



## Alternativas de bajo coste a la captura fotovoltaica

José Ramón Jurado y Eva Chinarro  
Instituto de Cerámica y Vidrio, ICV-CSIC

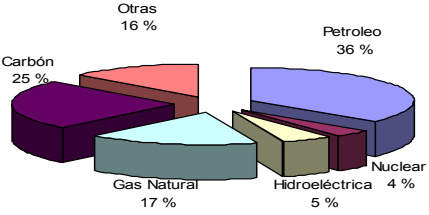
Marzo-2007



Marzo-2007



### Necesidad de las celdas fotovoltaicas.



Fuente	Porcentaje
Petroleo	36 %
Carbón	25 %
Gas Natural	17 %
Otras	16 %
Hidroeléctrica	5 %
Nuclear	4 %

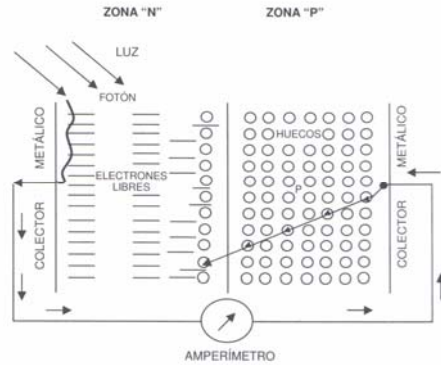
El efecto beneficioso del protocolo de KIOTO

**Cinco prioridades frente al cambio climático.** Medio Ambiente - 01/02/2007 10:40 | Jeremy Rifkin (Fuente: [El País](#))

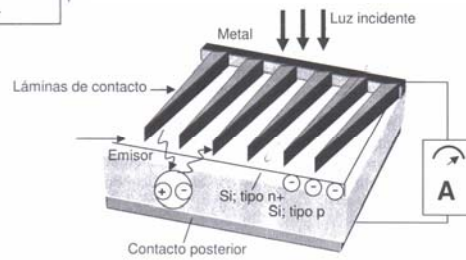
- Reducir el consumo de combustibles fósiles al menos un 20%
- Reducir al 2020 un 30% (niveles 1990) las emisiones de CO<sub>2</sub> y otros gases que contribuyen al calentamiento global
- Establecimiento (gobiernos) de un parámetro aplicable a la producción a partir de fuentes energéticas renovables, 33% de la electricidad de cada país y 25% de su energía total en 2020.
- El hidrógeno es la última fase que nos llevará a una era posterior al carbono
- Reconfigurar las redes eléctricas de cada país, obtención de su propia energía

## Efecto fotovoltaico (La Radiación Solar)

Luz → Electricidad



Funcionamiento de la celda solar



Efecto fotovoltaico Becquerel (1839)

M.Carlos Tobajas Vázquez. "Energía solar fotovoltaica". Cano Pina S.L. Ed. Ceysa. 2005

## Tipos de celdas fotovoltaicas

- Células monocristalinas (15-18% rend.). Si dopado B
- Células policristalinas (12-14% rend.) + delgadas
- Células de Si amorfo (<10% rend.) + capacidad absorción de luz, ++ finas
- Células de sulfuro de Cd y sulfuro de Cu (<10% rend. Lab.), fácil fabricación
- Células de arseniuro de Ga (27-28% rend. th.), materia prima cara
- Células bifaciales (30% rend.) Doble unión P-N, recoge radiación frontal y reflejada en el suelo



Si policristalino



Celdas fotovoltaicas con diferentes especificaciones y materiales (todas Si)

M.Carlos Tobajas Vázquez. "Energía solar fotovoltaica". Cano Pina S.L. Ed. Ceysa. 2005



### La Crisis del Silicio

La Asociación de Productores de Energías Renovables APPA advierte de una burbuja en el sector solar fotovoltaico:

**sólo hay 38 MW conectados y peticiones por 6.000 MW**

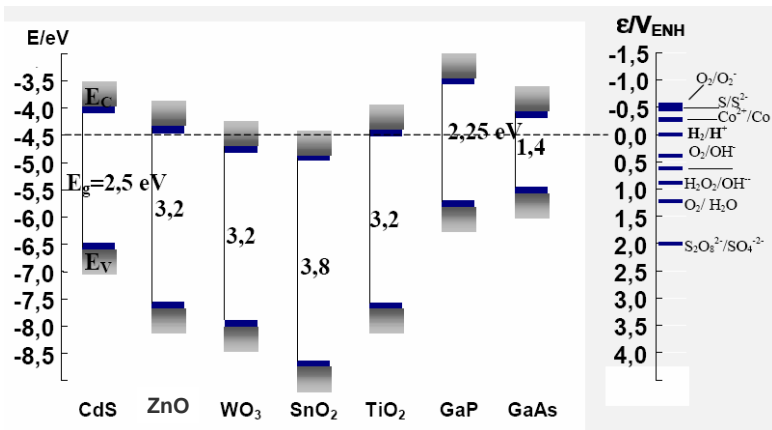
La APPA advierte que el sector de la energía solar fotovoltaica ⇒ sobrecalentamiento



no se corresponde ni con la realidad del mercado español, aún inmaduro, ni con la disponibilidad de paneles, puesto que la gran mayoría de los fabricantes tienen comprometida su producción durante varios años



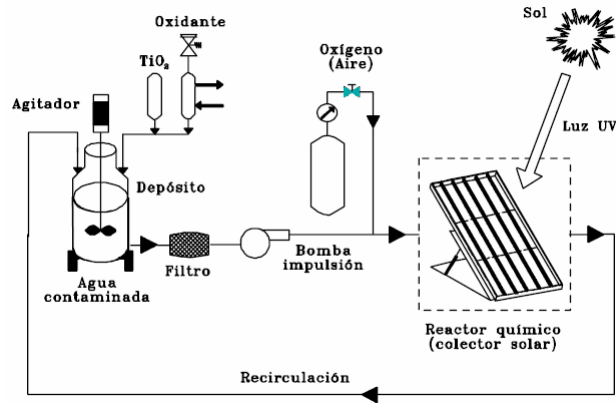
### Semiconductores con Actividad Fotocatalítica.



Posición relativa de los bordes de las bandas de conducción y de valencia y de algunos pares redox

Roberto J. Candal y col. "Semiconductores con actividad fotocatalítica" Cap.4 Texto colectivo Red CYTED VIII-G, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Ed. Miguel A. Blesa. 2001

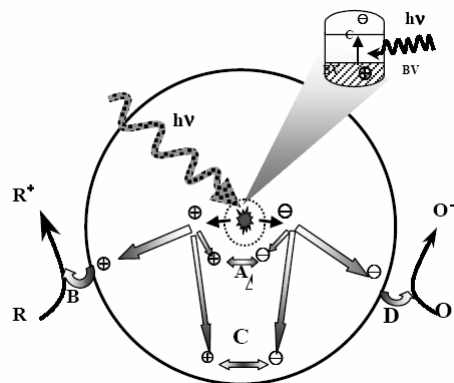
Ej. reactor con semiconductores con Actividad Fotocatalítica.



Esquema típico de un sistema de fotocatalisis para el tratamiento de contaminantes en agua

Julián Blanco y col. "Purificación de aguas por fotocatalisis heterogénea: estado del arte" Cap.3 Texto colectivo Red CYTED VIII-G, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Ed. Miguel A. Blesa. 2001

Actividad fotoelectroquímica



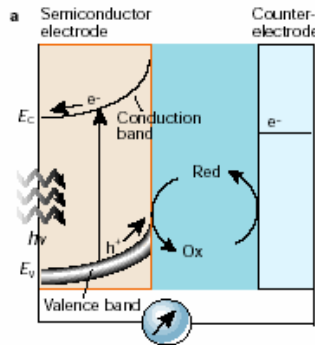
Procesos de recombinación y transferencia de electrones huecos

Sara A. Birmes y col. "Fotocatalisis asistida por potencial" Cap.8 Texto colectivo Red CYTED VIII-G, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Ed. Miguel A. Blesa. 2001

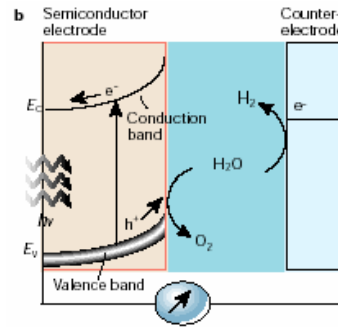


### La celda fotoelectroquímica

Principio de operación de las celdas fotoelectroquímicas basadas en semiconductores tipo n



Celda regenerativa produciendo corriente eléctrica a partir de luz solar

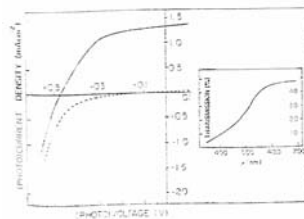


Celda que genera un combustible químico, H<sub>2</sub>, por fotoelectrolisis del agua

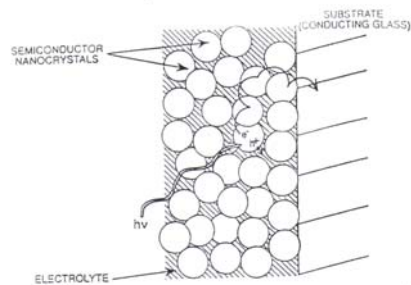
M. Grätzel, "Photoelectrochemical cells" Nature 414 (2001) 338-344



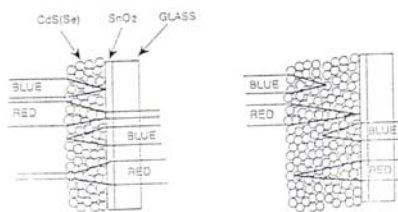
### La celda fotoelectroquímica nanocrystalina



Curvas I-V bajo iluminación solar (920 W/m<sup>2</sup>), capas de CdSe en las caras de un vidrio conductor



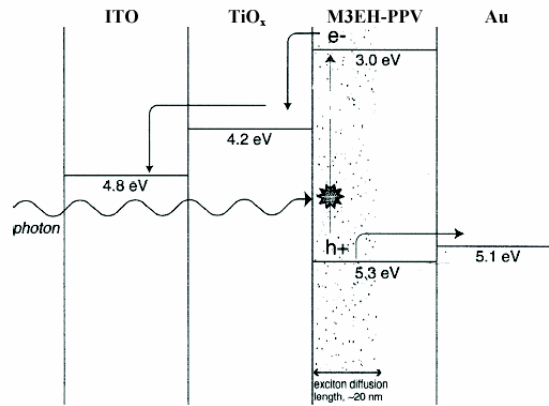
Modelo de capa nanocrystalina porosa y el contacto del electrolito con los cristalitas



Absorción de luz azul y roja por una capa fina (a, arriba) y una gruesa (b, abajo) en ambos modos de iluminación frontal y por detrás

G.Hodes y col. "Nanocrystalline photoelectrochemical cells. A new concept in photovoltaic cells" J. Electrochem. Soc. 139 (11) (1992) 3136-3140

## La celda fotoelectroquímica híbrida óxido-polimérica.



Peter Journey-Kilarney, "Photoaction Current Spectra of Polymer Solar Cells". Thesis submitted in partial fulfillment of the requirements of the degree of Bachelor of Science in Physics. UC Santa Cruz. June 2001

## Tejas fotovoltaicas

Construir un tejado y al mismo tiempo producir electricidad para la vivienda

idea nueva

Fabricar tejas que parecen tejas y producen electricidad

tecnología nueva

Un sistema de conexión extremadamente bien pensado facilita la instalación de una forma flexible y rápida. El concepto de la construcción flexible con Tejas Fotovoltaicas de Silicio permite instalar potencias mínimas y hasta las más grandes depende de las necesidades. La instalación puede ser efectuada para viviendas con o sin conexión a la red eléctrica y de esa manera se mantiene la estética de su vivienda/edificio



## Tejas fotovoltaicas

Las tejas fotovoltaicas basadas en silicio están ya muy avanzadas y se están fabricando e instalando en numerosos lugares, la idea es sustituir el panel clásico fotovoltaico por fabricación de tejas en las que se les ha incorporado directamente las cuatro capas, el material activo sigue siendo el Silicio.



 tablilla para tejados de asfalto



 teja fotovoltaica



## Tejas fotovoltaicas

Si → fotovoltaica

### Características generales de algunos modelos recientes

Los paneles para tejas tienen solamente 4 mm de grosor y las células de Si policristalino están montadas sobre una superficie de acero inoxidable que soporta hasta una curvatura de 10 mm por el lado más largo y 5 mm / 8 mm respectivamente por el lado corto. Diodos de corriente inversa están incluidos, otros tamaños y potencias disponibles bajo demanda.



Los “tejados solares” se orientan siempre hacia el sur y su inclinación debe ser aproximadamente igual a la latitud del lugar incrementada en 15°.



### Tejas fotovoltaicas

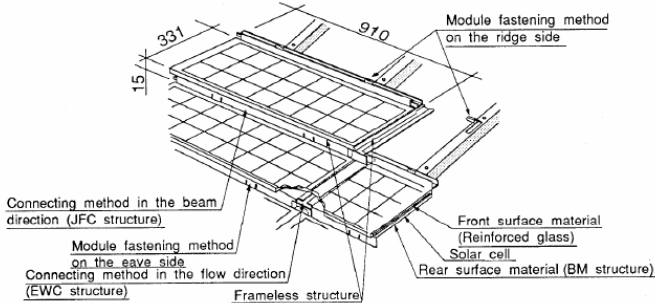


Los productos para la energía solar en los tejados pueden estar configurados en serie o en paralelo en la cubierta del tejado para formar un agrupamiento (array) de los elementos activos. Este array se usa en combinación con los productos tradicionales empleados en la construcción del tejado. El modelo que utilizan en este ej. son capas finas flexibles fotovoltaica se unen a la teja tradicional asfáltica.

Estos dispositivos innovadores producen beneficios para el medio ambiente porque no contaminan nada. Incluso son mucho más aceptados porque son mucho más baratos en materias primas.



### Tejas fotovoltaicas



módulos

N.Okuda y col. "A new type of photovoltaic shingle" IEEE (1994), First WCPEC, Hawaii





### Tejas fotoelectroquímicas basadas en estructuras nanocrystalinas

Sobre tejas normalizadas, realizar un proceso de deposición de los diodos y una malla de conexiones en serie y en paralelo.

Lo mejor es aprovechar las características geométricas de las tejas tradicionales sus curvaturas y formas especiales y depositarlos sobre ellas materias de bajo costo de las ilmenitas, casiteritas etc, que sean asequibles y que los métodos de conformado de capas finas sea barato y fácil de implementar.

✗ → celda fotoelectroquímica



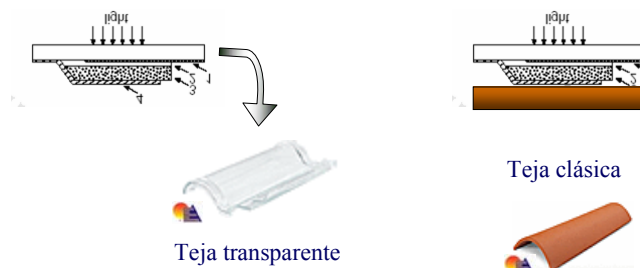
Rendimientos esperados ⇒ 1-2% ☞ superficie es todo el tejado.

El diseño definitivo de las tejas será modelado y se llevará a cabo en casas con un solo plano inclinado y dirigido hacia el sol el máximo tiempo posible.



### Celdas fotoelectroquímicas para aplicación en tejas

El sustrato es la teja donde se colocan las cuatro capas, los dos diodos y los dos colectores/electrodos de corriente. Una alternativa es la expuesta en el dibujo.





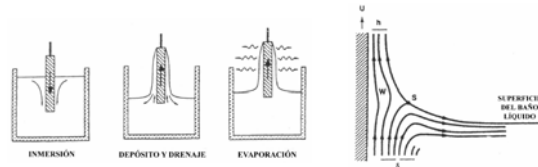
## Conformado de dispositivos fotoelectroquímicos

➤ Preparación láminas delgadas, suspensiones en fase líquida

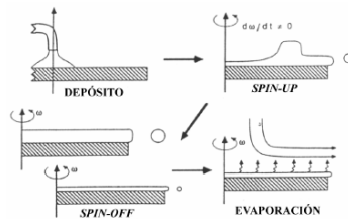
Suspensiones del polvo prefabricado

Sol-gel

Dip-coating



Spin-coating



Roberto J. Candal y col. "Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis" Cap.7 Texto colectivo Red CYTED VIII-G, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Ed. Miguel A. Blesa, 2001



## Preparación de pilas de combustible

SOFC, PEM, celda fotoelectroquímicas

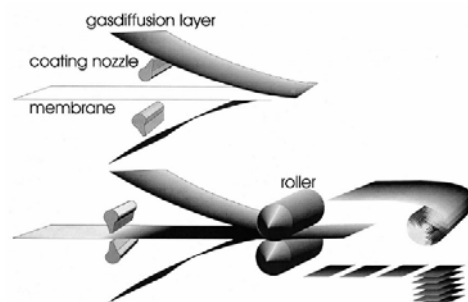


Fig. 1. Scheme of the dry production technique for PEFC and DMFC MEAs.

“Spray” de una capa catalítica en seco directamente sobre la membrana.

El proceso se divide en tres pasos:

- Preparación de los polvos de electrodo
- Dry spraying del polvo sobre la membrana
- Compresión por rodillos (o no) en caliente de la membrana con las capas difusoras.

E. Gülzow et al. *J.Power Sources* 86 (2000) 352-362

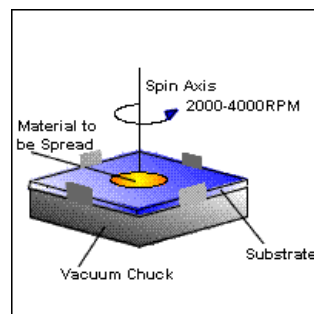
## Técnicas empleadas para la preparación de los BHJ

### Spincoating

El sustrato es sujetado sobre una superficie plana con un portabrocas.

La solución es vertida sobre el sustrato.

Se gira a una velocidad entre 2000-4000 rpm, obteniendo un filme delgado.



## Técnicas empleadas para la preparación de los BHJ

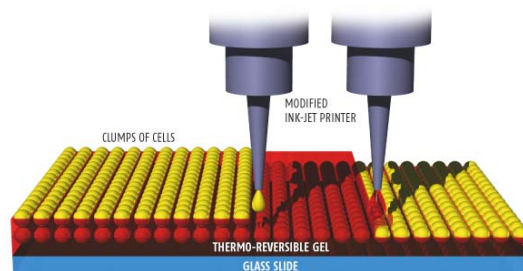
### Ink-jet printing

El sustrato está colocado sobre una plataforma, junto a ella hay una cámara de vídeo

En una micropipeta se introduce la solución que se irá depositando sobre el sustrato

#### PRINTING ORGANS

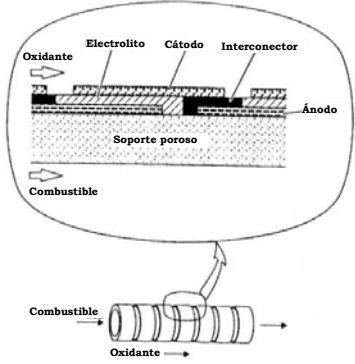
Organs could be built up layer by layer by printing clumps of cells onto a gel that turns solid when warmed. Once the cells have fused the gel can be removed simply by cooling it





### Preparación de pilas de combustible SOFC

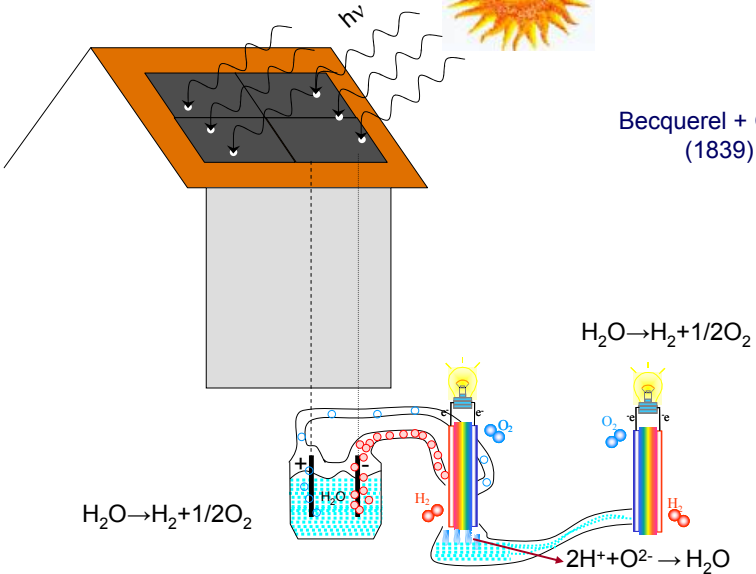
#### Configuración en bandas



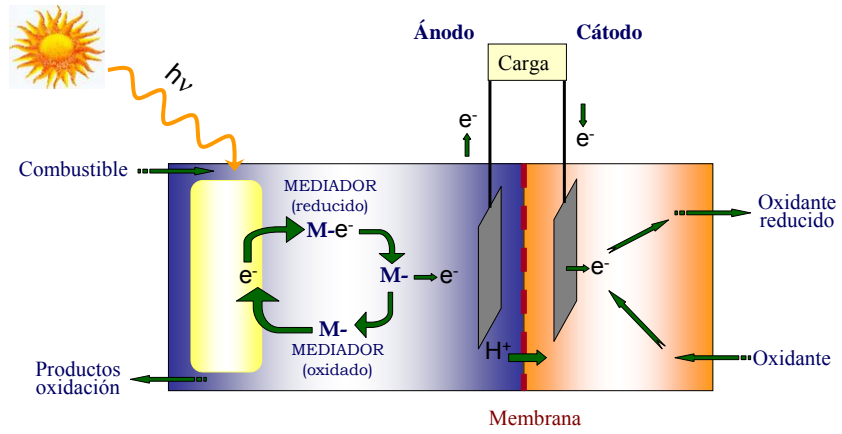
### Integración energía solar y pila de combustible



Becquerel + Grove (1839)



Integración biomasa, energía solar y pila de combustible



H.P. Bennetto. "Electricity generation by microorganisms". Biotechnology Edu. 1, (1990), 163-168

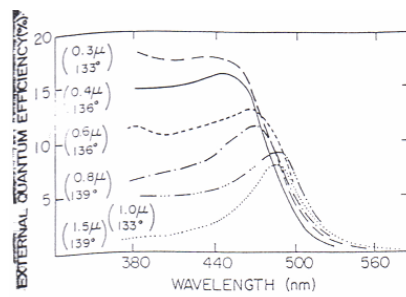
CONCLUSIONES

La crisis del Si demanda otras alternativas  
 las celdas fotoelectroquímicas, y las tejas fotoelectroquímicas

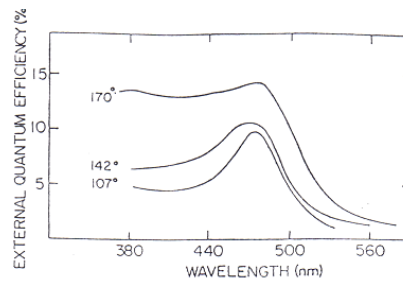
¿?

MUCHAS GRACIAS POR SU ATENCIÓN

Ej. Fotorespuesta según características del material



Fotorespuesta vs longitud de onda de capas electrodepositadas de CdSe de diferentes espesores y T

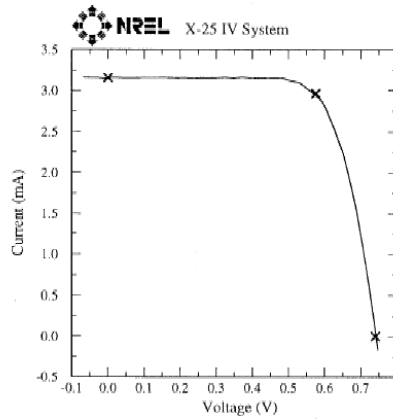


Fotorespuesta vs longitud de onda de capas electrodepositadas de CdSe de 1 μm de espesor a ≠ T

G.Hodes y col. "Nanocrystalline photoelectrochemical cells. A new concept in photovoltaic cells" J. Electrochem. Soc. 139 (11) (1992) 3136-3140



La celda fotoelectroquímica nanocrisalinas basadas en TiO<sub>2</sub>

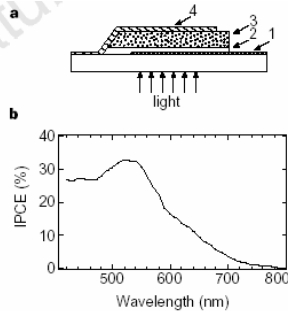


$V_{OC} = 0.7400 \text{ V}$                        $V_{max} = 0.5756 \text{ V}$   
 $I_{SC} = 3.159 \text{ mA}$                          $I_{min} = 2.961 \text{ mA}$   
 $J_{SC} = 18.62 \text{ mA/cm}^2$                    $P_{max} = 1.704 \text{ mW}$   
 Fill factor = 72.91%                  Efficiency = 10.0%  
 U95 = ±5% for efficiency  
 U95 = ±3% for  $I_{SC}$

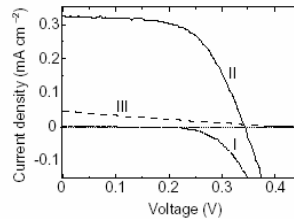
C.J. Barbé y col. "Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications" J. Am. Ceram. Soc. 80 (12) (1997) 3157-3171



La celda fotoelectroquímica nanocrisalinas basadas en TiO<sub>2</sub>



La capa de TiO<sub>2</sub> mesoporosa de 4.2 mmde espesor está sensibilizada con Ru(II)L<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>, "spin-coated" con una disolución de 0.17M OMeTAD, 0.33mM N(PhBr)<sub>3</sub>SbCl<sub>6</sub> y 15mM Li[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N en clorobenceno con 5% acetonitrilo



- a) Estructura del dispositivo fotovoltaico:
1. Vidrio cubierto con una capa conductora de SnO<sub>2</sub>/F
  2. Capa compacta de TiO<sub>2</sub>
  3. dye-sensitizador
  4. electrodo de oro
- b) Espectro de acción de la fotocorriente con el dye, de la estructura de arriba.
- IPCE= N° e- generados por luz monocromática en el circuito externo / N° fotones incidentes

Curvas densidad de corriente/voltaje, del mismo dispositivo.

- I. Obtenida en la oscuridad
- II. Bajo luz blanca a 9.4 mW/cm<sup>2</sup>
- III. Otra celda que no contiene N(PhBr)<sub>3</sub>SbCl<sub>6</sub> ni Li[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N

U.Bach y col. "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO<sub>2</sub> solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies" Nature 395 (1998) 583-585



Efecto de la porosidad

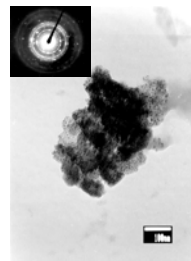
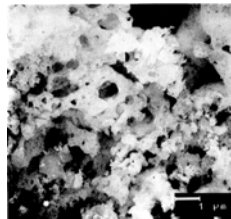
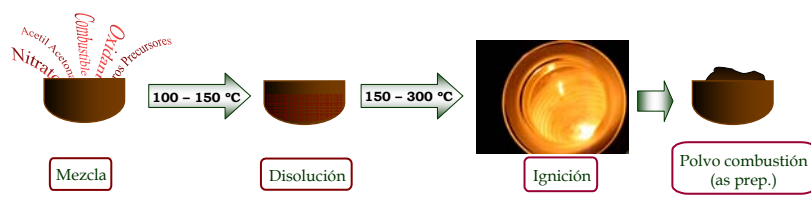
Comparación de propiedades fotovoltaicas de dos electrodos de TiO<sub>2</sub> con la mismas área específica con diferente distribución de tamaños de poro

	$I_{SC}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{OC}$ (mV)	Efficiency (%)
Electrode with average pore size of 4 nm			
1/10 Sun	1.4	550	4.72
1 Sun	9.2	620	3.38
Electrode with average pore size of 20 nm			
1/10 Sun	1.3	560	4.9
1 Sun	12.1	630	5

C.J. Barbé y col. "Nanocrystalline titanium oxide electrodes for photovoltaic applications" J. Am. Ceram. Soc. 80 (12) (1997) 3157-3171



Preparación de materiales Combustión



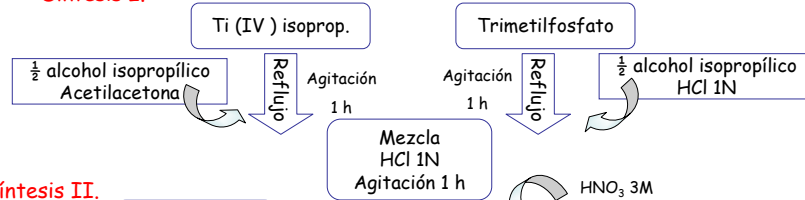




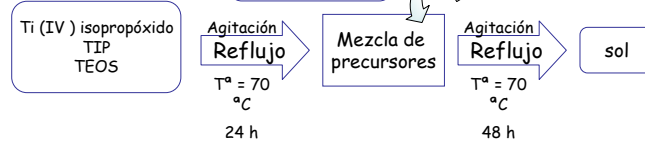
Preparación de materiales

Soles inorgánicos. Sol-gel polimérico (sin agua)

Síntesis I.



Síntesis II.



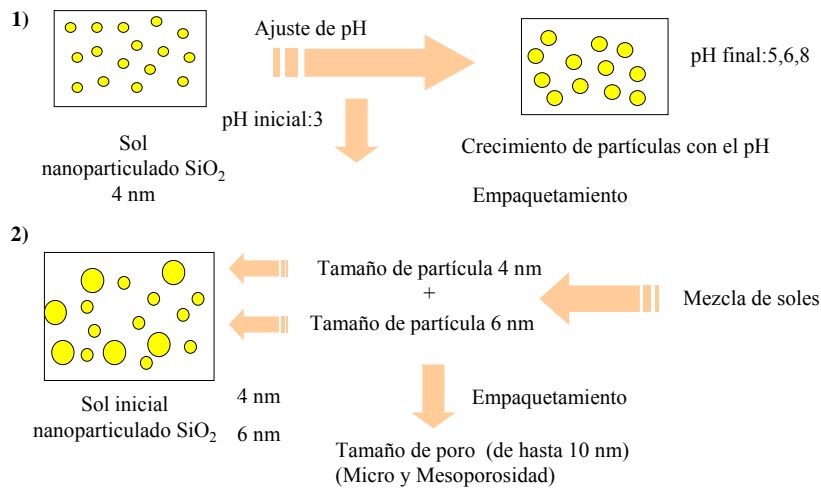
Esquema del volcado para la preparación de la membranas híbridas



Preparación de materiales

Ceramicas nanoporosas (alta porosidad) a partir de sol-gel coloidal (mucho agua)

TEOS/H<sub>2</sub>O 1:83 (Sistema bifásico), sin adición de alcohol, Diálisis



Tamaño de poro (de hasta 10 nm, pH 6) (Micro y Mesoporosidad)



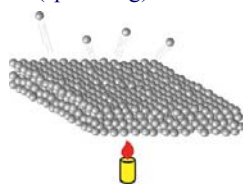
## Conformado de dispositivos fotoelectroquímicos

### ➤ Métodos en fase vapor

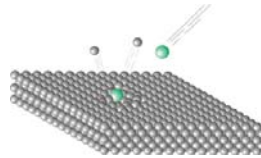
#### Evaporación

Depósito químico de vapor (CVD, inglés chemical vapor deposition)

#### Bombardeo (sputtering)



Evaporación



Sputtering

Campo eléctrico entre cátodo (target) y ánodo (wafer) → Ioniza el gas (Ar, elevado peso atómico) → plasma → colisión en el target → depósito

Roberto J. Candal y col. "Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis" Cap.7 Texto colectivo Red CYTED VIII-G, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Ed. Miguel A. Blesa. 2001



## Conformado de dispositivos fotoelectroquímicos

- Aerografía
- Serigrafía
- Deposición por inmersión (Dip- Coating)
- Slip coating
- Spray dry
- Extrusión
- Prensado
- Colage y colage en cinta
- Conformado de cuatro capas sobre sustrato transparente

Roberto J. Candal y col. "Materiales para fotocatalisis y electrofotocatalisis" Cap.7 Texto colectivo Red CYTED VIII-G, Eliminación de contaminantes por fotocatalisis heterogénea. Ed. Miguel A. Blesa. 2001