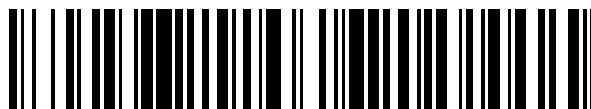


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 496 742**

51 Int. Cl.:

H01B 1/24 (2006.01)

H01L 31/0224 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.07.2010** **E 10737773 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014** **EP 2457238**

54 Título: **Capa conductora para su uso en un dispositivo fotovoltaico u otra aplicación electrónica**

30 Prioridad:

23.07.2009 EP 09009583

23.09.2009 EP 09012078

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.09.2014

73 Titular/es:

SWANSEA UNIVERSITY (100.0%)
School of Engineering, Singleton Park
Swansea SA2 8PP, GB

72 Inventor/es:

BÖHM, SIVA;
ENGLISH, TIMOTHY y
HAMMOND, DEBORAH

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 496 742 T3

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

DESCRIPCIÓN

Capa conductora para su uso en un dispositivo fotovoltaico u otra aplicación electrónica

5 La invención se refiere a una capa conductora para su uso en un dispositivo fotovoltaico (PV) u otra aplicación electrónica tal como visualizadores e iluminación de áreas grandes y un método de fabricación de la misma. La invención se refiere además a una célula solar sensibilizada con colorante que comprende dicha capa conductora.

10 Los dispositivos fotovoltaicos se basan en el concepto de la separación de cargas en una interfase de materiales absorbentes de la luz y semiconductores. Hasta la fecha, este campo ha estado dominado por los dispositivos de unión de tipo p-n de estado sólido fabricados por lo general de silicio. No obstante, en la actualidad este campo está experimentando el desafío de una 3ª generación de dispositivos fotovoltaicos basados en películas de polímero conductoras y nanocristalinas. Las células solares sensibilizadas con colorante caen en esta categoría y se caracterizan por su bajo coste y facilidad de fabricación.

15 Las células solares sensibilizadas con colorante (DSSC, *dye sensitised solar cell*) según fueron desarrolladas en primer lugar por el Dr. Michael Gratzel y sus colaboradores, comprenden un electrodo de trabajo y un contraelectrodo que, al sellarse, encapsulan un electrolito. El electrodo de trabajo comprendía una capa conductora de óxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) que se deposita sobre la parte posterior de un sustrato de vidrio y una capa de absorbente PV sobre la capa de $\text{SnO}_2\text{:F}$, estando compuesta la capa de absorbente PV de unas partículas de tamaño nanométrico de óxido de metal sinterizado que están sensibilizadas con un colorante absorbente de la luz. El contraelectrodo también hacía uso de un sustrato de vidrio revestido con $\text{SnO}_2\text{:F}$ conductor sobre el cual se depositaba una capa de catalizador de platino.

25 Se requiere un óxido de metal sinterizado para conseguir una interconectividad suficiente entre las nanopartículas y aumentar la adhesión entre las nanopartículas y el sustrato revestido con $\text{SnO}_2\text{:F}$ conductor. A pesar de los bajos costes de fabricación asociados con las células solares sensibilizadas con colorante basadas en un diseño de Gratzel, la sinterización del óxido de metal limita la fabricación de las DSSC a un proceso por lotes, que no puede modificarse con facilidad para dar un proceso continuo debido a que se requieren como sustratos unos materiales transparentes rígidos, tales como vidrio.

30 Un número de factores contribuye al rendimiento global de una célula solar sensibilizada con colorante. Por ejemplo, la naturaleza del colorante absorbente de la luz determinará qué regiones del espectro electromagnético absorberá el colorante y también cómo de eficientemente puede transferir electrones el colorante a la banda de conducción del óxido de metal. El área superficial del óxido de metal y la interconectividad de las nanopartículas de la misma también son unas consideraciones importantes al optimizar la eficiencia de las DSSC.

35 La resistencia de lámina eléctrica de la capa conductora en el electrodo de trabajo y el contraelectrodo es también un factor importante debido a que esta determinará el grado de las pérdidas resistivas y la conductividad global de estas capas. Con respecto al electrodo de trabajo, la integridad de la capa conductora también debería mantenerse incluso después de la etapa de sinterizar el óxido de metal.

40 En el pasado se han usado láminas de metal, tales como titanio, como capas conductoras debido a que el titanio es capaz de soportar las altas temperaturas asociadas con la sinterización del óxido de metal. Además, el titanio tiene una resistencia de lámina baja y es resistente a la corrosión por el electrolito. No obstante, las láminas metálicas tales como las de titanio son prohibitivamente costosas y difíciles de manejar, restringiendo de este modo la industrialización de las células solares sensibilizadas con colorante que comprenden tales láminas metálicas.

45 Un objetivo de la presente invención es la provisión de una capa conductora para su uso en una célula solar sensibilizada con colorante, un dispositivo fotovoltaico u otra aplicación electrónica.

50 Un objetivo de la presente invención es la provisión de una capa conductora para su uso en una célula solar sensibilizada con colorante, un dispositivo fotovoltaico u otra aplicación electrónica que tiene una resistividad de lámina eléctrica baja.

55 Un objetivo de la presente invención es la provisión de una capa conductora para su uso en una célula solar sensibilizada con colorante, un dispositivo fotovoltaico u otra aplicación electrónica que no se degrade tras la exposición a altas temperaturas.

60 Un objetivo de la presente invención es la provisión de una capa conductora para su uso en una célula solar sensibilizada con colorante, un dispositivo fotovoltaico u otra aplicación electrónica que puede implementarse en una línea de producción de rollo a rollo continua.

65 Un objetivo de la presente invención es que la capa conductora se aplica al sustrato mediante unos métodos de revestimiento convencionales tales como serigrafía o revestimiento con rodillos y que la conductividad de la capa se desarrolla durante el secado y el curado de la película húmeda originalmente aplicada.

Un objetivo de la presente invención es la provisión de una capa conductora para su uso en una célula solar sensibilizada con colorante, un dispositivo fotovoltaico u otra aplicación electrónica que es una alternativa de bajo coste a las capas conductoras basadas en láminas de metal.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, por lo menos uno de los objetivos se alcanza mediante la provisión de una capa conductora para su uso en un dispositivo fotovoltaico u otra aplicación electrónica, que comprende nanotubos de carbono como un material conductor, negro de carbono y/o grafito como un aditivo conductor y un material polimérico resistente a la temperatura, en la que el material polimérico es resistente a unas temperaturas en el intervalo de 200 a 600 °C y la capa conductora tiene una resistencia de lámina eléctrica de menos de 100 Ohm/cuadrado. Los inventores de la presente invención descubrieron que la capa conductora que comprende una mezcla del material conductor y el material polimérico solo generó una resistencia de lámina de capa conductora en el intervalo de 200 a 300 Ohm/cuadrado según se mide con una sonda de dos puntos. La adición de un primer aditivo conductor redujo la resistencia de la capa conductora a unos valores de entre 100 Ohm/cuadrado y 15 Ohm/cuadrado. La expresión resistente a la temperatura quiere decir que la capa conductora resultante es capaz de soportar las temperaturas que se usan en las etapas de fabricación posteriores durante el transcurso de tales etapas, encontrándose las temperaturas típicas en el intervalo de 200 °C a 600 °C. La integridad de una capa aislante polimérica subyacente y la capa conductora, que comprende el material conductor, el aditivo conductor y el material polimérico pueden evaluarse por voltametría cíclica, que mide el flujo de corriente por unidad de área para un potencial de electrodo variable, y, en consecuencia, muestra la capacidad de la capa conductora y la capa aislante polimérica para proteger un sustrato de soporte de metal frente a la corrosión. Un aumento en el flujo de corriente sería indicativo de la degradación térmica de la capa conductora y/o la capa aislante polimérica. No obstante, los resultados indicaron que la integridad de la capa conductora y/o la capa aislante polimérica no se vieron afectados en gran medida después del tratamiento térmico, que comprendía someter la capa conductora a unas temperaturas de hasta 600 °C, preferiblemente durante un periodo de 300 segundos o menos.

De manera sorprendente, la capa conductora mostró una reducción adicional en la resistencia de lámina después del tratamiento térmico, lo que los inventores de la presente invención creen que es debido a que el material polimérico forma una red reticulada que reduce el espesor de película delgada seca del material polimérico; en consecuencia, la distancia de interfase entre el material conductor y el primer aditivo conductor se reduce, lo que debería reducir adicionalmente la resistencia de lámina de la capa conductora.

De acuerdo con la invención, la capa conductora comprende nanotubos de carbono debido a la combinación exclusiva de las propiedades que estos poseen, en concreto, una resistencia, una conducción eléctrica y una resistencia a la temperatura (750 °C) excelentes. Por lo tanto, los nanotubos de carbono pueden soportar procesos de fabricación a alta temperatura tales como la sinterización en el caso de las células solares sensibilizadas con colorante. Pueden usarse nanotubos de carbono de pared con múltiples paredes (MWCNT, *multi-walled carbon nanotubes*) o nanotubos de carbono de pared única (SWCNT, *single walled carbon nanotubes*). La capa conductora que comprende nanotubos de carbono, el material polimérico y el aditivo conductor muestra una reducción en la resistencia de lámina eléctrica debido a que los nanotubos de carbono forman unas trayectorias conductoras entre las partículas de aditivo conductor, reduciendo de este modo la influencia perjudicial del material polimérico aislante sobre la conductividad.

De acuerdo con la invención, se proporciona una capa conductora en la que el aditivo conductor comprende grafito y/o negro de carbono. La presencia del aditivo conductor dentro de la capa conductora debería reducir la resistencia de lámina eléctrica de la capa conductora debido a que el aditivo conductor reduce la influencia perjudicial del revestimiento polimérico aislante sobre la conductividad. En general, un aumento en la concentración del aditivo conductor da como resultado una reducción en la resistencia de lámina eléctrica. A unas concentraciones más altas, la distancia de interfase entre los aditivos conductores se reduce, lo que facilita un aumento en el número de trayectorias conductoras que se forman entre el material conductor y el aditivo conductor y, en consecuencia, la resistencia de lámina eléctrica de la capa conductora se reduce. A unas concentraciones de aditivo conductor más bajas la distancia de interfase entre los aditivos conductores es grande, dando como resultado que se formen menos trayectorias conductoras y, en consecuencia, se observa un aumento en la resistencia de lámina eléctrica en relación con una capa conductora que comprende una concentración más alta del aditivo conductor. El uso de materiales de bajo coste tales como negro de carbono y/o grafito puede mezclarse con TiN, TiC, molibdeno, wolframio, titanio o acero inoxidable, de manera individual o en combinación, para reducir adicionalmente la resistencia de lámina eléctrica de la capa conductora, o para mantener la resistencia de lámina pero reducir la viscosidad del revestimiento líquido para un procesamiento más fácil, debido a una reducción en la carga total del aditivo conductor.

En una realización de la invención, se proporciona una capa conductora para una célula solar sensibilizada con colorante (DSSC). La capa conductora puede usarse como una alternativa de bajo coste a las costosas capas conductoras tales como metal titanio, que se usa en la actualidad en las DSSC. La capa conductora también supera los problemas asociados con las etapas de sinterización a alta temperatura que se requieren durante la fabricación de las DSSC para aumentar el área superficial de la capa de óxido de metal y la interconectividad de las nanopartículas de óxido de metal. Las capas conductoras tales como óxido de estaño dopado con indio (ITO, *indium doped tin oxide*) no son compatibles con tales condiciones de sinterización y se degradarán térmicamente. La capa

conductora también es resistente al electrolito, a diferencia de otras capas conductoras que incluyen acero inoxidable. La capa conductora también puede proporcionarse mediante revestimiento con rodillos, aplicación de cuchillas rascadoras, revestimiento por pulverización, impresión, extrusión o laminación, la totalidad de lo cual puede implementarse en una línea de producción de rollo a rollo continua.

En una realización de la invención, se proporciona una capa conductora que es un contacto posterior. En el contexto de una DSSC, esto es particularmente favorable debido a que permite la fabricación de las DSSC que tienen un diseño inverso. En este diseño inverso, el electrodo de trabajo está soportado por un sustrato de soporte de metal; una capa eléctricamente aislante se proporciona sobre este soporte de metal, y un conductor eléctrico se proporciona encima de la capa aislante, que funcionará como el contacto posterior. Debido a que la capa eléctricamente aislante y la primera capa conductora no han de mostrar transparencia, a diferencia de la capa conductora del contraelectrodo delantero, hay más libertad para seleccionar unos materiales resistentes a altas temperaturas adecuados.

En una realización de la invención, se proporciona una capa conductora en la que la resistencia de lámina eléctrica de la capa conductora es de 30 Ohm/cuadrado o menos y, preferiblemente, de menos de 15 Ohm/cuadrado. La capa conductora debería tener, preferiblemente, una resistencia de lámina eléctrica baja de tal modo que se minimizan las pérdidas resistivas en la capa conductora. Si las pérdidas resistivas son demasiado grandes dentro de una capa conductora, entonces habrá que proporcionar vías de conexión y aparatos de toma de corriente para mitigar el problema. La provisión de vías de conexión y de aparatos de toma de corriente aumentará los tiempos de proceso y los costes de fabricación.

En una realización de la invención, se proporciona una capa conductora en la que el material conductor comprende nanotubos de carbono. Una capa conductora que comprende nanotubos de carbono es preferible debido a la combinación exclusiva de las propiedades que estos poseen, en concreto, una resistencia, una conducción eléctrica y una resistencia a la temperatura (750 °C) excelentes. Por lo tanto, los nanotubos de carbono pueden soportar procesos de fabricación a alta temperatura tales como la sinterización en el caso de las células solares sensibilizadas con colorante. Pueden usarse nanotubos de carbono de pared con múltiples paredes (MWCNT) o nanotubos de carbono de pared única (SWCNT). La capa conductora que comprende nanotubos de carbono, el material polimérico y el aditivo conductor muestra una reducción en la resistencia de lámina eléctrica debido a que los nanotubos de carbono forman unas trayectorias conductoras entre las partículas de aditivo conductor, reduciendo de este modo la influencia perjudicial del material polimérico aislante sobre la conductividad.

En una realización de la invención, se proporciona una capa conductora que comprende de un 1 a un 10 % y, preferiblemente, de un 3 a un 8 %, en peso seco del material conductor. Las capas conductoras que comprenden de un 4 a un 8 % y de un 6 a un 8 % del material conductor también reducen la resistividad de lámina de la capa. En general, las capas conductoras que tienen unas concentraciones más altas, del material conductor es decir, un 8 % en peso seco, muestran una resistividad de lámina más baja, presumiblemente debido a la formación de más trayectorias conductoras. No obstante, debido a que el material conductor aumenta en gran medida la viscosidad del revestimiento, es preferible que no se superen unas concentraciones de material conductor de un 10 % en peso seco para evitar los problemas potenciales de procesamiento que plantea una viscosidad demasiado grande. A pesar de que la viscosidad del revestimiento antes del secado y el curado puede reducirse mediante la adición de más disolvente, entonces esto se vuelve un problema de procesamiento en lo que respecta a si puede depositarse una película húmeda lo bastante gruesa usando las tecnologías de revestimiento convencionales para proporcionar un espesor de película seca adecuado a continuación de las etapas de secado y de curado.

En una realización de la invención, se proporciona una capa conductora en la que el material polimérico es una poliimida o un polisilano o un polisiloxano. Los materiales que se usan de acuerdo con la invención son resistentes a las etapas de procesamiento a alta temperatura en el intervalo de 200 °C a 600 °C, resistentes a la corrosión por el electrolito, tienen una buena adhesión a las capas aplicadas con anterioridad y con posterioridad y son compatibles con los procesos de revestimiento de polímero convencionales.

En una realización de la invención, se proporciona una capa conductora que comprende de un 20 a un 75 %, preferiblemente de un 30 a un 60 % y, más preferiblemente, de un 30 a un 50 % en peso seco del material polimérico.

La concentración del material polimérico en la capa conductora se determina mediante las concentraciones del material conductor y el aditivo conductor, que se varían para obtener la mejor conductividad posible. El fin del material polimérico es resistir unas temperaturas en el intervalo de 200 °C y 600 °C y dispersar el material conductor y el aditivo conductor. Las capas conductoras con un material polimérico insuficiente, es decir, un 20 % o menos tienden a ser demasiado porosas y, en consecuencia, absorben el electrolito y pueden agrietarse después de la etapa de sinterizar el óxido de metal. Por lo tanto, es necesario alcanzar un equilibrio entre la conductividad de la capa conductora y su rendimiento como una capa de barrera. Esto se consigue, por lo general, mediante la provisión de unas capas conductoras que tienen una concentración de material polimérico en el intervalo de un 30 a un 50 % en peso seco y, en determinados casos, de un 40 a un 50 % en % en peso.

En una realización de la invención, se proporciona una capa conductora en la que el aditivo conductor comprende grafito, negro de carbono, TiN, TiC, molibdeno, wolframio, titanio, acero inoxidable o una combinación de los mismos. La presencia del aditivo conductor dentro de la capa conductora debería reducir la resistencia de lámina eléctrica de la capa conductora debido a que el aditivo conductor reduce la influencia perjudicial del revestimiento polimérico aislante sobre la conductividad. En general, un aumento en la concentración del aditivo conductor da como resultado una reducción en la resistencia de lámina eléctrica. A unas concentraciones más altas, la distancia de interfase entre los aditivos conductores se reduce, lo que facilita un aumento en el número de trayectorias conductoras que se forman entre el material conductor y el aditivo conductor y, en consecuencia, la resistencia de lámina eléctrica de la capa conductora se reduce. A unas concentraciones de aditivo conductor más bajas la distancia de interfase entre los aditivos conductores es grande, dando como resultado que se formen menos trayectorias conductoras y, en consecuencia, se observa un aumento en la resistencia de lámina eléctrica en relación con una capa conductora que comprende una concentración más alta del aditivo conductor. Se prefiere el uso de materiales de bajo coste tales como negro de carbono y/o grafito a pesar de que estos pueden mezclarse con TiN, TiC, molibdeno, wolframio, titanio o acero inoxidable, de manera individual o en combinación, para reducir adicionalmente la resistencia de lámina eléctrica de la capa conductora, o para mantener la resistencia de lámina pero reducir la viscosidad del revestimiento líquido para un procesamiento más fácil, debido a una reducción en la carga total del aditivo conductor.

En una realización de la invención, se proporciona una capa conductora que comprende de un 20 a un 80 %, preferiblemente de un 30 a un 60 % y, más preferiblemente, de un 40 a un 60 % en peso seco del aditivo conductor. La capa conductora que comprende aditivos conductores en el intervalo de concentraciones de un 40 a un 60 % en peso seco es preferible debido a que la capa conductora tiene una viscosidad adecuada para un procesamiento continuo. También se obtienen unas viscosidades adecuadas cuando las capas conductoras comprenden de un 40 % a un 50 % en peso seco de los aditivos conductores. Además, una vez que la capa conductora se seca y se cura, se forman unas trayectorias conductoras entre el material conductor y el aditivo conductor, que facilitan el flujo de corriente eléctrica a través del material de aislamiento polimérico. En general, a unas concentraciones de aditivo conductor más bajas, es decir, un 30 % en peso seco, la distancia de interfase entre los aditivos conductores es grande, por lo tanto se forman menos trayectorias conductoras y el grado de la reducción de la resistencia de lámina eléctrica es limitado. Se espera que las distancias de interfase se vuelvan demasiado grandes si se usan unas concentraciones más bajas que un 30 % en peso seco; en consecuencia, se observará una reducción apreciable en la formación de trayectorias conductoras. Como contraste, a unas concentraciones de aditivo conductor más altas, es decir, un 80 % en peso seco y la distancia de interfase entre los aditivos conductores se reduce. Por lo tanto, pasan a estar disponibles más trayectorias conductoras y se espera que se reduzca la resistencia de lámina eléctrica de la capa conductora. No obstante, se ha mostrado que a unas concentraciones de aditivo conductor más altas, y en ciertos casos, por encima de un 80 % en peso, la capa de revestimiento es demasiado porosa y puede tener lugar una formación de grietas en la capa conductora después de que la capa de óxido de metal se haya sinterizado. Es posible producir unas capas conductoras que tienen una buena conductividad, es decir, de menos de 30 Ohmios/cuadrado con solo el material polimérico y el aditivo conductor., No obstante, sin el material conductor, es difícil mantener el aditivo conductor en suspensión con el material polimérico, lo que da como resultado problemas con las etapas de procesamiento posteriores.

En una realización preferida de la invención, se proporciona una capa conductora que comprende un segundo aditivo tal como BYK 341 o BYK ES 80 o siloxanos. BYK es una empresa química que produce polidimetilsiloxano modificado con poliéter en butil glicol (BYK 341) y una sal de alquilamonio de un éster carboxílico ácido insaturado en isobutanol (BYK ES 80). El fin del BYK ES 80 es aumentar la conductividad de la capa conductora mediante la formación de una 'piel' eléctricamente conductora alrededor del aditivo conductor. El fin del BYK 341 o los siloxanos es aumentar la humectación de la capa conductora. El BYK 341 o los siloxanos reducen la tensión superficial de la capa conductora y, por lo tanto, la deshumectación superficial se minimiza, lo que es importante al depositar la capa conductora sobre un sustrato.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un método de producción de una capa conductora. Este método comprende las etapas de:

- i. colocar nanotubos de carbono como un material conductor, negro de carbono y/o grafito como un aditivo conductor, opcionalmente un segundo aditivo y un disolvente orgánico en un recipiente de reacción;
- ii. mezclar el material conductor, el aditivo conductor, opcionalmente el segundo aditivo y el disolvente orgánico entre sí en una dispersión homogénea;
- iii. añadir un material polimérico a la dispersión homogénea para formar una mezcla;
- iv. mezclar la mezcla y aplicar la mezcla sobre un sustrato;
- v. secar y curar el material polimérico.

Una dispersión del material conductor y del aditivo conductor se obtiene después del mezclado con un mezclador de alta cizalla. Es preferible obtener una dispersión homogénea del material conductor y el aditivo conductor de tal modo que, cuando el material polimérico se añade a la dispersión, el material conductor y el aditivo conductor se distribuyen de manera regular por la totalidad del material polimérico. Otras técnicas que podrían usarse para conseguir una distribución uniforme de los componentes conductores en un material de polímero incluyen la

extrusión, la sonicación y la polimerización *in situ*. La adición del segundo aditivo tiene las ventajas que se han analizado en lo que antecede. La mezcla se mezcla una segunda vez para asegurar que se obtiene una capa conductora uniforme, el mezclado puede llevarse a cabo, por ejemplo, mediante agitación o mediante sonicación en un baño de sonicación.

En una realización de la invención, la capa conductora producida de acuerdo con el segundo aspecto de la invención, se proporciona sobre un sustrato preferiblemente en una línea de producción de bobina a bobina continua. La capa conductora puede depositarse mediante revestimiento con rodillos, aplicación de cuchillas rascadoras, revestimiento por pulverización, impresión, extrusión o laminación, lo que es preferible debido a que no se requieren proceso de metalizado por bombardeo atómico basado en vacío y de vapor (proceso por lotes). A continuación de la deposición, la capa conductora se seca para retirar cualquier disolvente y con posterioridad se calienta hasta una temperatura para posibilitar cualesquiera reacciones de curado, por ejemplo reticulación, asociadas con el material polimérico. Ventajosamente, la capa conductora muestra una resistencia a la temperatura en el intervalo de 200 °C a 600 °C y es capaz de soportar las altas temperaturas asociadas con la sinterización del óxido de metal en las etapas de procesamiento posteriores. Debido a la flexibilidad inherente de la capa conductora, esta también puede enrollarse y desenrollarse una vez que esta se ha depositado sobre un sustrato, con la condición de que el propio sustrato sea flexible.

Las realizaciones preferidas que se han divulgado en lo que antecede en el presente documento en relación con el primer aspecto de la invención pueden aplicarse de manera similar al método de acuerdo con el segundo aspecto de la invención.

De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona una célula solar sensibilizada con colorante que comprende un sustrato de soporte de metal, una capa eléctricamente aislante sobre el sustrato de soporte de metal, la capa conductora de acuerdo con el primer aspecto de la invención, una capa de fotoabsorbente que comprende un óxido de metal sensibilizado con colorante, un contraelectrodo sobre la capa de fotoabsorbente y un electrolito encapsulado entre la capa de fotoabsorbente y el contraelectrodo.

El uso del sustrato de soporte de metal posibilita que el electrodo de trabajo se proporcione en un proceso de bobina a bobina continuo debido a la flexibilidad inherente, la resistencia a la temperatura y la resistencia del sustrato de soporte de metal. La capa eléctricamente aislante comprende materiales de bajo coste que son resistentes a las temperaturas asociadas con la etapa de sinterizar el óxido de metal. Esta capa puede depositarse mediante impresión, revestimiento con rodillos, aplicación de cuchillas rascadoras, revestimiento por pulverización, extrusión o laminación. La flexibilidad inherente de la capa también permite que esta se use en un proceso de rollo a rollo. La capa conductora tiene las ventajas del primer aspecto de la invención y una cualquiera de sus realizaciones. El óxido de metal sinterizado que se deposita sobre la capa conductora se caracteriza por una gran área superficial sobre la cual puede absorberse una alta concentración de moléculas de colorante de tal modo que el óxido de metal sensibilizado con colorante puede actuar como una esponja para la luz. El óxido de metal sinterizado también se caracteriza por una alta concentración de nanopartículas de óxido de metal interconectadas que aumentan la conductividad de la capa. El electrolito puede proporcionarse en forma de líquido o gel y se deposita sobre el óxido de metal sensibilizado con colorante. Ventajosamente, el contraelectrodo comprende una película transparente, una capa de barrera transparente, una capa conductora transparente y una capa de material catalítico. El contraelectrodo se fabrica por separado y, a continuación, se proporciona sobre la capa de fotoabsorbente de tal modo que la película transparente y las capas posteriores no se someten a la etapa a alta temperatura de sinterizar el óxido de metal, lo que conduciría a la degradación térmica de la película transparente.

En una realización de la invención, se proporciona una célula solar sensibilizada con colorante que comprende una segunda capa conductora entre la capa aislante y la capa conductora. La segunda capa conductora puede comprender una única o múltiples capas. Esta capa puede tener una conductividad alta sin la restricción de que necesite ser resistente a la corrosión por el electrolito, frente al cual está protegida por la capa conductora original. Mediante la provisión de la segunda capa conductora, se espera que aumente la conductividad global de la combinación de capa de conductividad doble.

La invención se explicará adicionalmente a continuación mediante los siguientes ejemplos y figuras no limitantes.

La figura 1 muestra un modelo del material conductor, el aditivo conductor y el segundo aditivo dispersados en el material polimérico con una trayectoria conductora (resistencia de lámina baja).

La figura 2 muestra un modelo del aditivo conductor dispersado en el material polimérico sin una trayectoria conductora (resistencia de lámina alta).

La figura 3 muestra un perfil de temperaturas/tiempos que se usa para secar y curar la capa conductora.

La figura 4 es un ejemplo del ciclo de sinterización que se usa al sinterizar el óxido de metal.

La figura 5 muestra un trazo de voltametría cíclica para un soporte de metal con una capa aislante y una capa conductora durante un ciclo de sinterización, en el que la temperatura que se alcanza por la capa conductora durante el ciclo de sinterización es de 550 °C.

La figura 6 muestra unos trazos de voltametría cíclica para un polímero resistente a la temperatura antes y después de un ciclo de sinterización, en los que la temperatura que se alcanza por el polímero resistente a la temperatura durante el ciclo de sinterización es de 550 °C.

La figura 7 muestra una célula solar sensibilizada con colorante de diseño inverso que comprende la capa conductora.

Una capa conductora 1 se prepara de la siguiente forma: Un material conductor 2 tal como nanotubos de carbono, un primer aditivo conductor 3 tal como grafito o una mezcla de grafito, negro de carbono, TiN, TiC, molibdeno, volframio, titanio o acero inoxidable y un disolvente orgánico tal como N-metil-1-pirrolidinona (NMP), que se mezcla previamente con un segundo aditivo conductor 4 tal como BYK ES 80, y/o agentes humectantes tales como BYK 341 o siloxanos, se colocan en un recipiente de reacción y se mezclan entre sí usando un mezclador de alta cizalla (L5M-SS, Silverson Machines Ltd) para formar preferiblemente una dispersión homogénea. A pesar de que la preparación de la dispersión se lleva a cabo a temperatura ambiente, la acción de mezclado con cizalla a unas velocidades de entre 4000 y 8000 revoluciones por minuto genera un calor adicional. A continuación, se añade un material polimérico tal como ácido poliámico en NMP a la dispersión para formar una mezcla. A continuación, la mezcla se agita una segunda vez hasta que no se produce cambio visual adicional alguno; a continuación, preferiblemente la mezcla se somete a un tratamiento ultrasónico para asegurar que hay una dispersión uniforme de los nanotubos de carbono, grafito y el segundo aditivo conductor dentro del ácido poliámico.

La capa conductora 1 se aplica sobre un sustrato de soporte de metal que se ha revestido con una capa de aislamiento polimérica antes de que la capa conductora se seque y se cure. Durante el ciclo de secado y de curado, preferiblemente se retira la totalidad del disolvente orgánico (por lo general, NMP) debido a que cualquier NMP residual aumentará la resistividad de lámina de la capa conductora. La NMP tiene un punto de ebullición de 204,3 °C a 760 mmHg (101,308 kPa). Tras la retirada del disolvente y el curado posterior, el ácido poliámico experimenta una reacción de condensación para producir una red reticulada resistente a la temperatura de poliimida 5. Un ciclo de secado y de curado teórico típico se muestra en la figura 3.

A continuación, la capa conductora 1 puede usarse como un contacto posterior en una célula solar sensibilizada con colorante 6 que comprende un sustrato de soporte de metal 7, una capa eléctricamente aislante 8 sobre el sustrato de soporte de metal, la capa conductora sobre la capa eléctricamente aislante, una capa de fotoabsorbente 9 que comprende un óxido de metal sensibilizado con colorante sobre la capa conductora, un contraelectrodo 10 sobre la capa de fotoabsorbente y un electrolito encapsulado 11 entre la capa de fotoabsorbente y el contraelectrodo.

La resistencia a la temperatura de la poliimida 5 se determinó mediante la realización de experimentos de voltametría cíclica (CV, *cyclic voltammetry*) antes y después de someter la capa conductora, la capa de aislamiento polimérica y el soporte de metal a un tratamiento térmico de 550 °C, lo que es típico de una operación de sinterización normalmente asociada con la producción de las DSSC. Una curva de temperaturas/tiempos para esta operación se muestra en la figura 4. Una célula electroquímica está provista con un soporte de metal como el electrodo de trabajo y un hilo de platino como el contraelectrodo. La figura 5 muestra un trazo de CV medido en un electrolito a base de yodo en el que la capa conductora está aislada con respecto al soporte de metal por una capa aislante de polímero y muestra una densidad de corriente de 0,1 nA/cm² después de una sinterización simulada. La figura 6 muestra unos trazos de CV medidos en una solución de NaCl 1 M para la capa aislante polimérica antes (A) y después (B) de una sinterización simulada, con un electrodo de referencia de Ag/AgI, y también muestra una densidad de corriente de 0,1 nA/cm² en ambos casos. A partir de estos resultados, se puede concluir que la capa aislante de polímero y la capa conductora, ambas basadas en la poliimida, son materiales adecuados para la construcción de las DSSC, figura 7.

La resistividad de lámina eléctrica de la capa conductora puede expresarse en 'Ohmios por cuadrado'; este valor proporciona la resistencia en Ohmios de la corriente que pasa de un lado de una región cuadrada en la capa conductora al lado opuesto, con independencia del tamaño del cuadrado. La resistividad de lámina eléctrica se midió mediante un resistivímetro comercialmente disponible que se fabrica por Guardian en Florida, modelo SRM-232-100. La tabla 1 muestra la resistividad de lámina eléctrica de unas capas conductoras que tienen unas composiciones diferentes. Los componentes de la capa conductora que incluye nanotubos de carbono, poliimida, grafito, BYK 341 y BYK ES 80 se expresan en términos del % en peso de la capa conductora seca, es decir, después de que la capa conductora se haya curado. Las resistencias de lámina se miden después de que el material se haya sinterizado.

Los ejemplos 1 a 2 se refieren a unas capas conductoras en las que la poliimida y los MWCNT están presentes solos. En el presente caso, la resistencia de lámina eléctrica puede reducirse mediante el aumento de la concentración de los MWCNT.

Los ejemplos 3 a 8 se refieren a unas capas conductoras en las que no se encuentran presentes MWCNT y muestran que pueden obtenerse unas resistividades de lámina eléctricas de entre 30 y 100 Ohm/cuadrado si el revestimiento comprende un alto contenido en grafito, es decir, de un 70 a un 80 % en peso. No obstante, para unas capas conductoras que comprenden unos contenidos en grafito por debajo de un 70 % en peso, se observan entonces unas resistencias de lámina eléctricas en el intervalo de 400 a 3000 Ohm/cuadrado.

Los ejemplos 8, 9 y 10 muestran que la adición de un pequeño % de nanotubos de carbono a un revestimiento de alto contenido en grafito, un 80 %, disminuirá adicionalmente la resistencia de lámina. Esto se produce además de la mejora de la longevidad de la suspensión de aditivos conductores en el material polimérico antes del revestimiento.

5 Los ejemplos 11 y 12, en comparación con el ejemplo 6, muestran una reducción en la resistencia de lámina de la capa conductora cuando se usan nanotubos de carbono junto con aproximadamente un 70 % de grafito, en comparación con solo un 70 % de grafito o solo nanotubos de carbono – ejemplos 1 y 2.

10 Los ejemplos 13 a 19, en comparación con el ejemplo 4, muestran que pueden obtenerse unas resistencias de lámina muy reducidas cuando se usan nanotubos de carbono con partículas de grafito en comparación con la misma concentración de partículas de grafito solas, y que pueden obtenerse unas resistencias de lámina < 15 ohmios/cuadrado.

15 Los ejemplos 20 a 23, en comparación con el ejemplo 3, muestran una reducción incluso mayor de la resistencia de lámina a través de la acción de los nanotubos de carbono, pero también muestran la necesidad de suficiente grafito para alcanzar las resistencias de lámina muy bajas de los ejemplos 14 a 19.

Tabla 1: La resistividad de lámina eléctrica de capas conductoras que tienen unas composiciones químicas diferentes seleccionadas de nanotubos de carbono, poliimida, grafito, BYK 341 y BYK ES 80.

Ejemplo	MWCNT (% en peso)	Grafito (% en peso)	Poliimida (% en peso)	BYK 341 (% en peso) residuo	BYK ES 80 (% en peso) residuo	Espesor (µm)	Resistencia (Ω/cuadrado)
1	17	0	83	0	0	20	300
2	29	0	71	0	0	18	200
3	0	38	62	0	0	32	Inf
4	0	50	50	0	0	24	3000
5	0	60	40	0	0	38	400
6	0	70	30	0	0	38	100
7	0	80	20	0	0	38	30
8	0	78,9	19,7	0,04	1,4	27	26
9	1	78,9	18,7	0,04	1,3	42	17
10	2	79	17,8	0,04	1,3	32	18
11	2,8	69,1	27	0,1	1,1	28	17
12	4,9	68,8	24,6	0,05	1,6	22	25
13	2,7	54,3	40,7	0,1	2,2	16	40
14	4	50,3	45,3	0,03	0,4	18	18
15	5,9	49,3	44,4	0,02	0,4	17	15
16	6,8	48,8	43,9	0,02	0,4	19	14
17	7,7	48,3	43,5	0,02	0,4	19	12
18	8,6	47,7	42,9	0,05	0,8	12	16
19	9,4	47,2	42,5	0,05	0,8	14	22
20	3,8	38,3	57,5	0,02	0,4	11	100
21	4,5	44,7	50,3	0,03	0,4	13	60
22	6,6	43,8	49,2	0,03	0,4	11	35
23	7,2	35,9	5,9	0,2	2,9	13	80

La tabla 2 proporciona ejemplos de cuando se usan grafito y negro de carbono junto con nanotubos de carbono.

El ejemplo 24 muestra que una resistividad superficial baja puede conseguirse con solo negro de carbono dispersado en poliimida, mucho más bajo que un % en peso similar de grafito. El ejemplo 25 muestra que la

resistividad superficial puede reducirse con una pequeña concentración de grafito adicional; de manera similar, los ejemplos 29 y 33 muestran una reducción en la resistividad superficial debido a los nanotubos de carbono adicionales. No obstante, las reducciones más grandes se aprecian cuando se usan grafito, negro de carbono y nanotubos de carbono de manera conjunta, o bien como una combinación rica en grafito como en los ejemplos 26 a 28, o bien como una combinación rica en negro de carbono como en los ejemplos 30 a 32. Las bajas resistividades superficiales que se alcanzan son similares a los de los ejemplos 9 a 11, pero para una carga de pigmentos total reducida que aumenta la durabilidad del revestimiento. La más baja concentración de nanotubos de carbono de los ejemplos 26 a 28 también conduce a una viscosidad reducida en comparación con los ejemplos 15 a 19, lo que puede ser preferible.

Tabla 2: La resistividad de lámina eléctrica de capas conductoras que tienen unas composiciones químicas diferentes seleccionadas de nanotubos de carbono, poliimida, grafito, negro de carbono, BYK 341 y BYK ES 80.

Ejemplo	MWCNT (% en peso)	Negro de carbono (% en peso)	Grafito (% en peso)	Poliimida (% en peso)	BYK 341 (% en peso) residual	BYK ES 80 (% en peso) residual	Espesor (μm)	Resistencia ($\Omega/\text{cuadrado}$)
24	0	40	0	60	0	0	16	100
25	0	40	10	50	0	0	12	39
26	4	10	50	36	0	0	14	15
27	4	20	40	36	0	0	16	14
28	4	30	30	36	0,02	0,02	18	15
29	4	40	0	56	0,03	0	10	53
30	4	40	10	46	0	0	15	28
31	4	40	15	41	0	0	16	22
32	4	40	20	36 1	0	0	14	25
33	4	50	0	46	0	0	14	48

REIVINDICACIONES

1. Una capa conductora para su uso en un dispositivo fotovoltaico u otra aplicación electrónica, que comprende nanotubos de carbono como material conductor y negro de carbono y/o grafito como aditivo conductor y un material polimérico, en donde el material polimérico es resistente a unas temperaturas en el intervalo de 200 a 600 °C y la capa conductora tiene una resistencia de lámina eléctrica de menos de 100 Ohm/cuadrado.
2. Una capa conductora de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el dispositivo fotovoltaico es una célula solar sensibilizada con colorante (DSSC).
3. Una capa conductora de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en donde la capa conductora es un contacto posterior.
4. Una capa conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material polimérico es resistente a unas temperaturas en el intervalo de 200 a 550 °C.
5. Una capa conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la resistencia de lámina eléctrica de la capa conductora es de 30 Ohm/cuadrado o menos y, preferiblemente, de menos de 15 Ohm/cuadrado.
6. Una capa conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de un 1 % a un 10 % y, preferiblemente, de un 3 % a un 8 % en peso seco del material conductor.
7. Una capa conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material polimérico es una poliimida o un polisilano o una polisilicona.
8. Una capa conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de un 20 % a un 75 %, preferiblemente de un 30 % a un 60 % y, más preferiblemente, de un 30 % a un 50 % en peso seco del material polimérico.
9. Una capa conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de un 20 a un 80 %, preferiblemente de un 30 a un 60 % y, más preferiblemente, de un 40 a un 60 % en peso seco del aditivo conductor o mezclas del mismo.
10. Una capa conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende un segundo aditivo, que comprende polidimetilsiloxanos modificados con poliéter o sales de ésteres carboxílicos o sales de ésteres carboxílicos ácidos insaturados o siloxanos.
11. Un método de producción de la capa conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1–10 para su uso en un dispositivo fotovoltaico u otra aplicación electrónica que comprende las etapas de:
 - i. colocar nanotubos de carbono como material conductor, negro de carbono y/o grafito como aditivo conductor, opcionalmente un segundo aditivo y un disolvente orgánico en un recipiente de reacción;
 - ii. mezclar el material conductor, el aditivo conductor, opcionalmente el segundo aditivo y el disolvente orgánico entre sí en una dispersión homogénea;
 - iii. añadir un material polimérico a la dispersión homogénea para formar una mezcla;
 - iv. mezclar la mezcla y aplicar la mezcla sobre un sustrato;
 - v. secar y curar el material polimérico.
12. Un método de provisión de la capa conductora producida de acuerdo con la reivindicación 11 sobre un sustrato, en el que la capa conductora se proporciona en una línea de producción de bobina a bobina continua.
13. Una célula solar sensibilizada con colorante que comprende un sustrato de soporte de metal, una capa eléctricamente aislante sobre el sustrato de soporte de metal, la capa conductora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, una capa de fotoabsorbente que comprende un óxido de metal sensibilizado con colorante, un contraelectrodo sobre la capa de fotoabsorbente y un electrolito encapsulado entre la capa de fotoabsorbente y el contraelectrodo, preferiblemente la célula solar sensibilizada con colorante comprende una segunda capa conductora entre la capa aislante y la capa conductora.

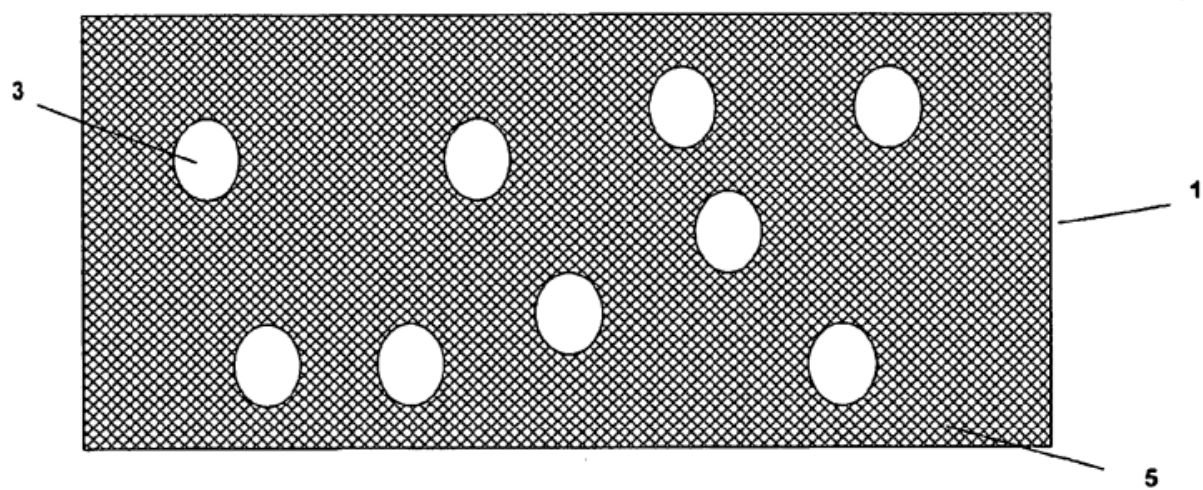
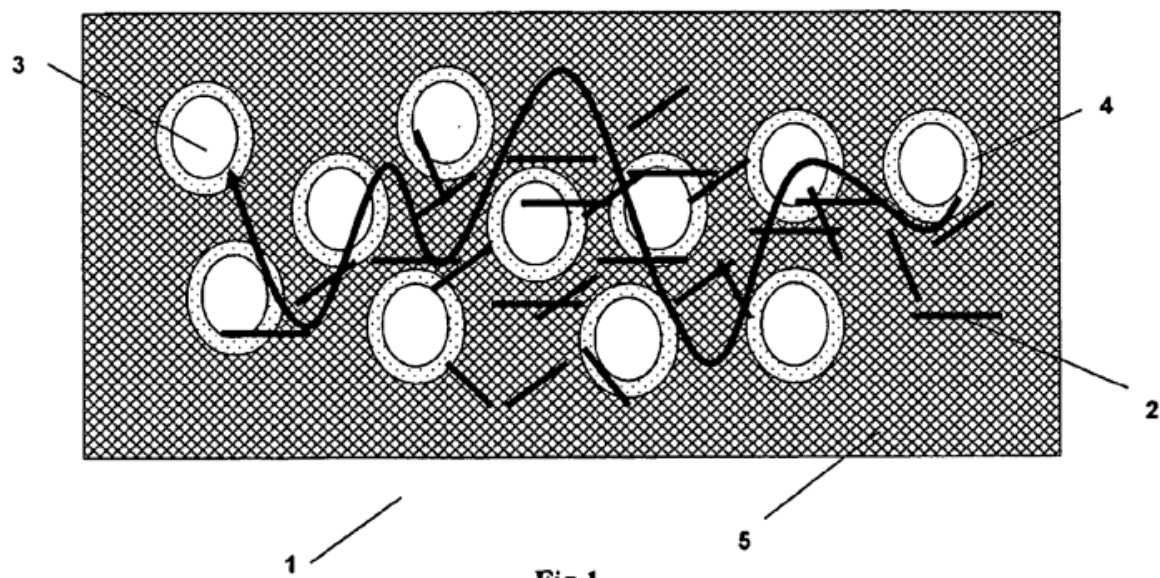


Fig 2.

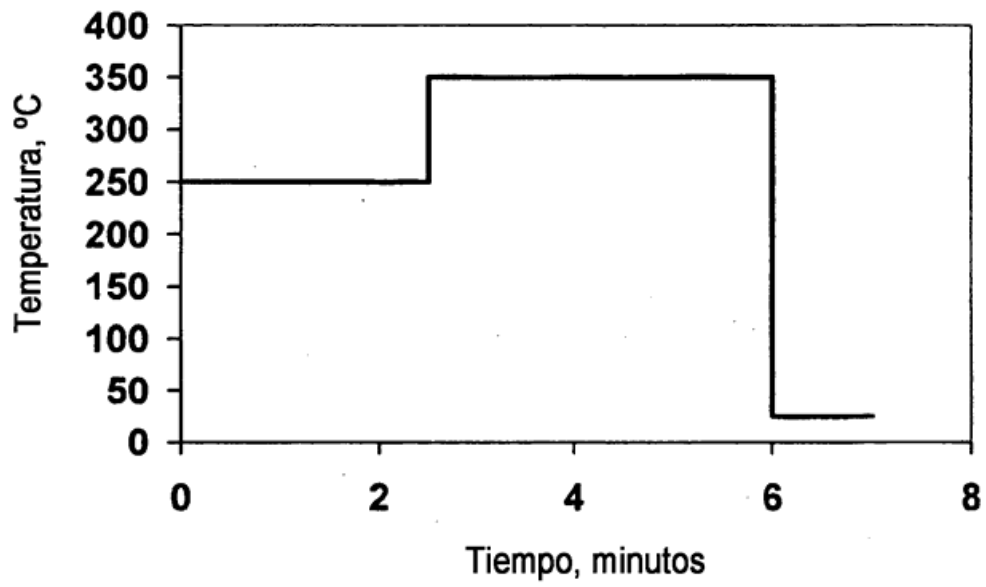


Fig 3.

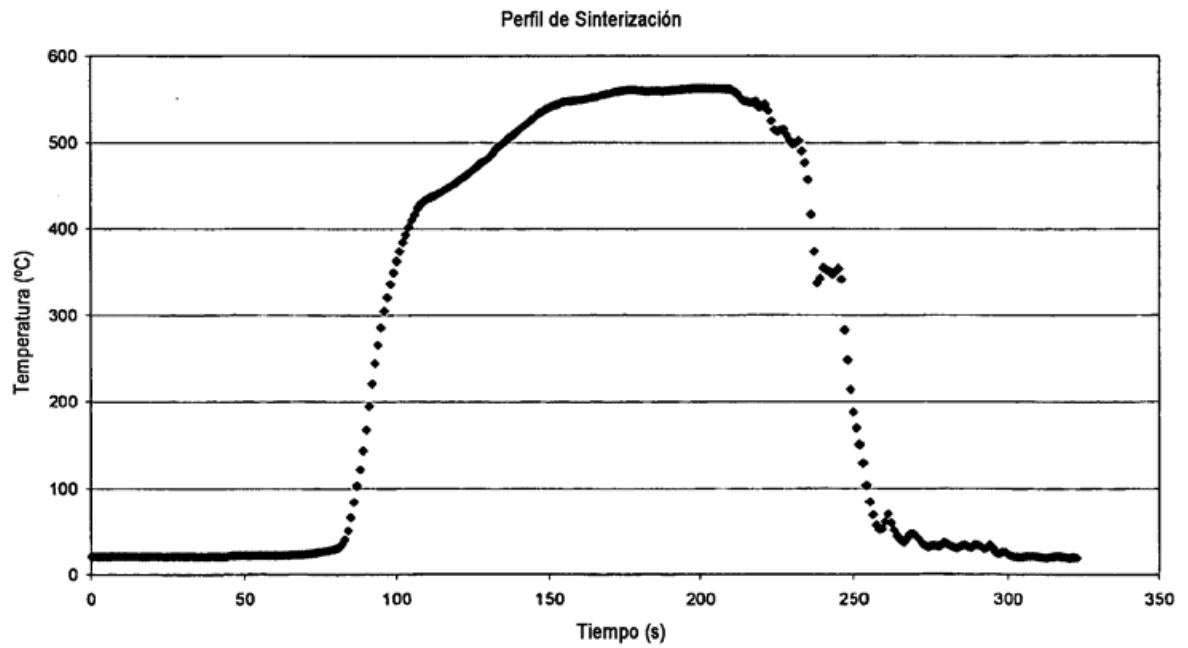


Fig 4.

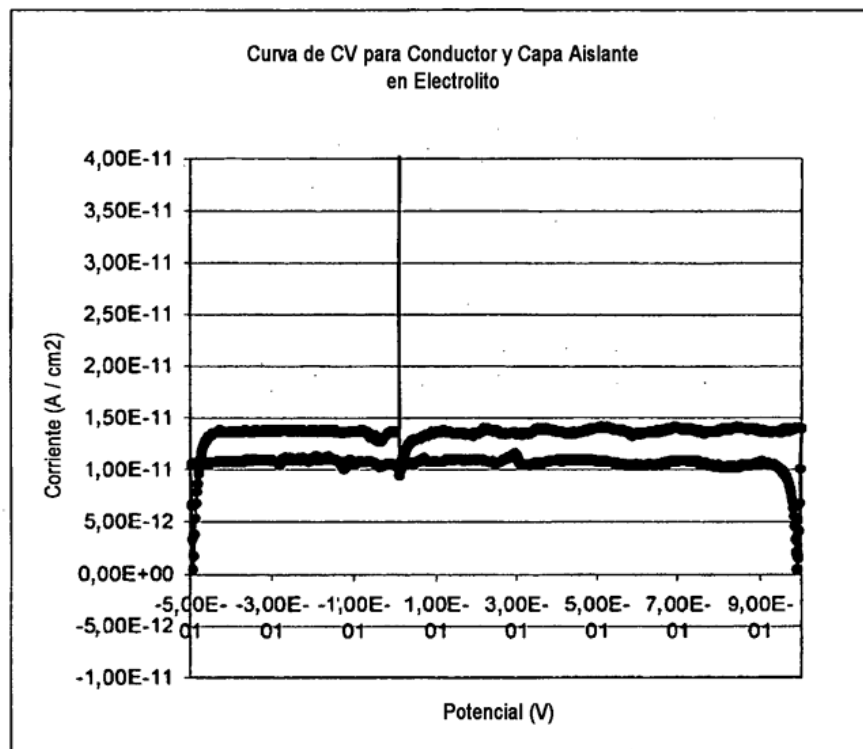


Fig.5

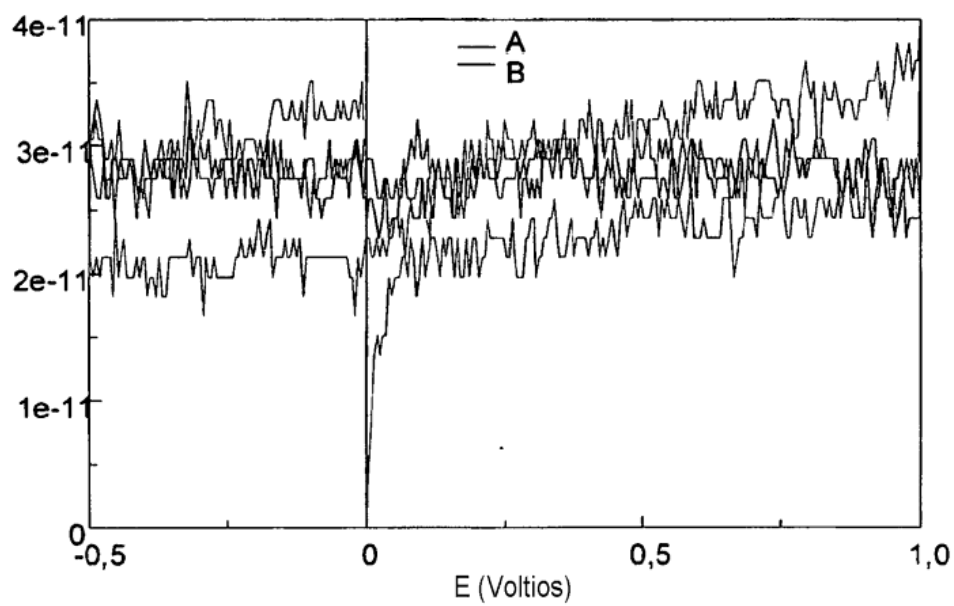


Fig 6

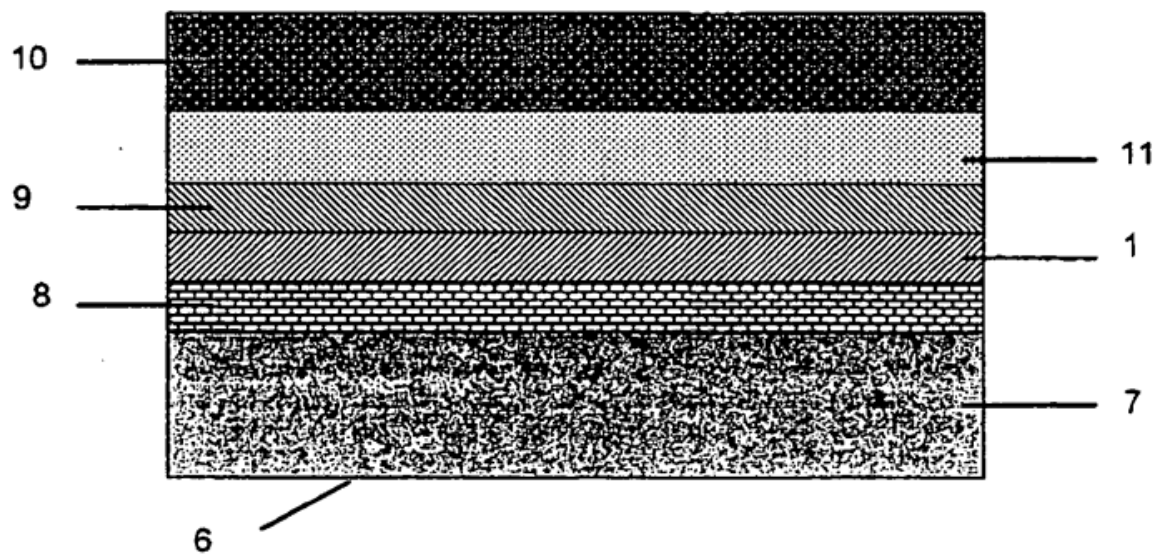


Fig 7