

(12) PEDIDO INTERNACIONAL PUBLICADO SOB O TRATADO DE COOPERAÇÃO EM MATÉRIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organização Mundial da Propriedade Intelectual
Secretaria Internacional



(43) Data de Publicação Internacional
27 de Setembro de 2012 (27.09.2012) WIPO | PCT

(10) Número de Publicação Internacional
WO 2012/127443 A2

- (51) Classificação Internacional de Patentes :
H01L 31/073 (2012.01)
- (21) Número do Pedido Internacional :
PCT/IB2012/051376
- (22) Data do Depósito Internacional :
22 de Março de 2012 (22.03.2012)
- (25) Língua de Depósito Internacional :
Português
- (26) Língua de Publicação :
Português
- (30) Dados Relativos à Prioridade :
105578 22 de Março de 2011 (22.03.2011) PT
105579 22 de Março de 2011 (22.03.2011) PT
- (71) Requerente (para todos os Estados designados, exceto US) : EFACEC ENGENHARIA E SISTEMAS, S.A. [PT/PT]; Rua Engenheiro Frederico Ulrich, GUARDEIRAS, Apartado 3078, P-4470-605 Maia (PT).
- (72) Inventores; e
(75) Inventores/Requerentes (para US unicamente) :
MAGALHÃES MENDES, Adélio Miguel [PT/PT]; Rua Roberto Frias, P-4200-465 Porto (PT). MADUREIRA ANDRADE, Luísa Manuela [PT/PT]; Rua Roberto Frias, P-4200-465 Porto (PT). MAGALHÃES MENDES, Joaquim Gabriel [PT/PT]; Rua Roberto Frias, P-4200-465 Porto (PT). LOPES MAÇAIRA NOGUEIRA, José Miguel [PT/PT]; Rua 36, nº 955, 1º Esquerdo, P-4500-327 Espinho (PT). DA SILVA RIBEIRO, Fernando Manuel [PT/PT]; Lugar do Romão, P-5100-607 Magueija (PT).
- (74) Mandatário : VIEIRA PEREIRA FERREIRA, Maria Silvina; Clarke, Modet & Co., Rua Castilho, 50-9º, P-1269-163 Lisboa (PT).
- (81) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção nacional existentes) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados Designados (sem indicação contrária, para todos os tipos de proteção regional existentes) : ARIPO (BW,

(Continua na página seguinte)

(54) Title : SUBSTRATE AND ELECTRODE FOR SOLAR CELLS AND THE CORRESPONDING MANUFACTURING PROCESS

(54) Título : SUBSTRATO E ELÉCTRODO PARA CÉLULAS SOLARES E RESPECTIVO PROCESSO DE FABRICO

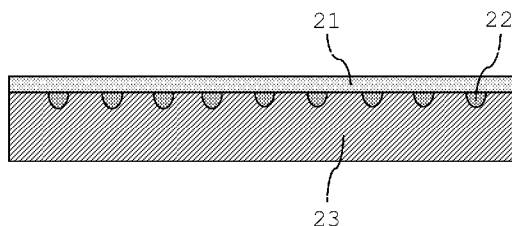


Fig. 1

(57) Abstract : Solar cells use glass (23) as a substrate, coated with a transparent conductive layer (21), to collect the electric energy generated by the solar cell. This layer (21), generally of TCO, has limited conductivity, making current collecting lines necessary, which are of complex application. The conductivity of this conductive layer (21) is increased by applying a structure, in particular a small square, of fine conductive lines (22) inserted into grooves in the surface of the glass (23), or applied directly onto the glass, then coated with a TCO layer (21). This small, highly conductive square (22) collects electricity from the TCO layer (21) and directs it to the periphery of the cell. Both glass substrates are sealed by a process that uses a glass precursor that surrounds the entire outer perimeter of the substrate. The glass precursor is laser heated until it melts, completely sealing the two substrates of the module.

(57) Resumo : As células solares utilizam, como substrato, vidro (23) revestido com uma camada condutora transparente (21) que recolhe a energia eléctrica gerada pela célula solar. Essa camada (21), normalmente um TCO, tem condutividade limitada, obrigando a linhas colectoras de corrente

(Continua na página seguinte)



WO 2012/127443 A2

GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasiático (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), Europeu (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicado:

— *sem relatório de pesquisa internacional; será republicado após receção do mesmo (Regra 48.2(g))*

de aplicação complexa. Aumenta-se a condutividade dessa camada condutora (21), pela aplicação de uma estrutura, em particular uma quadrícula, de linhas finas condutoras (22) inseridas em ranhuras na superfície do vidro (23) ou aplicada directamente sobre este, seguida pelo revestimento com camada TCO (21). Essa quadrícula (22) altamente condutora recolhe a electricidade a partir da camada de TCO (21) e dirige-a para a periferia da célula. Ambos os substratos de vidro são selados através de um processo que emprega um precursor de vidro circundando todo o perímetro externo do substrato. O precursor de vidro é aquecido até à fusão, por laser, selando completamente os dois substratos do módulo

DESCRIÇÃO**"SUBSTRATO E ELÉCTRODO PARA CÉLULAS SOLARES E RESPECTIVO
PROCESSO DE FABRICO"****Domínio técnico**

A presente invenção diz respeito ao fabrico de módulos de células solares sensibilizadas com corante, através de um processo de selagem de substratos por laser e através da melhoria da condutividade dos substratos de vidro revestidos com óxido condutor transparente, pela inserção de linhas condutoras no substrato para permitir uma maior condutividade electrónica.

Sumário

A presente invenção descreve um novo processo de fabrico de módulos de células solares sensibilizadas com corante que mostram uma melhoria de estabilidade a longo prazo. É descrito um processo inovador de selagem de substratos. Um feixe laser é usado para auxiliar a fusão do vidro e consequente selagem do módulo. Além disso, os substratos de óxido condutor transparente (TCO) são melhorados para permitir uma maior condutividade electrónica.

A presente invenção descreve um processo de fabrico de células solares que compreende os passos de:

preparar um substrato de vidro para o foto-eléctrodo (10) e um substrato de vidro para o contra-eléctrodo (11), aplicando aos referidos substratos uma camada de TCO (8); depositar ambos os materiais do foto-eléctrodo (10) e do contra-eléctrodo (11);

se necessário, sinterizar os referidos eléctrodos (10, 11); depositar material de soldadura para vidro (4) nos substratos apto a poder unir os dois substratos e a poder isolar a célula solar;

se necessário, evaporar solventes dos materiais depositados;

aproximar e alinhar o substrato de vidro de foto-eléctrodo (10) com o substrato de vidro de contra-eléctrodo (11);

soldar por laser os dois substratos entre si, através do material de soldadura para vidro (4) previamente depositado.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de a referida soldagem laser ser realizada num padrão de avanço-recuo, apto a dispersar o calor ao longo de um dado comprimento da linha de soldadura, de forma a obter um aquecimento e arrefecimento progressivo originando uma linha de soldadura estável.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender adicionalmente o passo de previamente incorporar ou depositar sobre um ou ambos referidos substratos uma malha condutora apta a transportar corrente com o exterior da célula.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender depositar, em momento adequado, sobre o foto-eléctrodo (10) o material activo, em particular o corante activo.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender adicionalmente o passo de recircular solvente para remover material activo do foto-eléctrodo que não tenha sido adsorvido.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender adicionalmente os passos de: furar um dos substratos de forma a poder posteriormente receber o electrólito (1) da célula; posteriormente introduzir o electrólito (1) na célula através de um ou mais furos previamente realizados; selar o ou os furos realizados.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender selar o ou os furos realizados através de laser e material de soldadura para vidro.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de depositar, i.e. realizar a adsorção, do corante no foto-eléctrodo (10) através da injeção do referido material activo por um dos furos e com recolha do referido material activo por outro furo.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender adicionalmente o passo de submeter e manter uma pressão adequada a unir os substratos entre si.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender adicionalmente o passo de aquecer os elementos previamente à soldadura laser.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de o passo de aquecimento ser feito entre 100°C e 300°C.

Numa realização preferencial, as características da pasta de vidro, são tal que o ponto de fusão é abaixo de 500 °C e

mais preferencialmente abaixo de 400 °C. Deverá ainda absorver a luz do feixe laser utilizado, relativamente aos substratos de vidro usados, e mais preferencialmente, deverá absorver mais de 80 % da radiação incidente.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender adicionalmente o passo de manter os referidos substratos espaçados com uma distância (12) pré-determinada e constante ao longo de toda a área activa da célula durante o processo de soldadura.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de o referido espaçamento ser obtido com recurso a um espaçador de metal colocado entre os referidos substratos.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de o material de soldadura para vidro (4) ser pasta de vidro ou pó de vidro com ponto de fusão suficientemente baixo para que a soldadura não cause a deterioração dos componentes interiores da célula por sobreaquecimento.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de o material activo do foto-eléctrodo (10) ser um corante, adsorvido nos poros do semiconductor, seleccionado entre: corantes baseados em complexos de bipyridil de ruténio; corantes orgânicos como porfirinas, ftalocianinas, cianinas e merocianinas, hemicianina, antocianina, indolina, cumarina, Eosina Y, perileno, antraquinona, pentaceno, trifenilamina; quantum dots; ou combinações destes.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de o material da malha condutora compreender um metal seleccionado entre: Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, ou materiais compósitos à base destes metais, ou misturas de dois ou mais destes.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de o laser ter uma potência máxima nos comprimentos de onda entre 1000 nm e 1200 nm e uma potência máxima entre 5W e 60W.

A presente invenção descreve ainda um processo de fabrico de módulo de uma pluralidade de células solares fabricadas de acordo com o atrás descrito caracterizado por compreender adicionalmente os passos de:

dispor as células solares adjacentes com a mesma disposição dos referidos substratos de foto-eléctrodo (10) e do contra-eléctrodo (11);

depositar material de soldadura para vidro (3) nos substratos, apto a poder unir os dois substratos e isolar o módulo de células solares;

soldar por laser os dois substratos entre si, através do material de soldadura para vidro (3) previamente depositado.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender adicionalmente os passos de:

dispor as células solares adjacentes com a disposição inversa dos referidos substratos de foto-eléctrodo (10) e do contra-eléctrodo (11);

depositar material de soldadura para vidro (3) nos substratos, apto a poder unir os dois substratos e isolar o módulo de células solares;

depositar material condutor (13) nos substratos, apto a ligar electricamente o foto-eléctrodo (10) ao contra-eléctrodo (11) de células adjacentes;
depositar material de soldadura para vidro (4) nos substratos, apto a poder isolar o referido material condutor (13) dos restantes elementos das células;
soldar por laser os dois substratos entre si, através do material de soldadura para vidro (3, 4) previamente depositado.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender adicionalmente o passo de cortar por laser, se presente, a camada TCO depositada em um ou ambos substratos e, se presente, a malha condutora embebida ou depositada em um ou ambos substratos, de forma a separar electricamente as células solares adjacentes.

A presente invenção descreve ainda um dispositivo obtenível pelo processo de fabrico de acordo com qualquer um dos atrás descritos.

É um dos objectivos da presente invenção fornecer solução para a relativamente baixa condutividade das camadas de óxido transparente aplicadas sobre substrato de vidro em células solares.

A presente invenção tem como uma das suas vantagens o incremento desta condutividade.

A presente invenção descreve um substrato e eléctrodo para células solares que compreende:

uma camada de substrato isolante (23);

uma camada de eléctrodo condutor de óxido ou óxidos transparentes (21), aplicado sobre o referido substrato isolante (23);

e adicionalmente uma malha condutora (22) entre a referida camada de substrato isolante (23) e a referida camada de eléctrodo condutor de óxido ou óxidos transparentes (21).

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de a referida camada de substrato isolante (23) compreender ranhuras e a referida malha condutora (22) estar compreendida nas referidas ranhuras.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de as referidas linhas e ranhuras terem secções transversais idênticas.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de as referidas ranhuras terem profundidade e largura inferiores a 500 μm .

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de as referidas ranhuras terem profundidade e largura inferiores a 200 μm .

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de as referidas ranhuras terem profundidade e largura superiores a 50 μm .

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de a referida malha condutora (22) estar disposta sobre a superfície da referida camada de substrato isolante (23).

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de as referidas linhas terem largura entre 100 μm e 1000 μm .

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de as referidas linhas terem espessura inferior a 10 μm .

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de as referidas linhas terem espessura inferior a 1 μm .

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de as referidas linhas terem espessura superior a 200 nm.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de a referida malha condutora (22) ser uma quadrícula, ou uma malha hexagonal, ou uma estrutura fractal, ou uma estrutura interdigital.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de as linhas e colunas da referida quadrícula (22) distarem entre si entre 1 mm e 20 mm.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de a referida malha condutora (22) compreender um metal, ou liga metálica, cuja temperatura de fusão deverá ser superior à temperatura máxima de sinterização do eléctrodo condutor (21) e inferior à temperatura permitida pelo substrato isolante (23).

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de a referida malha condutora (22)

compreender zinco, ou alumínio, ou prata, ou silício, ou cobre ou suas combinações.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de a referida malha condutora (22) compreender uma liga de zinco, alumínio e silício com uma temperatura de fusão de aproximadamente 535 °C.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de o referido substrato isolante (23) compreender vidro ou um filme plástico flexível.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de o referido eléctrodo condutor (21) compreender ITO, ou AZO, ou GZO, ou FTO, ou suas combinações.

A presente invenção descreve ainda uma célula solar que compreende substrato e eléctrodo de acordo com o atrás referido.

A presente invenção descreve ainda um sistema colector solar que compreende células solares de acordo como atrás referido.

A presente invenção descreve ainda um processo de fabrico de substrato e eléctrodo para células solares que compreende depositar uma camada de eléctrodo condutor de óxido ou óxidos transparentes (21) sobre um substrato isolante (23);

que compreende ainda depositar uma camada de malha condutora (22) sobre a referida camada de substrato isolante (23), antes da referida camada de eléctrodo condutor de óxido ou óxidos transparentes (21).

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica da abertura de ranhuras na referida camada de substrato isolante (23) para receber a referida malha condutora (22).

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender depositar directamente a referida malha condutora (22) na superfície do referido substrato isolante (23).

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de compreender a referida malha condutora (22) aplicada através duma impressora de filmes finos, ou por deposição química de vapor (chemical vapor deposition - CVD), ou por deposição física de vapor evaporação (physical vapor deposition - PVD), ou usando uma seringa apropriadamente aquecida.

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de incorporar a referida malha condutora (22) no próprio processo de fabrico do referido substrato isolante (23).

Uma realização preferencial da presente invenção tem a característica de tratar termicamente os referidos malha condutora (22) e substrato isolante (23), com temperaturas e durações adequadas à obtenção de uma superfície suficientemente lisa para a posterior deposição do referido eléctrodo condutor de óxido ou óxidos transparentes (21).

A presente invenção descreve ainda um processo de fabrico de célula solar que compreende o processo de fabrico de substrato e eléctrodo de acordo com o atrás referido.

A presente invenção descreve ainda um processo de fabrico de sistema colector solar que compreende o processo de fabrico de células solares de acordo com o atrás referido.

Antecedentes da Invenção

As células solares sensibilizadas com corante (DSCs) podem contribuir grandemente para resolver o actual paradigma energético, uma vez que são capazes de converter a energia solar em energia eléctrica, imitando o processo natural da fotossíntese. Este sistema resulta de uma combinação bem sucedida de vários materiais: foto-eléctrodo de nanopartículas de TiO_2 onde as moléculas orgânico-metálicas de corante são adsorvidas, electrólito que contém o par redox de iodeto/triiodeto e contra-eléctrodo de platina. A descoberta do efeito fotoeléctrico pelo cientista Edmond Becquerel em 1839 mostrou a possibilidade de conversão de energia solar em electricidade atraindo assim a atenção de muitos investigadores. No entanto, a ciência foto-electroquímica moderna apenas se tornou de interesse prático após os primeiros estudos foto-electroquímicos da interface semiconductor/electrólito desenvolvidos por Gerisher.[1]

Apesar de várias tentativas em usar células foto-electroquímicas sensibilizadas com corante na conversão de energia solar em energia eléctrica, esses sistemas mostraram uma eficiência global muito baixa, condicionando a sua entrada no mercado. Apenas após a publicação dos trabalhos de Brian O'Regan e Michael Grätzel em 1991 é que as DSCs começaram a ser consideradas como uma alternativa promissora de baixo custo relativamente aos dispositivos convencionais.[2] No referido trabalho é descrito o uso de

filmes de nanopartículas de TiO_2 com grande área superficial, permitindo obter eficiências globais superiores a 7 %.

O princípio de funcionamento deste tipo de células foto-electroquímicas e o seu processo de fabrico são descritas por Michael Grätzel e seus co-autores nos documentos U.S. 4,927,721 e U.S. 5,084,365.[3, 4] Actualmente as DSCs mostram aproximadamente 11 % de eficiência, um valor modesto quando comparado com os 15-18 % de eficiência das células de silício, mas compensado pelo seu melhor desempenho em condições de operação específicas. Por outro lado, as DSCs têm um custo significativamente menor do que as células de silício.

Na tecnologia das DSCs, o semicondutor é uma camada de óxido de mesoporoso composto por partículas de TiO_2 de tamanho da ordem de grandeza dos nanómetros que é sinterizada para permitir a condução electrónica entre as partículas. Adsorvida à superfície do óxido está uma monocamada de moléculas de corante que após absorção de luz são promovidas a um estado excitado de energia. Como resultado, os electrões do estado fundamental do corante são injectados na banda de condução do semicondutor, dando origem à formação de electrões excitados e à subsequente separação de carga. Os electrões livres da banda de condução difundem através do semicondutor para o circuito externo, realizando trabalho eléctrico. Assim que os electrões atingem o contra-eléctrodo, normalmente uma camada fina de platina, reagem com o electrólito que preenche o espaço entre os dois eléctrodos, geralmente uma solução de um solvente de líquidos iónicos contendo um sistema redox de triiodeto/iodeto. O estado original oxidado do corante é subsequentemente repostado por doação de

electrões do electrólito, que é regenerado no contra-eléctrodo de platina por redução do triiodeto. O electrólito permite, portanto, o transporte de cargas entre os dois eléctrodos da DSC, fechando o ciclo.

Para além dos vários esforços que têm vindo a ser desenvolvidos no campo da eficiência e estabilidade a longo prazo das DSCs, o aumento de escala da tecnologia DSC para células de maiores dimensões também necessita de progredir rapidamente. No entanto, o tamanho da célula e a condutividade dos substratos influenciam a resistência interna das células solares. Se a área activa da DSC é aumentada para produzir uma maior quantidade de energia, a eficiência global diminui devido às grandes resistências verificadas na superfície de óxido condutor transparente (TCO). Por esta razão, são normalmente utilizadas células de tamanho reduzido, com uma área activa menor do que 1 cm^2 , para obter valores de alta eficiência em estudos não-industriais.

Para o aumento de escala das DSCs foram considerados três configurações diferentes de módulos: i) configuração de módulos em paralelo; ii) configuração de módulos em série em tipo-Z e tipo-W e iii) configuração em série monolítica. Cada configuração tem vantagens e desvantagens, demonstradas em trabalhos anteriores. Na configuração em paralelo são incorporadas linhas condutoras numa célula de grandes dimensões para recolher a corrente. Estas linhas condutoras têm, no entanto, de ser protegidas do electrólito. As células individuais são ligadas externamente e, em seguida, são combinadas num painel solar.

O primeiro projecto de um módulo montado em paralelo foi testado em 1995, usando linhas condutoras protegidos por polímeros ou esmaltes cerâmicos para recolher a corrente num módulo de substrato de vidro com $10 \times 10 \text{ cm}^2$. [5] Todos os materiais seleccionados para reduzir a resistência à condução de corrente foram corroídos pelo electrólito, mesmo quando protegidos, devido a pequenas fugas na interface revestida com o substrato. Para garantir um isolamento satisfatória eram necessárias várias camadas espessas de revestimento, resultando num aumento da espessura da célula e provocando uma consequente redução no factor de preenchimento (fill factor).

Apesar de ser reconhecido que na configuração em paralelo a superfície de área activa é maior, em 1997 os trabalhos relativamente a esta configuração foram suspensos, sendo retomados apenas em 2001. Neste momento, e após identificação de novos revestimentos protectores para as linhas condutoras de prata, foi desenvolvida uma nova configuração resultando numa eficiência do módulo de 6 % ($18 \times 10 \text{ cm}^2$). O desafio mantém-se ainda no aumento do factor de preenchimento, sendo necessário para isso a redução da espessura da célula.

Para a configuração de módulos em série, todas as células são fabricadas simultaneamente já com as ligações em série integradas, sejam módulos montados em configuração-Z ou -W. Na ligação integrada em série do tipo-Z o substrato de vidro revestido com a camada de TCO é estruturado por gravação laser. Em seguida, o semiconductor e a camada de contra-eléctrodo são impressos por uma impressora de filmes finos nos respectivos substratos ao mesmo tempo que as linhas condutoras de prata e que o material selante.

O material selante, frita de vidro, um polímero ou uma pasta de vidro, é impresso em ambos os lados das linhas de prata actuando como barreira protectora.[6] Após o processo de sinterização do semiconductor e contra-eléctrodo, este último é alinhado com o foto-eléctrodo do substrato adjacente e selado de acordo com as características do material selante seleccionado. É obtida uma selagem em torno das linhas de prata e o contacto eléctrico do tipo-Z é formado. É possível obter elevados valores de eficiência desde que uma camada de partículas de maior dimensão para dispersão de luz seja aplicada sobre a camada do semiconductor nanoestruturado.

Não existem contrastes na produção de energia entre as células individuais constituintes do módulo uma vez que o foto- e o contra-eléctrodos estão posicionados em substratos diferentes.

Por outro lado, na configuração do tipo-W o foto- e contra-eléctrodos estão posicionados no mesmo substrato, resultando que a energia produzida é independente do lado de iluminação da célula solar. Tal como na configuração do tipo-Z, a camada de TCO é estruturada por gravação laser. No entanto, o semiconductor, o contra-eléctrodo e o material selante são impressos por uma impressora de filmes finos alternadamente nos dois substratos. Depois do processo de sinterização de ambos os eléctrodos, os dois substratos são alinhados de forma a que o contra-eléctrodo seja posicionado directamente sobre o semiconductor do substrato adjacente. É obtida uma selagem hermética e o contacto do tipo-W é formado. A principal vantagem desta configuração é que não são necessárias linhas condutoras de prata e, por essa razão, este tipo de desenho de módulo tem um processo de fabrico mais simples. No entanto, esta configuração só é

vantajosa em termos de custo se o desempenho do módulo for melhorada, uma vez que a camada de partículas de maior dimensão para dispersão de luz não pode ser aplicada neste caso (uma vez que metade das células constituintes são iluminadas pelo contra-eléctrodo). Vários estudos foram conduzidos no sentido de aumentar o número de fótons absorvidos pelas moléculas de corante neste tipo de configuração. Por exemplo, a camada de platina e de electrólito podem ser menos espessas e o foto-eléctrodo das células iluminadas pelo contra-eléctrodo poderá ser mais espesso de forma a igualar a eficiência das células iluminadas pelo foto-eléctrodo.

A configuração monolítica foi proposta por Kay *et al.* em 1996. Estes autores desenvolveram uma DSC que permite uma ligação em série num único substrato de vidro. De facto, esta configuração elimina um substrato de vidro (um dos componentes mais dispendiosos da DSC), sendo ambos os eléctrodos aplicados em camadas no mesmo substrato de vidro. A camada de TCO sobre o substrato de vidro é estruturada por gravação laser. De seguida, são aplicadas três camadas no substrato de vidro através de uma impressora de filmes finos: primeiro o foto-eléctrodo nanoporoso; depois uma camada porosa de um isolante eléctrico para prevenir curto-circuito nos casos em que o material do contra-eléctrodo forma contacto óhmico com o foto-eléctrodo; finalmente o contra-eléctrodo poroso de grafite é aplicado sobre o extremo de TCO e no isolante adjacente, ligando consequentemente a célula solar em série. Ao mesmo tempo o material selante é impresso. Depois da sinterização dos eléctrodos é assegurada uma selagem hermética entre as células. Esta configuração não necessita de linhas condutoras de prata e necessita apenas de um substrato de vidro coberto com uma camada de TCO. Além

disso permite ajustar a distância entre os eléctrodos através da variação da espessura da camada de isolante eléctrico. No entanto, esta configuração de sequência de camadas monolíticas não permite a obtenção de células semitransparentes devido ao uso da mencionada camada isoladora. Além disso os contra-eléctrodos feitos de camadas de grafite possuem elevada resistência à condução de corrente eléctrica e baixa actividade catalítica. Esta configuração foi suspensa em 2000 uma vez que necessita de melhoramentos no que diz respeito aos materiais seleccionados, principalmente no que diz respeito ao contra-eléctrodo de carbono.

Os óxidos condutores transparentes (TCO - transparent conductive oxide) são usados como eléctrodos transparentes em monitores de tela plana, díodos emissores de luz, vidros electrocrómicos e células solares [7]. Nas células solares sensibilizadas por corante (do inglês *dye-sensitized solar cells* - DSCs), os filmes transparentes actuam como uma janela para a passagem de luz e como um contacto óhmico para transportar os electrões para o exterior do dispositivo fotovoltaico. Os filmes de TCO mais usados são policristalinos ou microestruturas amorfas, que apresentam uma resistividade da ordem de $10 \Omega/\text{quadrado}$ e uma transmitância média acima dos 80 % no espectro visível. Portanto, o TCO adequado para uso como eléctrodo de filmes finos transparentes deverá habitualmente ter uma concentração de portadores de carga da ordem de 10^{20} cm^{-3} ou superior e um hiato de energia correspondente a um comprimento de onda inferior a 380 nm de forma a evitar a absorção de luz do espectro solar. Na prática, os filmes finos de TCO usados na indústria são principalmente semicondutores do tipo-n, embora estejam também a ser desenvolvidos óxidos condutores transparentes do tipo-p.

Como o principal objectivo é obter baixas resistividades, são preferíveis filmes finos de TCO de compostos binários. Nestes é mais fácil controlar a composição química do que nos compostos ternários ou nos óxidos multicomponentes.

O primeiro filme de TCO foi descrito em 1907 por Baedeker, que utilizou um sistema de deposição de vapor primitivo para depositar filmes finos de CdO (óxido de cádmio), que era em simultâneo opticamente transparente e electricamente condutor.[8] Mais tarde reconheceu-se que os filmes finos de ZnO, SnO₂, In₂O₃ e suas ligas podem também ser usados para produzir filmes de TCO. A dopagem desses óxidos resultou numa melhor condutividade eléctrica sem degradação da transmitância óptica. Entre os filmes finos de TCO mais utilizados actualmente destacam-se o ZnO dopado com alumínio (AZO), o In₂O₃ dopado com estanho (ITO) e o SnO₂ dopado com antimónio ou flúor (ATO e FTO).[9]

O óxido de índio-estanho (ITO) é um dos óxidos transparentes condutores mais utilizados devido à sua condutividade eléctrica e transparência óptica. No entanto, à semelhança de outros óxidos condutores transparentes, é habitualmente necessário alcançar um compromisso entre a condutividade e transparência durante o processo de deposição. Uma maior concentração de portadores de carga irá aumentar a condutividade do material mas diminuir a sua transparência. O primeiro filme fino de óxido de índio-estanho foi depositado por pulverização de vapor químico (CVD - chemical vapor deposition), utilizando uma solução de InCl₃ e SnCl₄. O filme produzido apresentava uma resistividade relativamente baixa. Actualmente são utilizadas outras técnicas como a evaporação por feixe de electrões, pulverização com pirólise, deposição por laser pulsado e uma vasta gama de técnicas de deposição por

pulverização catódica. Ainda que o ITO seja utilizado na maioria das aplicações de eléctrodos transparentes, outras alternativas estão a ser desenvolvidas devido ao seu custo e escassez de índio, o principal constituinte do ITO.

Uma alternativa habitualmente menos dispendiosa, embora com menor condutividade eléctrica, é o óxido de estanho (FTO). Este tem vindo a ser vastamente utilizado como óxido condutor nas células solares sensibilizadas com corante que utilizam dióxido de titânio como foto-eléctrodo. Embora a sua condutividade seja ligeiramente inferior ao ITO, o FTO é mais barato tanto no que diz respeito às matérias-primas como quanto ao processo de fabrico. Além disso o FTO evita problemas com a difusão de índio no TiO_2 ou de ZnO em filmes nanoestruturados durante os tratamentos de sinterização.

Outras alternativas estão actualmente a ser desenvolvidas, nomeadamente o óxido de zinco dopado, como ZnO dopado com Al- e Ga- (AZO e GZO, respectivamente). Na verdade, estes filmes finos de AZO e GZO são candidatos muito promissores uma vez que têm uma baixa resistividade, são baratos e as suas matérias-primas não são tóxicas. No entanto, é necessária uma evolução das técnicas de deposição como a pulverização catódica a vácuo ou evaporação por arco de plasma de modo a obter uma taxa de deposição elevada em substratos com uma grande área.

Estão também a ser desenvolvidos filmes orgânicos utilizando redes de nanotubos de carbono e grafeno, que podem ser fabricados de forma a serem muito transparentes. O maior problema em utilizar grafeno para substituir os óxidos condutores comuns em células solares orgânicas prende-se com a dificuldade de obter uma boa aderência

grafeno ao painel. Os processos típicos de deposição do eléctrodo no substrato habitualmente não são viáveis uma vez que o grafeno é hidrofóbico.

De facto tem sido feito um grande esforço no desenvolvimento de materiais muito condutores para a utilização em filmes finos. Contudo, o estado da arte do TCO ainda limita a eficiência de recolha dos electrões em células solares de grandes dimensões devido às elevadas perdas óhmicas. Para contornar este efeito utilizam-se habitualmente múltiplas linhas colectoras de corrente eléctrica (ex. pasta de prata), normalmente aplicadas de forma complexa. Além disso, esta etapa de fabrico implica também a protecção dessas linhas do electrólito. Tal é actualmente feito recorrendo à aplicação de uma lâmina estreita de folha de polímero de Surling® de ambos os lados da linha colectora de corrente. A aplicação destes materiais é habitualmente complexa, cara e desperdiça uma quantidade significativa de área solar activa potencialmente iluminada, uma vez que as linhas colectoras de corrente são normalmente dispostas a menos de 1 cm de distância umas das outras.

Foi recentemente divulgado um processo de *sputtering* a "frio" que deposita uma camada de óxido condutor transparente sobre um substrato. Durante o processo de *sputtering*, um plasma é disparado numa câmara de processamento, aquecendo naturalmente o substrato e não sendo necessário qualquer aquecimento adicional. Após a deposição do TCO, o substrato pode ser sinterizado para texturização da camada de óxido condutor transparente [10].

[1] Gerischer, H. J. *Electrochem. Soc.* 1966, 113, 1174.

- [2] B. O'Regan, and M. Grätzel, A Low-Cost, High-Efficiency Solar-Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO₂ Films. Nature 353 (1991) 737-740.
- [3] M. Grätzel, and P. Liska, Photo-Electrochemical Cell, US 4,927,721, 1990.
- [4] M. Grätzel, and P. Liska, Photo-Electrochemical cell and process of making same, US 5,084,365, 1992.
- [5] G. E. Tulloch, Light and energy - dye solar cells for the 21st century. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 164 (2004) 209-219.
- [6] A. Mendes, J. Mendes, H. Ribeiro, M. Grätzel, L. Andrade, L. Gonçalves, C. Costa, Glass sealing of dye-sensitized solar cells, PCT/IB2009/055511, 2009.
- [7] Klein, A.; Körber, C.; Wachau, A.; Säuberlich, F.; Gassenbauer, Y.; Harvey, S. P.; Proffit, D. E.; Mason, T. O.; Transparent conducting oxides for photovoltaics: manipulation of Fermi level, work function and energy band alignment. Materials 3 (2010) 4892-4914.
- [8] Badeker, K.; Ann. Phys. 22 (1907) 749.
- [9] Fortunato, E.; Ginley, D.; Hosono, H.; Paine, D. C.; Transparent conducting oxides for photovoltaics. MRS Bulletin 32 (2007) 242-247.
- [10] METHOD FOR FORMING TRANSPARENT CONDUCTIVE OXIDE; WO/2010/144357.
- [11] Sastrawan, R.; Photovoltaic modules of dye solar cells. PhD Thesis, Freiburg, 2006.

Descrição geral da invenção

A presente invenção revela um processo de fabrico de módulos de células solares sensibilizadas com corante usando substratos de vidro, com óxidos transparentes, altamente condutores e a sua correspondente selagem,

recorrendo a um processo capaz de melhorar o tempo de vida do módulo, bem como uma nova superfície altamente condutora para revestimento de substratos de vidro em células fotovoltaicas e, designadamente, em células solares sensibilizadas com corante.

O processo de selagem das DSC usado na presente invenção ocorre através da aplicação de um cordão de pasta de vidro (3 e 4) no perímetro externo do substrato do foto-eléctrodo da célula depois de impresso e sinterizado. O substrato de vidro com o contra-eléctrodo já sinterizado (11) é depois posicionado sobre o substrato de vidro do fotoelétrodo (10) e o processo de adesão entre o material selante e os substratos é iniciado por aplicação de pressão. Os dois substratos previamente unidos são então preferencialmente aquecidos a 100-300°C, temperatura preferencialmente inferior à temperatura que todos os componentes da célula podem aguentar.

Normalmente um módulo de células fotovoltaicas deve conter várias células individuais conectadas em série e organizadas em configuração Z- ou W-. Em ambos os casos, as áreas activas individuais devem ser separadas a fim de evitar migrações iónicas entre células, para que não sejam verificados gradientes de potencial - fenómeno de electroforese. Este fenómeno é evitado de forma muito eficiente usando o processo de selagem com pasta de vidro mencionado anteriormente.

Para aumentar a condutividade do substrato de vidro revestido com uma película de TCO é apresentado o uso de uma estrutura, em particular uma quadrícula, baseada em linhas metálicas altamente condutoras aplicadas sob o TCO. O substrato de vidro deve conter uma quadrícula de ranhuras

que alojarão as linhas metálicas. Estas linhas devem ser preferencialmente aplicadas com muita precisão sobre as ranhuras de vidro e a sua superfície deve ser preferencialmente muito lisa de modo a receber facilmente a camada de TCO sem que esta fissure. Tal é preferencialmente obtido pela impressão de um filme fino de pasta de prata ou pela aplicação de um metal ou liga metálica com condutividade eléctrica e ponto de fusão adequados. A quadrícula metálica colectora de corrente poderá ser ainda aplicada directamente sobre o vidro se a sua espessura e homogeneidade forem adequadas à aplicação posterior do filme de TCO de forma a que a sua superfície se mantenha sem fissuras.

Esta nova superfície compósita altamente condutora pode ser designada de TCO incorporado (do inglês *embedded TCO* - ETCO), uma vez que contém uma quadrícula de linhas altamente condutoras encorporadas no substrato de vidro por baixo da fina camada de TCO.

A presente invenção permite uma melhor utilização da energia solar, uma vez que evita o uso de linhas colectoras revestidas aplicadas sobre o TCO. Essas linhas têm de ser protegidas do electrólito existente nas áreas activas da célula/módulo solar. As linhas e o sistema de protecção inutiliza uma quantidade significativa de área activa, cerca de 15 %, nos módulos de células solares [11]. A presente invenção aqui desvendada, com linhas condutoras incorporadas no substrato de vidro mostra um desempenho muito melhor e permite uma construção mais simples de módulos de células solares e mais eficientes.

Descrição das figuras

Para uma mais fácil compreensão da invenção juntam-se em anexo as figuras, as quais, representam realizações preferenciais do invento que, contudo, não pretendem, limitar o objecto da presente invenção.

Na Figura 1 é apresentado um exemplo ilustrativo de uma representação esquemática de uma vista longitudinal de um substrato de vidro segundo a presente invenção. Em particular, a figura referida mostra:

21. Camada de TCO;
22. Ranhuras preenchidas com um condutor eléctrico como por exemplo pasta de prata;
23. Lâmina de vidro.

Na Figura 2 é apresentado um exemplo ilustrativo de uma representação esquemática de uma vista longitudinal de um substrato de vidro segundo a presente invenção. Em particular, a figura referida mostra:

21. Camada de TCO;
22. Linhas superficiais de um condutor eléctrico como por exemplo pasta de prata aplicadas sem *scribing* do vidro;
23. Lâmina de vidro.

Na Figura 3 é apresentado um exemplo ilustrativo de uma representação esquemática de uma quadrícula de linhas de prata aplicadas na superfície do vidro nu com posterior revestimento de TCO. Em particular, a figura referida mostra:

21. Superfície revestida com TCO;
22. Linha colectora metálica.

Na Figura 4 é apresentado um exemplo ilustrativo de uma representação esquemática de módulo em configuração W cujos substratos possuem uma máscara metálica aplicada nos substratos de vidro (23), com posterior revestimento de TCO. Em particular, a figura referida mostra para ambas as faces de um módulo de células:

22. Linhas superficiais de um condutor eléctrico como por exemplo pasta de prata aplicadas sem *scribing* do vidro;
23. Lâmina de vidro;
24. Soldadura do módulo;
25. Célula individual;
26. Contactos exteriores.

Na Figura 5 é apresentada uma representação esquemática do desenho do módulo de DSCs baseado na tecnologia e no processo de selagem assistida por feixe laser. Em particular a referida figura exhibe:

1. Célula individual, composta pelos elementos representados na Figura 2;
2. Malha de material conductivo seleccionado para colector embebido no substrato;
3. Cordão de soldadura do módulo;
4. Cordão de soldadura de cada célula individual;
5. Interrupção feita por laser das linhas de prata do colector embebido no substrato;
6. Substrato de vidro do módulo de DSCs baseado na tecnologia de colectores embebidos;
7. Colector prata que recolhe a corrente de toda a malha de material conductivo embebido no substrato.

Na Figura 6 está apresentada um corte longitudinal do módulo de DSC montado numa configuração-W. As setas

representam o fluxo de electrões através do módulo. Em particular esta figura exhibe:

4. Cordão de soldadura de cada célula individual;
6. Substrato de vidro do módulo de DSCs baseado na tecnologia de colectores embebidos;
8. Óxido condutor transparente (TCO);
9. Interrupção feita por laser do TCO;
10. Foto-eléctrodo (semiconductor como um corante adsorvido na sua superfície);
11. Contra-eléctrodo;
12. Espaço entre os eléctrodos preenchido pelo electrólito.

Na Figura 7 está apresentada um corte longitudinal do módulo de DSC montado numa configuração-Z. As setas representam o fluxo de electrões através do módulo. Em particular esta figura exhibe:

4. Cordão de soldadura de cada célula individual;
6. Substrato de vidro do módulo de DSCs baseado na tecnologia de colectores embebidos;
8. Óxido condutor transparente (TCO);
9. Interrupção feita por laser do TCO;
10. Foto-eléctrodo (semiconductor como um corante adsorvido na sua superfície);
11. Contra-eléctrodo;
12. Espaço entre os eléctrodos preenchido pelo electrólito.
13. Colector de prata.

A Figura 8 apresenta um esboço do fluxo electrónico num módulo de DSCs montado com uma configuração-W. As setas representam o fluxo de electrões através do módulo. Em particular a figura referida exhibe:

10. Foto-eléctrodo (semiconductor como um corante adsorvido na sua superfície);
11. Contra-eléctrodo;
14. Fluxo electrónico.

A Figura 9 apresenta, como um exemplo ilustrativo não limitativo, um esboço do fluxo electrónico num módulo de DSCs montado com uma configuração-Z. As setas representam o fluxo de electrões através do módulo. Em particular a figura referida exhibe:

10. Foto-eléctrodo (semiconductor como um corante adsorvido na sua superfície);
11. Contra-eléctrodo;
14. Fluxo electrónico.

Descrição detalhada da invenção

Em células solares fotovoltaicas, como as células solares sensibilizadas por corante ou DSC, a electricidade gerada é recolhida utilizando uma camada muito fina e transparente depositada sobre a folha de vidro e designada de óxido condutor transparente (TCO). Este revestimento fino conduz a electricidade gerada para o exterior da célula. No entanto, o TCO tem uma resistividade eléctrica habitualmente elevada, na ordem dos 10 Ω /quadrado, pelo que é necessário o uso de linhas colectoras de corrente aplicadas sobre a superfície do TCO.

No caso das DSCs, estas linhas colectoras de corrente, nomeadamente de pasta de prata, devem ser protegidas da área activa da célula. Actualmente essa protecção é feita utilizando lâminas de folha de polímero de Surlyn®. Este arranjo é complexo, caro e desperdiça uma quantidade

significativa de área activa num módulo de células solares potencialmente iluminada, uma vez que as linhas colectoras estão normalmente separadas por menos de 1 cm de distância umas das outras.

A presente invenção revela uma nova estratégia para a obtenção de uma superfície transparente altamente condutora aplicada num substrato de vidro ou outro desde que não condutor eléctrico. Uma estrutura, preferencialmente uma quadrícula, de linhas condutoras finas deve ser incorporada em ranhuras gravadas no substrato de vidro.

O conjunto deverá ser posteriormente revestido com uma camada TCO convencional. As linhas colectoras conduzem com muita eficiência o fluxo de electrões produzido acima da superfície de TCO e com uma perda mínima de energia. Como a quadrícula de linhas colectoras é gravada sob o TCO não é necessário protegê-las do electrólito nas áreas activas do módulo de células solares.

A quadrícula de ranhuras necessária para a deposição das linhas pode ser gravada directamente na superfície do vidro através de, por exemplo, duma técnica de *scribing* a laser. Estas ranhuras devem ser preferencialmente preenchidas por um material altamente condutor. Esse processo pode ser feito numa impressora de filmes finos utilizando uma pasta de prata adequada ao processo. A deposição de material também pode ser feita pela aplicação de um cordão metálico ou de uma liga metálica de baixo ponto de fusão, como o zinco (ponto de fusão aproximadamente de 420°C) ou uma liga alumínio-zinco-silício (ponto de fusão aproximadamente de 535°C). A temperatura de fusão do metal ou liga metálica deverá ser superior à temperatura máxima de sinterização dos eléctrodos e inferior à temperatura permitida pelo

substrato de vidro.

É preferencial que nenhum resíduo de metal seja aplicado no vidro à excepção das ranhuras previamente gravadas. Também é importante que estas linhas condutoras apresentem uma superfície suficientemente lisa para receber o revestimento de TCO. O TCO é uma camada muito fina, habitualmente com cerca de 200 nm a 300 nm, ou cerca de 400 a 500 nm, ou cerca de 500 a 600 nm, ou cerca de 600 a 700 nm, mas até mesmo de 100 nm a 1000 nm, de, por exemplo, óxido de índio-estanho (ITO) ou de óxido de zinco-alumínio dopado (AZO). Além disso, o TCO deve ter uma boa aderência ao substrato, já que este tem que receber o foto-eléctrodo e o contra-eléctrodo da célula sem apresentar fissuras.

As linhas de metal devem preferencialmente ser tratadas termicamente de forma a obter-se uma superfície lisa. As linhas de pasta de prata devem preferencialmente ser depositadas com muita precisão sobre as ranhuras e, em seguida, tratadas termicamente de acordo com as recomendações do fabricante. As linhas metálicas ou de ligas metálicas devem também ser preferencialmente depositadas com muita precisão nas ranhuras e preferencialmente tratadas termicamente até ao ponto de fusão do metal ou das ligas metálicas. Este tratamento térmico preferencial produz superfícies muito lisas que permitem uma boa aderência do TCO.

As linhas condutoras podem ser muito finas na sua largura, preferencialmente aproximadamente 100 μm , que poderá chegar em certos casos até 2 mm, possibilitando assim um aproveitamento efectivo da energia solar. Duas linhas colectoras colocadas sucessivamente devem preferencialmente distar entre si entre 5 mm a 10 mm, dependendo da

quantidade de energia eléctrica a recolher e da resistividade do revestimento TCO.

As linhas colectoras de corrente eléctrica devem ser preferencialmente aplicadas em quadrícula. A profundidade das ranhuras deve ser adequada ao processo de fabrico e ao material condutor que irão receber, mas preferencialmente será entre 50 e 500 μm .

A inclusão da quadrícula metálica no substrato de vidro também pode ser feita durante o processo de fabrico do vidro. Assim, um metal líquido é preferencialmente introduzido no vidro derretido e é então submetido às etapas típicas de arrefecimento do vidro. Com este procedimento as duas etapas anteriores, gravação de ranhuras na superfície do vidro e deposição das linhas de metal, deixam de ser necessárias.

As linhas colectoras de corrente podem ainda ser aplicadas sobre o substrato de vidro por um processo alternativo, significativamente mais simples - Figura 2. A rede ou quadrícula de linhas colectoras pode ser directamente impressa sobre o vidro utilizando uma impressora de filmes finos para imprimir uma pasta de prata adequada. Podem ainda ser utilizados outros métodos para depositar as linhas colectoras, tais como CVD (deposição química em fase de vapor) ou por *sputtering*. O filme de TCO é posteriormente depositado sobre a rede de linhas colectoras.

Numa DSC, o foto-eléctrodo e o contra-eléctrodo deverão distar entre si preferencialmente de 20 μm a 40 μm . Assim, uma vez que as linhas colectoras não devem originar curto-circuito entre os eléctrodos, estas não deverão

preferencialmente ter mais do que 10 μm de espessura e deverão mais preferencialmente ter menos de 1 μm de espessura, neste caso em que não existem ranhuras. A largura das linhas deve ser preferencialmente escolhida de acordo com a corrente eléctrica que elas irão transportar numa gama preferencialmente compreendida entre 100 μm e 1000 μm .

Novamente, as linhas colectoras de corrente devem ser preferencialmente aplicadas em rede ou quadrícula distando as linhas entre si preferencialmente entre 5 mm e 10 mm.

Também preferencialmente, as linhas colectoras de corrente podem distar entre si até 1 cm de distância.

Uma realização preferencial da presente invenção descreve o uso de uma quadrícula de linhas de prata incorporadas na superfície do vidro sem TCO e depois revestidas com uma camada fina de TCO. Primeiramente as ranhuras foram desenhadas no vidro usando uma técnica laser com a largura e profundidade exactas e de aproximadamente 200 μm . Nestas ranhuras foi aplicada pasta de prata através de uma impressora de filmes finos. Após tratamento térmico as linhas de prata tinham uma superfície homogénea e nivelada com as bordas da superfície do vidro na interface com a ranhura. As linhas de prata foram aplicadas espaçadas de 1 cm entre si em ambos os sentidos X e Y numa lâmina de vidro de 2 mm de espessura e área 7 cm x 7 cm - Figura 3.

De seguida, os substratos de vidro foram lavados com água desionizada e detergentes, após os quais foram sonicados em etanol durante 30 minutos e secos por convecção de ar. Após a secagem, o substrato de vidro foi revestido com uma camada de aproximadamente 200 nm de ITO (15 Ω /quadrado) por

pulverização catódica. Este substrato/TCO produzido segundo a presente invenção mostrou uma resistência eléctrica constante e independente da distância a que esta é medida, para distâncias superiores à distância entre linhas.

Numa realização preferencial da presente invenção, um fio de zinco, com um diâmetro preferencialmente muito preciso de 500 μm , foi aplicado sobre as ranhuras gravadas no vidro onde foi fundido. As ranhuras no vidro foram produzidas usando uma técnica de gravação laser. Estas tinham uma secção recta preferencialmente com exactamente a mesma área do fio de zinco. A largura das linhas, neste caso, terá aproximadamente também 500 μm . As linhas foram espaçadas 1 cm entre si sobre uma folha de vidro de 2 mm de espessura e área 7 cm x 7 cm.

Os vidros resultantes com as linhas de metal incorporadas foram então lavados com água desionizada e detergentes, após os quais foram sonicados em etanol durante 30 minutos e secos por convecção de ar. Após a secagem, o substrato de vidro foi revestido com um filme de 200 nm de ITO (15 Ω /quadrado) por pulverização catódica. Este substrato resultante segundo a presente invenção mostrou uma resistência eléctrica constante e independente da distância a que esta é medida, para distâncias superiores à distância entre linhas.

Numa realização preferencial da presente invenção, a quadrícula de linhas de pasta de prata foi impressa numa lâmina de vidro usando uma impressora de filmes finos. As linhas, com 2 μm de espessura e 100 μm de largura foram impressas a 5 mm de distância umas das outras. Após a sinterização das linhas de pasta de prata, as folhas de vidro foram lavadas com água desionizada e detergentes,

após os quais foram sonicadas em etanol durante 30 minutos e secas por convecção de ar. Após a secagem, a superfície do vidro com a quadrícula de linhas de prata foi revestida com um filme de 200 nm de ITO ($15 \Omega/\text{quadrado}$) por pulverização catódica. Este substrato produzido segundo a presente invenção mostrou uma resistência eléctrica constante e independente da distância a que esta é medida, para distâncias superiores à distância entre linhas.

A presente invenção é trivialmente adaptável a outro tipo de células fotoelectroquímicas para além das DSC, como células fotoelectroquímicas para a clivagem da água para produção de hidrogénio ou combinação de células DSC e fotoelectroquímicas para a clivagem da água.

A referida quadrícula condutora pode ser igualmente substituída por outra estrutura do tipo malha, que adequadamente interligue as áreas pretendidas, nomeadamente malhas hexagonais ou fractais, ou simplesmente linhas colectoras paralelas ou ramificadas.

A referida malha condutora pode ser ainda realizada (Fig. 4) sob a forma de "pente", ou estruturas interdigitais, cujos prolongamentos, ou "dedos", que podem estar alinhados ou desalinhados entre si, que se podem interpenetrar ou não.

A presente invenção revela igualmente um processo completo de fabrico de módulos de DSCs compostos por um número optimizado de células individuais (1). Cada célula individual tem de ser isolada das células vizinhas usando um selante apropriado (4), estável em termos mecânicos e térmicos e quimicamente inerte ao electrólito. Para além

disto, o material selante deve evitar transporte de massa entre as células vizinhas.

Na presente invenção é usado um método de selagem rápido e pouco dispendioso, baseado num processo de fusão, assistido por feixe laser, de pasta de vidro a baixa temperatura. A descrição deste método é feita abaixo. Os módulos podem ser montados com uma configuração em Z- ou W-. Os substratos de vidro do módulo são revestidos com uma malha de linhas condutoras muito finas (2) inseridas em ranhuras desenhadas no vidro sem TCO ou depositadas sobre o substrato de vidro, sendo protegidas posteriormente com uma camada de TCO convencional.

Este novo substrato contém uma malha de linhas altamente condutoras incorporadas ou depositadas no substrato de vidro por baixo da camada de TCO. O TCO é uma camada muito fina, habitualmente com cerca de 200 nm a 300 nm, ou cerca de 300 a 400 nm, ou cerca de 400 a 500 nm, ou cerca de 500 a 600 nm, ou cerca de 600 a 700 nm, ou até mesmo de 100 nm a 1000 nm.

Dependendo da configuração do módulo seleccionada, o processo de montagem deve incluir os seguintes passos:

- i) Preparação dos substratos de vidro, depositando preferencialmente a referida malha metálica, e perfuração de furos no substrato preferencialmente correspondente ao contra-eléctrodo para enchimento do módulo com electrólito;
- ii) Lavagem dos substratos de vidro preferencialmente com água destilada e detergentes, devendo ser posteriormente preferencialmente sonicados em etanol durante 30 minutos e secos por convecção de ar.

- iii) Impressão do foto-eléctrodo e contra-eléctrodo nos respectivos substratos de vidro;
- iv) Sinterização dos foto- e contra-eléctrodos;
- v) Impressão do cordão de pasta de vidro do módulo e das células individuais;
- vi) Selagem assistida por laser do módulo e células individuais;
- vii) Etapa de coloração do foto-eléctrodo através da injeção de uma solução de corante por um dos furos do contra-eléctrodo, e recolha da solução de corante por um segundo furo para reprocessamento;
- viii) Recirculação com solvente puro (acetonitrilo ou etanol) para remover moléculas de corante que não foram adsorvidas e secagem preferencialmente com azoto;
- ix) Introdução do electrólito através dos furos da parte anterior do módulo;
- x) Selagem dos furos preferencialmente com pó de vidro e fusão a laser.

Cada célula individual (1) que constitui o módulo descrito na presente invenção consiste num primeiro eléctrodo (10) composto por uma camada mesoporosa de um óxido condutor transparente de partículas nanométricas, depositadas sobre um substrato de vidro incorporando a referida malha metálica (6 e 8). Adsorvido na superfície do óxido semiconductor está uma camada de moléculas de corante. A foto-excitação do corante resulta na injeção de um electrão na banda de condução do óxido.

O segundo eléctrodo (11), também depositado no substrato de vidro preferencialmente incorporando a referida malha metálica (6 e 8), é revestido com um material catalisador

capaz de superar a elevada energia de activação da transferência electrónica no contra-eléctrodo. O espaço entre os dois eléctrodos (12) é preenchido com um electrólito, normalmente um par redox disperso num solvente orgânico. Os dois eléctrodos são selados usando um cordão de um precursor de pasta de vidro (9).

O cordão da pasta de vidro é depois aquecido até à sua temperatura de fusão, assistida pelo uso de um feixe laser, permitindo a selagem dos dois substratos de vidro.[6]

Os substratos de vidro são normalmente revestidos com uma camada de óxido condutor transparente (8) (p.e. $\text{SnO}_2:\text{F}$ ou $\text{SnO}_2:\text{In}$ com elevada transmissão óptica (> 80%) e baixas resistências óhmicas (<10 Ω /quadrado). No entanto, em células de grandes dimensões usadas no aumento de escalada tecnologia DSC observam-se resistências elevadas na superfície do TCO, responsáveis pela elevada resistência interna e baixo factor de preenchimento.

Tal como já mencionado, a presente invenção inclui um novo substrato de vidro incorporando a referida malha metálica e uma camada convencional de TCO.[7] Este substrato é composto por uma malha de linhas condutoras muito finas (2) (por ex. Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn ou uma mistura destes metais um compósitos destes metais) inseridas em ranhuras desenhadas no vidro ou depositadas sobre o substrato que são depois revestidas com uma camada de TCO convencional (6). Esta rede de linhas altamente condutoras faz a recolha de electrões da camada de TCO conduzindo-os até à periferia dos módulos.

A camada de semiconductor que constitui o foto-eléctrodo (10) é tipicamente obtida por aplicação de uma pasta de um

óxido metálico de partículas nanocristalinas sobre um substrato condutor, impresso por uma impressora de filmes finos ou pela técnica de "doctor blading". Os filmes de óxido nanocristalino devem preferencialmente possuir elevadas áreas superficiais, com partículas de tamanho médio de 20 nm, disponibilizando uma área superficial significativamente elevada à adsorção de corante. O dióxido de titânio é o semiconductor preferencialmente usado em DSCs (forma anatase).

Apesar disso, os óxidos com bandas de condução mais alargadas como ZnO, Nb₂O₅ ou SnO₂ podem também ser considerados. Estruturas nanocristalinas modificadas de TiO₂ podem ser igualmente utilizadas: nanotubos, nanofios e nanocones. Estas estruturas ordenadas e orientadas aumentam a condutividade eléctrica nos foto-eléctrodos de TiO₂, favorecendo a circulação electrónica através do filme. Além disto, nanoestruturas ordenadas parecem induzir efeitos de dispersão óptica, resultando em eficiências de recolha de electrões mais elevada.

Uma segunda camada pode ser sinterizada sobre a camada transparente, actuando como uma camada dispersora de luz. Essa camada consiste em partículas de TiO₂ de dimensões maiores (entre 100 e 400 nm) que funcionam como um sistema de dispersão óptica. Os corantes adsorvidos na superfície do semiconductor são baseados em complexos de bipyridil de ruténio; corantes orgânicos como porfirinas, ftalocianinas, cianinas e merocianinas, hemicianina, antocianina, indolina, cumarina, Eosina Y, perileno, antraquinona, pentaceno, trifenilamina; *quantum dots*; e o uso simultâneo de vários corantes com diferentes respostas espectrais.

As células são coradas depois do processo de selagem ter sido realizado por recirculação de corante, injectando a solução num dos furos e recolhendo-a através do segundo furo. Logo após, faz-se preferencialmente circular um solvente puro (acetonitrilo e etanol) para remover moléculas de corante que não foram adsorvidas, seguido da passagem preferencial de uma corrente de azoto para secar os eléctrodos.

Os electrões foto-excitados circulam pelo circuito externo até ao contra-eléctrodo (11) onde são transferidos para o electrólito (12), tipicamente reduzindo o ião triiodeto a iodeto na presença de um catalisador capaz de assegurar uma cinética de reacção rápida.

A platina é normalmente o material usado como catalisador uma vez que não só permite elevadas densidades de corrente de permuta, como também é transparente. Catalisadores baseados em carbono (p.e. carbono, *carbon black*, grafite, carbono activado, grafeno, nanotubos de carbono de parede simples ou polímeros condutores) podem também ser usados como contra-eléctrodos em DSCs. O contra-eléctrodo pode ser também aplicado por uma impressora de filmes finos.

O par redox que constitui o electrólito (12) tem como função permitir a regeneração do corante depois da injeção electrónica na banda de condução do semiconductor e transportar as cargas positivas (lacunas) em direcção ao contra-eléctrodo.

O electrólito líquido mais comumente usado em DSCs é baseado no par triodeto/iodeto, dissolvido em solventes não voláteis como líquidos iónicos ou em solventes voláteis pouco viscosos como acetonitrilo. O electrólito é

preferencialmente introduzido no interior da célula depois do processo de selagem usando os mesmos furos usados para a injeção do corante.

O processo de selagem usado na presente invenção considera a aplicação preferencial de um cordão de pasta de vidro (3 e 4) no perímetro externo do substrato do foto-eléctrodo da célula depois da impressão e sinterização do semiconductor. Os solventes da pasta de vidro são parcialmente evaporados, seguindo-se o posicionamento do substrato com o contra-eléctrodo (11), previamente sinterizado, sobre o substrato de vidro do foto-eléctrodo (10).

A aderência entre o selante e o substrato de vidro é iniciada por aplicação de pressão. O conjunto dos dois substratos é então aquecido a 100-300 °C, temperatura inferior à temperatura a que todos os componentes da célula podem ser sujeitos. Esta etapa de aquecimento é realizada de acordo com o descrito pelos fabricantes da pasta de vidro, para permitir uma eficiente evaporação dos solventes; nesta etapa a célula não está ainda selada.

Este processo de fabrico de DSC evita um processo de aquecimento longo sugerido no documento WO/2007/067402. O foto-eléctrodo (10) e o contra-eléctrodo (11) são montados de forma a que estejam espaçados com uma distância determinada e constante ao longo de toda a área activa da célula (12).

A precisão desta distância é normalmente alcançada através do uso de um espaçador como uma estrutura de metal. De forma a realizar o processo de soldadura com uma aderência permanente de ambos os substratos de vidro é necessário

que, depois do contacto entre ambos os substratos, seja atingida a temperatura de fusão da pasta de vidro.

No entanto, os componentes interiores da célula não podem ser aquecidos a temperaturas superiores a 300 °C com o risco de serem degradados. A temperatura é alcançada por utilização de um feixe laser que é direccionado perpendicularmente e sobre o contra-eléctrodo.

Este feixe atravessa o contra-eléctrodo (11) e é focado no cordão da pasta de vidro, causando apenas um aquecimento local capaz de evitar o sobreaquecimento dos restantes componentes da célula e permitindo a respectiva fusão do material. O feixe laser percorre todo o cordão de pasta de vidro impresso na célula/módulo, num padrão de avanço e recuo. O avanço é preferencialmente sempre maior que o recuo. Isto permite uma selagem mais eficiente uma vez que o calor é distribuído de forma mais uniforme ao longo de uma área de pasta maior.

As linhas metálicas dos colectores de corrente desenhados no vidro podem necessitar de um procedimento de selagem especial, dependendo do material utilizado. Para o caso da pasta de prata pode ser necessário focar o feixe laser no mesmo substrato onde esta se encontra aplicada, ou seja, pelo foto-eléctrodo.

O percursor de vidro usado como selante (3 e 4) deve ter um ponto de fusão baixo, com um coeficiente de expansão térmica semelhante ao do substrato onde se encontra aplicado e não deve preferencialmente conter chumbo. Um exemplo de uma pasta deste tipo é G018-255 da SCHOTT. Após a selagem dos eléctrodos, a célula deve ser arrefecida e,

posteriormente, o corante e o electrólito introduzidos pelos furos feitos no contra-eléctrodo.

Estes furos têm que ser selados após todos os componentes da célula terem sido adicionados. Isto é realizado usando vidro com ponto de fusão baixo, à temperatura de fusão, aplicado sobre os furos. Para melhorar a adesão entre o selante e o vidro, o furo deve ser preferencialmente aquecido localmente usando para isso um feixe laser. O vidro fundido deve ser preferencialmente aplicado usando um sistema tipo seringa.

Normalmente um módulo de células fotovoltaicas deve conter várias células individuais ligadas em série para produzir uma voltagem combinada de 12 V ou 24 V. Estas células individuais podem ser montadas de diferentes formas, com configurações do tipo Z- ou W-. Em ambos os casos as áreas activas individuais devem ser separadas para evitar migração iónica.

Esta separação é alcançada de forma muito eficiente usando a selagem preferencial com pasta de vidro descrita anteriormente. No caso da configuração tipo-Z o fluxo electrónico deve ser transferido da área activa de um foto-eléctrodo para a área activa do contra-eléctrodo adjacente. Isto é preferencialmente feito desenhando duas linhas paralelas de pasta de vidro preenchidas com um condutor eléctrico, como pasta de prata, um metal de baixo ponto de fusão, nomeadamente estanho ou zinco, ou ligas com ponto de fusão baixo como ligas de zinco-prata.

Como será do fácil entendimento do especialista na área, qualquer menção acima referida para o processo de selagem

de vidro, é intercambiável entre selagem de módulo, célula ou célula e módulo.

Exemplo 1

Este exemplo mostra o processo de fabrico de um módulo de células solares sensibilizadas com corante em configuração-W. Depois da preparação e limpeza dos substratos preferencialmente incorporando a referida malha metálica, a camada de TCO no substrato de vidro é estruturada por gravação laser. Esta estruturação do TCO é preferencialmente correspondente à da malha metálica.

O material do semiconductor e do contra-eléctrodo são impressos numa impressora de filmes finos alternadamente, nos dois respectivos substratos de vidro. Depois da sinterização de ambos os eléctrodos, é impresso o material selante e os solventes deixados evaporar. De seguida, os dois substratos são alinhados um sobre o outro, colocando o contra-eléctrodo de um substrato sobre o foto-eléctrodo do outro substrato. É obtida uma selagem hermética entre ambos os substratos e é formado um contacto eléctrico do tipo W - Figura 3.

Exemplo 2

Este exemplo mostra o processo de fabrico de um módulo de células solares sensibilizadas com corante em configuração-Z. Depois da preparação e limpeza dos substratos preferencialmente incorporando a referida malha metálica, a camada de TCO no substrato de vidro é estruturada por gravação laser. Esta estruturação do TCO é

preferencialmente correspondente à da malha metálica. O material do semicondutor e do contra-eléctrodo são impressos numa impressora de filmes finos alternadamente, nos dois respectivos substratos de vidro. Após o processo de sinterização do semicondutor e contra-eléctrodo, é impresso o material selante e as linhas de prata.

O material selante funcionará como uma barreira protectora de ambos os lados das linhas condutoras de prata. De seguida, ambos os substratos são alinhados fazendo corresponder o foto-eléctrodo de um substrato ao contra-eléctrodo do outro substrato. A respectiva selagem é feita de acordo com as características do material selante utilizado. É obtida uma selagem hermética entre ambos os substratos e é formado um contacto eléctrico do tipo Z - Figura 4.

As realizações acima descritas podem ser combinadas. As seguintes reivindicações definem adicionalmente realizações preferenciais da presente invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Substrato e eléctrodo para células solares que compreende:
 - a. uma camada de substrato isolante (23, 6);
 - b. uma camada de eléctrodo condutor de óxido ou óxidos transparentes (21, 8), aplicado sobre o referido substrato isolante (23, 6);**caracterizados por** compreender adicionalmente uma malha condutora (22, 2) entre a referida camada de substrato isolante (23, 6) e a referida camada de eléctrodo condutor de óxido ou óxidos transparentes (21, 8).
2. Substrato e eléctrodo de acordo com a reivindicação anterior em que a referida camada de substrato isolante (23, 6) compreende ranhuras e a referida malha condutora (22, 2) está compreendida nas referidas ranhuras.
3. Substrato e eléctrodo de acordo com a reivindicação anterior em que as referidas ranhuras têm profundidade e largura inferiores a 500 μm , em particular inferiores a 200 μm , mais particularmente inferiores a 200 μm .
4. Substrato e eléctrodo de acordo com a reivindicação 1 em que a referida malha condutora (22) está depositada sobre a superfície da referida camada de substrato isolante (23, 6).
5. Substrato e eléctrodo de acordo com a reivindicação anterior em que as referidas linhas têm largura entre 100 μm e 1000 μm .
6. Substrato e eléctrodo de acordo com a reivindicação 7 em que as referidas linhas têm espessura inferior a 10

μm , em particular inferior a $1 \mu\text{m}$, e espessura superior a 200 nm .

7. Substrato e eléctrodo de acordo com as reivindicações anteriores em que a referida malha condutora (22) é uma quadrícula, ou uma malha hexagonal, ou uma estrutura fractal, ou uma estrutura interdigital.
8. Substrato e eléctrodo de acordo com a reivindicação anterior em que as linhas e colunas da referida quadrícula (22, 2) distam entre si entre 1 mm e 20 mm .
9. Substrato e eléctrodo de acordo com a reivindicação anterior em que a referida malha condutora (22, 2) compreende zinco, ou alumínio, ou prata, ou silício, ou cobre, ou suas combinações.
10. Célula solar que compreende o substrato e eléctrodo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores.
11. Sistema colector solar que compreende células solares (25, 1) de acordo com a reivindicação anterior.
12. Sistema colector solar de acordo com a reivindicação anterior em que a malha condutora (2) é a mesma para uma pluralidade de células solares (1).
13. Processo de fabrico de substrato e eléctrodo para células solares que compreende depositar uma camada de eléctrodo condutor de óxido ou óxidos transparentes (21, 8) sobre um substrato isolante (23, 6, 10, 11); **caracterizado por** compreender depositar uma camada de malha condutora (22, 2) sobre a referida camada de substrato isolante (23, 6), antes da referida camada de eléctrodo condutor de óxido ou óxidos transparentes (21).

14. Processo de fabrico de célula solar que compreende o processo de fabrico de substrato e eléctrodo de acordo com a reivindicação anterior e que compreende adicionalmente os passos de:
- a. preparar um substrato de vidro para foto-eléctrodo (10) e um substrato de vidro para contra-eléctrodo (11), aplicando aos referidos substratos uma camada de TCO (8);
 - b. depositar ambos os materiais do foto-eléctrodo (10) e do contra-eléctrodo (11);
 - c. se necessário, sinterizar os referidos eléctrodos (10, 11);
 - d. depositar material de soldadura para vidro (4) nos substratos apto a poder unir os dois substratos e a poder isolar a célula solar;
 - e. se necessário, evaporar solventes dos materiais depositados;
 - f. aproximar e alinhar o substrato de vidro de foto-eléctrodo (10) com o substrato de vidro de contra-eléctrodo (11);
 - g. soldar por laser os dois substratos entre si, através do material de soldadura para vidro (4) previamente depositado.
15. Processo de acordo com as reivindicações 13 - 14 que compreende abrir previamente ranhuras na referida camada de substrato isolante (6, 10, 11, 23) para receber a referida malha condutora (2, 22).
16. Processo de acordo com as reivindicações 13 - 14 que compreende depositar directamente a referida malha condutora (2, 22) na superfície do referido substrato isolante (6, 10, 11, 23).

17. Processo de acordo com as reivindicações 13 - 16 que compreende depositar a referida malha condutora (2, 22) aplicada através duma impressora de filmes finos, ou por deposição química de vapor (chemical vapor deposition - CVD), ou por deposição física de vapor evaporação (physical vapor deposition - PVD), ou usando uma seringa apropriadamente aquecida.
18. Processo de acordo com a reivindicação 13 que compreende incorporar a referida malha condutora (2, 22) no próprio processo de fabrico do referido substrato isolante (6, 10, 11, 23).
19. Processo de acordo com as reivindicações 13 - 18 que compreende tratar termicamente os referidos malha condutora (2, 22) e substrato isolante (6, 23), com temperaturas e durações adequadas à obtenção de uma superfície suficientemente lisa para a posterior deposição do referido eléctrodo condutor de óxido ou óxidos transparentes (8, 21).
20. Processo de fabrico de sistema colector solar que compreende o processo de fabrico de células solares de acordo com qualquer uma das reivindicações 14 - 19.
21. Processo de acordo com as reivindicações 14 - 20 em que a referida soldagem laser é realizada num padrão de avanço-recuo, apto a dispersar o calor ao longo de um dado comprimento da linha de soldadura, de forma a obter um aquecimento e arrefecimento progressivo originando uma linha de soldadura estável.
22. Processo de acordo com as reivindicações 14 - 21 que compreende adicionalmente os passos de:

- a. furar um dos substratos de forma a poder posteriormente receber o electrólito (1) da célula;
- b. posteriormente introduzir o electrólito (1) da célula através de um ou mais furos previamente realizados;
- c. selar o ou os furos realizados.

23. Processo de acordo com a reivindicação anterior que compreende selar o ou os furos realizados através de laser e material de soldadura para vidro pelos passos de:

- a. aplicar um revestimento de pasta de vidro de soldadura sobre o substrato e nas imediações dos furos;
- b. sinterizar a pasta de vidro aplicada
- c. montar as células/módulos de acordo com as reivindicações anteriores;
- d. aplicar de material de soldadura para vidro e sua fusão com auxílio do laser a temperatura inferior a 80 °C, e mais preferencialmente à temperatura ambiente.

24. Processo de acordo com as reivindicações 14 - 23 que compreende adicionalmente o passo de aquecer os elementos previamente à soldadura laser.

25. Processo de acordo com a reivindicação anterior em que o passo de aquecimento é feito ente 100°C e 300°C.

26. Processo de acordo com as reivindicações 13 - 25 em que o material da malha condutora compreende um metal seleccionado entre: Ag, Au, Cu, Al, Ni, Sn, ou materiais compósitos à base destes metais, ou misturas de dois ou mais destes.

27. Processo de acordo com as reivindicações 14 - 26 em que o laser tem uma potência máxima nos comprimentos de onda entre 1000 nm e 1200 nm, entre 5W e 60W.

28. Processo de fabrico de módulo de uma pluralidade de células solares fabricadas de acordo com as reivindicações 14 - 27 que compreende adicionalmente os passos de:

- a. dispor as células solares adjacentes com a mesma disposição dos referidos substratos de foto-eléctrodo (10) e do contra-eléctrodo (11);
- b. depositar material de soldadura para vidro (3) nos substratos, apto a poder unir os dois substratos e isolar o módulo de células solares;
- c. soldar por laser os dois substratos entre si, através do material de soldadura para vidro (3) previamente depositado.

29. Processo de fabrico de módulo de uma pluralidade de células solares fabricadas de acordo com as reivindicações 14 - 27 que compreende adicionalmente os passos de:

- a. dispor as células solares adjacentes com a disposição inversa dos referidos substratos de foto-eléctrodo (10) e do contra-eléctrodo (11);
- b. depositar material de soldadura para vidro (3) nos substratos, apto a poder unir os dois substratos e isolar o módulo de células solares;
- c. depositar material condutor (13) nos substratos, apto a ligar electricamente o foto-eléctrodo (10) ao contra-eléctrodo (11) de células adjacentes;
- d. depositar material de soldadura para vidro (4) nos substratos, apto a poder isolar o referido material condutor (13) dos restantes elementos das células.

e. soldar por laser os dois substratos entre si, através do material de soldadura para vidro (3, 4) previamente depositado.

30. Processo de acordo com as reivindicações 29 ou 29 que compreende adicionalmente o passo de cortar por laser, se presente, a camada TCO depositada em um ou ambos substratos e, se presente, a malha condutora embebida ou depositada em um ou ambos substratos, de forma a separar electricamente as células solares adjacentes.

31. Dispositivo obtenível pelo processo de fabrico de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 - 30.

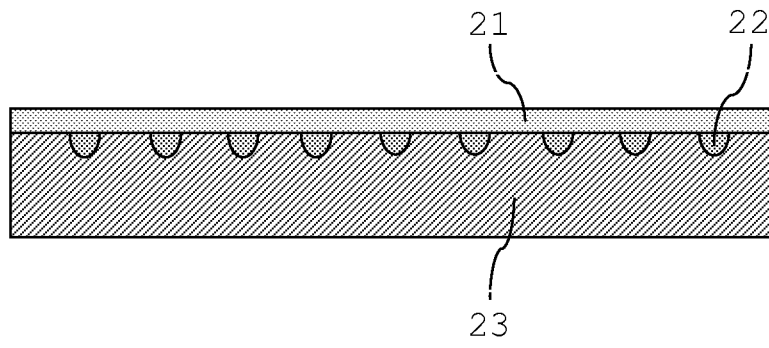


Fig. 1

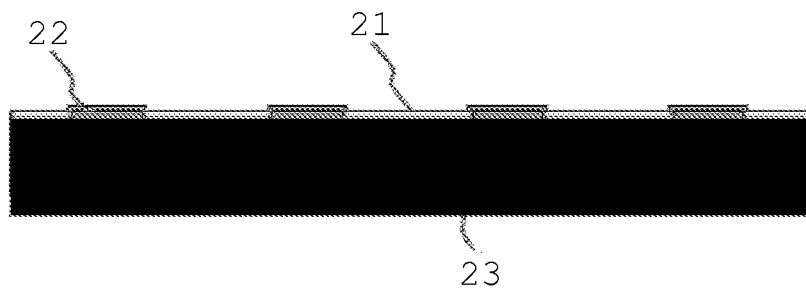


Fig. 2

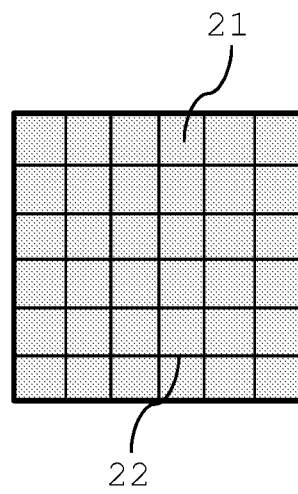


Fig. 3

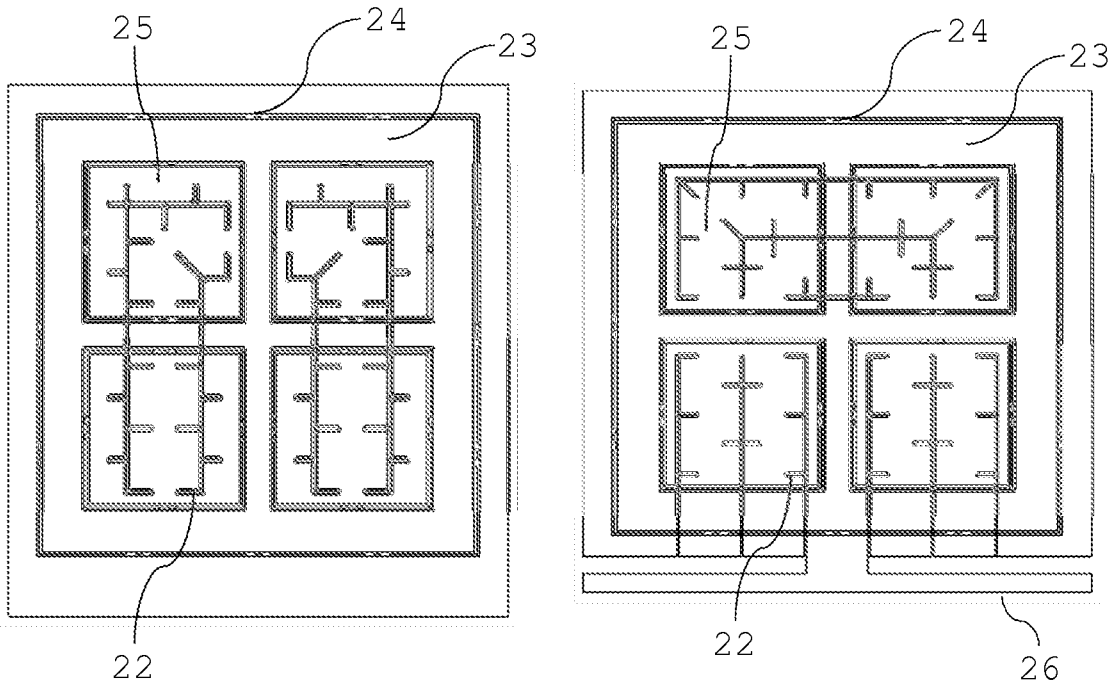


Fig. 4

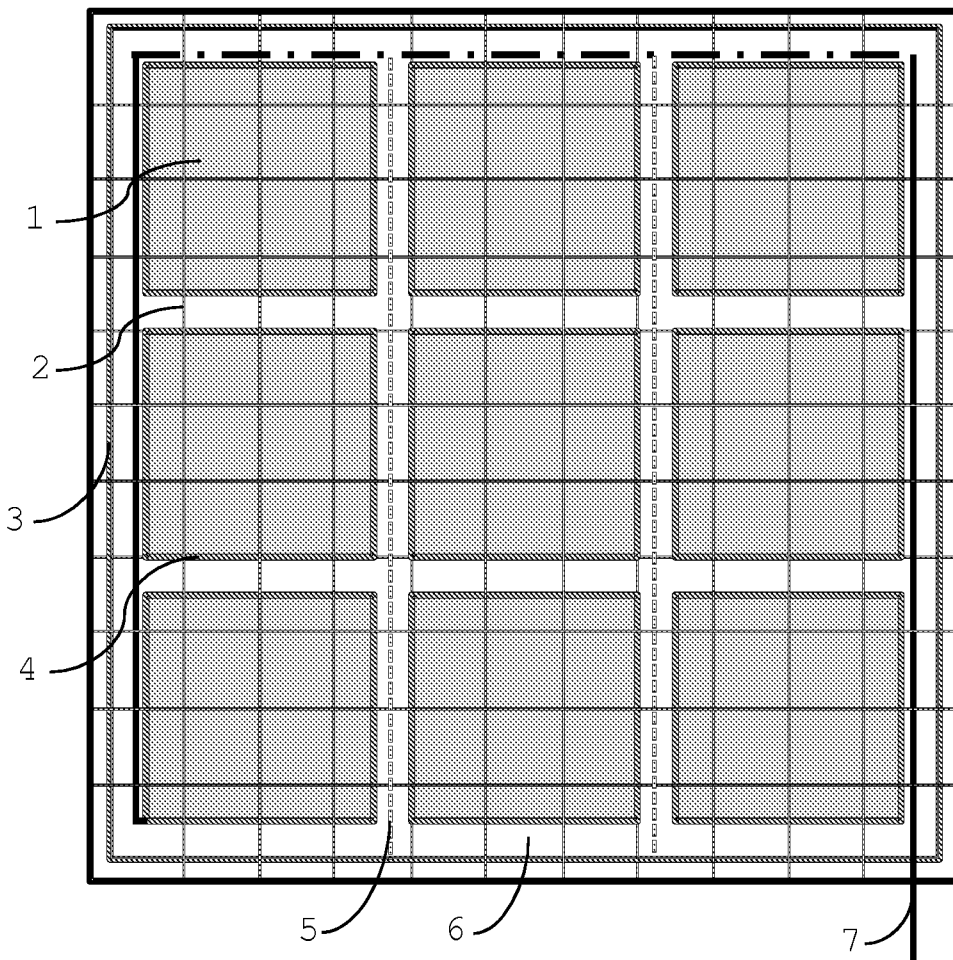


Fig. 5

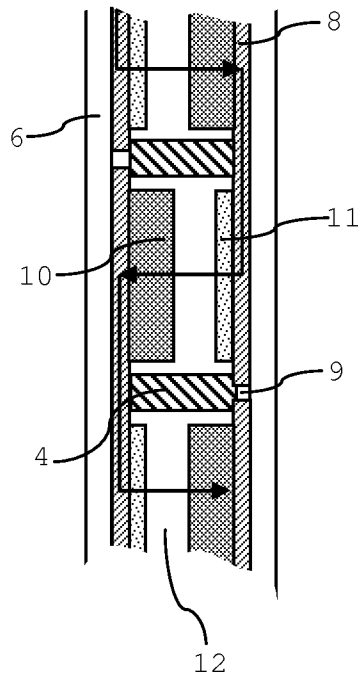


Fig. 6

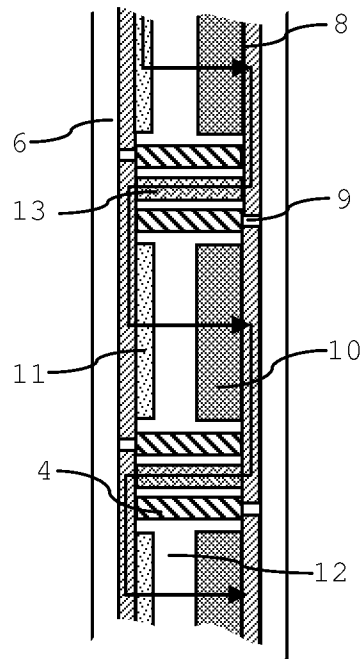


Fig. 7

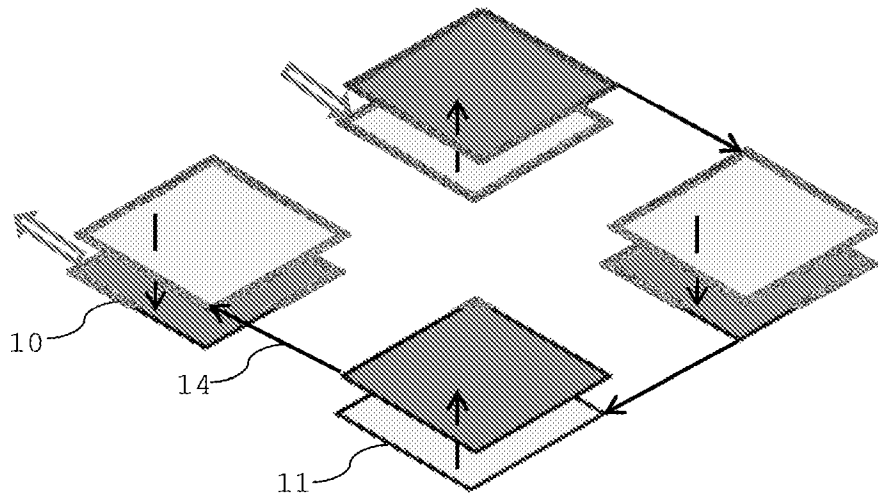


Fig. 8

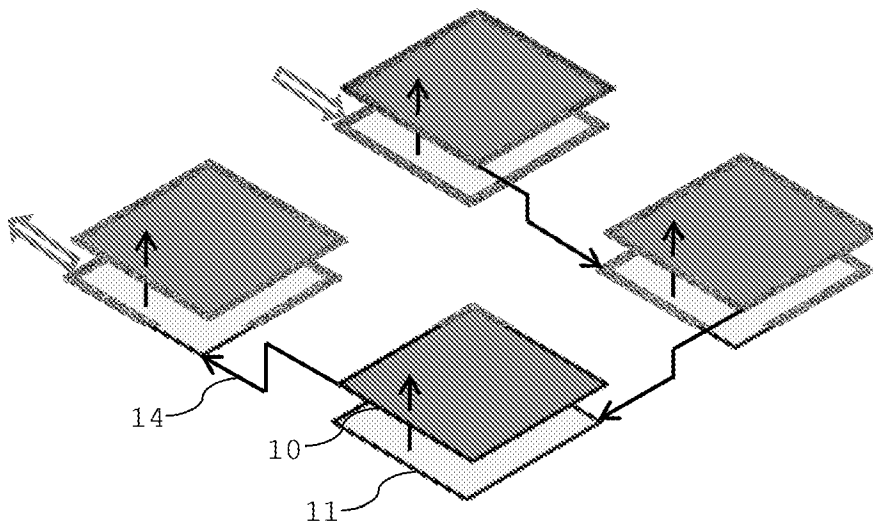


Fig. 9