

CÉLULAS FOTOVOLTAICAS DE TERCERA GENERACIÓN

Jaime González Velasco

Catedrático de Química Física de la UAM (jubilado)

RESUMEN

En este artículo se hace una exposición de los diversos tipos de dispositivos fotovoltaicos utilizados para la conversión directa de energía solar en electricidad, los cuales se han clasificado en tres generaciones diferentes. También se explica cómo han evolucionado a lo largo del tiempo los precios de los módulos solares elaborados a partir de diversos tipos de materiales y se discuten las ventajas y los impactos medioambientales asociados a su utilización.

1. INTRODUCCIÓN Y PANORAMA DEL MERCADO FOTOVOLTAICO MUNDIAL

El auge experimentado en la utilización de dispositivos fotovoltaicos en la generación de energía eléctrica hace pertinente recordar cuales son las capacidades y cuales las dificultades que pueda presentar la masiva inversión realizada actualmente en diversos países europeos en este modo directo de transformar energía solar en energía eléctrica.

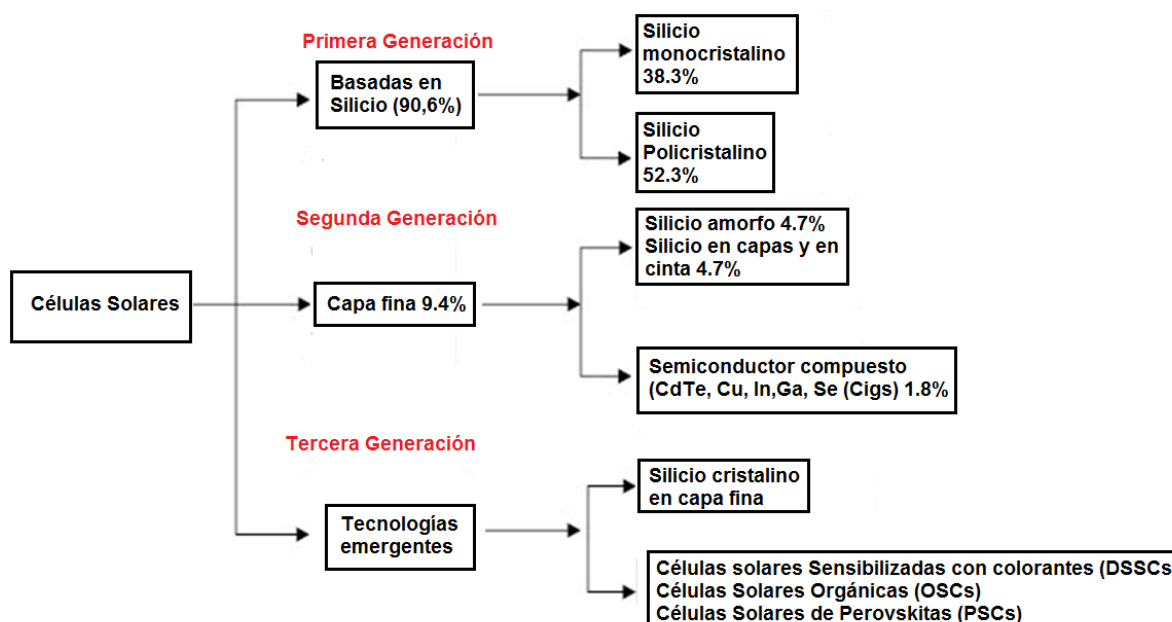


Figura 1. Diferentes tecnologías para la elaboración de células solares. Los porcentajes se refieren a su contribución porcentual en los mercados de comercialización.

En el momento presente se habla de tres generaciones de células fotovoltaicas, que aparecen representadas en la Figura 1. Las células fotovoltaicas de primera generación, basadas en silicio de diferentes grados de cristalinidad, son las que predominan en el mercado fotovoltaico actual y su utilización masiva (véase la Figura 2) en la realización de proyectos, así como el incremento continuo

en la eficiencia de conversión de luz solar en electricidad ha dado lugar a una bajada de los precios (véase la Figura 3). Pese a todo, se ha seguido investigando con el fin de encontrar algún material semiconductor que sea capaz de transformar la energía electromagnética en electricidad de forma más eficiente y que, además pueda ser obtenido y manipulado bajo condiciones que requieran menores cantidades de energía y que den lugar a inferiores grados de impacto sobre el medioambiente.

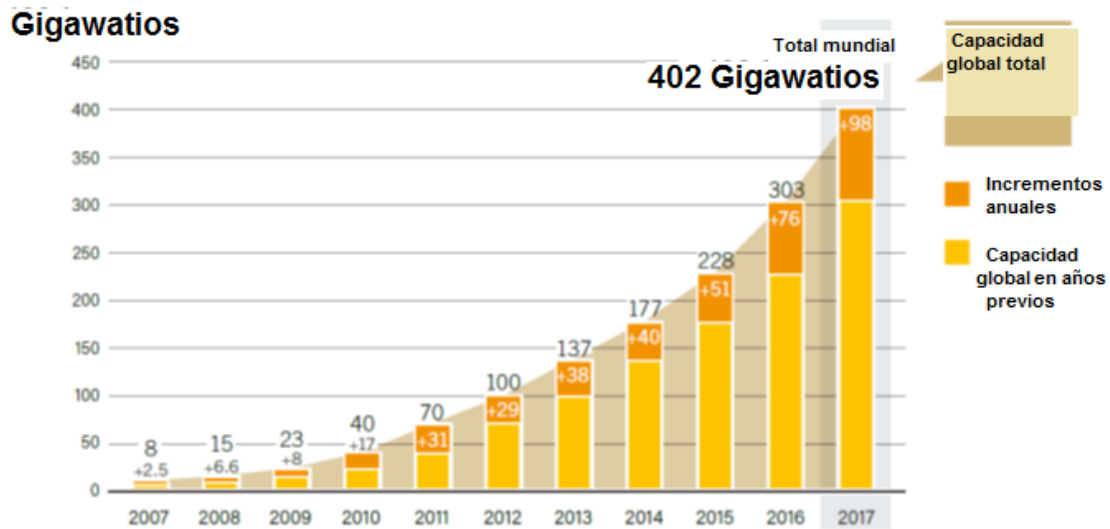


Figura 2. Potencia global instalada a partir de células fotovoltaicas a lo largo de años sucesivos.

La Figura 2 muestra el crecimiento experimentado en la potencia global instalada en forma de dispositivos fotovoltaicos en el mundo a lo largo de once años del siglo XXI. La potencia global instalada en 2017 alcanzó los 400 GW, lo cual, teniendo en cuenta que para suministrar electricidad a un millón de habitantes se calcula que es preciso un GW, supone el suministro de energía eléctrica de origen fotovoltaico a unos 400 millones de habitantes

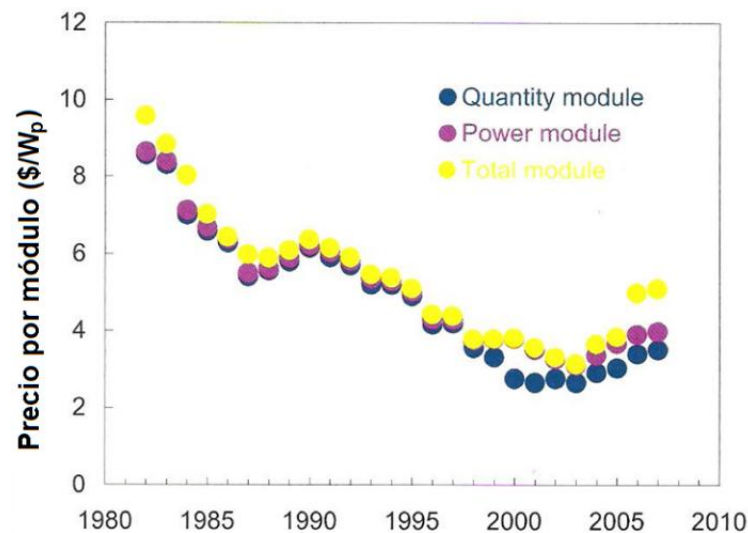
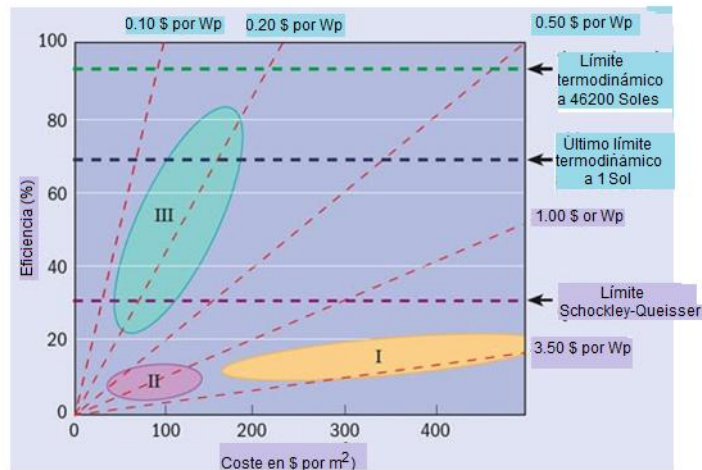


Figura 3. Evolución de los precios de módulos solares desde 1980.

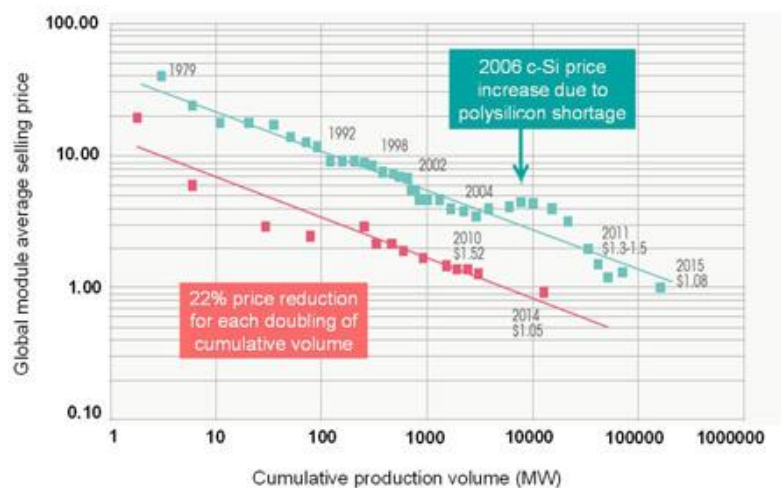
Este incremento en la utilización de módulos solares ha dado lugar a un mayor volumen de dispositivos fabricados, lo que se refleja en el decrecimiento de su precio en el mercado, tal como muestra la Figura 3.



r

Figura 4. Relación entre la eficiencia de conversión, los costes reales de los módulos fotovoltaicos y los costes (en dólares por Watio pico y en dólares por metro cuadrado de panel) para los tres tipos de células fotovoltaicas que se han elaborado hasta el momento.

La Figura 4 muestra como han ido evolucionando los costes de los módulos fotovoltaicos elaborados con células de las tres generaciones que se han fabricado hasta el momento. Puede observarse que las células de primera generación eran capaces de producir energía eléctrica a un coste de 3.50 \$ por Wp y que los costes por m² de panel evolucionaron dentro del área pintada en amarillo entre los 500 y los más de 170 \$ por m². Las células de segunda generación aparecen pintadas en fondo violeta y los costes por m² de panel varían entre 50 y 130 \$, mientras que su eficiencia varía entre 4 y 10%. Finalmente, las células de tercera generación, que aparecen en tonalidad verde, muestran precios de paneles que varían entre 50 y 200 \$ por m² y 0.10 y 0.30 \$ por Wp.



2. PRIMERA GENERACIÓN: CARACTERÍSTICAS, COSTES Y DOMINIO DEL SILICIO

Las células de silicio monocristalino son las más eficientes entre las elaboradas a partir de este elemento y en ellas se han medido, bajo condiciones de funcionamiento de Laboratorio, eficiencias de conversión (PCE, Power Conversion Efficiencies) de hasta el 26.3%, mientras que en las células basadas en silicio policristalino se han llegado a medir eficiencias algo menores, de hasta el 21.9%. La diferencia entre las eficiencias que presentan ambos tipos de células se explica por las pérdidas por recombinación entre los portadores de carga fotogenerados, que se producen en los bordes de los granos aglomerados que forman el silicio policristalino, los cuales se ha demostrado que actúan como eficaces centros de recombinación.

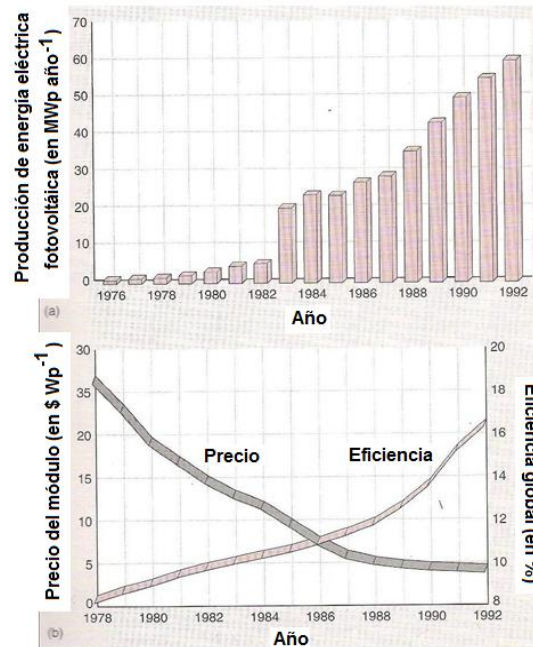


Figura 6. (a) Producción (en MWp año⁻¹) de módulos fotovoltaicos en diferentes años (a) y evolución de los precios (en \$ Wp⁻¹). (b) Evolución con los años de las eficiencias de conversión de los módulos fotovoltaicos por Wp producido (1978-1992).

La Figura 6 muestra cómo fueron evolucionando los precios (en \$ Wp⁻¹) y las eficiencias (en %) de los módulos solares de silicio entre 1978 y 1992. Puede observarse que, mientras los precios muestran un descenso a lo largo de una curva de forma exponencial descendente, las eficiencias de conversión decrecían a lo largo de una curva con forma de exponencial ascendente. Estas tendencias se mantuvieron de forma aproximada a lo largo de más años, lo que condujo a la formulación del denominado efecto Swanson, cuya expresión gráfica se muestra en la Figura 6.

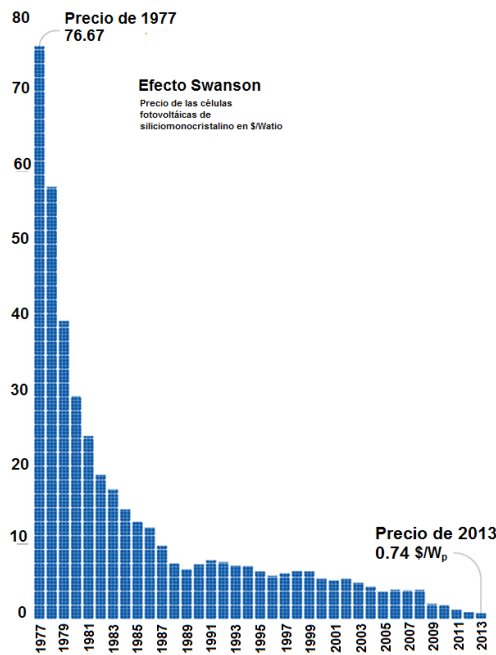


Figura 7. Evolución con los años del coste de paneles solares.

La Figura 7 muestra una representación gráfica del denominado efecto Swanson, según el cual el precio de los paneles decrecería de forma exponencial a lo largo de los años, lo cual resultó cierto, al menos durante el intervalo de tiempo representado en las abscisas de esta figura.



Figura 8. Tanto por ciento de diversos tipos de células solares existentes en el mercado en 2007 (CIGS = células basadas en el material de fórmula $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{(1-x)}\text{Se}_2$; a-Si = silicio amorfo).

La Figura 8 muestra la proporción con que contribuyó cada uno de los tipos de células solares comercializables al mercado en 2007. Puede observarse que la contribución de las células basadas en silicio fue, en total, del 93%, mientras que las células de telururo de cadmio solo aportaron el 6% y las células CIGS el 1% del total.

No obstante, a la hora de llevar a cabo un cálculo de las inversiones totales que hay que realizar para montar un parque de paneles fotovoltaicos hay que considerar, no solo los precios de los paneles, sino también los precios de los terrenos donde se instalan, los precios de la propia instalación y los de los inversores y los de otros sistemas necesarios para un funcionamiento adecuado de la misma.



Figura 9. Diagramas de costes porcentuales de módulos y de sistemas.

La Figura 9 muestra los porcentajes con que contribuyen al precio total de un sistema fotovoltaico los materiales, la fabricación de los módulos, la instalación de los sistemas y de los dispositivos necesarios para su funcionamiento óptimo.

A pesar de que las células de silicio policristalino son menos eficientes que las de silicio monocristalino son las más utilizadas en el comercio, con un porcentaje de participación en el mercado del 53% frente al 33% del silicio monocristalino o el 3% de la cinta de silicio, como se muestra en la Figura 8.

3. SEGUNDA GENERACIÓN: CÉLULAS DE CAPA DELGADA (TFSCS)

Como se ha mencionado anteriormente, pese al descenso de precios promovido por el incremento de la utilización de las células de silicio en la elaboración de sistemas fotovoltaicos, se considera que el peso, la rigidez el coste del silicio, y la carestía de las tecnologías de que se hace uso en su procesamiento hacen necesaria la búsqueda de nuevos materiales y diseños que permitan llegar a sistemas más económicos y de menor impacto ambiental. Esa es la razón por lo que se siguió investigando en la búsqueda de otros materiales fotosensibles que resultasen más sencillos y más baratos de elaborar y cuya fabricación y posterior uso diese lugar a menores impactos sobre el medioambiente. Un primer intento de reducir los gastos en la fabricación se llevó a cabo recurriendo a la elaboración de células solares en las que la capa fotoactiva fuera muy delgada (las denominadas células solares en capa delgada, Thin Film Solar Cells, TFSCs). Estas células solares, denominadas de segunda generación, presentan espesores del orden de entre unos cientos y unos pocos micrómetros. Los materiales a los que se recurrió

para elaborar las células fueron telururo de cadmio (CdTe), arseniuro de galio (GaAs) y (di) seleniuro de cobre-indio-galio (CIGS) y también el silicio amorfo. Este último material se caracteriza por su disponibilidad, su no toxicidad, la baja temperatura a la que es posible procesarlo y su bajo coste.

Las células de arseniuro de galio mostraron una elevada eficiencia de conversión, hasta el extremo de que con ellas se ha logrado la máxima eficiencia nunca medida en células solares (29.1%). Sin embargo, el elevado precio de los materiales de los que hay que partir para su elaboración, ha dado lugar a que sean utilizadas en proyectos en los que la masa de material utilizado y su eficiencia de conversión sean mínima y máxima respectivamente, como ocurrió en su uso para la elaboración del sistema fotovoltaico con el que se recubrió la mayor parte de la superficie de un planeador dotado de un motor eléctrico movido por la electricidad generada por las células de arseniuro de galio, con el que se consiguió dar la vuelta al mundo volando (Véase la imagen de la derecha en la Figura 10).



Figura10. Izquierda) Alguno de los diversos usos posibles de la energía eléctrica generada en dispositivos fotovoltaicos. Derecha) Imagen del Sun Seeker (Buscador del Sol), planeador que en 1990 voló 4060 km a través de los Estados Unidos. Las alas estaban recubiertas de módulos fotovoltaicos que, en conjunto, sumaban alrededor de 700 células solares de GaAs, que generaban una potencia de 300 W, con la que se podía cargar una batería de Ni-Cd.

Las células solares basadas en cobre, indio, galio y azufre (denominadas CIGS, Copper-Indium-Gallium-Sulphide) muestran eficiencias de conversión de luz solar en electricidad similares a las que se consiguen con el silicio policristalino, aunque los costes de su producción son bastante menores. No obstante, su utilización viene limitada por la baja abundancia en la Naturaleza de los elementos Indio y Galio. Otro material semiconductor compuesto por Cobre, Zinc, Estaño y Azufre (en forma de sulfuro) (con el que se elaboran las células denominadas CZTS, Copper-Zinc-Tin-Sulphide) tiene una composición similar a las CIGS, pero está formado por elementos abundantes en la Naturaleza.

El telururo de cadmio (CdTe) es un semiconductor, que, pese a que su estructura cristalina es muy diferente a la que presentan otros semiconductores de los que se hace uso en la elaboración de TFSCs, presenta un intervalo de energías prohibidas de valor (1.5 eV), muy próximo al máximo del espectro solar. Además, este material presenta una elevada capacidad de absorción de luz y un mecanismo de transporte de huecos y electrones muy favorable. Todas estas propiedades explican por qué las células solares fabricadas con CdTe alcancen eficiencias de conversión comparables a las que se consiguen con silicio policristalino. Los materiales, por otra parte, son baratos y pueden ser utilizados sin recurrir a caros procedimientos de purificación, lo que rebaja los costes de fabricación. Todo ello justifica que este material haya sido utilizado más frecuentemente que otros en la elaboración de TFSCs.

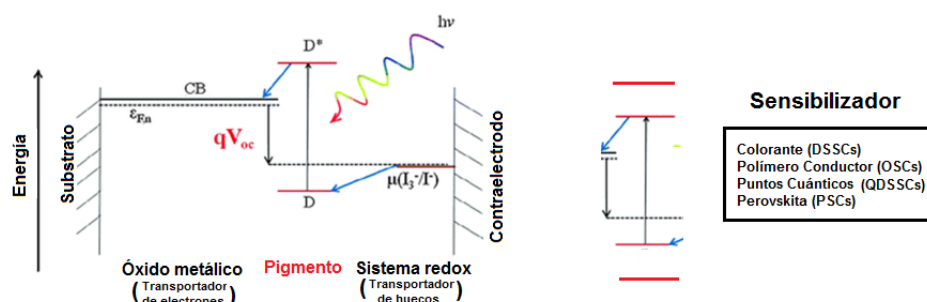
4. TERCERA GENERACIÓN: CÉLULAS MOLECULARES, SENSIBILIZADAS Y ORGÁNICAS (DSSCS Y OPVS)

La tercera generación de células fotovoltaicas se basa en el uso de capas de material que llegan a ser incluso más delgadas que las de la segunda generación, con un espesor de unos pocos cientos de

nanómetros. En este caso se hace uso de materiales híbridos de origen orgánico e inorgánico. Los primeros dispositivos de este tipo que se elaboraron fueron las denominadas células solares sensibilizadas por pigmentos (Dye Sensitized Solar Cells, DSSCs) y las células fotovoltaicas orgánicas (Organic PhotoVoltaics, OPVs). Las células solares sensibilizadas por colorantes fueron introducidas en 1991 por Grätzel y hacían uso, como electrodo fotosensible, de una lámina mesoporosa de dióxido de titanio (TiO_2). Esta lámina se formaba sometiendo a partículas de tamaño no demasiado reducido de dióxido de titanio a un proceso de sinterizado, lo que da lugar a la formación de una lámina fina de TiO_2 muy porosa, caracterizada por mostrar una superficie real muchas veces mayor que su superficie geométrica.

A esa lámina se le ponía en contacto con un colorante de transferencia de carga basado en iones de rutenio (Ru^{2+}), el cual quedaba enlazado químicamente sobre los puntos superficiales de las mesopartículas de TiO_2 . De este modo, la lámina de TiO_2 , que es un semiconductor con un intervalo de energías prohibidas de 3 V y que, por lo tanto, solo es capaz de absorber las radiaciones correspondientes al extremo más energético del espectro solar que llega a la superficie de la Tierra, quedaba sensibilizada, mediante las moléculas de dicho colorante, con respecto a la absorción de radiación visible. En ese colorante, el orbital al que son promocionados los electrones desde su HOMO, tras la absorción de fotones de la zona visible del espectro, se encuentra situado en la escala de energías por encima del borde inferior de la banda de conducción del dióxido de titanio, con lo que se consigue que los electrones fotoexcitados desde el HOMO al LUMO del colorante pasen espontáneamente desde este último orbital a la banda de conducción del TiO_2 . Las células fotovoltaicas orgánicas (OPVs) se elaboran, en su forma más sencilla, superponiendo dos películas de los materiales orgánicos denominados polímeros conductores, los cuales presentan un comportamiento semiconductor, una de las cuales funciona como material donador de electrones fotogenerados y la otra como aceptora de los mismos, a través de la zona interfacial formada por íntimo contacto entre ambas láminas.

Más adelante, se hizo uso de fullerenos y de sus derivados como materiales aceptores de electrones en dichas OPVs. Más recientemente se ha comprobado que es posible incrementar la eficiencia de conversión de estos dispositivos fotovoltaicos orgánicos haciendo uso de películas formadas por aceptores libres de fullerenos, caracterizadas por coeficientes de absorción más elevados. Con este tipo de dispositivos se ha llegado a alcanzar una eficiencia conversión de hasta el 15% [J. Yuan, Y. Zou, *Joule*, 3, 4, 1140(2019)].



Con la misma estructura, cambiando el sensibilizador (el pigmento) por un polímero conductor se obtendría una célula solar orgánica (OSV). Si el sensibilizador utilizado fueran puntos cuánticos se llegaría a una célula solar por puntos cuánticos (QDSSC). Si se usa como sensibilizador una perovskita, con la misma estructura se obtendría una célula solar de perovskita (PSC). Se puede cambiar el material del que se elabora el Transportador de electrones y el Transportador de huecos

Figura 11. En la parte izquierda puede verse un esquema del funcionamiento de la célula fotovoltaica molecular de Grätzel. A la derecha se indica que cambiando el tipo de sensibilizador se pueden obtener los diversos tipos de células solares que han sido denominadas de tercera generación.

La Figura 11 muestra una imagen de la estructura de las células solares de tercera generación, basada en el diseño realizado por Grätzel en su célula solar sensibilizada por un colorante, que puede servir como guía para entender el funcionamiento de los diferentes tipos de dispositivos fotovoltaicos,

que son considerados de tercera generación. Grätzel fue el primero que hizo uso de perovskitas como sensibilizadoras, en sustitución de los colorantes, en sus células solares sensibilizadas por colorantes.

5. CÉLULAS DE PEROVSKITA (PSCs): EVOLUCIÓN EXPONENCIAL Y DESAFÍOS TÉCNICOS

Las células solares de perovskitas (PSCs, Perovskites Solar Cells) constituyen la última de las tecnologías que forman parte de la tercera generación de dispositivos fotovoltaicos. La primera publicación en la que se daba conocimiento de este tipo de dispositivos apareció en 2009. Esta primera célula, en la que se utilizó una perovskita como material fotosensible, mostró una eficiencia de conversión del 3.8% y fue elaborada imitando la configuración de las células solares sensibilizadas por colorantes (DSSC, Dye Sensitized Solar Cells). En las PSCs, la perovskita desempeña el mismo papel que el colorante en las DSSCs. Trabajos posteriores dieron cuenta de PSCs cuyas eficiencias de conversión crecían de forma rápida hasta valores del orden del 10%.

En estas nuevas aportaciones se recurrió a la sustitución de los pares Redox disueltos en un electrolito, los cuales actuaban como vehículo transportador de los huecos generados en los HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) de las moléculas de colorante por la absorción de fotones, por materiales transportadores de huecos (HTM, Hole Transporter Materials) en estado sólido. Mediante modificaciones en la composición del fotoelectrodo de perovskita y en la configuración de los dispositivos, recurriendo a cambios y mejoras en el comportamiento de las interfaces entre los materiales transportadores de los portadores de carga fotogenerados y a optimizar la elaboración de películas de los diferentes materiales se llegaron a construir células que mostraron una eficiencia de conversión de valor récord de 25.2%. De este modo se consiguió que, en sólo diez años, la eficiencia de conversión de las células de perovskitas creciera mucho más rápidamente que lo que aumentaron con otro tipo de dispositivos como muestran las Figuras 12, 13, 14 y 15.

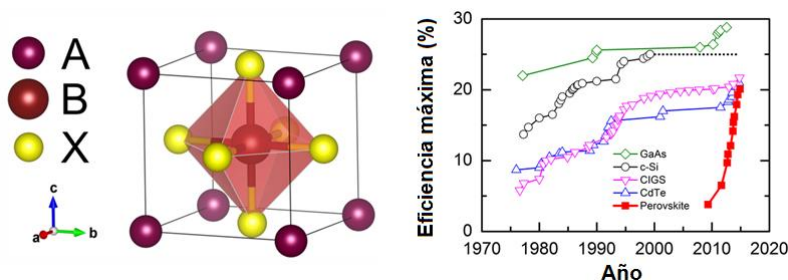


Figura 12. Izquierda: Estructura básica de una perovskita de haluro. Derecha: representación gráfica de cómo ha crecido la eficiencia de conversión de las células solares fabricadas con perovskitas y de otras células de primera y segunda generación entre los años 1975 y 2015.

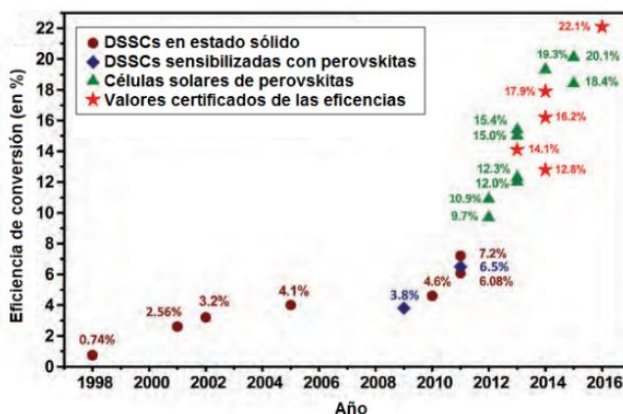


Figura 13. Evolución con el tiempo de las eficiencias de conversión de células solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs), de DSSCs sensibilizadas con perovskitas y de células solares de perovskitas (PSCs).

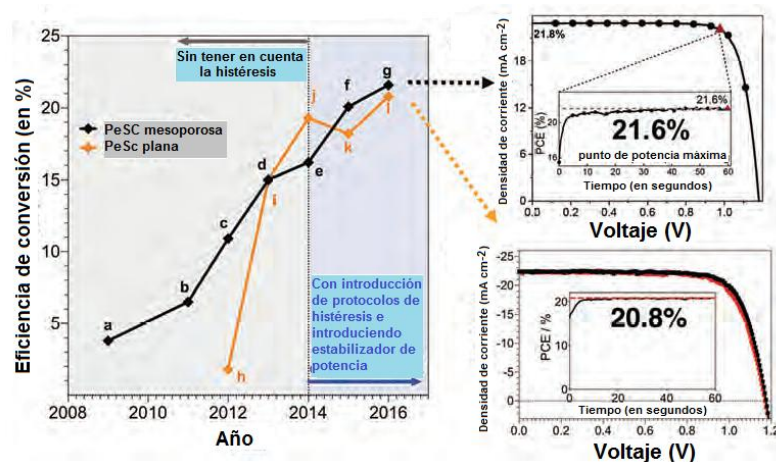


Figura 14. Evolución con el tiempo de las eficiencias obtenidas con las células fotovoltaicas de perovskitas. A la derecha se muestran imágenes de las características densidad de corriente- voltaje de una de las células de perovskita que han mostrado mayores valores de eficiencia de conversión.

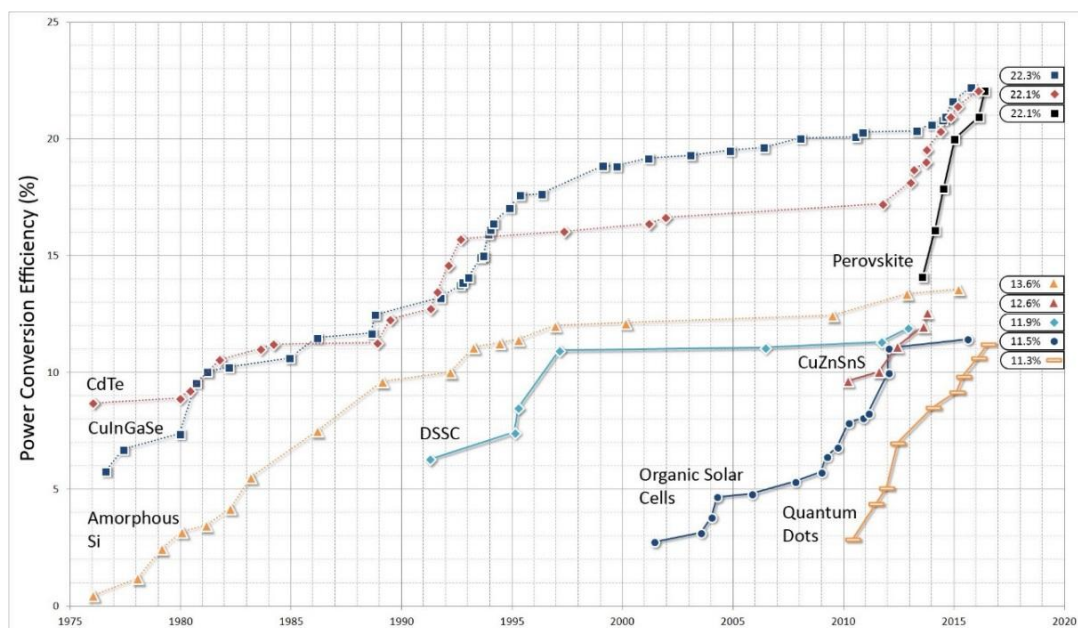


Figura 15. Evolución con el tiempo de las eficiencias obtenidas con las células fotovoltaicas de las diversas generaciones.

Como consecuencia de los muy prometedores resultados obtenidos con las células de perovskitas en los últimos veinte años, se ha venido trabajando muy intensamente en su elaboración, especialmente en lo que respecta a tratar de encontrar materiales con los que se consigan eficiencias de conversión aún más elevadas y que conduzcan a la resolución de alguno de los problemas que impiden su comercialización. Las principales dificultades tienen que ver con su estabilidad a largo plazo y con el hecho de que los dispositivos que mejor funcionan hacen uso, en su elaboración, de iones plumbosos, cuya toxicidad medioambiental es bien conocida. Por otra parte, si se sigue aspirando a incrementar aún más sus eficiencias de conversión, será preciso conocer más a fondo las propiedades físicas y los principios sobre los que descansa el funcionamiento de los dispositivos en los que se utilizan. Por ejemplo, últimamente se ha comprobado que uno de los problemas que es preciso resolver, si se pretende una mejora en la eficiencia de conversión, es minimizar las pérdidas que se producen como consecuencia de la recombinación entre portadores de carga fotogenerados.

La dinámica de portadores de carga ha sido bien estudiada en películas formadas a partir de materiales de gran pureza, pero el fenómeno de la recombinación entre portadores de carga está mucho

peor descrito en los materiales que suelen utilizarse en la elaboración de dispositivos operacionales. Hay que tener en cuenta que las células solares son dispositivos complicados, formados por la superposición de diferentes capas de distintos materiales, las cuales tienen que acoplarse convenientemente entre sí con el fin de que su funcionamiento sea adecuado. Esto da lugar a que la aplicación de los métodos experimentales y la interpretación de sus resultados sea a veces difícil de llevar a cabo.