

Desarrollo de sustratos conductores sin corrosión para aplicaciones fotovoltaicas sobre gres porcelánico mediante el proceso “libre de electrodos”

M.D. REYES-TOLOSA¹, M. AL AJAMI¹, J. OROZCO-MESSANA¹, V. DONDERIS¹, M.PASCUAL¹, M.A. HERNÁNDEZ-FENOLLOSA²

¹Instuto de Tecnología de Materiales, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España

²Departamento de Física Aplicada, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España

En el incipiente mundo de las cerámicas industriales funcionales con aplicaciones fotovoltaicas existe la necesidad de reducir costes de producción al tiempo que se maximiza la vida útil de los sistemas. Las capas delgadas para contactos que se fabrican en la actualidad se basan en sistemas a vacío con altos costes de producción y una fuerte problemática de corrosión acelerada en aplicaciones fotovoltaicas. El proceso “libre de electrodos” (“electroless”) produce por vía química a partir de quelatos capas muy uniformes y compactas con costes muy reducidos. En el presente trabajo se formulan estas capas con vistas a conseguir características eléctricas adecuadas para un rendimiento fotoeléctrico óptimo en los dispositivos. Previamente se acoplan los requerimientos morfológicos mediante un esmalte que actúa como capa barrera entre la baldosa de porcelánico que se aplica por colage en cinta. La caracterización de las capas metálicas obtenidas, se inicia mediante SEM, AFM y efecto Hall para determinar la morfología y características químicas requeridas para estas capas de contacto. Adicionalmente la caracterización eléctrica permite evaluar su aptitud para ofrecer un rendimiento óptimo en los dispositivos. Finalmente, se evalúa el comportamiento frente a la corrosión de estas capas a fin de completar su evaluación de aptitud industrial.

Palabras clave: Cerámicas funcionales, Libre de electrodos, Resistencia a Corrosión, Electrodeposición de ZnO.

Conductive substract development without corosion for photovoltaics applications on porcelanic stoneware according to free electrodes process

In the incipient world of functional industrial ceramics with photovoltaic applications, there is a need to reduce production costs while maximizing the systems' useful life. The thin contact layers currently being manufactured are based on vacuum systems with high production costs and major problems of accelerated corrosion in photovoltaic applications.

The electroless process produces very even and compact layers with very low costs through chelate-based chemicals.

These layers have been formulated in this study with a view to obtaining appropriate electric characteristics for an optimum photoelectric performance in the assemblies. The morphological requirements are previously fitted through a glaze that acts as a barrier layer between the deposited coating and the porcelain tile, applied through tape casting.

The characterisation of the metal layers obtained is started by SEM, an AFM and the Hall effect in order to determine the morphology and chemical characteristics required for these contact layers. The electric characterisation also allows their capacity for offering an optimum performance in the assemblies to be assessed.

Finally, the performance of these layers with respect to corrosion is assessed in order to complete the assessment of their industrial suitability.

Key words: Functionals ceramics, Electroless, Corrosion Resistance, ZnO Electrodeposition.

1. INTRODUCCIÓN

Los últimos avances en arquitecturas para células solares, han permitido obtener importantes mejoras en el rendimiento de estos dispositivos (1). Sin embargo, estos avances han inducido una tremenda complejidad y coste de fabricación.

La mejora de comportamiento se centra en el rendimiento de la célula, mientras el coste presupone ampliar el abanico de sustratos y técnicas de deposición en capa delgada a fin de controlar el impacto económico de materiales y procesos.

El amplio interés existente en el sector cerámico para aumentar la funcionalidad de las baldosas en la edificación (Fotovoltaica integrada en los edificios o “building integrated photovoltaics” (BIPV)) (2) ha llevado a considerar la fabricación de módulos fotovoltaicos sobre sustratos cerámicos comerciales (3). De esta forma se consigue en un único elemento

constructivo abastecer energéticamente la vivienda y proveer las funciones propias del cerramiento cerámico. El envolvente cerámico utilizado en cerramientos (fachadas ventiladas) permite desarrollar una plataforma muy propicia como soporte de materiales fotovoltaicos dada su alta estabilidad, rigidez, modularidad e implantación arquitectónica. El concepto de fachada ventilada es especialmente apta para montar esta nueva generación de módulos BIPV pues esta solución constructiva aporta al significativo ahorro en el soporte mecánico del módulo-baldosa posibilidad de diseños específicos donde el coste de cableado y montaje se minimice.

El desarrollo tecnológico de esta familia de módulos se ha encontrado con la dificultad de intercalar una capa conductora entre el sustrato cerámico y el material fotovoltaico que,

además de colector de cargas, actúe como capa barrera para la difusión de especies perjudiciales para el rendimiento y durabilidad de las células. Las soluciones tecnológicas disponibles industrialmente presentan dificultades significativas, al tiempo que un coste inadmisiblemente alto para esta nueva familia de módulos BIPV que deben competir por precio con su eficiencia limitada.

La metalización de contactos se puede lograr por pulverización catódica, evaporación, litografía y electrodeposición. Cada una de ellas presenta diferentes problemáticas (4), siendo común a todas el coste siempre significativo.

Es dentro de esta faceta que, el estudio de capas de metalización, económicas y fiables, aporta una solución novedosa. El presente artículo presenta la optimización funcional y caracterización de las capas de metalización obtenidas de forma mixta por deposición "libre de electrodos" de níquel químico sobre una capa del mismo metal proyectado térmicamente (5). Sobre estas capas metálicas se plantea la electrodeposición de ZnO como base de futuras células híbridas de muy bajo coste.

El presente artículo profundiza en las condiciones óptimas de procesamiento para estas capas, estudiando la influencia del pulido en los parámetros críticos que caracterizan la aplicación de estas capas en cerámicas industriales de gres porcelánico.

2. PROCESO EXPERIMENTAL

2.1. Sustrato cerámico

Se utilizó un producto cerámico comercial facilitado por la empresa Cerámicas Belcaire. Se trata de un gres porcelánico típico que se caracterizó en cuanto a composición química y dilatométrica. En la composición química se buscaba aquellas especies atómicas peligrosas para el material fotovoltaico. Según se demuestra en el difractograma de rayos X (figura 1) solo se detectó la presencia de sodio.

En la dilatométrica se determinó la temperatura óptima de cocción (1.200°C) para ajustar la formulación del esmalte que se colocó sobre el gres porcelánico prensado previamente a la cocción.

El esmalte se formuló en base a lotes de 200 gramos de suspensión. El objetivo de diseño se centró en conseguir un esmalte fundente con ausencia de sodio y cuyo porcentaje en zinc (en forma de ZnO) y dióxido de titanio (en forma de anatasa) suficientes para actuar de forma efectiva como capa barrera. Paralelamente, hay que conseguir una temperatura de sinterización superior a 900°C, de reblandecimiento superior a los 1.100°C y fusión en el rango 1.270-1.300°C para compatibilidad con el tiesto. En todas las formulaciones se repiten las siguientes proporciones de componentes para 200 gramos de suspensión.

- 120 gr de esmalte en polvo.
- 1'6 gr de dispersante (fish oil).
- 64 gr de disolvente (etanol con acetona al 50% en vol.).
- 10'4 gr de aglomerante (butiral de polivinilo ó PVB).
- 4 gr de plastificante (ftalato de butil bencilo BBP).

El polvo de esmalte se compuso a partir de polvo de ZnO (99% puro) anatasa (99% de pureza) cuarzo, feldespato

y alúmina. La suspensión se molturo en un molino de bolas durante una hora para homogeneización respetando las granulometrías de los proveedores. Posteriormente se aplicó el esmalte sobre el sustrato prensado mediante la técnica de "tape-casting" con un espesor en crudo de 2 mm. El conjunto final fue cocido en horno industrial a 1.200°C.

2.2. Proyección térmica y pulido

Las muestras cerámicas ya cocidas, fueron sometidas a un proceso de proyección térmica de polvo de níquel microestructurado (Castodyn 30-40 μm) utilizando una pistola de proyección oxiacetilénica Castodyn DS 10 (6) a fin de conseguir una correcta adherencia entre la capa a depositar por "electroless" y el esmalte cerámico (7).

Las muestras obtenidas de esta forma fueron también sometidas a pulido a fin de determinar la importancia del pulido superficial en el comportamiento a corrosión, de la capa de Ni, y eléctrico, tras electrodepositar ZnO.

El pulido se realizó con diamante de 1 μm manualmente, y de forma automática (utilizando un vibrado en el equipo Vibromet de Buehler) en tiempos de 3, 6, 9 y 12 horas con diamante de 0'25 μm . De esta forma se pretende determinar la influencia del pulido en el comportamiento de estas capas. Los tiempos y granulometrías seleccionados responden a los datos más representativos de la bibliografía (8).

2.3. Electroless

Las capas proyectadas térmicamente no tienen las condiciones de regularidad superficial ni continuidad eléctrica requeridas para conseguir crecer materiales fotovoltaicos sobre ellas. Las superficies cerámicas (con níquel proyectado térmicamente) deben ser catalizadas a fin de conseguir la deposición "electroless" de níquel (9). La formulación para la tinta catalizadora utilizada consistió en acetato de paladio diluido en una solución al 50% en volumen del polímero B70 de Monsanto y alcohol isopropílico. Tras inmersión de las muestras en esta solución, se activaron en horno a 300°C durante 24 horas.

Todas las soluciones para deposición "electroless" requieren (10): un agente reductor (hidrofosfito de sodio),

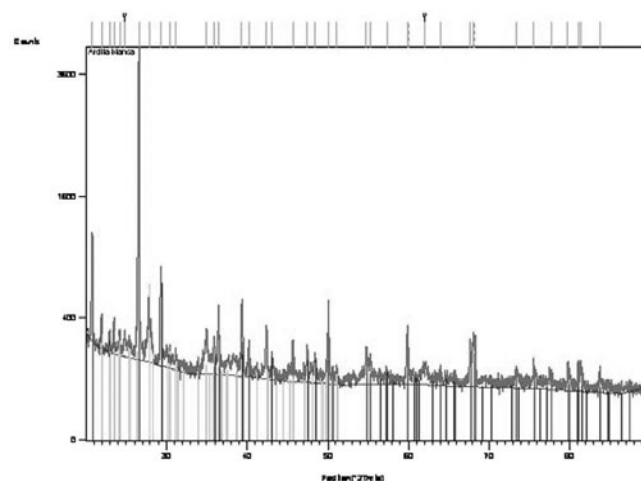


Figura 1.- Difractograma de rayos X de la materia prima para prensado.

un estabilizador (ácido glucónico y tartrato de sodio) más un agente complejante (hidróxido de amonio). Como fuente de iones metálicos (Ni) se utilizó sulfato de níquel y molibdeno. Se optó por una proporción entre níquel y molibdeno de Ni/Mo=3'55. La función del molibdeno es mejorar la resistencia a la corrosión de la capa metálica, y favorecer la nucleación del ZnO en la etapa de electrodeposición (5).

El proceso de deposición "electroless" se realizó a 85°C durante 3 minutos.

2.4. Electrodeposición

Las muestras con la capa conductora fueron desengrasadas en ultrasonidos en una mezcla de acetona y etanol durante 10 minutos por ultrasonidos, para ser posteriormente enjuagadas en agua destilada y secadas con aire soplado justo antes de ser recubiertas.

Posteriormente, las muestras fueron recubiertas electrolíticamente por el método potencioestático, optimizándose las condiciones de deposición a -0'75 V durante 10 minutos, utilizando un electrolito con una composición 0'005 M de ZnCl₂ y 0'1 M de KCl, saturado en oxígeno. Se utilizó un baño termostatizado para la celda a una temperatura óptima de 75°C. La célula garantizaba las condiciones de trabajo para un contraelectrodo de platino y electrodo de referencia de Ag/AgCl. Estas condiciones de trabajo han sido previamente testeadas y optimizadas en la bibliografía (11). Estas condiciones de trabajo permiten obtener capas homogéneas de ZnO con las características morfológicas adecuadas para servir de capa inorgánica en las células híbridas de bajo coste a desarrollar en un futuro sobre esta base.

3. CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL

3.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La superficie del material cerámico corresponde a un vidrioado perfectamente liso y regular. Sobre esta superficie que posee una morfología excesivamente lisa, pero cumple su

TABLA I.-ANÁLISIS DE RUGOSIDAD DE LAS MUESTRAS PULIDAS Y CON "ELECTROLESS"

| Estadio | Pulido | Rq (mV) | Ra (mV) | Rmax (mV) |
|---------------|------------------|---------|---------|-----------|
| | Manual | 110'85 | 53'10 | 2270 |
| | Automático 3 hr. | 92'03 | 41'11 | 1900 |
| Pulido | Automático 6 hr | 48'82 | 21'38 | 1740 |
| | Automático 9 hr | 23'85 | 14'32 | 817 |
| | Automático 12 hr | 129'57 | 67'63 | 1862 |
| | Manual | 66'77 | 37'27 | 1873 |
| Pulido | Automático 3 hr. | 85'63 | 35'74 | 1641 |
| + | Automático 6 hr | 40'86 | 27'57 | 1450 |
| "electroless" | Automático 9 hr | 25'87 | 26'98 | 2080 |
| | Automático 12 hr | 85'12 | 46'03 | 2104 |

función de capa barrera, es necesario introducir un elemento de anclaje para la capa "electroless" que además incremente la morfología superficial para conseguir una orientación aleatoria requerida para maximizar el rendimiento de las futuras células híbridas (12). Este efecto se consigue con la proyección térmica y la morfología se ilustra en la figura 2.

El tamaño promedio de las irregularidades superficiales ronda las 30 μm lo que representa un buen compromiso para la posterior electrodeposición del ZnO (12). A continuación, corresponde realizar las distintas opciones de pulido para adecuar la morfología totalmente aleatoria a una con mejor comportamiento teórico en las propiedades eléctricas. En la imagen 3 se comparan las morfologías tras las distintas opciones de pulido.

La muestra pulida manual presenta muchas irregularidades y el área plana se estima por mediciones sobre imagen en un 32% del total. Las muestras pulidas automáticamente no muestran irregularidades (salvo la de 12 hr. por haber llegado a eliminar en algunos puntos toda la capa proyectada) y los porcentajes de área plana son 38% para 3 hr., 47% para 6 hr., 52% para 9 hr. y 55% para 12 hr.

La figura 4 muestra la morfología de pequeños "bultos" típica del electroless, se presenta tanto en las áreas planas

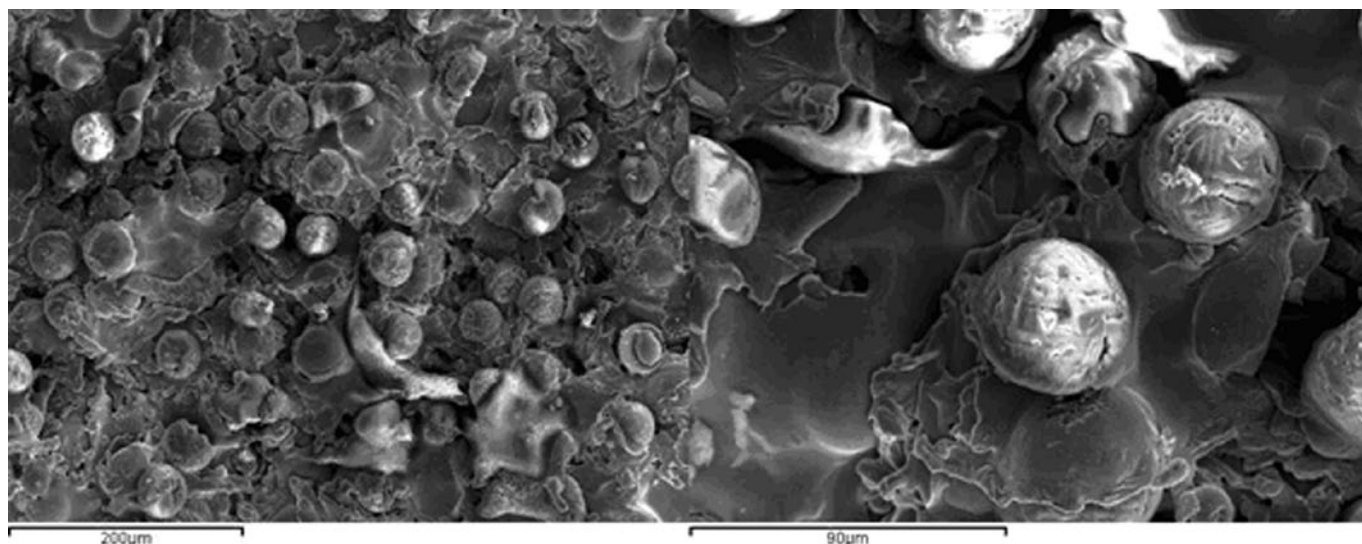


Figura 2.- Imágenes SEM de la morfología de la capa de Ni proyectada térmicamente.

TABLA II.- RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE CORROSIÓN.

| | Electroless Ni/Mo=3,55 | | | | | |
|-------------------------------------|----------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------|
| | <i>Pulido convencional</i> | <i>Pulido 3 horas</i> | <i>Pulido 6 horas</i> | <i>Pulido 9 horas</i> | <i>Pulido 12 horas</i> | <i>Sin Pulir</i> |
| i_{corr} (amp/cm ²) | 6,71E-06 | 9,16E-06 | 5,07E-06 | 1,01E-06 | 2,50E-06 | 5,00E-07 |
| E_{corr} (volts) | -0,675049 | -0,809174 | -0,839233 | -0,809174 | -0,839233 | -0,840149 |
| Tafel ba (volts) | 4,38E-02 | 0,0259027 | -0,030694 | 0,066839 | 0,016590 | 7,06E-02 |
| Tafel bc (volts) | 0,127872 | 0,0623096 | 0,025170 | 0,057609 | 0,014498 | 2,57E+01 |
| R_p (Ω /cm ²) | 2,11E+03 | 8,68E+02 | 1,20E+04 | 2,68E+01 | 1,34E+03 | 5,39E+02 |
| B | 0,014162 | 0,007945 | 0,060719 | 0,000208 | 0,003360 | 7,44E-03 |

como en los huecos de la capa proyectada. En estos intersticios la homogeneidad de la textura es menor. En todos los casos la capa depositada por "electroless" es continua y compacta aunque se detecta una pérdida de anclaje de la misma en la muestra pulida automáticamente durante 12 hr.

Realizando el proceso de electrodeposición descrito anteriormente se puede afirmar según muestra la figura 5, que en general se aprecia una alta densidad de las columnas de wurtzita electrodepositadas sobre el níquel. La homogeneidad de los tamaños en los intersticios disminuye, así como la orientación uniforme. Por último, se concluye que en las áreas planas la homogeneidad, compacidad y alineamiento de las columnas es mayor. En consecuencia, las propiedades eléctricas esperadas de las capas pulidas automáticamente durante más tiempo son mejores.

Un efecto no cuantificado en esta observación es las irregularidades observadas por rotura de la capa proyectada al pulir durante 12 hr. las muestras.

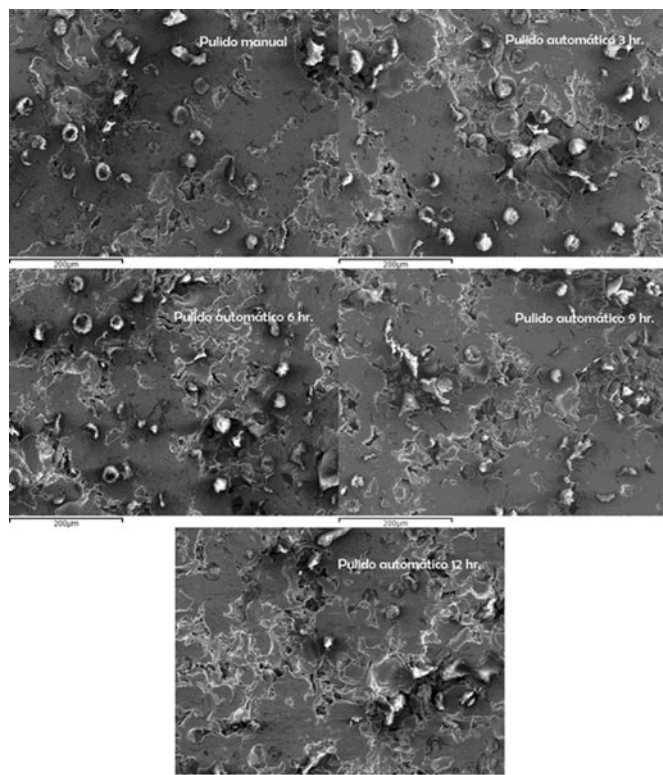


Figura 3.- Imágenes SEM de las muestras pulidas tras proyección térmica.

3.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

A fin de cuantificar la rugosidad y morfología de las texturas pulidas (con y sin "electroless") se ha utilizado un equipo de microscopía por fuerza atómica Multimode de la firma Veeco. A partir de la interpretación de la topografía con el software Nanoscope V5.30 r2. Las muestras fueron extraídas por corte con disco de diamante. Se analizaron áreas representativas de 30 μ m sobre las mismas.

El análisis de rugosidad pretende comparar cuantitativamente las características de los pulidos obtenidos. En estas circunstancias, no es preciso calibrar la señal en milivoltios de altura para conocer su equivalente en longitud. En la tabla I se presentan los resultados de los principales parámetros de rugosidad.

A la vista de los resultados se confirma que la capa de electroless mantiene un efecto de optimizar las condiciones

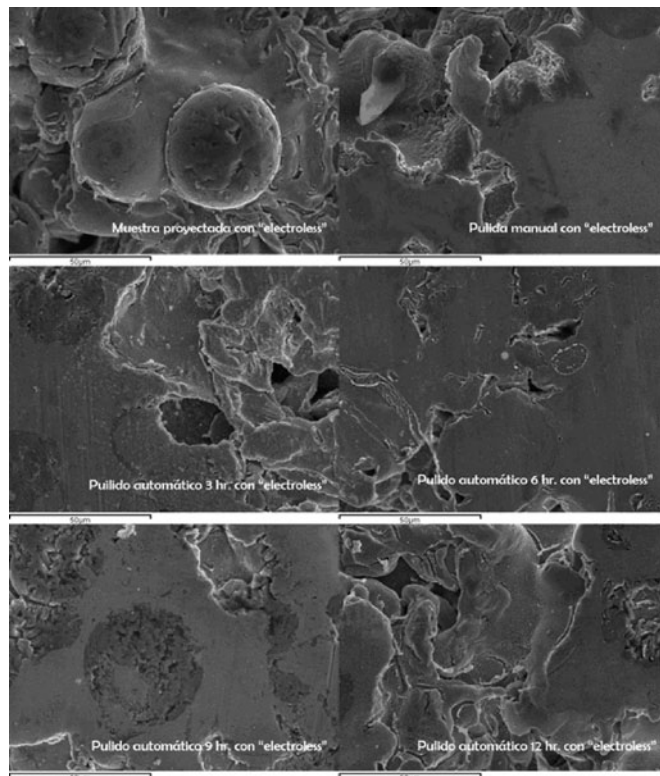


Figura 4.- Imágenes SEM de las muestras con "electroless" tras pulido.

TABLA III.- RESULTADOS DE LAS EXPERIENCIAS POR EFECTO HALL.

| Parámetro eléctrico | Sin capa de ZnO y sin Pulir | Pulido con capa de ZnO | | | |
|--|-----------------------------|------------------------|----------|----------|----------|
| | | Manual | 6 horas | 9 horas | 12 horas |
| Concentración ($1/\text{cm}^3$) | -7,65E+20 | 2,56E+19 | 5,32E+21 | 2,18E+20 | 1,54E+20 |
| Movilidad (cm^2/Vs) | 1,08E+02 | 3,83E+01 | 1,84E+01 | 7,25E+00 | 1,24E-03 |
| Resistividad ($\Omega\text{-cm}$) | 7,57E-05 | 6,33E-04 | 6,37E-05 | 3,94E-04 | 3,27E+01 |
| Magneto Resistencia (Ω) | 2,23E-03 | 2,92E-03 | 1,05E-03 | 1,29E-03 | 2,01E-03 |
| Conductividad ($1/\Omega\text{-cm}$) | 1,32E+04 | 1,58E+03 | 1,57E+04 | 2,54E+03 | 3,06E-02 |

morfológicas hacia una rugosidad más suave. Adicionalmente a partir de las 9 horas de pulido existe un inicio de arranque de capa metálica que se pronuncia marcadamente con las 12 horas de pulido.

Por último, también se ha comprobado con este análisis de las capas pulidas que el anclaje del "electroless" conseguido con la proyección térmica es adecuado. Si acaso, cabría aumentar los espesores de proyección para poder realizar pulidos más intensivos.

3.3. Corrosión.

Se realizaron ensayos de polarización para estudiar el comportamiento a corrosión de las capas metálicas conformadas según las condiciones de pulido ya reseñadas. Los parámetros característicos de los ensayos realizados se muestran en la tabla II a fin de evaluar cuantitativamente el comportamiento de las mismas.

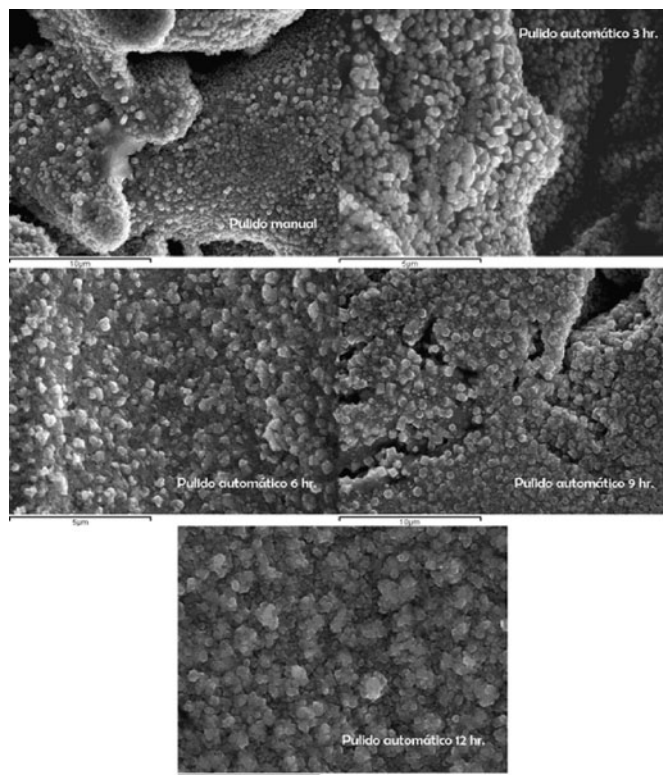


Figura 5.- Imágenes SEM de las muestras electrodepositadas tras "electroless"

A la vista de los resultados el pulido conduce a una menor velocidad de corrosión. En particular, cuando se realiza un pulido convencional y automático aumenta la resistencia de polarización. Si se analizan los datos de corrosión expuestos en la tabla II, puede verificarse como la muestra pulida 6 horas presenta una mayor resistencia a la polarización comparándola con el resto. El hecho de que las muestras pulidas 9 y 12 horas posean una resistencia de polarización menor que la de 6 no contradice lo anterior, toda vez que esto se debe a la rotura de la capa proyectada. Se observó por SEM en estas muestras irregularidades superficiales debido al arranque de material proyectado. Y por lo tanto, la disminución de superficie específica por pulido provoca el efecto adverso, pues al arrancar parte del material se generan cavidades no conductoras (superficie cerámica) que provocan una mayor corrosión. Así pues, como conclusión, puede decirse que el pulido mejora las propiedades frente a corrosión como era esperar, y sería recomendable efectuar un recubrimiento por proyección térmica con mayor espesor (13).

3.4. Efecto Hall.

Se realizaron mediciones sobre las características eléctricas más significativas de las capas de ZnO mediante un equipo basado en el efecto Hall. En la tabla III se presenta la caracterización eléctrica básica para determinar la aptitud de las capas de ZnO para formar parte de las deseadas células híbridas.

A la vista de los resultados, el pulido aporta una mejora significativa de las características eléctricas (5) y se comprueba de nuevo que, para las condiciones de proyección térmica, el pulido idóneo es el automático durante 6 horas.

4. CONCLUSIONES

A la vista de los resultados expuestos se demuestra la posibilidad real de obtener capas metálicas sobre sustratos cerámicos con buenas características mecánicas y de corrosión. Las capas de ZnO presentan características eléctricas óptimas para formar dispositivos fotovoltaicos híbridos. Las técnicas utilizadas presentan el potencial de obtener un coste razonable para poder alcanzar la producción industrial en soportes cerámicos con una integración directa sobre la construcción y así reducir los costes operativos del aprovechamiento solar en edificios.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer su colaboración a los profesores Eric Kalu de Florida State University (EEUU), y Peter Kalu del Nacional High Magnetic Field Laboratory de Tallahassee (EEUU) sin cuya colaboración no hubiera podido llevarse a cabo esta investigación.

Por último, destacar la colaboración de Cerámicas Belcaire (Grupo Roca) quien aportó los sustratos porcelánicos sobre los que se ha desarrollado este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Green, M.A.; Emery, K.; Solar cell efficiency tables; Inglés.; Vol. 2, Issue 1, 27-34, 2007.
- (2) Iencinella, D.; Centurioni, E.; Busana, M.G.; Effective integration of photovoltaics into the built environment; Inglés; Vol 93, 206 – 210, 2009.
- (3) Orozco-Messana, J.; Donderis, V.; Cembrero, J.; Hernández-Fenollosa, M.A.; Desarrollo de dispositivos fotovoltaicos de bajo coste sobre sustratos cerámicos comerciales; Español; Qualicer, 95-102, 2008.
- (4) Ni Dheasuna, C.; Mathewson, A.; Hecking, L.; Wrixon, G.T.; First WCPEC; Inglés, 5-9, 1994.
- (5) Reyes-Tolosa, M.D.; Kalu, E.E.; Orozco-Messana, J.; Erb, A.; Kalu, P.N.; Hernández-Fenollosa, M.A.; Bolink, H.J.; Corrosion Resistance, Morphological and Electrical Properties of Electroless Ni-Mo-P thin films deposited on Ceramic and Kapton Substrates; Inglés; 216th ECS Meeting, Vienna 57-69, 2009.
- (6) Pawlowski, L.; John Wiley & sons (2008).
- (7) Menner, R.; Gross, E.; Eicke, A.; Dittrich, H.; Springer, J.; Dimmler, B.; Rühle, U.; Kaiser, M.; Friedlmeier, T.; Schock, H.W.; Proceedings 13th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Nice, France; Inglés; pp 2067-2071, 1995.
- (8) Culha, O.; Celika, E.; Ak Azema, N.F.; Birlika, I.; Toparli, M.; Turk, A.; Microstructural, thermal and mechanical properties of HVOF sprayed Ni-Al-based bond coatings on stainless steel substrate; Inglés; Vol. 204, Issues 1-3, 221-230; 2008.
- (9) Kuruganti, A.S.; Chen, K.S.; Kalu, E.E.; Tapping Mode Atomic Force Microscopy Analysis Of A Novel Catalyztion Technique On Nonconducting Substrates; Inglés; Vol 2, 27-29; 1999.
- (10) Elsener, B.; Crobu, M.; Andrea Scoriapino, M.; Rossi, A.; Electroless deposited Ni-P alloys: corrosion resistance mechanism; Inglés; Vol 38, 1053-1060; 2008.
- (11) Donderis, V.; Orozco, J.; Cembrero, J.; Curiel-Esparza, J.; Damonte, L.C.; Hernández-Fenollosa, M.A.; Doped nanostructured zinc oxide films grown by electrodeposition; Inglés; Vol.10, 1-6; 2010.
- (12) Baxter, J.B.; Aydil, E.S.; Dye-sensitized solar cells based on semiconductor morphologies with ZnO nanowires; Inglés; Vol 90, 607-622; 2006.
- (13) Lee, C.K.; Structure, electrochemical and wear-corrosion properties of electroless nickel-phosphorus deposition on CFRP composites; Inglés; Vol 114, 125-133; 2009.

Recibido: 11-3-2009
 Aceptado: 7-9-2010