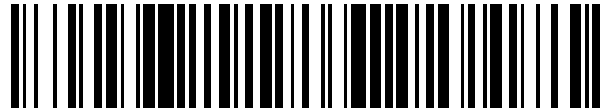


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 427 405**

51 Int. Cl.:

H01G 9/20

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2010 E 10713830 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2013 EP 2419912**

54 Título: **Método para la fabricación de un dispositivo fotovoltaico**

30 Prioridad:

10.04.2009 EP 09005268

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.10.2013

73 Titular/es:

**TATA STEEL UK LIMITED (100.0%)
30 Millbank
London SW19 4WY, GB**

72 Inventor/es:

**WATSON, TRYSTAN MARTYN;
MABBETT, IAN y
WORSLEY, DAVID ANTHONY**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 427 405 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para la fabricación de un dispositivo fotovoltaico

La invención se refiere a un método para fabricar un electrodo de trabajo para uso en una celda solar sensibilizada con colorante (DSC) según el preámbulo de la reivindicación 1.

5 Las celdas solares sensibilizadas con colorante (DSCs) típicamente consisten en un electrodo de trabajo y un contraelectrodo. El electrodo de trabajo comprende un sustrato conductor con un óxido metálico semiconductor en nanopartículas y un colorante adsorbido sobre el óxido metálico para sensibilizarlo a una mayor porción del espectro solar. El contraelectrodo comprende una capa conductora y un material catalítico tal como platino depositado sobre la capa conductora. El electrodo de trabajo y el contraelectrodo pueden estar unidos conjuntamente usando sellantes y separadores para formar un espacio bien definido en el que se aloja un electrolito. El electrolito es típicamente un par redox yoduro/yodo en un disolvente orgánico.

Una etapa crítica en la fabricación de tales DSCs es la deposición del óxido metálico en nanopartículas sobre el sustrato conductor y exponerlo a altas temperaturas. El óxido metálico se puede depositar sobre el sustrato conductor en forma de una pasta, comprendiendo la pasta el óxido metálico, un disolvente y opcionalmente un aglomerante y/u opcionalmente plastificantes orgánicos, estabilizantes de partículas y tensioactivos no iónicos. La pasta se somete a continuación a un tratamiento térmico para retirar el disolvente y el aglomerante de la pasta dejando una capa de óxido metálico mesoporoso sobre el sustrato conductor. Si se proporcionan temperaturas suficientemente altas, ocurre la sinterización del metal, lo que incrementa el número de interconexiones entre las partículas de óxido metálico ("necking") y consecuentemente la conductividad eléctrica del óxido metálico. La alta superficie específica asociada al óxido metálico en combinación con un incremento del número de interconexiones entre las partículas de óxido metálico permite que el óxido metálico funcione como una "esponja ligera" una vez que se ha adsorbido un colorante sensibilizante sobre la superficie del óxido metálico.

En el actual estado de la técnica, se usa típicamente un horno de convección para retirar el disolvente y el aglomerante de la pasta y para sinterizar el óxido metálico. Usando este método, el sustrato se somete típicamente a un tratamiento térmico de una duración de aproximadamente 30 minutos. Sin embargo, el uso de un horno de convección con un tratamiento térmico de esta duración tiene un impacto sustancial en el coste de capital y funcionamiento del procedimiento de fabricación de la DSC.

El documento US2002/0015881 A1 describe que la "cocción", es decir el calentamiento de las partículas semiconductoras a alta temperatura para manifestar conductividad eléctrica y para retirar la materia innecesaria de la superficie de las partículas, se consigue no por calentamiento a alta temperatura, sino irradiando las partículas semiconductoras con luz infrarroja que tiene una absorción a la que tienen una absorción las moléculas de agua.

Es un objetivo de esta invención incrementar la velocidad y eficiencia cuando se retira un aglomerante y un disolvente de una pasta una vez se ha depositado la pasta sobre un sustrato conductor.

Es otro objetivo de esta invención proporcionar un método rápido y eficiente para retirar el disolvente y el aglomerante de la pasta previamente a calentar la pasta en un horno de convección.

Es un objetivo adicional de esta invención incrementar el número de interconexiones entre las partículas de óxido metálico para mejorar la conductividad eléctrica del óxido metálico y la eficiencia total de la DSC.

Es un objetivo de esta invención reducir el número de etapas del procedimiento en un procedimiento de fabricación de DSC.

40 Según un primer aspecto de la invención se proporciona un método para fabricar un electrodo de trabajo para uso en una celda solar sensibilizada con colorante que comprende las etapas consecutivas de:

I. Proporcionar un sustrato (1) conductor que tiene un primer lado y un segundo lado.

II. Depositar una pasta (3) que comprende un óxido (4) metálico, un disolvente y opcionalmente un aglomerante (5) sobre el primer lado del sustrato conductor

45 III. Retirar el disolvente

IV. Retirar opcionalmente el aglomerante

V. Sinterizar el óxido metálico

VI. Sensibilizar el óxido metálico con un colorante

50 en el que la retirada de por lo menos parte del disolvente y la retirada opcionalmente de por lo menos parte del aglomerante en una sola etapa y/o la sinterización del óxido metálico se efectúa usando radiación electromagnética que tiene una longitud de onda en el intervalo de 200 nm a 3.000 nm, provocando dicha radiación que se caliente el

- 5 substrato rápidamente y transfiera el calor a la pasta. Ventajosamente, según la invención, el disolvente y opcionalmente el aglomerante se retiran de la pasta mucho más rápido que en un horno de convección debido a que el calor se transfiere rápidamente del substrato metálico a la pasta por conducción térmica. Además, la retirada del aglomerante conduce a un incremento de la superficie específica del óxido metálico, que permite que se adsorba una mayor concentración de moléculas de colorante sobre la superficie del óxido metálico. Esto a su vez debe incrementar el rendimiento y la eficiencia de la DSC. La radiación electromagnética que se usa para retirar el disolvente y el aglomerante de la pasta podría también sinterizar el óxido metálico, esto podría provocar necking de las partículas de óxido metálico e incrementar la conductividad eléctrica del óxido metálico y la eficiencia total de la DSC.
- 10 En una realización preferida de la invención por lo menos parte del disolvente y opcionalmente por lo menos parte del aglomerante se retiran en un primer tratamiento térmico usando radiación electromagnética y en el que se consigue la sinterización del óxido metálico en un segundo tratamiento térmico, preferentemente usando un horno de convección. Sometiendo el substrato al primer tratamiento térmico por lo menos una parte del disolvente y opcionalmente por lo menos parte del aglomerante se retiran rápidamente de la pasta. Por lo tanto, la energía
- 15 térmica proporcionada en el segundo tratamiento térmico es con el propósito de sinterizar el óxido metálico. Esto debe incrementar la velocidad total del procedimiento de fabricación de DSC dado que la temperatura requerida para sinterizar se puede alcanzar en un tiempo más corto, debido a la ausencia de por lo menos parte del disolvente y por lo menos parte del aglomerante, y reteniendo el substrato opcionalmente calor del primer tratamiento térmico. Además, la combinación del primer tratamiento térmico y del segundo tratamiento térmico debe reducir el consumo de energía y asegurar que se retira tanto aglomerante como sea posible. La presencia de aglomerante residual disminuirá el número de interconexiones entre las partículas de óxido metálico y reducirá la capacidad de adsorción de colorante debido a una reducción de superficie específica del óxido metálico expuesto. Ambos efectos conducirán a una reducción de la eficiencia de la DSC.
- 20 En otra realización preferida de la invención por lo menos parte del disolvente y opcionalmente por lo menos parte del aglomerante se retiran en un segundo tratamiento térmico, usando preferentemente un horno de convección y en la que la sinterización del óxido metálico se consigue en un primer tratamiento térmico usando radiación electromagnética. Ventajosamente, el uso del segundo tratamiento térmico para retirar por lo menos parte del disolvente y opcionalmente parte del aglomerante de la pasta debe asegurar que el calor proporcionado por el primer tratamiento térmico será para el propósito de sinterizar el óxido metálico. Esto debe incrementar el número de interconexiones entre las partículas de óxido metálico y la eficiencia fotovoltaica total de la DSC. Además, la velocidad total del procedimiento de fabricación de la DSC se debe incrementar dado que la temperatura requerida para sinterizar se puede alcanzar en menor tiempo debido a la ausencia de por lo menos parte del disolvente y por lo menos parte del aglomerante y reteniendo el substrato opcionalmente calor del segundo tratamiento térmico. Finalmente, la combinación del segundo tratamiento térmico y del primer tratamiento térmico debe asegurar que se retira tanto aglomerante como sea posible de modo que no afectará adversamente a la adsorción de colorante sobre el óxido metálico como se mencionó anteriormente.
- 25 En otra realización preferida de la invención se retira todo el disolvente y opcionalmente todo el aglomerante teniendo la ventaja de que se maximiza la superficie específica del óxido metálico y no está adversamente afectada la capacidad de adsorción de colorante sobre el óxido metálico. El uso solo del primer tratamiento térmico debe retirar el disolvente y el aglomerante de la pasta y sinterizar el óxido metálico en un periodo de tiempo mucho menor que si se usara el segundo tratamiento térmico se para efectuar cualquiera de las etapas anteriormente mencionadas.
- 30 En otra realización preferida de la invención el aglomerante usado es polietilenglicol o etilcelulosa. La porosidad de la capa de óxido metálico es importante ya que el electrolito que contiene el par redox debe ser capaz de penetrar en el óxido metálico. Es deseable una alta porosidad y se puede conseguir usando polietilenglicol o etilcelulosa en la pasta. Además, se pueden usar ambos aglomerantes en pastas imprimibles serigráficamente que permitiría que la invención se ampliara a escala industrial. Alternativamente, se pueden usar ambos aglomerantes en pastas que se depositan sobre substratos usando impresión por huecograbado, revestimiento en bobinas o un método de racleta. Ventajosamente, ambos aglomerantes son fácilmente accesibles, baratos y solubles en una serie de disolventes de bajo punto de ebullición.
- 35 En otra realización preferida de la invención el disolvente usado es etanol, o agua, o etanol y agua, o terpineol. Los disolventes anteriores son disolventes de relativamente bajo punto de ebullición que se pueden retirar fácilmente de la pasta a bajas temperaturas. Se espera que el uso de disolventes de relativamente bajo punto de ebullición incremente tanto la eficiencia de sinterización del óxido metálico como la retirada del aglomerante, dado que el calor que es conducido desde el substrato hasta la pasta no se pierde innecesariamente en retirar disolventes de alto punto de ebullición, por ejemplo. El uso de los anteriormente mencionados disolventes que son baratos y fácilmente accesibles permite también que se depositen materiales en polvo tales como el óxido metálico sobre el substrato conductor o un revestimiento conductor tal como el revestimiento conductor protector de un modo más manejable.
- 40 En otra realización preferida de la invención, el substrato conductor se calienta en su segundo lado, o en su primer lado y preferentemente en su primer lado y su segundo lado usando radiación electromagnética. Calentando el
- 45
- 50
- 55
- 60

substrato en su segundo lado, la velocidad a la que se calienta el substrato se puede aumentar ya que el substrato es capaz de absorber la cantidad máxima de radiación electromagnética disponible, es decir, la radiación electromagnética no es absorbida por la pasta antes de que llegue al substrato. Sin embargo, una ventaja de calentar el substrato en su primer lado es que el primer lado del substrato, que está en contacto directo con la pasta o el recubrimiento conductor protector se calentará a una velocidad ligeramente mayor que la masa, porque está más cerca de la fuente de radiación. Por lo tanto, se debe transferir calor a la pasta a una mayor velocidad y consecuentemente se debe tardar menos tiempo en retirar el disolvente y el aglomerante de la pasta y en sinterizar el óxido metálico. Además una proporción de la radiación electromagnética puede ser absorbida por componentes de la pasta lo que daría como resultado un calentamiento más eficiente. Calentando el substrato en su primer lado es posible retirar el disolvente y el aglomerante y sinterizar el óxido metálico en 13 segundos. Calentar el primer lado puede también evitar las dificultades asociadas a la incorporación de la invención a un proceso de fabricación industrial. Calentando el substrato tanto en su primer lado como en su segundo lado, la eficiencia y la velocidad a la que se retiran el aglomerante y el disolvente de la pasta debería aumentar dado que el substrato absorbe radiación más homogéneamente y la intensidad de la radiación es mayor. Por lo tanto, el substrato se calentará a una temperatura más alta durante un período de tiempo más corto, lo que debería acelerar las etapas de retirar el disolvente, retirar el aglomerante y sinterizar el óxido metálico.

En otra realización preferida de la invención el primer tratamiento térmico se efectúa en 5 a 50 segundos y más preferentemente en 5 a 25 segundos. Ventajosamente, estos tiempos más cortos mejoran el potencial de producción del procedimiento de fabricación y contribuirán en gran medida al potencial de escalamiento de la tecnología. Más importante, el método según la invención es aún capaz de retirar el disolvente y el aglomerante de la pasta y sinterizar el óxido metálico en un periodo de tiempo mucho más corto comparado con el estado de la técnica, es decir, en segundos en lugar de en muchos minutos.

En otra realización preferida de la invención el substrato conductor es un substrato metálico, preferentemente titanio o acero inoxidable o acero dulce, o acero revestido de cromo electrolíticamente (ECCS) o acero dulce que tiene un revestimiento de cinc o basado en cinc. Ventajosamente, los substratos metálicos se pueden conformar o deformar usando procedimientos tales como operaciones de conformado, repujado de metales, acuñación, grabado, perfilado, láser, marcado, prensado, maquinado, molienda mecánica o hidroconformado. Además, los substratos metálicos se pueden modificar en superficie manteniendo las propiedades deseables en volumen del substrato metálico. Por ejemplo los substratos metálicos se pueden modificar en superficie con el revestimiento conductor protector por procedimientos de impresión, deposición por bombardeo iónico, deposición de plasma, deposición química de vapor (CVD) o deposición física de vapor (PVD), sol-gel, procedimientos de deposición electroquímica (enmascaramiento) o estratificación. Los substratos metálicos absorben la radiación electromagnética y son excelentes conductores del calor. El titanio posee una excelente relación resistencia/peso y excelente resistencia a la corrosión por el electrolito, por este motivo no es necesario proporcionar a los substratos de titanio un revestimiento conductor protector, con el beneficio añadido de que se puede reducir el gasto dado que hay una etapa menos de procedimiento. Además, el titanio es conformable y es capaz de absorber radiación electromagnética y conducir el calor eficientemente. Los substratos de acero inoxidable exhiben buena resistencia a la corrosión por el electrolito y reflejan fotones hacia la capa de óxido metálico sensibilizado con colorante en virtud de su acabado especular, de este modo se espera que se incrementará la eficiencia de la DSC cuando se usan tales substratos. Los substratos de acero inoxidable son también conformables, tienen buena absorción electromagnética, buenas propiedades de conducción térmica y son menos caros que los substratos de titanio. Los substratos de acero dulce ofrecen otra alternativa más a los substratos tanto de titanio como de acero inoxidable debido a su bajo coste material. Sin embargo, a pesar de ser conformables y absorber la radiación electromagnética y conducir el calor eficientemente, los substratos de acero dulce se pueden corroer y no poseen una buena resistencia a la corrosión por el electrolito. Los substratos de acero dulce o de ECCS revestidos con un revestimiento de cinc o basado en cinc son también conformables, absorben la radiación electromagnética y pueden conducir el calor eficientemente hasta la pasta. Sin embargo, el cromo electrorevestido y el revestimiento de cinc o basado en cinc no posee buena resistencia a la corrosión por el electrolito.

En otra realización preferida de la invención se proporciona un revestimiento protector aislante eléctricamente sobre el substrato conductor. El revestimiento protector aislante eléctricamente puede ser un material orgánico tal como poliimida, poliamida, polietersulfonas o polímeros polifluorados, o un material mixto orgánico-inorgánico como pinturas basadas en silicona o sol-geles. El revestimiento protector aislante eléctricamente se puede aplicar por revestimiento con raqueta, revestimiento por pulverización, impresión, extrusión o estratificación, todos los cuales se pueden implementar fácilmente en una cadena continua de producción. El revestimiento protector eléctricamente aislante preferentemente tiene una resistencia a la temperatura en el intervalo de 400°C a 850°C, preferentemente una resistencia a la temperatura en el intervalo de 450°C a 600°C y lo más preferentemente una resistencia a la temperatura en el intervalo de 450°C a 550°C, dado que tales temperaturas se requieren durante las etapas subsiguientes del procedimiento para retirar el aglomerante y/o sinterizar el óxido metálico. Preferentemente, el revestimiento protector eléctricamente aislante debe tener una resistencia de la lámina menor o igual a 15 ohmios. La aplicación del revestimiento protector eléctricamente aislante sobre un substrato conductor tal como acero inoxidable, acero dulce, acero dulce que tiene un revestimiento de cinc o basado en cinc o ECCS reduce la degradación reactiva del substrato conductor y previene reacciones indeseables del yodo y los componentes de yoduro en el electrolito, lo que reduce su capacidad para facilitar la transferencia de electrones.

- En otra realización preferida de la invención se proporciona un revestimiento conductor sobre el revestimiento protector eléctricamente aislante. Durante la fabricación de electrodos de trabajo que comprenden como electrodo de trabajo acero dulce o acero dulce que tiene un revestimiento de cinc o basado en cinc o ECCS, el revestimiento protector eléctricamente aislante y un revestimiento conductor, que puede ser un revestimiento conductor orgánico; el revestimiento conductor se puede dividir en celdas separadas por medio de trazado mecánico o por trazado con láser para dar una serie de conexiones de las celdas. Ventajosamente, dividir el revestimiento conductor en celdas separadas incrementa los voltajes de salida obtenibles dado que se minimizan las pérdidas resistivas del revestimiento conductor. Ventajosamente, el procedimiento descrito aquí anteriormente permite fabricar en una cadena de producción continua módulos de celdas solares sensibilizadas con colorante conectadas en serie.
- En otra realización preferida de la invención se proporciona un revestimiento protector conductor sobre un sustrato conductor tal como un sustrato metálico, preferentemente un sustrato de titanio y más preferentemente un sustrato de acero inoxidable. El revestimiento protector conductor se proporciona preferentemente por deposición electrolítica o por bombardeo iónico, lo que puede dar como resultado que el procedimiento de producción se vuelva discontinuo. El revestimiento protector conductor podría ser TiN o Ti y debe prevenir la corrosión, la degradación reactiva del sustrato metálico y prevenir la reacción del yodo y componentes de yoduro en el electrolito, lo que sería perjudicial para la eficiencia de la DSC. El revestimiento protector conductor también debe ser resistente a altas temperaturas. Por ejemplo, el revestimiento conductor protector debe ser resistente a temperaturas en el intervalo de 400°C a 600°C que se requieren típicamente para retirar el aglomerante y temperaturas en el intervalo de 450°C a 850°C que se requieren típicamente para sinterizar el óxido metálico.
- En otra realización preferida de la invención se proporciona una tinta o pasta que comprende partículas metálicas de plata, cobre, aluminio, oro o sus mezclas sobre el revestimiento conductor. La tinta o pasta metálica se deposita preferentemente en un patrón y se deposita preferentemente en la forma de tiras. La tinta o pasta metálica se puede proporcionar por medio de impresión serigráfica, impresión por huecograbado, o impresión flexográfica, la pasta se puede sinterizar a continuación junto con el óxido metálico o después de que se ha sinterizado el óxido metálico. Sinterizar la pasta metálica incrementa la conductividad eléctrica entre las partículas metálicas y el revestimiento conductor, que a su vez reduce las pérdidas resistivas del electrodo de trabajo.
- En otra realización preferida de la invención el grosor del sustrato metálico está en el intervalo de 0,04 mm a 1,5 mm y preferentemente en el intervalo de 0,05 mm a 0,5 mm. Usando sustratos metálicos más delgados que tienen un grosor en el intervalo de 0,04 mm a 0,1 mm, por ejemplo, se necesita menos energía para calentar el sustrato metálico a la temperatura requerida para retirar el disolvente, el aglomerante y/o para sinterizar el óxido metálico, de este modo se pueden reducir los costes de operación. Sin embargo, el uso de sustratos metálicos que tienen un grosor en el intervalo de 0,5 mm a 1,5 mm, por ejemplo, significa que el sustrato metálico será más fuerte y más robusto debido a sus mejores propiedades mecánicas.
- En otra realización de la invención el óxido metálico es un óxido metálico de amplia separación de bandas tal como SnO₂ o ZnO o TiO₂. La deposición y sinterización de óxidos metálicos finamente dispersos tales como SnO₂, ZnO o TiO₂ sobre sustratos conductores proporciona una gran superficie específica interna, que se puede sensibilizar con fotosensibilizadores tales como colorantes orgánicos e inorgánicos que pueden absorber luz visible e inyectar electrones excitados en una banda de conducción del óxido metálico. Esto a su vez debería incrementar la eficiencia de la DSC. Todos los óxidos metálicos anteriormente mencionados tienen la ventaja de que son fáciles de procesar y son baratos de producir. Una ventaja del SnO₂ es que es fácil obtener buena interconectividad entre partículas que minimizará las pérdidas resistivas e incrementará la eficiencia de la DSC. Además, el SnO₂ se dopa fácilmente de modo que es posible alterar la separación de bandas del óxido metálico y obtener a medida sus propiedades de absorción. Una ventaja de usar ZnO es que las nanopartículas de ZnO están fácilmente disponibles a bajo coste. Además, se espera que el uso de estructuras monodimensionales ordenadas de ZnO tales como varillas, peines de alambre y similares puede mejorar la eficiencia de la DSC, tales estructuras son actualmente difíciles de hacer crecer usando óxidos metálicos. Sin embargo, varias ventajas están asociadas al uso de TiO₂, a saber, el TiO₂ está fácilmente disponible, es barato, no tóxico y posee buena estabilidad bajo la radiación visible en disolución, y tiene una superficie específica extremadamente alta apropiada para la adsorción de colorante. El TiO₂ también es suficientemente poroso para permitir buena penetración por los iones de electrolito, que es esencial para la regeneración efectiva del colorante. Finalmente, el TiO₂ dispersa los fotones incidentes efectivamente para incrementar su eficiencia de recogida de luz.
- En otra realización preferida de la película seca, el grosor del óxido metálico está entre 3 µm y 50 µm, preferentemente entre 5 µm y 25 µm y más preferentemente entre 8 µm y 12 µm. El grosor de película seca de una película se puede definir como el grosor de la película después de que se ha retirado el disolvente y el aglomerante y se ha sinterizado el óxido metálico. La superficie específica resultante de la capa de óxido metálico después de sinterizar está relacionada con el grosor de la película seca, es decir, las películas secas tienden a tener superficies específicas mayores mientras que la superficie específica de las películas secas más delgadas tienden a ser menores. Es preferible depositar películas secas más gruesas con una mayor superficie específica dado que las capas de óxido metálico con mayor superficie específica pueden absorber una concentración incrementada de moléculas de colorante que debe incrementar la eficiencia total de la DSC. Sin embargo, si se usan pastas que son demasiado gruesas previamente a sinterizar el óxido metálico para maximizar el grosor de la película seca, entonces

la película seca resultante puede ser susceptible de desestratificación.

5 En otra realización preferida de la invención la radiación electromagnética tiene una longitud de onda en el intervalo de 200 a 3.000 nm, o de 800 nm a 1.500 nm, y preferentemente de 800 nm a 1.000 nm. Ventajosamente, la radiación electromagnética es capaz de pasar a través de la pasta y/o el revestimiento conductor protector en el que es subsecuentemente absorbida por el sustrato conductor. El uso de radiación electromagnética permite que el sustrato se caliente rápidamente y mucho más rápidamente que cuando se usa un horno de convección. En general, el uso de longitudes de onda más cortas, es decir, de 800 a 1.000 nm, incrementa la velocidad a la que se calienta el sustrato debido a que las longitudes de onda más cortas tienen mayor energía.

10 En otra realización de la invención la radiación electromagnética tiene una intensidad máxima en el intervalo de 800 nm a 1.000 nm, o de 900 nm a 950 nm y preferentemente de 910 nm a 930 nm. El uso de radiación electromagnética que tiene una intensidad máxima en cualquiera de los anteriormente mencionados intervalos permite que el sustrato metálico se caliente rápidamente.

15 Usando radiación electromagnética con una intensidad máxima en el intervalo de 910-930 nm el primer tratamiento térmico se optimiza dado que la radiación electromagnética no es absorbida en gran medida por los componentes de la pasta tales como el disolvente, el aglomerante y el óxido metálico. Por lo tanto, el sustrato debe absorber la máxima cantidad de radiación disponible, que debe incrementar la velocidad a la que se retiran el disolvente y el aglomerante y se sinteriza el óxido metálico.

Se describirán ahora realizaciones de la presente invención a modo de ejemplo, con referencias a las figuras que se describen aquí a continuación, en las que

20 La Figura 1 muestra los perfiles de temperatura de sustratos de titanio revestidos con pasta calentados por medio de tratamientos térmicos de NIR (línea A) y horno de convección (línea B)

La Figura 2 ilustra los componentes de un electrodo de trabajo según la invención

La Figura 3 ilustra el tratamiento térmico según la invención.

25 Según la invención un sustrato 1 conductor subyacente tal como titanio, acero inoxidable o acero dulce está opcionalmente revestido en su primer lado con un revestimiento 2 conductor protector, sobre el que se deposita una pasta 3 que comprende un óxido 4 metálico tal como TiO₂, un aglomerante 5 y un disolvente (no mostrado).

30 El propósito del revestimiento 2 conductor protector es proteger el sustrato 1 metálico de una disolución de electrolito, que contiene tanto iones tri-yoduro como moléculas de yodo que son capaces de oxidar y corroer el sustrato metálico. El revestimiento conductor protector debe ser también resistente a altas temperaturas en el intervalo de 400°C a 850°C de modo que el revestimiento conductor protector no se degrade cuando se expone al calor durante la retirada del disolvente y del aglomerante y la sinterización.

35 La pasta 3 se deposita sobre el sustrato 1 o sobre el revestimiento 2 conductor protector en un procedimiento tal como un método de racleta. El método de racleta consiste en enmascarar parte del sustrato metálico con un material de máscara, depositando la pasta sobre el material de máscara en un primer extremo del sustrato y extendiendo la pasta sobre una parte expuesta del sustrato metálico usando una varilla para formar una película delgada. Si se usa el método según la invención a escala industrial, la pasta se puede depositar sobre el sustrato o el revestimiento conductor protector usando impresión serigráfica, impresión por huecograbado, o revestimiento en bobinas. El uso de uno cualquiera de estos procedimientos de deposición debe permitir fabricar dispositivos fotovoltaicos en una cadena de producción continua dado que es posible retirar por lo menos parte del disolvente y
40 opcionalmente por lo menos parte del aglomerante de la pasta y sinterizar el óxido metálico en 13 segundos.

Las pastas que se usaron según la invención eran de fuentes comerciales y se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Tipos de pastas de DSC comercialmente disponibles usadas

Fabricante	Tipo de pasta	Partículas de TiO ₂	Aglomerante	Disolvente
Solaronix	SNX Ti-D	Partículas de 13-400 nm	Polietilenglicol	Etanol y agua
Dyesol	DSL 18NRT	Pasta transparente	Etilcelulosa	Terpineol
Dyesol	DSL 18NR-AO	Partículas de 350-450 nm	Etilcelulosa	Terpineol

45 El sustrato 1 revestido con la pasta 3 se irradia a continuación con radiación de infrarrojo cercano (NIR) 7 que tiene una longitud de onda en el intervalo de 800 a 1.000 nm y que tiene una intensidad máxima en el intervalo de 910 a 930 nm en un primer tratamiento térmico. La NIR es proporcionada por una fuente 8 de NIR tal como lámparas

Adphos. La NIR usada pasa a través de la pasta donde es absorbida por el sustrato provocando que el sustrato se caliente rápidamente y transfiera el calor 9 directamente a la pasta. La temperatura mínima requerida para retirar el aglomerante 5 de la pasta tal como SNX Ti-D es 400°C, mientras que la sinterización del óxido metálico ocurre a una temperatura de por lo menos 450°C.

- 5 Ventajosamente, el sustrato 1 es capaz de mantener una temperatura de por lo menos 450°C durante un periodo de hasta 30 segundos durante una fase de enfriamiento con aire directamente después del primer tratamiento térmico. De este modo, es posible retirar el aglomerante 5 de la pasta 3 incluso después de que ha acabado el primer tratamiento térmico. Alternativamente, el sustrato se puede enfriar rápidamente usando agua después del primer tratamiento térmico, que podría acelerar el procedimiento de fabricación de la DSC.
- 10 La eficiencia de la absorción de NIR 7 y la velocidad a la que se calienta el sustrato 1 y subsecuentemente transfiere el calor 9 a la pasta 3 depende de las propiedades físicas de cada sustrato metálico. Es evidente de la Tabla 2 que el uso de sustratos de titanio en lugar de sustratos de acero inoxidable incrementa la eficiencia fotovoltaica de un dispositivo fotovoltaico, que puede ser debido a una mejor transferencia térmica y/o menor resistencia de contacto entre el sustrato de titanio y el óxido 4 metálico TiO₂. Sin embargo, el acero inoxidable es menos caro en comparación y el acabado especular que es característico de tales sustratos tendrá un efecto positivo en la eficiencia de la DSC dado que los fotones serán reflejados hacia la capa de óxido metálico sensibilizado con colorante.
- 15

Tabla 2. El efecto del sustrato y tipo de pasta sobre la eficiencia fotovoltaica

Substrato	Tipo de pasta	Grosor aproximado (µm)	Temp. de entrada (°C)	Temp. de salida (°C)	Eficiencia
Titanio	SNX Ti-D	3,3	27	596	2,94
Acero inoxidable	SNX Ti-D	3,3	31	518	1,59
Titanio	SNX Ti-D	6,4	28	596	3,61
Acero inoxidable	SNX Ti-D	6,4	29	626	1,99
Titanio	DSL 18NRT	3,3	22	600	2,97
Acero inoxidable	DSL 18NRT	3,3	31	560	2,00
Titanio	DSL 18NR-AO	3,3	25	583	3,87
Acero inoxidable	DSL 18NR-AO	3,3	27	578	2,17

- 20 Las pastas secas son pastas en las que se ha retirado todo el disolvente previamente a someter el sustrato revestido de pasta a un tratamiento térmico, mientras que las pasta húmedas son pastas en las que por lo menos parte del disolvente no se ha retirado antes de someter la pasta a un tratamiento térmico. Se pueden usar según la invención tanto pastas secas como pastas húmedas. Por ejemplo, es posible secar pastas de SNX Ti-D en aire en 30 minutos debido a que la pasta contiene disolventes de bajo punto de ebullición, por ejemplo, etanol (78,4°C) y agua (100°C). Secando la pasta previamente al primer tratamiento térmico se espera que la eficiencia de retirada del aglomerante 5 se incremente dado que el calor 9 que es conducido por el sustrato 1 será para el propósito de retirar el aglomerante y/o sinterizar el óxido 4 metálico, y no para retirar el disolvente. Sin embargo, se espera que el uso de pastas húmedas incrementará la producción de DSC dado que se evitaría la etapa de secado que podría durar hasta 30 minutos.
- 25
- 30 La tabla 3 muestra que las eficiencias de la DSC son comparables para las pastas tanto húmedas como secas. La alta eficiencia de la DSC asociada a la pasta húmeda puede ser debida a que el disolvente absorbe parte de la NIR, calentando y contribuyendo al calor 9 total experimentado por la pasta 3.

Tabla 3. El efecto de las pastas húmedas y secas en la eficiencia de la DSC después del primer tratamiento térmico

Substrato	Tipo de pasta	Tiempo (s)	Película de óxido metálico	Grosor (μm)	Potencia de NIR establecida	Temp. de entrada ($^{\circ}\text{C}$)	Temp. de salida ($^{\circ}\text{C}$)	Eficiencia
Titanio	SNX Ti-D	25	Seca	6	50%	28	596	3,61
Titanio	SNX Ti-D	25	Húmeda	6	50%	23	587	3,74
Titanio	SNX Ti-D	13	Seca	6	100%	39	870	4,22
Titanio	SNX Ti-D	13	Húmeda	6	100%	25	865	4,10

5 Un incremento de la cantidad de calor experimentado por la pasta puede incrementar la eficiencia de la retirada de aglomerante 5 y la superficie específica del óxido 4 metálico, consecuentemente se debe incrementar la concentración de moléculas de colorante absorbidas sobre el óxido metálico como lo hará la eficiencia total de la DSC.

10 Las películas secas de óxido 4 metálico que tienen mayores espesores generalmente conducen a un incremento de la eficiencia de la DSC. Como se muestra en la Tabla 4, es preferible obtener grosores de película seca de óxido metálico en el intervalo de 8 μm a 12 μm . Sin embargo, si se usan pastas que son demasiado gruesas previamente a sinterizar el óxido metálico para maximizar el grosor de la película seca, entonces la película seca resultante puede ser susceptible de desestratificación, esto se puede remediar reduciendo la velocidad de la cadena para dar al disolvente más tiempo para evaporarse.

Tabla 4. Efecto del grosor de la pasta en la eficiencia fotovoltaica

Substrato	Tipo de pasta	Grosor (μm)	Temp. de entrada ($^{\circ}\text{C}$)	Temp. de salida ($^{\circ}\text{C}$)	Eficiencia
Titanio	SNX Ti-D	3,3	27	596	2,94
Titanio	SNX Ti-D	6,4	28	596	3,61
Titanio	SNX Ti-D	9,6	25	615	3,55
Acero inoxidable	SNX Ti-D	3,3	29	575	1,78
Acero inoxidable	SNX Ti-D	6,4	29	626	1,99
Acero inoxidable	SNX Ti-D	9,6	30	578	3,28
Titanio	DSL 18NRT	7,1	22	600	3,49
Acero inoxidable	DSL 18NRT	7,1	31	560	2,13
Titanio	DSL 18NR-AO	9,9	25	583	3,87
Acero inoxidable	DSL 18NR-AO	9,9	27	578	2,17

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar un electrodo de trabajo para uso en una celda solar sensibilizada con colorante que comprende las etapas consecutivas de:
- 5 I. Proporcionar un sustrato (1) conductor que tiene un primer lado y un segundo lado.
- II. Depositar una pasta (3) que comprende un óxido (4) metálico, un disolvente y opcionalmente un aglomerante (5) sobre el primer lado del sustrato conductor
- III. Retirar el disolvente
- IV. Retirar opcionalmente el aglomerante
- 10 V. Sinterizar el óxido metálico
- VI. Sensibilizar el óxido metálico con un colorante
- caracterizado porque la retirada de por lo menos parte del disolvente y la retirada opcionalmente de por lo menos parte del aglomerante en una sola etapa y/o la sinterización de óxido metálico se realizan usando radiación electromagnética (7) que tiene una longitud de onda en el intervalo de 200 nm a 3.000 nm, provocando dicha radiación (7) que el sustrato se caliente rápidamente y transfiera el calor (9) a la pasta (3).
- 15 2. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según la reivindicación 1, en el que por lo menos parte del disolvente y opcionalmente por lo menos parte del aglomerante se retiran en un primer tratamiento térmico usando radiación electromagnética y en el que la sinterización del óxido metálico se consigue en un segundo tratamiento térmico, preferentemente usando un horno de convección.
- 20 3. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según la reivindicación 1, en el que por lo menos parte del disolvente y opcionalmente por lo menos parte del aglomerante se retiran en un segundo tratamiento térmico, usando preferentemente un horno de convección y en el que la sinterización del óxido metálico se consigue en un primer tratamiento térmico usando radiación electromagnética.
4. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se retira todo el disolvente y opcionalmente todo el aglomerante (5).
- 25 5. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el aglomerante (5) usado es polietilenglicol o etilcelulosa.
6. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el disolvente usado es etanol, o agua, o etanol y agua, o terpineol.
- 30 7. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según la reivindicación 1, en el que el sustrato (1) conductor se calienta en su primer lado y preferentemente en su segundo lado usando radiación electromagnética.
8. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el primer tratamiento térmico se efectúa en 5 a 50 segundos y más preferentemente en 5 a 25 segundos.
9. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato conductor es un sustrato metálico, preferentemente titanio o acero inoxidable o acero dulce o acero dulce que tiene un revestimiento de cinc o basado en cinc o acero revestido de cromo electrolíticamente.
- 35 10. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que se proporciona un revestimiento protector aislante eléctrico sobre el sustrato conductor.
11. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según la reivindicación 10, en el que se proporciona un revestimiento conductor y preferentemente un revestimiento conductor orgánico sobre el revestimiento protector aislante eléctrico.
- 40 12. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según la reivindicación 9, en el que se proporciona un revestimiento (2) conductor protector sobre el sustrato.
13. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según la reivindicación 11 o la reivindicación 12, en el que se proporciona una tinta o pasta que comprende partículas metálicas de plata, cobre, aluminio, oro o sus mezclas sobre el revestimiento conductor.
- 45 14. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el grosor del sustrato metálico está en el intervalo de 0,04 mm a 1,5 mm y preferentemente en el intervalo

de 0,05 mm a 0,5 mm.

15. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido metálico es un óxido metálico de amplia separación de bandas tal como SnO₂ o ZnO o TiO₂.
- 5 16. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el grosor de la película seca del óxido metálico está entre 3 μm y 50 μm, preferentemente entre 5 μm y 25 μm y más preferentemente entre 8 μm y 12 μm.
17. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la radiación electromagnética tiene una longitud de onda en el intervalo de 800 a 1.500 nm y preferentemente de 800 nm a 1.000 nm.
- 10 18. Un método para fabricar un electrodo de trabajo según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la radiación electromagnética tiene una intensidad máxima en el intervalo de 800 nm a 1.000 nm, preferentemente de 900 nm a 950 nm, más preferentemente de 910 nm a 930 nm.

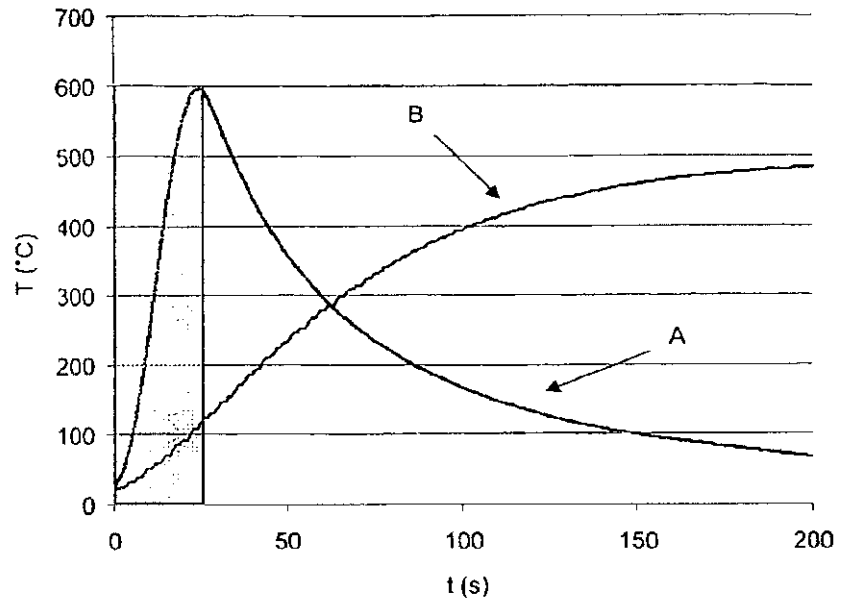


Fig1.

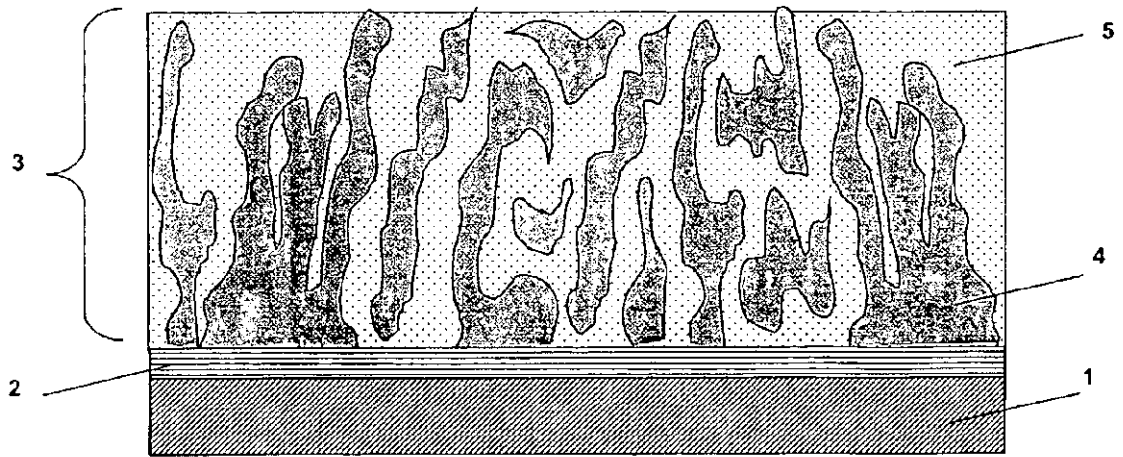


Fig 2.

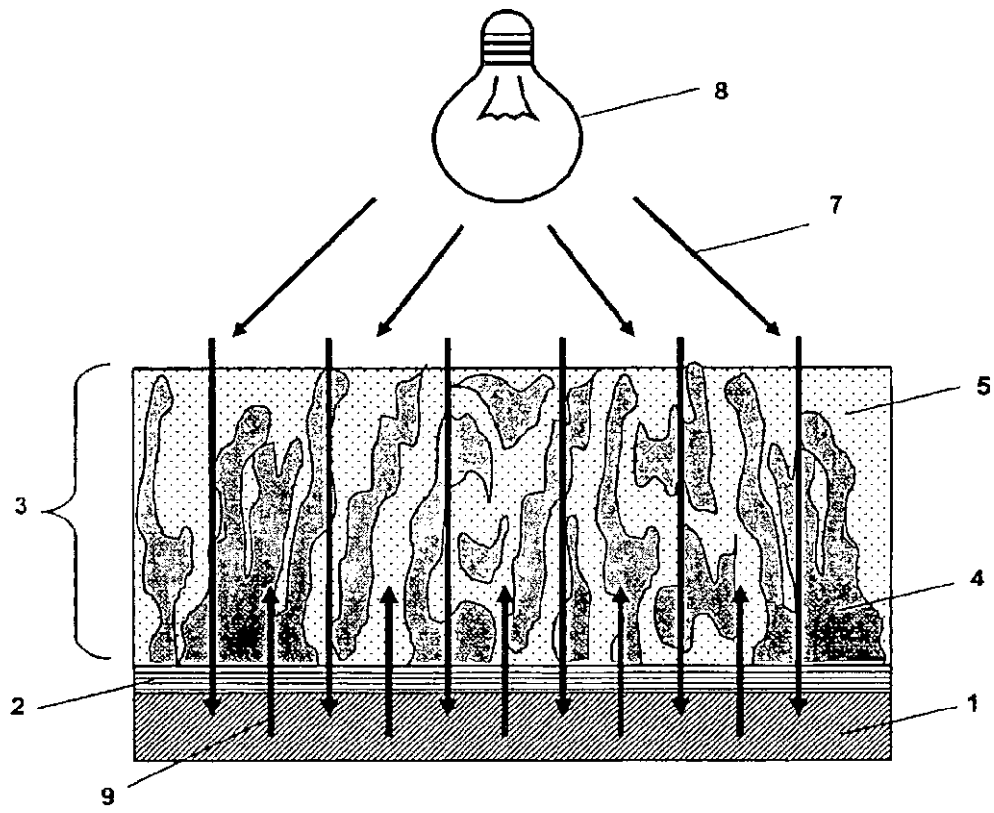


Fig 3