseniuro de galio (GaAs). La película es depositada sobre un sustrato (p.ej., vidrio, polímero o metal) y se encuentra en un rango de 1 a 4 µm.

La eficiencia de estas celdas solares oscila entre 7% (a-Si) y 16,3% (CdTe) [13,11]. Los costos de fabricación son menores debido a la cantidad menor de material empleado [9,10]. Sin embargo, el uso de elementos químicos, p.ej., Cd, In y As aumenta su toxicidad, lo que supone un riesgo para la salud y el ambiente [11].

Finalmente, la tercera generación son celdas solares aun en fase de desarrollo [14,15]. Dentro de las cuales sobresalen las celdas solares tipo orgánicas, de perovskita y Grätzel (también conocidas como celda solar sensibilizada con colorante).

La cuales son áreas de investigación actuales con retos como la disminución de los costos de fabricación, obtención de eficiencias mayores, la simplicidad de manufactura y la producción en serie.

## Metodología

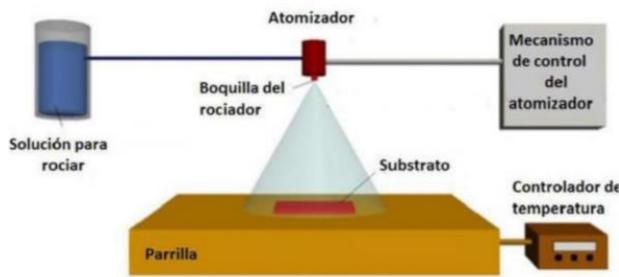
### Materiales utilizados

Todos los productos químicos se usaron tal como se recibieron sin purificación adicional y se compraron a Sigma-Aldrich: peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30%), etanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, 96%), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), isopropóxido de titanio (C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Ti, 99%), acetilacetona (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>, 99%), tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>, 98%). Los vidrios recubiertos con película de conductor transparente de óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) dopado con flúor (FTO, 30 Ω). Estos se usaron tal como se recibieron sin tratamiento adicional y se compraron a Solaronix®. Todas las disoluciones se prepararon usando agua MilliQ® (18 MΩ, Millipore), al igual que los lavados del material.

### Deposición por rocío

Debido a su versatilidad en la fabricación de películas delgadas, se ha utilizado la técnica de deposición por rocío, la cual se realiza en varias etapas entre ellas esta; la atomización de la solución precursora sobre la superficie a depositar, evaporación del vehículo o solvente, difusión del precursor sobre la superficie, secado y adhesión del material [16].

Un diagrama esquemático del aparato de deposición por rocío se muestra en la Figura 1. El sistema de deposición por rocío contiene tres boquillas, una conectada a una entrada para el aire comprimido y las otras para la solución de transporte. La boquilla central esta conectada a una bomba de inyección empleada para acarrear la solución de precursora y las boquillas periféricas se conectan al aire comprimido que actúa como gas acarreador. En la Figura 2 se muestra el prototipo de sistema de deposición por rocío desarrollado.



**Figura 1** Componentes esenciales de un sistema de deposición por rocío

Fuente: [1,2]

La etapa de traslación de los ejes X, Y y Z es controlada por una computadora que tiene el sistema LinuxCNC. Las condiciones de la deposición por rocío fueron optimizadas para reducir la rugosidad de la superficie. Esto se llevo a cabo mediante la variación del flujo de inyección de la solución precursora (2 - 6 mL/min), el flujo de gas acarreador (25 - 30 lbf/pulg<sup>2</sup>), la distancia entre la boquilla-sustrato (30 - 20 cm) y la velocidad de deposición (205 pulg/min).



**Figura 2** Sistema para la deposición por rocío (prototipo)

Fuente: *Elaboración Propia*

### Preparación de fotoelectrodos

La parte experimental consistió en la deposición de una película compacta de TiO<sub>2</sub> sobre vidrio FTO para la obtención de fotoanodos. Previamente, se realizó la limpieza de los vidrios FTO, seguida por la deposición.

Para la deposición de la capa compacta, se utilizó una mezcla de 20 mL de etanol con 0.8 mL acetilacetona y 1.2 mL de isopropóxido de titanio a temperatura ambiente. La solución se dejó en agitación magnética constante durante 10 minutos.

La solución se roció 10 veces sobre el lado conductor, la temperatura se incrementó a 450 °C por 30 min. Los vidrios FTO tratados con la capa compacta se utilizaron como la base de los fotoánodos. Posteriormente, se depositaron también 10 capas de TiO<sub>2</sub> (Pasta de TiO<sub>2</sub> marca Solaronix®), por el método de serigrafía.

Los fotoánodos se sensibilizaron con el colorante de rutenio denominado N719, a partir de una solución de terbutanol: acetonitrilo (50:50) por 24 h a una concentración de 3x10<sup>-4</sup> M a temperatura ambiente y en oscuridad.

Finalmente, los fotocátodos se fabricaron utilizando vidrios FTO. Se deposita una capa de Platisol T/SP Solaronix Sobre el lado conductor por el método de Dr. Blade. Seguido, se aplicó un tratamiento térmico en una mufla, utilizando una rampa de 3°C/min hasta alcanzar 450 °C manteniéndose 30 minutos dejándose a enfriar a temperatura ambiente.

### Ensamble de las celdas tipo Grätzel

Los fotoelectrodos se unieron por medio de un acomodo tipo sándwich. Se procedió a llenar las celdas con electrolito preparado de I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>: 0.05 M I<sub>2</sub>, LI 0.1 M, TBP 0.5 M (tertbutil piridina), TBAI 0.6 M (yoduro de tetrabutilamonio) en 3-metoxipropionitrilo / acetonitrilo (50:50) para posteriormente sellarlas.

Por último, se procedió a evaluar la eficiencia de conversión energética utilizando un simulador solar (Solar Oriel, LCS-100) con calibrador Newport bajo irradiación 100 mW/cm<sup>2</sup> y un 1 sol de distancia.

**Resultados y discusión**

Se llevo a cabo la deposición por rocío pirolítico con una solución de isopropoxido para la fabricación de películas compactas sobre vidrio conductor FTO como componente del anodo de celdas solares tipo Grätzel.

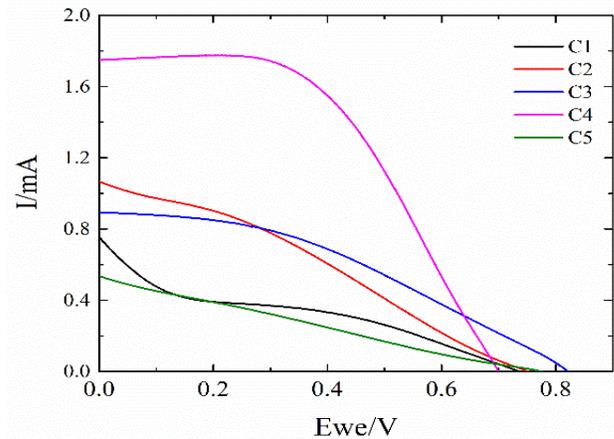
Los parámetros empleados en este trabajo para el proceso de deposición por rocío pirolítico para las películas compactas de isopropoxido fueron: una distancia aproximada de 20, 25 y 30 cm la boquilla de aerógrafo y el sustrato caliente cuya temperatura se mantuvo a 450 °C, un flujo de inyección de 2 mL/min y una presión de 25 psi, velocidad de despejamiento horizontal de 205 in/min; variando el número de veces que se deposita en el sustrato.

Cada capa depositada del aerosol se aplicó después de aproximadamente 10 segundos de pausa, lo cual es necesario para completar la pirólisis de la capa anterior y restaurar la temperatura original del sustrato.

Id. de la celda solar	C1	C2	C3	C4	C5
Número de deposiciones por rocío	0	10	10	10	10
Distancia de la boquilla al sustrato	0	20 cm	20 cm	25 cm	25 cm
Número de deposiciones por serigrafía	10	10	10	4	10

**Tabla 1** Condiciones de fabricación de las celdas solares tipo Grätzel

Fuente: *Elaboración propia*



**Figura 3** Resultados de la caracterización de las celdas solares

Fuente: *Elaboración Propia*

Por otra parte, se depositaron series de 4 y 10 capas de TiO<sub>2</sub> por el método de serigrafía respectivamente, como se muestra en la Tabla 1.

La función de la capa compacta es llevar a cabo la pasivación de los oxidos conductores transparentes del soporte (TCO) en una celda solar tipo Grätzel. Lo cual reduce la perdida electrica ocasionado por la recombinación TCO-electrolito en la interface. Esto debido al contacto entre TCO y el fotoánodo [17].

Se evaluaron celdas solares tipo Grätzel fabricados con la capa compacta de TiO<sub>2</sub> y sin capa compacta utilizando un simulador solar. Los resultados se muestran en la Tabla 2 y en la Figura 3. En comparación con la celda solar sin capa compacta, la capa compacta incrementó el FF. El calculo del valor de FF esta basado en la ecuación 1.

Id. de la celda solar	C1	C2	C3	C4	C5
Corriente de corto circuito (Isc)	0.755 mA	1.067 mA	0.893 mA	1.749 mA	0.536 mA
Voltaje de circuito abierto (Eoc)	0.737 V	0.752 V	0.822 V	0.700 V	0.775 V
Potencia teorica (PT)	0.557mW	0.802mW	0.734mW	1.22 mW	0.415mW
Potencia maxima Pmax	0.136mW	0.245mW	0.279 mW	1.224 mW	0.100mW
Factor de llenado (FF)	24.5 %	30.5 %	38 %	51 %	24.2 %
Eficiencia (%)	0.02 %	0.05%	0.06 %	0.12 %	0.02 %

**Tabla 2** Caracterización de las celdas solares tipo Grätzel  
Fuente: *Elaboración propia*

El incremento en el valor FF se puede atribuir a la disminución de la resistencia en la interfaz TCO-electrolito. Lo cual atribuimos a la disminución de las resistencias en series entre el TCO y el fotoánodo mejorando el contacto eléctrico [17].

Por otra parte, el efecto del número de capas depositadas es evidente en el desempeño de la celda solar tipo Grätzel. Las diferencias significativas entre 4 y 10 capas son muestra de esto. Por lo que se sugiere continuar con futuros experimentos donde se analice detalladamente dicho efecto.

## Conclusiones

En el presente trabajo, se reporta la investigación y desarrollo de celdas solares tipo Grätzel en donde se implementó un prototipo de deposición por rocío controlado vía una arquitectura de software de tipo LinuxCNC.

El cual fue desarrollado en las instalaciones del Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, en el laboratorio de energías renovables. Dicho prototipo fue utilizado para la deposición de películas compactas de Isopropóxido de Titanio.

En este estudio, las celdas solares producidas con capa compacta automatizada presentan un incremento en el FF con respecto a aquellas sin capa compacta. Los resultados obtenidos son alentadores pero se requiere una serie de cambios importantes que deben hacerse. Por ejemplo, la deposición de la capa comercial de TiO<sub>2</sub> del ánodo y del plastisol del cátodo, los cuales se realizaron de forma artesanal y deben ser automatizados para tener un control riguroso del proceso de elaboración de la celda solar.

## Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo otorgado por el consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACyT), al Tecnológico Nacional de México y al Apoyo a la Incorporación de NPTC por el financiamiento de este proyecto (PN-92-2015), (5625.15-P y 6177.17-P) y (511-6/17-8768) respectivamente. J.L. Alonso Pérez agradece el apoyo de su beca doctoral en ciencias de la ingeniería. También agradecemos el apoyo brindado a la M.C. M. A. Rojas Villalobos y Dr. J. C. Calva Yañez.

## Referencias

[1] Reynoso-Soto, E., Alonso-Perez, J., Trujillo-Navarrete B., Cazarez-Castro, N. (2016). Automatización en la deposición de películas delgadas de nanomateriales para la posible utilización en celdas solares, CIERMMI, 1er. Congreso Interdisciplinario de Energías Renovables, Mantenimiento Industrial, Mecatrónica e Informática

- [2] Alonso, J., Cazarez-Castro, N., Reynoso, E. (2016). Diseño de un robot cartesiano para la deposición de películas delgadas de nanomateriales, CIINDET, XIII International Congress on Innovation and Technology Development.
- [3] Seshan, K. (2012). Handbook of thin film deposition. William Andrew. . pp 14
- [4] Photovoltaic Cell, I. V. (2012). Characterization Theory and LabVIEW Analysis Code. *Tutorial, National Instruments*.
- [5] Wang, H. F., Chen, L. Y., Su, W. N., Chung, J. C., & Hwang, B. J. (2010). Effect of the compact TiO<sub>2</sub> layer on charge transfer between N3 dyes and TiO<sub>2</sub> investigated by Raman spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(7), 3185-3189.
- [6] Gao, K.; Wang, D., Phys. Status Solidi RRL 2007, 1 (2).
- [7] Staroveški, T., Brezak, D., & Udiljak, T. (2013). LinuxCNC—the enhanced machine controller: application and an overview. *Technical Gazette*, 20(6), 1103-1110
- [8] J. Valentino and J. Goldenberg. "Introduction to computer numerical control (CNC) ". Englewood Cliffs: Prentice Hall, pp 203-213. 2003.
- [9] International Renewable Energy Agency (IRENA). Solar photovoltaics. Technical Report 4, 2012.
- [10] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems. Photovoltaics Report; 2015
- [11] Roth, B. (2016). Operational stability of large scale OPV modules: interfaces, materials selection and stack design.
- [12] Xakalashé, B. S., & Tangstad, M. (2012). Silicon processing: from quartz to crystalline silicon solar cells. *Chem Technol*, 32-7.
- [13] International Energy Agency Photovoltaic Power System Program. Trends 2015 in Photovoltaic Applications; 2015.
- [14] Bagher, A.M., Vahid, M.M.A. and Mohsen, M. (2015) Types of Solar Cells and Application. *American Journal of Optics and Photonics*, 3, 94-113.
- [15] Srinivas, B., Balaji, S., Nagendra Babu, M. and Reddy, Y.S. (2015) Review on Present and Advance Materials for Solar Cells. *International Journal of Engineering Research-Online*, 3, 178-182.
- [16] Reale, A., La Notte, L., Salamandra, L., Polino, G., Susanna, G., Brown, T. M. & Di Carlo, A. (2015). Spray Coating for Polymer Solar Cells: An Up-to-Date Overview. *Energy Technology*, 3(4), 385-406.
- [17] Kovash, C. S., Hoefelmeyer, J. D., & Logue, B. A. (2012). TiO<sub>2</sub> compact layers prepared by low temperature colloidal synthesis and deposition for high performance dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 67, 18-23.