

FABRICACIÓN DE ELECTRODOS NANOESTRUCTURADOS DE ZnO PARA APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

FABRICATION OF ZnO NANOSTRUCTURED ELECTRODES FOR PHOTOVOLTAIC APLICACIONES

Carlos Ramos¹, Anthony Huamán², María Quintana³, Walter Estrada⁴

RESUMEN

Se fabricaron electrodos para celdas solares sensibilizadas con colorante (DSCs) que consisten en nanopartículas de ZnO depositadas sobre sustratos conductores de SnO₂:F. Las nanopartículas de ZnO fueron fabricadas por la técnica de molienda mecánica en medio húmedo las cuales sirvieron para obtener una pasta viscosa que fue depositada sobre el sustrato por la técnica dr. blade. Luego de sinterizarlas se procedió a sensibilizarlas con colorantes orgánicos o metalorgánicos como el D35 y el N719 respectivamente durante aproximadamente 14 horas. Se utilizaron electrolitos líquidos donde uno de ellos contiene al par redox yoduro (I) triyoduro (I₃) y el otro usa un complejo con cobalto reducido (Co(bpy)₃(PF₆)^{+2/+3}); como contraelectrodos se usó el platino y el polímero PEDOT. Las celdas selladas reportaron eficiencias máximas de 1.6% y valores en la conversión de fotones a corriente (IPCE) de aproximadamente 60% para una longitud de onda de 500nm.

Palabras clave.- Molienda mecánica, Nanopartículas de ZnO, Corriente-voltaje, IPCE.

ABSTRACT

Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells (DSCs) were made using ZnO nanoparticles deposited over conductive substrates of SnO₂:F (FTO). ZnO nanoparticles were obtained by the wet ball milling technique. Then these particles were used to make a viscous paste which was deposited over the substrate by the dr. lade method. After sintering, the electrodes were sensitized with organic and metalorganic dyes like D35 and N719 respectively during 14 hours. Liquid electrolytes with redox mediators like iodide/ triiodide redox couple and cobalt complexes were used. Also platinum and polymer (PEDOT) covers were used like counterelectrodes. Sealed cells reported efficiencies values as high as 1.6% and values for incident photo conversion efficiency (IPCE) close to 60% at 500nm.

Key words.- Ball milling, ZnO nanoparticles, Current-voltage, IPCE.

INTRODUCCIÓN

Entre las motivaciones que impulsan el empleo de nanoestructuras para la fabricación de DSCs están:

el mejorar el desempeño alcanzado por las celdas solares convencionales, obtener una gran eficiencia de conversión a partir de materiales de bajo costo de producción y baja energía de consumo y superar el

¹Estudiante de Maestría de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, ²Estudiante de pregrado del Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, ³Dra. Profesora de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, ⁴Dr. Profesor Principal de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

límite teórico de la eficiencia de conversión en celdas convencionales de uniones p-n.

Hace más de dos décadas que O'Regan y Grätzel [1] presentaron el trabajo pionero sobre DSCs y aun estos dispositivos siguen atrayendo gran interés debido a que presentan propiedades interesantes como su transparencia, adaptación a diversas estructuras de edificios y el tiempo corto de retorno de la inversión hecha en su instalación. En la actualidad, el ZnO se sintetiza en diversas formas como: nanopolvos, nanohilos, nanocolumnas y nanotubos. Por ejemplo usando nanotubos de ZnO [2] se obtuvo una eficiencia de conversión de 1.6%.

Recientemente el uso de estructuras jerárquicas de ZnO [3] produjeron una celda cuya eficiencia fue del 7.5%. Sin embargo, los procesos de fabricación de estas estructuras incluye el usar equipos caros lo cual dificulta una producción a escala industrial. Al utilizar procesos alternativos como la técnica de molienda mecánica para preparar nanopartículas de ZnO tiene la ventaja de ser un proceso de bajo costo que sólo requiere equipos básicos, sin embargo, cabe resaltar que problemas como la pureza final del material es un problema que aún falta por resolver.

Funcionamiento de las celdas DSCs

Este tipo de celda es compuesta de 2 electrodos, el electrodo de trabajo (semiconductores nanocrystalinos como el ZnO) y un contraelectrodo, además de un electrolito activo que recibe los electrones del contraelectrodo y los deposita luego en el colorante. El semiconductor es adherido a un sustrato conductor que consiste de una lamina de vidrio cubierto con $\text{SnO}_2\text{:F}$. El contraelectrodo está compuesto del mismo sustrato conductor pero cubierto de una película delgada de platino para disminuir la resistencia a la transferencia de carga.

En la actualidad se están utilizando materiales alternativos como el polímero poli(3,4-etilendioxitiofeno)(PEDOT) [4,8].

Los electrolitos usados contienen el par redox I^-/I_3^- , otro que contiene al complejo con cobalto reducido ($\text{Co}(\text{bpy})_3(\text{PF}_6)^{+2/+3}$) ha reportado buen desempeño con colorantes orgánicos [5].

Un esquema de operación de este tipo de celda se presenta en la Fig. 1. Después que la monocapa es excitada (D^*) por un fotón de luz, el colorante transfiere un electrón al semiconductor por un proceso llamado inyección. Por procesos de difusión los electrones son transportados a través del electrodo. El estado inicial del colorante es restablecido por la donación de un electrón proveniente del electrolito (solvente orgánico que contiene el par redox), este proceso es llamado regeneración. La regeneración del colorante por el yoduro se da por la recaptura del electrón de la banda de conducción (BC) por el colorante oxidado, a su vez el yoduro es regenerado por la reducción del triyoduro en el contraelectrodo. El circuito es completado por la migración del electrón a un resistor.

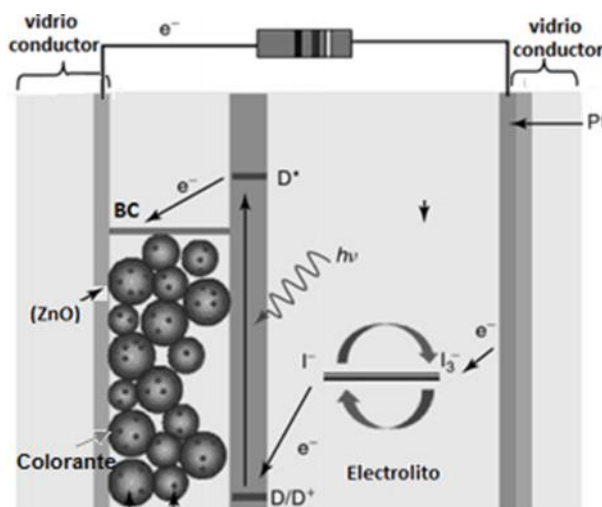


Fig. 1 Esquema de operación de una celda DSC.

PARTE EXPERIMENTAL

Fabricación de las nanopartículas de ZnO

El nanopolvo de ZnO fue preparado por la técnica de molienda mecánica de tipo húmedo usando el molino LMZ 05 de la marca Netzsch (ver Fig. 2). Dentro del tanque se introduce una mezcla de polvo de ZnO micrométrico con agua destilada en una proporción al 3%, también se añadió polietilenglicol PEG como dispersante en una proporción al 0.3 % con respecto al agua. Los elementos de molienda que fueron usados dentro de la cámara del molino

son microesferas de óxido de zirconio estabilizado con Itrio, el diámetro promedio de las esferas es de 0.3mm.

Estas microesferas se encargan de fracturar las partículas de ZnO hasta reducir su tamaño hasta un rango nanométrico (menores a 120 nm) después de 4.5 horas de molienda considerando que las microesferas ocuparon en la cámara un volumen de 65%, la velocidad de trabajo del rotor fue de 1375 rpm y la velocidad en la bomba de alimentación fue de 300 rpm [6].

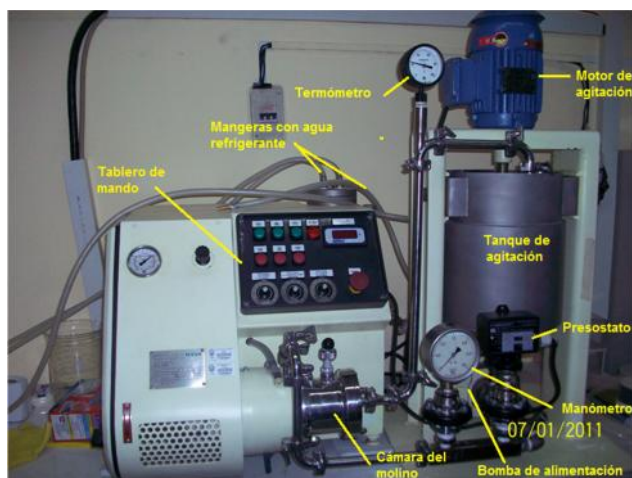


Fig. 2 Molino Netzsch LMZ 05 indicando sus partes.

Preparación del dispositivo DSC

El polvo de nanopartículas de ZnO obtenido por la molienda mecánica fue mezclado con etanol en una proporción de 1:4 para obtener una pasta al calentarla y agitarla simultáneamente.

El electrodo de trabajo se construye al depositar la pasta sobre un sustrato conductor FTO ($\text{SnO}_2\text{:F}$) cubriendo un área aproximada de 0.25cm^2 por el método doctor blade, seguidamente se sinterizó a 400°C por 60 minutos. Luego del tratamiento térmico se sumergió el electrodo de trabajo por 12 horas en diferentes colorantes como el colorante comercial N719 (Ruthenizer 535-bisTBA) y el colorante D35 sintetizado en un trabajo anterior [7]. Los colorantes se diluyeron en etanol a una concentración de 0.3 mM.

En el presente trabajo los contraelectrodos consistieron de películas delgadas de platino y del polímero PEDOT depositados sobre FTO.

El recubrimiento de platino se logró al depositar una solución formada por H_2PtCl_6 en etanol a una concentración de 4.8mM para después calentarla a 400°C por 30min.

El recubrimiento del PEDOT se logro por polimerización electroquímica del monómero etilendioxitiofeno (EDOT) en una solución acuosa al 0.01 M mezclado con 0.1 M del surfactante dodecilsulfato sódico (NaSDS). Los electrolitos usados para regenerar los colorantes utilizados fueron los pares redox triyoduro/yoduro (I_3^-/I^-) y la basada en cobalto $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$.

RESULTADOS

Caracterización morfológica y estructural de las nanopartículas de ZnO

Se realizó un estudio morfológico de las nanopartículas de ZnO por microscopia electrónica de barrido (MEB) donde puede apreciarse el cambio brusco en la morfología de la partícula de ZnO (ver la Fig. 3a y 3c).

Antes del proceso de molienda las partículas presentan formas esféricas pero a medida que el proceso toma lugar las partículas disminuyen de tamaño, se aglomeran presentando formas irregulares producto de la deformación plástica.

Las partículas de ZnO luego del proceso de molienda se muestran en la Fig. 3b donde se puede apreciar aún la presencia de un componente orgánico formando una capa alrededor de las partículas proveniente del dispersante PEG y del poliuretano (PU) que cubre el interior de la cámara del molino. La Fig. 3c muestra el producto final logrado luego del tratamiento térmico que se realizó a 400°C para eliminar los residuos orgánicos.

La distribución de tamaños es muy ancha variando de 20nm a 120nm con un promedio de 60nm (ver la Fig. 3d).

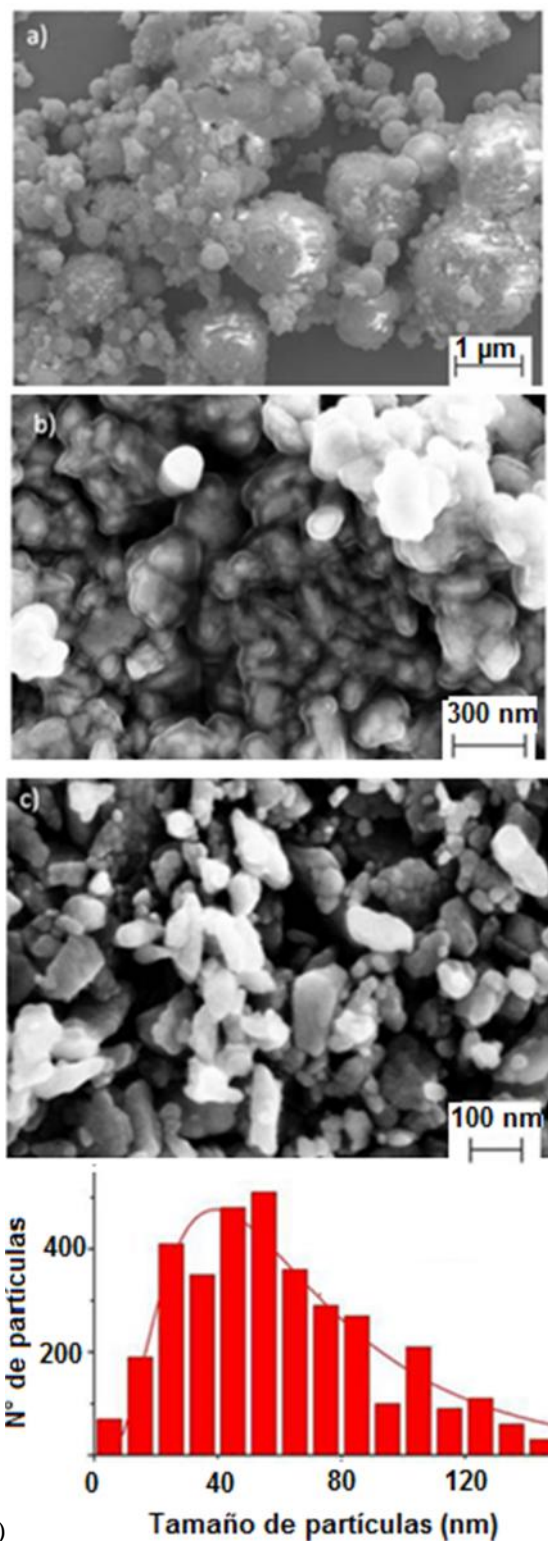


Fig. 3 Micrografías FE-SEM de las nanopartículas de ZnO.

Se realizó la difracción de rayos X para las muestras de ZnO obtenidas después del proceso de molienda obteniendo un cambio en los difractogramas durante el proceso de molienda como es mostrado en la Fig. 4. No se registró desplazamientos de los picos de difracción lo cual implica que la estructura del ZnO no fue modificada al introducir el dispersante PEG en la mezcla. Sin embargo el ensanchamiento de los picos evidencia la disminución en el tamaño de grano hasta un valor promedio de 22nm.

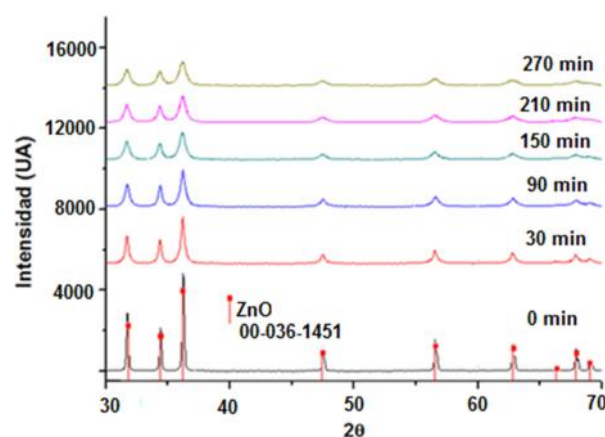


Fig. 4 Difractogramas de rayos X de las nanopartículas de ZnO realizadas antes de iniciar la molienda y a medida que avanza el proceso de molienda

Caracterización eléctrica de las celdas ensambladas

Para la evaluación de las celdas sensibilizadas DSCs se utilizaron electrodos de ZnO cubriendo un área de 0.25 cm² con un espesor promedio de 12 μm. La caracterización corriente-voltaje (I-V) fue realizada con la ayuda de un medidor de corriente Keithley 2400 y un simulador solar Newport modelo 91160 el cual hace incidir una radiación de aproximadamente 1000W/m². Para las mediciones de eficiencia de conversión de fotones a corriente (IPCE), se utilizó un arreglo de dispositivos controlados por computadora el cual consistió de una lámpara de Xenon (Spectral Products ASB-XE-175) como fuente de radiación, un monocromador (Spectral products CM110) y potenciostato (EG&G PAR 273), ver Fig. 5.

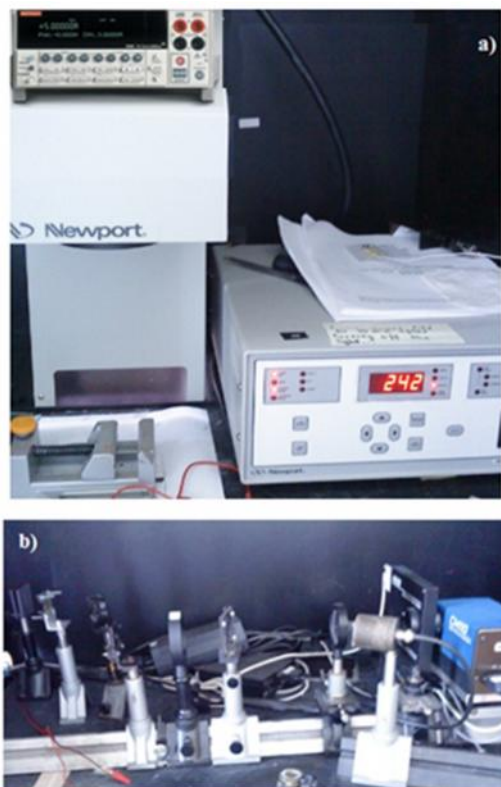


Fig. 5 Equipos utilizados para evaluar: a) la eficiencia de las celdas a través de la variación de corriente y voltaje I-V y (b) la eficiencia de conversión entre fotones incidentes en corriente eléctrica IPCE.

Para los cálculos de eficiencia se utilizó la razón entre la potencia máxima obtenida (P_m) y la potencia de radiación incidente (P_{in}) sobre la celda:

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{I_{sc}V_{oc}FF}{P_{in}} \quad (1)$$

Donde:

I_{sc} : Corriente en corto circuito

V_{oc} : Voltaje en circuito abierto

Para los cálculos de IPCE se utilizó la siguiente relación:

$$IPCE(\lambda) = \frac{1240J_{sc}}{P_{in}\lambda} \quad (2)$$

Donde:

λ es la longitud de onda (nm)

J_{sc} es la densidad de corriente en corto circuito (mAcm^{-2})

P_{in} : radiación incidente (Wm^{-2})

Se evaluó diferentes tipos de celdas obteniendo los siguientes resultados: (Tabla 1).

Tabla 1. Efecto de la variación del material de contraelectrodo sobre las características de las celdas.

Celda N°	Colorante	Electrolito	Contra Electrodo	FF	%	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm^2)
1	D35	I_3^-/I^-	Platino	0.48	1.01	0.52	4.0
2	D35	I_3^-/I^-	PEDOT	0.54	1.02	0.51	3.7
3	D35	Co^{+2}/Co^{+3}	Platino	0.46	0.79	0.53	3.8
4	D35	Co^{+2}/Co^{+3}	PEDOT	0.36	1.60	0.80	5.4
5	N719	I_3^-/I^-	Platino	0.67	1.23	0.50	3.6
6	N719	Co^{+2}/Co^{+3}	Platino	0.52	0.37	0.33	2.1
7	N719	Co^{+2}/Co^{+3}	PEDOT	0.54	0.44	0.34	2.3

Estos datos fueron obtenidos a partir de las figuras 6, 7 y 8.

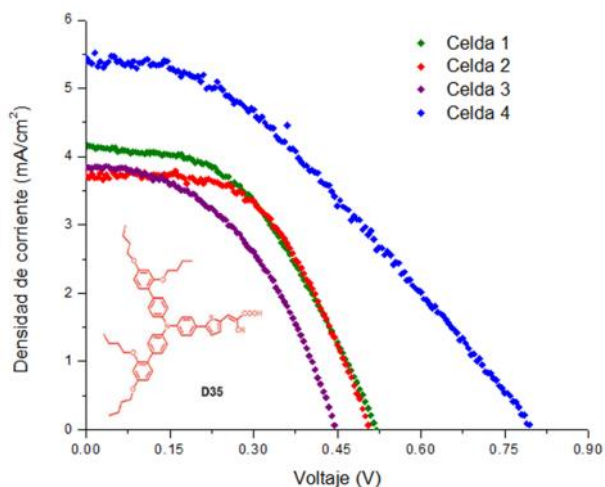


Fig. 6 Curvas J-V de las celdas que usaron al D35 como colorante variando el electrolito y el contraelectrodo

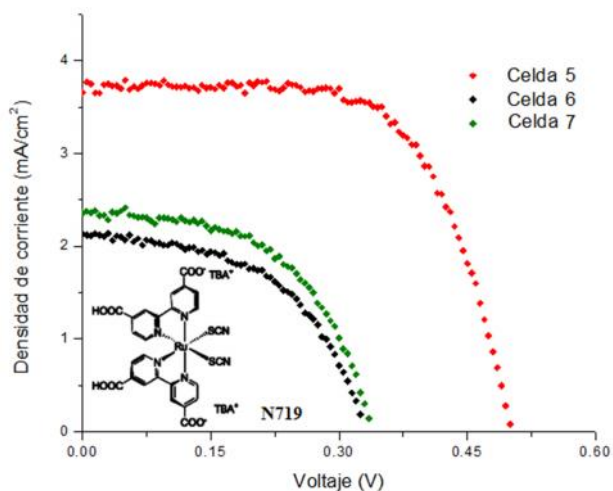


Fig. 7 Curvas J-V de las celdas que usaron al N719 como colorante variando el electrolito y el contraelectrodo.

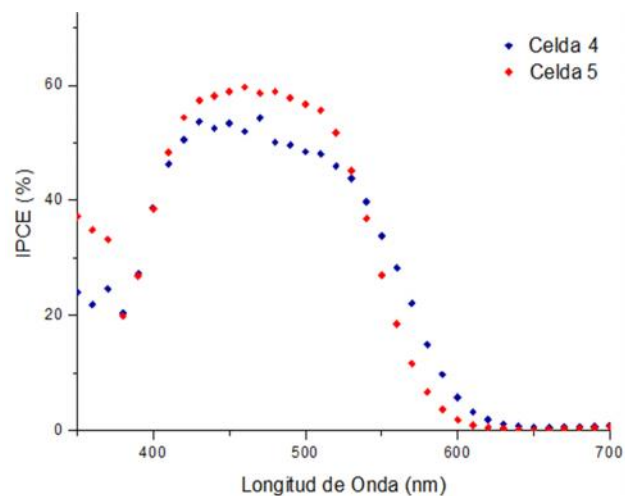


Fig. 8 Comparación entre los espectros IPCE de dos celdas que utilizaron distintos colorantes.

CONCLUSIONES

Por medio de las micrografías MEB y un conteo asistido con el programa ImagemPro se estimó que el diámetro promedio de las nanopartículas de ZnO obtenido al final del proceso de molienda es aproximadamente 60 nm. Sin embargo, no se obtiene una buena uniformidad.

Los resultados de difracción de rayos X indican que no se produjo modificación en la estructura cristalina del ZnO producto de la adición del dispersante y contaminantes.

Por medio de la caracterización eléctrica de las celdas que utilizaron las nanopartículas de ZnO como electrodo se registró un incremento de la eficiencia en las celdas que utilizaron al polímero PEDOT como contraelectrodo en vez del platino en sistemas que tienen al D35 como colorante y al complejo a base de cobalto reducido como electrolito. También se comprobó que las celdas que usaron el colorante metalorgánico N719 con el electrolito del par redox I_3^-/I^- tienen mejores eficiencias que las celdas que usaron el colorante N719 con el electrolito del par redox Co^{+2}/Co^{+3} . La eficiencia IPCE no se alteró significativamente al variar de colorante, manteniendo un valor cercano al 60%.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo contó con la colaboración del Laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad de Uppsala-Suecia dirigido por el Dr. Anders Hagfeldt. Asimismo se menciona que este trabajo forma parte de la Cátedra CONCYTEC en Nanomateriales. Los autores también agradecen la colaboración del Dr. José Solís por su ayuda con la difracción de rayos X.

REFERENCIAS

1. **O'Regan, B., Gratzel, M.**, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO₂ films". *Nature*, 353, pp.737–740. 1991.
2. **Martinson, A. B. F., Elam, J. W., Hupp, J. T., Pellin, M. J.**, "ZnO Nanotube Based Dye-Sensitized Solar Cells". *NanoLett.* 7, pp. 2183–2187, 2007.
3. **Memarian, N., Concina, I., Braga, A., Rozati, S. M., Vomiero, A., Sberveglieri, G.**, "Hierarchically Assembled ZnO Nanocrystallites for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells". *Chem., Int. Ed.*, 50, pp. 12321–12325, 2011.
4. **Tian, H., Yu, Z., Hagfeldt, A., Kloo, L., Sun, L.**, "Organic Redox Couples and Organic Counter Electrode for Efficient Organic Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 133, pp. 9413–9422, 2011.
5. **Feldt, S., Gibson, E., Gabrielsson, E., Sun, L., Boschloo, G., Hagfeldt, A.**, "Design of Organic Dyes and Cobalt Polypyridine Redox Mediators for High-Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells", *J. Am. Chem. Soc.*, 132, pp.16714–16724, 2010.
6. **Ramos C., Quintana M., Estrada W.**, "Desarrollo y optimización del proceso de molienda mecánica para la fabricación de nanopartículas de ZnO", XX Simposio Peruano de Física. Tacna, 2011.
7. **Hagberg, D. P., Jiang, X., Gabrielsson, E., Linder, M., Marinado, T., Brinck, T., Hagfeldt, A., Sun, L.**, "Symmetric and unsymmetric donor functionalization. comparing structural and spectral benefits of chromophores for dye-sensitized solar cells", *J. Mater. Chem.*, 19, pp.7232, 2009.
8. **Ellis, H., Vlachopoulos, N., Häggman, L., Perruchot, C., Jouini, M., Boschloo, G., Hagfeldt, A.**, "PEDOT counter electrodes for dye-sensitized solar cells prepared by aqueous micellar electrodeposition", *Electrochimica Acta* 107, pp. 45-51, 2013.

Email: ramos9412000@yahoo.es

Recepción de originales: abril 2013

Aceptación de originales: abril 2013