

## Celda solar sensibilizada con estructura de doble capa de TiO<sub>2</sub> nanocrystalino

F. Forcade<sup>a,b</sup>, S. Docteur<sup>a,b</sup>, B. Gonzalez<sup>a</sup>, I Zumeta<sup>a</sup>, E. Vigil<sup>a,b†</sup>

a) Instituto de Ciencias y Tecnología de Materiales (IMRE), Universidad de La Habana

b) Facultad de Física, Universidad de La Habana; [evigil@fisica.uh.cu](mailto:evigil@fisica.uh.cu)<sup>†</sup>

<sup>†</sup> autor para la correspondencia

Recibido el 02/02/2009. Aprobado en versión final el 25/07/2009.

**Sumario.** Se propone utilizar una estructura de doble capa de TiO<sub>2</sub> en las celdas solares sensibilizadas (DSSC), para lo cual se compara con una estructura tradicional de una sola capa nanocrystalina y porosa. Para obtener la doble capa de TiO<sub>2</sub> se deposita por baño químico activado por microondas (MW-CBD) una primera capa fina, densa y compacta. Todas las estructuras fueron sensibilizadas con un compuesto organo-metálico de rutenio utilizado en estas celdas. Se determina la característica volt-ampérica (I-V) iluminada y el comportamiento de la eficiencia cuántica espectral externa de los dispositivos. Se encontró que el valor de la resistencia serie R<sub>s</sub> de la estructura con doble capa se reduce significativamente respecto al correspondiente a la simple capa.

**Abstract.** A double TiO<sub>2</sub> layer structure is proposed for use in dye sensitized solar cells (DSSC). Comparison is made with a traditional DSSC with one porous-nanocrystalline layer. A dense and compact thin film, in contact with the conducting glass, is deposited using chemical bath deposition activated with microwaves (MW-CBD). A ruthenium organo-metallic compound was used for sensitization. Volt-ampere characteristics and external quantum efficiency are analyzed. Value of series resistance R<sub>s</sub> for the double layer solar cell is significantly reduced with respect to R<sub>s</sub> value for single layer structure.

**Palabras clave.** Celda solar sensibilizada 73.40.Mr, dispositivos nanocrystalinos 85.35.-p

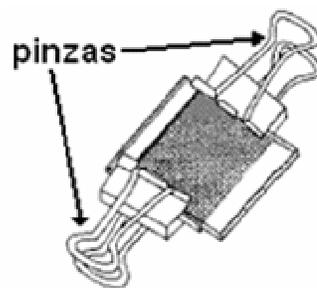
### 1 Introducción

Las celdas solares conocidas como DSSC (dye sensitized solar cell) son muy estudiadas actualmente debido a su gran potencialidad<sup>1</sup>. Su principio de funcionamiento, no completamente claro aún, se basa en la difusión de portadores mayoritarios debido al gradiente de concentración de los mismos que la luz genera y a las posiciones relativas de los niveles energéticos en los distintos componentes de esta celda solar. No presentan una zona con campo eléctrico en la unión o juntura que en las celdas solares tradicionales es responsable de separar a los portadores de carga. Posee las ventajas de ser poco costosa y su tecnología asequible. No obstante posee insuficiencias como son su relativa baja eficiencia y la de-

gradación con el tiempo.

**Figura 1** Esquema de la celda solar estudiada.

Recientemente hemos desarrollado una técnica simple y poco costosa para la deposición de capas de TiO<sub>2</sub> nanoestructurado utilizando baño químico activado por microondas (MW-CBD). Las capas obtenidas por este método tienen alta transparencia; además se adhieren perfectamente al sustrato.<sup>2,4</sup> Las películas así obtenidas se han propuesto para ser utiliza-



das en DSSC debajo de la capa porosa de TiO<sub>2</sub> con el objetivo de mejorar el contacto eléctrico con el vidrio conductor y además, evitar el contacto del electrolito con el óxido conductor; o sea, reducir la probabilidad de recombinación de los electrones, desde estados en el sustrato conductor, con especies oxidadas en el electrolito. Se ha reportado el empleo de dicha capa en celdas fotoelectroquímicas sensibles al ultravioleta sin utilización del sensibilizador<sup>5</sup>.

En el presente trabajo se estudian estructuras de celdas solares sensibilizadas en las que el par electrón hueco no se crea en el propio TiO<sub>2</sub>. Se estudia y compara el comportamiento de fotoelectrodos de simple y doble capa de TiO<sub>2</sub> sensibilizados con un compuesto comercial organo-metálico de rutenio; el cual es tradicionalmente utilizado<sup>6</sup>. Con el objetivo de comparar las celdas con estructura de doble y de simple capa, se obtiene la característica volt-ampérica (I-V) iluminada y se mide la fotocorriente espectral. De estas mediciones se calculan los parámetros que caracterizan a estos dispositivos para la comparación de las estructuras de simple y doble capa.

## 2 Procedimiento experimental

Los sustratos utilizados para depositar las capas son vidrios conductores FTO (capa conductora de SnO<sub>2</sub>:F) con resistividad laminar de 10Ω/cuadro. Estos se limpiaron utilizando ultrasonido en sendos baños de agua destilada y acetona durante más de 5 minutos cada uno. Posteriormente fueron secados con flujo de aire a temperatura ambiente. Para la deposición por MW-CBD, se preparó una solución acuosa mezclando volúmenes iguales de solución de hexafluorotitanato de amonio (3.4x10<sup>-2</sup> M Ti) y solución 6.8x10<sup>-2</sup> M de ácido bórico<sup>2, 3</sup>. Para la obtención de la capa fina y densa se introdujo un vaso conteniendo 10 ml de la solución precursora y además el sustrato, en la parte central de un horno de microondas modelo MS-71M. La potencia utilizada fue de 630W y el tiempo de exposición a la radiación fue de 15s para cada proceso. En este tiempo se deposita TiO<sub>2</sub> sobre el sustrato pero no nuclea en la solución. Se repite el proceso para obtener capas más gruesas. El espesor de la capa obtenida es del orden de 100 nm<sup>7</sup>. Para la obtención de la capa porosa y más gruesa, se depositó una capa de TiO<sub>2</sub> por la técnica de “paint-on” o “doctor blade” preparando una suspensión acuosa a partir de TiO<sub>2</sub> en polvo, siguiendo la técnica descrita anteriormente<sup>6, 8</sup>. Con la misma se obtienen tanto espesores como porosidad iguales a los efectos prácticos. El espesor (ca. 10 μm) se determina por la cinta adhesiva utilizada en la técnica de “doctor blade”<sup>8</sup>. La porosidad (ca. 50%) esta determinada por el polvo nanocrystalino de TiO<sub>2</sub> tradicionalmente utilizado, Degussa P25<sup>9</sup>.

Una vez que la capa depositada se ha secado al aire, se somete la muestra a un tratamiento térmico a 450 °C durante 1 hora. Inmediatamente después de este proceso, cuando la muestra se ha enfriado a aproximadamente 70°C, se sumerge a los efectos de sensibilizarla durante

24 horas en la solución alcohólica 0.2 mM del complejo organo-metálico de rutenio conocido como N3. Pasado dicho tiempo se extrae, enjuaga en alcohol y se deja secar al aire. El complejo de rutenio tiene fórmula RuL<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (L es 2,2' bipiridil- 4,4' dicarboxilato, C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>Ru)<sup>5, 6</sup>. Se obtuvieron celdas con estructura de simple y doble capa omitiendo la capa obtenida por MW-CBD en las estructuras de simple capa.

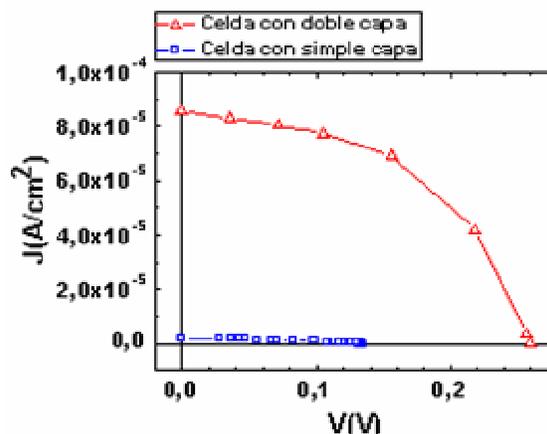


Figura. 2 Característica volt-ampérica. Δ-Corresponde a la característica I-V de la celda con doble capa y □- corresponde a la I-V de la celda con simple capa

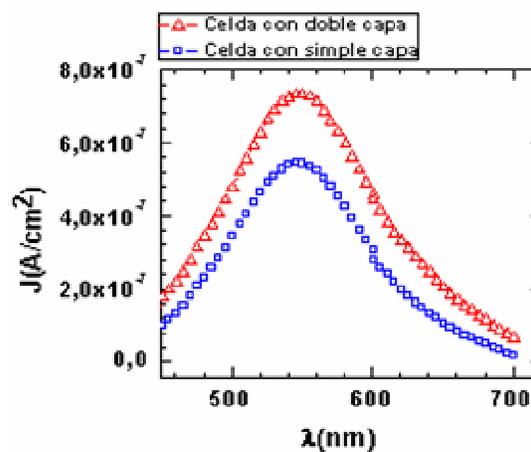


Figura 3 Densidad de fotocorriente de cortocircuito en función de la longitud de onda de la luz con que se ilumina la celda.

celda	J <sub>CC</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	V <sub>CA</sub> (V)	FF(%)
Simple capa	2.0E-06	0.13	36
Doble capa	8.5E-05	0.26	49

Para la obtención final de las celdas se procede con la incorporación del electrolito y montaje. El electrolito empleado es una solución de I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> en etilenglicol ([KI]=0.5M y [I<sub>2</sub>]=0.05M). Las celdas son semiselladas como se muestra en la Figura. 1. En el contraelectrodo

de vidrio conductor platinado se colocan dos cintas de teflón para evitar el contacto del contraelectrodo con la capa de TiO<sub>2</sub>. Tanto la capa porosa como la finísima cavidad que definen las cintas de teflón se rellenan con electrolito. La celda se mantiene cerrada utilizando pinzas como se muestra en la Figura 1.

A fin de comparar las muestras de simple y doble capa se midió la característica I-V y la fotocorriente espectral. Se obtuvo la característica volt-ampérica variando la resistencia de carga sin aplicar voltaje externo y simulando 1.5 AM (100mW/cm<sup>2</sup>) con una lámpara de halógeno-xenón de 100 W. En estas mediciones de I-V, se usó una máscara para delimitar un área iluminada de 6 cm<sup>2</sup>. Se empleó un filtro de agua para eliminar la parte infrarroja que produce el calentamiento y deterioro de la celda. En las mediciones de I-V se utilizó un multímetro digital doble Fluke-45 acoplado a una PC para el registro de las mediciones.

Para la medición de fotocorriente espectral se utilizó un monocromador LOMO MDR-12 al que se le acopló el multímetro Keithley 2001. Para la determinación de la eficiencia espectral externa o IPCE (incident photon conversion efficiency) se utilizó un fotodiodo de silicio calibrado. En todas las mediciones se empleó una caja metálica apantalladora que actuase como una jaula de Faraday.

### 3 Resultados y discusión

Como en trabajos anteriores, las muestras obtenidas por MW-CBD tienen alta transparencia. Además están perfectamente adheridas al sustrato. En la Figura.2 aparecen las características volt-ampéricas correspondientes a la celda con doble capa y a la celda de simple capa. Se escogieron las celdas con las mejores características para cada uno de los casos mostrados. Los parámetros obtenidos de las curvas se presentan en la tabla I. Fueron empleadas las mismas condiciones de iluminación para ambas mediciones, 100mW/cm<sup>2</sup>. Se observa que se logran mayores valores utilizando la doble capa. En la Tabla II se muestran los valores de eficiencia obtenidos.

Producto de un mejor contacto mecánico (capas perfectamente adheridas), puede esperarse un mejor contacto eléctrico del TiO<sub>2</sub> obtenido por MW-CBD con el FTO respecto al de la capa porosa con el FTO (desprendible en baño ultrasónico). Esto puede verse también reflejado en los valores de resistencia serie. En la Tabla II se observa que efectivamente la doble capa presenta menor resistencia serie.

En la Figura 3 se muestran los resultados correspondientes a la fotocorriente espectral y en la figura 4 se presenta la eficiencia cuántica externa o IPCE. Debe aclararse que en la Figura 3 los valores de fotocorriente disminuyen para las altas energías producto de la característica de la lámpara (cuyo espectro se asemeja al sol). Se seleccionaron los mayores valores obtenidos para cada tipo de dispositivo.

En la Figura 4 se observa que la celda de doble capa

presenta mayores valores IPCE. Estos resultados apoyan la hipótesis de un mejor contacto eléctrico entre la capa obtenida por MW-CBD y el FTO con respecto al contacto entre la capa porosa y el FTO.

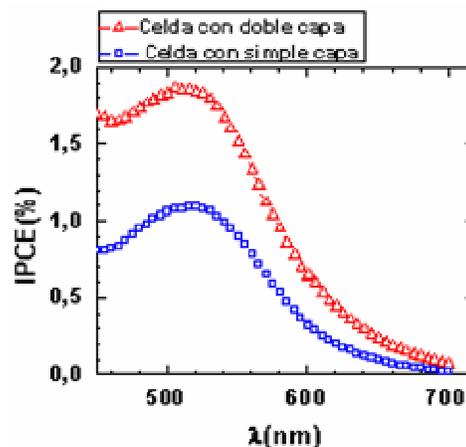


Figura 4 Eficiencia cuántica espectral externa o IPCE. El flujo incidente de fotones se calculó utilizando un fotodiodo calibrado.

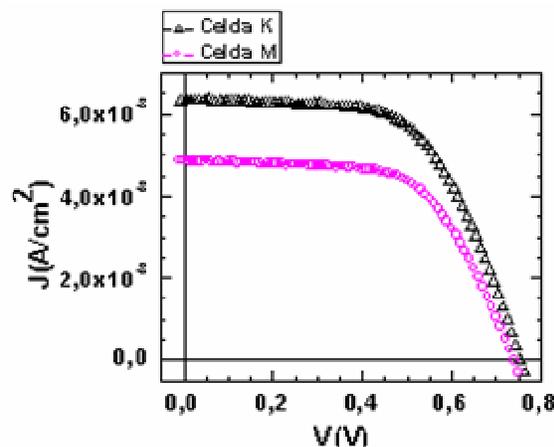


Figura 5 Característica I-V para celdas selladas con estructura de doble capa

celda	$\eta$ (%)	$R_s$ (K $\Omega$ )
Simple capa	9.7E-05	17
Doble capa	1.1E-02	0.7

Celda sellada	$J_{CC}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$V_{CA}$ (V)	FF(%)
K	6,3E-03	0,754	31
M	4,9E-03	0,740	32

Se puede observar que los valores de eficiencia que se logran son muy pequeños relativos al máximo valor obtenido y reportado superior al 11%<sup>10</sup>; al igual que los valores de voltaje de circuito abierto y fotocorriente de cor-

tocircuito. Debe aclararse que el objetivo de este trabajo era comparar estructuras de doble capa que utilizan la capa fina de TiO<sub>2</sub> obtenida por MW-CBD con las celdas de simple capa en igualdad de condiciones. No se optimizó la celda sellándola y utilizando un captador de huecos en el electrolito pero se aseguraron iguales condiciones de medición para poder comparar ambos tipos de celdas.

Con el objetivo de demostrar que estos bajos valores son superados en condiciones optimizadas, en la Universidad de Bath se obtuvieron celdas selladas (área de 1 cm<sup>2</sup>) utilizando un electrolito con el mismo par redox, menor viscosidad y conteniendo un captador de huecos (terbutilpiridina, TBP). En estas estructuras de doble capa, la capa fina próxima al vidrio conductor fue depositada en nuestro Laboratorio utilizando MW-CBD según la técnica descrita. En las Figuras 5 y 6 se muestran la característica I-V y la eficiencia cuántica espectral de dos de estas celdas selladas. En las Tablas III y IV correspondientes a estas celdas se pueden apreciar valores bastante más altos de la corriente de cortocircuito, voltaje a circuito abierto, factor de llenado y eficiencia. Debe señalarse que aún pudiera optimizarse el espesor de la capa porosa haciéndolo mayor. También existen sensibilizadores con un rango espectral de absorción mayor que cubre todo el visible.

## 4 Conclusiones

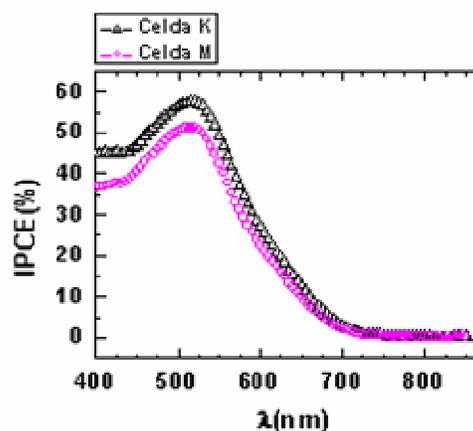
Se fabrican celdas solares sensibilizadas de doble capa en las que la capa fina y compacta, muy bien adherida al vidrio conductor FTO, se deposita con la técnica de MW-CBD utilizando una solución precursora en base a hexafluorotitanato de amonio. El análisis de la eficiencia cuántica espectral demuestra que las celdas son sensibles en el rango del espectro correspondiente al visible, comprobándose que las características fotovoltaicas en esta zona del espectro son debidas a la sensibilización originada por el colorante utilizado. La celda de doble capa presentó mayores valores de eficiencia cuántica espectral que la de simple capa. El análisis y comparación de las características volt-ampéricas arrojó que la estructura de doble capa presenta mayores valores de corriente de cortocircuito  $J_{sc}$ , voltaje de circuito abierto  $V_{oc}$ , factor de llenado FF y eficiencia  $\eta$  que la estructura de simple capa. También la estructura de doble capa presenta menor valor de la resistencia serie  $R_s$ .

## Agradecimientos

Se agradece al Prof. Laurence Peter de la Universidad de

Bath la posibilidad de fabricación de las celdas selladas.

Celda sellada	$\eta$ (%)	$R_s$ (K $\Omega$ )
K	1,47	0,03
M	1,13	0,04



**Figura 6** Eficiencia cuántica espectral externa o IPCE para las celdas selladas. El flujo incidente de fotones se calculó utilizando un fotodiodo calibrado.

## Referencias

1. Brian A. Gregg, J. Phys. Chem. B 107, 4688 (2003)
2. Elena Vigil, Bernardo Gonzalez, Sergilus Docteur, Ana M. Peiro, David Gutiérrez-Tauste, Concepcion Domingo, Xavier Domènech, José A. Ayllon, Journal of Crystal Growth 262, 366 (2004)
3. E. Vigil, A. Ayllon, M. Peiro, R. Rodriguez-Clemente, X. Domenech, y J. Peral, Langmuir 17, 891 (2001)
4. E. Vigil, L. Saadoun, J. A. Ayllon, X. Doménech, I. Zumeta, R. Rodríguez-Clemente, Thin Solid Films 365, 12 (2000)
5. I. Zumeta, B. González, R. Espinosa, J. A. Ayllón, E. Vigil\*, Semicond. Sci. Technol., Vol. 19, L1-L4, 2004
6. Hagfeldt A., Grätzel M., Chem. Rev. 95, 49 (1995)
7. I. Zumeta, R. Espinosa, J. A. Ayllón and E. Vigil, Semicond. Sci. Technol. 17, 1218 (2002)
8. G. P. Smestad, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 55, 157 (1998)
9. M.K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Graetzel, J. Am. Chem. Soc. 115, 6382 (1993)
10. Henry J. Snaith, Lukas Schmidt-Mend, Advanced Materials 19, 3187 (2007)