(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 509 265**

(51) Int. Cl.:
H01G 9/20 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2010** **E 10776387 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014** **EP 2517221**

(54) Título: **Célula solar sensibilizada por colorante**

(30) Prioridad:

21.12.2009 IT MI20092245

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2014

(73) Titular/es:

SAES GETTERS S.P.A. (100.0%)
Viale Italia, 77
Lainate (Milano), IT

(72) Inventor/es:

BONUCCI, ANTONIO;
MACCHI, ROBERTO y
GIANNANTONIO, ROBERTO

(74) Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 509 265 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

Célula solar sensibilizada por colorante

La presente invención se refiere a una célula solar, especialmente a una célula solar de tipo DSC. En el sector de los dispositivos para convertir energía solar en energía eléctrica son conocidos diferentes tipos de células solares.

Entre los mismos, las células solares tipo DSC, que también son conocidas con el acrónimo DSSC (célula solar sensibilizada por colorante), son una clase de dispositivo relativamente nueva. Están basados en un sistema fotoelectroquímico formado por un par de electrodos, uno de los cuales es sensible a la radiación luminosa y entre los que está dispuesto un electrolito.

Las células solares DSC han atraído y atraen un gran interés de los fabricantes de este tipo de dispositivos debido a sus principales características. De hecho, están fabricadas de materiales baratos, son resistentes mecánicamente y no requieren aparatos complejos para su fabricación, permitiendo, de esta manera, prever ventajas interesantes en términos de costes en la fabricación a una escala industrial cuando se comparan con los dispositivos ya conocidos en el sector, es decir, las células solares de estado sólido.

Una célula solar DSC tiene una estructura de sándwich: un par de electrodos están separados por una solución electrolítica y por una capa de óxido metálico (normalmente dióxido de titanio) recubierto con una capa de un material fotosensibilizante.

El material fotosensibilizante es un colorante capaz de transferir electrones a la capa de dióxido de titanio en la sorción de fotones.

Las partículas que forman la capa de óxido metálico tienen tamaño nanométrico, debido a que facilita la adhesión de la capa del colorante fotosensibilizante. A efectos de mejorar adicionalmente la adhesión del colorante fotosensibilizante, la capa de óxido metálico se trata térmicamente, estando dotada, de esta manera, de una estructura microporosa tridimensional que aumenta enormemente su superficie. Esto permite aplicar una mayor cantidad de colorante en un volumen dado y, por tanto, alcanzar una mayor eficiencia en la absorción de la luz y en la conversión de la energía.

La solución electrolítica, en general a base de yodo y yoduro de potasio, forma un sistema de oxidación-reducción que sirve para dotar al colorante de electrones que se “pierden” cuando sus moléculas son irradiadas con rayos UV (ultravioleta). El ciclo oxidación-reducción puede ser repetido indefinidamente.

Cuando una célula solar DSC está en funcionamiento, la radiación de luz penetra a través del electrodo superior, que comprende habitualmente una capa de vidrio o de un material transparente similar, chocando, de esta manera, con las moléculas del colorante depositado en la superficie del óxido metálico. Los fotones que chocan el colorante con un nivel de energía suficientemente elevado para ser absorbidos, generan un estado excitado de la molécula del colorante, en el que se puede “inyectar” un electrón directamente en la banda conductiva del óxido metálico y se desplaza desde el mismo hacia el ánodo de la célula debido al gradiente de difusión química. Mientras tanto, la molécula de colorante recupera el electrón perdido mediante la reacción oxidación-reducción que tiene lugar en el electrolito. Esta reacción de los electrones con la molécula de colorante oxidada tiene lugar más rápidamente que la inyección de electrones en la capa de óxido metálico. De esta manera, el electrolito recupera sus electrones perdidos por difusión hacia la parte inferior de la célula, donde el contra-electrodo, fabricado generalmente de platino, vuelve a introducir los electrones una vez han fluido a través del circuito externo. De esta manera, es posible evitar la reacción de recombinación entre el colorante oxidado y el electrón, que reduciría enormemente la eficiencia de la célula solar.

Por tanto, el óxido metálico actúa como un elemento receptor de electrones, el colorante orgánico como una bomba electroquímica, mientras la solución electrolítica actúa como donante de electrones.

Entre los componentes de una célula solar DSC, la capa de óxido metálico es considerada el corazón del sistema por los expertos en la técnica.

El dióxido de titanio no es el único óxido metálico que se puede utilizar para la fabricación de las células solares de tipo DSC. El documento US 20080115831 A1 da a conocer, por ejemplo, diversos óxidos metálico alternativos al dióxido de titanio, entre los cuales, por ejemplo, el óxido de aluminio y las nanozeolitas que pueden servir como elementos receptores de electrones.

El uso de nanozeolitas como posibles candidatos de óxido metálico se da a conocer asimismo en el documento JP 20052516005 A, que también advierte que se puede obtener una conversión fotoeléctrica eficiente controlando tanto

la difusión de luz como su transmisión a través de la capa de óxido metálico. En particular, la estructura del óxido metálico debe ser, preferentemente porosa, y estar formada por micropartículas que tienen una estructura irregular.

La importancia de las propiedades estructurales y la morfología de los elementos de una célula solar a efectos de mejorar la conversión de energía se describen asimismo en el documento JP 200841746 A. Se da a conocer un sustrato para una célula solar fabricado con una resina cristalina de termoplástico que contiene partículas inertes. Estos polvos tienen una rugosidad superficial comprendida en el intervalo entre 30 y 500 μm.

El documento JP 2008201655 da a conocer células solares de tipo DSC en las que las partículas del dióxido de titanio están dispersas en un medio aglutinante que comprende zeolitas intercambiadas y otros elementos, formando, de esta manera, una capa de material compuesto de óxido metálico que tiene mejores propiedades en términos de compensación de electrones.

El documento JP 2006124267 A da a conocer el uso de partículas de dióxido de titanio en la fabricación de las células solares de tipo DSC. Se debe observar que a efectos de obtener una buena transparencia de la capa de óxido metálico es necesario que el tamaño de la partícula sea aproximadamente la mitad de la longitud de onda de la luz visible. El documento da a conocer asimismo la utilización de agentes de adsorción tales como carbones activos y zeolitas a efectos de eliminar los malos olores generados por las impurezas presentes en el sistema.

A efectos de mejorar los rendimientos de una célula solar tipo DSC, es deseable aumentar la eficiencia en la absorción de la luz. En relación a este aspecto es conocido que las partículas de titanio que tienen un elevado índice de refracción aumentan la sorción de luz en una célula DSC, debido a que difunden la luz de manera efectiva. La luz, al ser reflejada repetidamente en las paredes de las partículas, alcanza las capas más profundas de la célula, aumentando, de esta manera, las posibilidades de sorción. No obstante, dado que el área superficial de las partículas disminuye proporcionalmente a medida que su diámetro medio aumenta, es necesario encontrar un equilibrio adecuado entre la necesidad de la difusión de la luz, que requiere diámetros mayores, y la necesidad de maximizar el área superficial, que requiere un tamaño nanométrico.

El artículo “Células solares sensibilizadas por colorante con eficiencia de conversión del 11%” de Y. Chiba y otros publicado en la revisión del I. Appl. Phys. (Revista de física aplicada) número 45, L638-640 – 2006, da a conocer un estudio reciente en el que se descubrió que es posible mejorar significativamente la eficiencia en la conversión de la luz a corriente de una célula solar de tipo DSC en el intervalo de espectro entre 400 y 850 nm insertando partículas de titanio que tienen un diámetro aproximadamente de 400 nm en capas de dióxido de titanio fabricadas con partículas que tienen un tamaño medio del orden de 25 nm cuando se utiliza un colorante negro como material fotosensibilizante.

Kang y otros, en el documento publicado en el boletín de la Korean Chem. Soc. (Sociedad de química de Corea) 23 (2002), páginas 140-142, da a conocer una célula solar sensibilizada por colorante que tiene un electrodo poroso de TiO_2 y una zeolita (TS-2), en la que las partículas de zeolita tienen un diámetro aproximadamente de 500 nm.

Además, a efectos de mejorar los rendimientos de una célula solar de tipo DSC, es deseable limitar el fenómeno de desorción del colorante de la superficie de dióxido de titanio. La desorción provoca una reducción de la superficie activa para la separación de la carga y la reducción de la corriente de cortocircuito. Entre las diferentes causas de esta degradación durante las pruebas de envejecimiento en atmósfera húmeda, se considera que el contacto con el agua es uno de los principales factores responsables, tal como lo describe, por ejemplo, H. Matsui en el artículo “Estabilidad térmica de las células solares sensibilizadas por colorante con una rejilla colectora de corriente”, publicado por Solar Energy Materials and Solar Cells (Materiales de energía solar y células solares), volumen 93, junio 2009, páginas 1110-1115.

Por tanto, es un objetivo de la presente invención dar a conocer una célula solar del tipo DSC que permite mejorar la eficiencia de la conversión de luz a corriente. Dicho objetivo se consigue con una célula solar DSC, cuyas principales características se dan a conocer en la primera reivindicación, mientras que otras características se dan a conocer en las reivindicaciones dependientes.

Según la presente invención, es posible aumentar la eficiencia de la conversión de la luz a corriente de una célula solar tipo DSC haciendo que una capa de óxido metálico comprenda partículas de dióxido de titanio y nanozeolitas, en que las partículas de dióxido de titanio tienen un tamaño nanométrico, mientras que las partículas de nanozeolita tienen un tamaño de diez a cien veces mayor.

La principal ventaja unida a la utilización de las partículas de nanozeolita es que cumplen tanto una función de difusión de la luz como una función de sorción de las impurezas, vapor de agua en particular, que se encuentran presentes en la superficie de separación entre el colorante fotosensibilizante y la capa de dióxido de titanio, evitando, de esta manera, fenómenos perjudiciales, como por ejemplo el fenómeno de desorción del colorante

mencionado anteriormente que lleva a una reducción de la eficiencia en la conversión de la luz en energía eléctrica.

Además, la cantidad de partículas de nanozeolita se selecciona adecuadamente a efectos de facilitar la difusión de la luz en el interior de la célula solar pero para que no afecte al área total de superficie activa en el dispositivo, de la que depende el nivel de sorción del colorante fotosensible esencialmente.

Las ventajas y características adicionales de la célula solar DSC según la presente invención se harán evidentes a los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada y no limitativa de una realización de la misma.

La célula solar según la presente invención comprende una estructura de sándwich formada a partir de un par de electrodos separados por una solución electrolítica.

El electrodo inferior sirve de cátodo de la célula y está fabricado habitualmente de platino.

Entre los dos electrodos se encuentra presente un electrolito, por ejemplo, una solución a base de yodo y yoduro de potasio y el conjunto formado con los mismos se sella en consecuencia a efectos de evitar la fuga del electrolito.

El electrodo superior comprende un elemento de soporte transparente, por ejemplo fabricado en vidrio, adecuado para dejar entrar la luz solar. Sobre la superficie del elemento de soporte prevista para recubrir el interior de la célula solar, existe una capa delgada a base de óxido metálico, que comprende una mezcla de polvos dispersos de dióxido de titanio y nanozeolitas.

Como es conocido, a efectos de maximizar el área superficial de las partículas que forman la capa de óxido metálico, es deseable que el tamaño de partícula sea lo más pequeño posible. No obstante, esto no facilita la difusión de la luz, por lo que es necesario que las partículas de nanozeolita utilizadas para dicho propósito tengan un tamaño mayor. Según la presente invención, las partículas de dióxido de titanio que forman la capa de óxido metálico tienen un tamaño medio comprendido entre 3 y 30 nm, mientras que al menos un diez por ciento de las partículas de nanozeolita tienen un tamaño medio comprendido entre 200 y 400 nm y preferentemente un tamaño comprendido entre 230 y 320 nm.

El tamaño medio de una distribución granulométrica puede ser definido fácilmente como el valor medio aritmético, es decir,

$$\frac{\sum_{i=1}^{n} n_i \text{ tamaño}}{\sum_{i=1}^{n} n_i}$$

calculado dentro de un intervalo de tamaño seleccionado y continuo.

Decir una “cantidad de al menos un diez por ciento” de nanozeolitas se pretende que sea la cantidad porcentual relativa con respecto a la cantidad total de partículas.

En una realización de la presente invención, la cantidad de nanozeolitas no comprendida en el intervalo referido anteriormente tiene un tamaño medio de menos de 200 nm.

En una realización alternativa, las partículas de nanozeolita que tienen un tamaño medio comprendido entre 230 y 320 nm son más del 50 por ciento con respecto a su cantidad total.

En la realización preferente, el tamaño medio calculado de todas las nanozeolitas utilizadas en la invención está comprendido en el intervalo entre 230 y 320 nm.

A efectos de obtener un buen nivel de difusión de la luz en el interior de la capa de óxido metálico sin afectar el tamaño del área superficial, el porcentaje en peso de los polvos de nanozeolita está comprendido entre 2 y 30% del peso total de la capa de óxido metálico, preferentemente entre 4 y 10% más preferentemente entre 4 y 6%.

La capa de óxido metálico se puede depositar en el elemento de soporte mediante diversas técnicas conocidas en el sector, tal como, por ejemplo, pulverización catódica serigrafía, SPD (deposición mediante pirólisis por pulverización). Entre estas técnicas se prefiere la serigrafía, seguida por un proceso de sinterizado llevado a cabo en

condiciones de sequedad a 450°C durante 30 minutos. Además, este proceso permite activar las nanozeolitas, que cumplen la función de difundir la luz y también la bien conocida función de sorber impurezas gaseosas y, en particular, agua, minimizando, de esta manera, los problemas de desorción del colorante fotosensibilizante.

Para la fabricación de la capa de óxido metálico, las nanozeolitas modificadas mediante funcionalización superficial pueden ser utilizadas de manera ventajosa, tal como se da a conocer, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 2008/000457. Esta solución es ventajosa porque permite obtener una mejor miscibilidad de las nanozeolitas en solución o en matrices de aglutinamiento. En el último caso, las matrices fabricadas de materiales tales como, por ejemplo, etilcelulosa o cera de carbono/PEG son las preferidas. De hecho, se descomponen a la temperatura del tratamiento térmico, asegurando, de esta manera, la obtención de capas fotosensibles en las que el óxido metálico y las zeolitas se dispersan fina y uniformemente. Habitualmente, el tratamiento térmico se lleva a cabo durante un tiempo del orden de 30 minutos y a temperaturas de aproximadamente 450°C.

Una vez se ha obtenido la capa de óxido metálico, el elemento de soporte se sumerge en un baño que contiene un colorante fotosensible que posiblemente se puede utilizar en solución alcohólica, por ejemplo, una solución en etanol a una concentración del 99,5% en peso. La capa de óxido se mantiene sumergida durante un tiempo del orden de 16 horas.

Los colorantes que se pueden utilizar en la fabricación de la célula según la presente invención son, por ejemplo, aquellos generalmente conocidos bajo la fórmula química $ML_2(X_2)$, donde L indica un grupo 2,2'-bipiridilo-4,4'-dicarboxílico, M indica un elemento elegido entre rutenio y osmio y X indica halógeno, un grupo cianuro o un tiocianato. Al final de este proceso, la capa de óxido metálico se recubre con una capa delgada de colorante que está unida al mismo mediante enlaces covalentes.

La invención se describirá a continuación haciendo referencia a los siguientes ejemplos.

EJEMPLO 1

Se preparan dos muestras, una muestra comprende una capa de polvos de dióxido de titanio obtenidos del producto comercial DyeSol 90-T y la otra comprende los mismos polvos de dióxido de titanio mezclados con polvos de nanozeolitas en la cantidad de 4% en peso. En ambas muestras, las capas se fabrican mediante la deposición de los polvos mediante serigrafía y posteriormente sinterizándolos mediante un proceso térmico a 450°C durante 30 minutos. Las dos capas así obtenidas se someten posteriormente a un proceso de sorción de un colorante fotosensible, consistiendo el proceso en sumergir cada muestra en una solución cis-bis (isotiocianato) bis (2,20-bipiridil-4,40-dicarboxilato) rutenio (II) bis-tetrabutilamonio y etanol que tiene una concentración de 99,5% en peso durante un tiempo de 16 horas.

Se lleva a cabo un tratamiento de envejecimiento en una atmósfera húmeda (humedad relativa del 85% a 85°C) y se compara el grado de desorción de colorante. La medición de la separación de carga se puede evaluar mediante una medida de corriente fotoeléctrica similar a la que se describe en el artículo científico Zakeeruddin y otros "Diseño, síntesis y aplicación de fotosensibilizadores de polipidiril rutenio anfifílico en células solares a base de películas TiO2 nanocristalinas", publicado en Langmuir 18, páginas 952-954 en el 2002. En base a esta medición ha sido posible observar un nivel de desorción inferior del colorante fotosensible en la muestra que comprende la capa formada por polvos de dióxido de titanio y nanozeolita.

EJEMPLO 2

Se preparan otras dos muestras como se describen en el ejemplo 1 y a continuación se llevan a cabo las mediciones de difusión de la luz utilizando un espectrofotómetro equipado con una esfera Ulbrich en modo reflexión y transmitancia. Las mediciones muestran un aumento en la difusión de la luz tanto transmitida como reflejada en la muestra que comprende la capa formada por polvos de dióxido de titanio y nanozeolita con respecto a la muestra formada exclusivamente por polvos de dióxido de titanio (figura 1).

En las mismas muestras, se ha aplicado un proceso de carga del colorante con el colorante comercial N719. Las muestras se han secado durante 60 minutos a 120°C. Se ha preparado una solución del colorante en etanol con una concentración 0,3 mM. La carga del colorante se ha llevado a cabo sumergiendo la muestra en la solución durante 72 horas a temperatura ambiente. Tras esto, se ha limpiado la muestra con etanol para eliminar el exceso de colorante.

La figura 2 muestra la medición de la absorbancia para las dos muestras con el mismo grosor. La carga en el caso de la muestra con nanozeolita era menor (25% menor). Sin embargo, la absorbancia óptica aumentó.

REIVINDICACIONES

1. Célula solar sensibilizada por colorante que comprende un par de electrodos que sirven de ánodo y cátodo, respectivamente, entre los que se dispone una solución electrolítica, comprendiendo dicho ánodo un elemento de soporte en el que se dispone una capa de óxido metálico que comprende polvos de dióxido de titanio y nanozeolita, **caracterizada porque** el diámetro medio de los polvos de dióxido de titanio está comprendido entre 3 y 30 nm y al menos un diez por ciento con respecto a la cantidad total de los polvos de nanozeolita tienen el diámetro medio comprendido entre 230 y 320 nm.

2. Célula solar, según la reivindicación 1, en la que el diámetro medio de los polvos de dióxido de titanio está comprendido entre 10 y 25 nm.

3. Célula solar, según la reivindicación 1, en la que al menos un cincuenta por ciento con respecto a la cantidad total de los polvos de nanozeolita tienen el diámetro medio comprendido entre 230 y 320 nm.

4. Célula solar, según la reivindicación 1, en la que el diámetro medio de la totalidad de los polvos de nanozeolita está comprendido entre 230 y 320 nm.

5. Célula solar, según la reivindicación 1, en la que el porcentaje en peso de los polvos de nanozeolita está comprendido entre el 2 y 30% del peso total de la capa de óxido metálico.

6. Célula solar, según la reivindicación 5, en la que el porcentaje en peso de los polvos de nanozeolita está comprendido entre el 4 y 10% del peso total de la capa de óxido metálico.

7. Célula solar, según la reivindicación 6, en la que el porcentaje en peso de los polvos de nanozeolita está comprendido entre el 4 y 6% del peso total de la capa de óxido metálico.

8. Célula solar, según la reivindicación 1, en la que la nanozeolita está superficialmente funcionalizada.

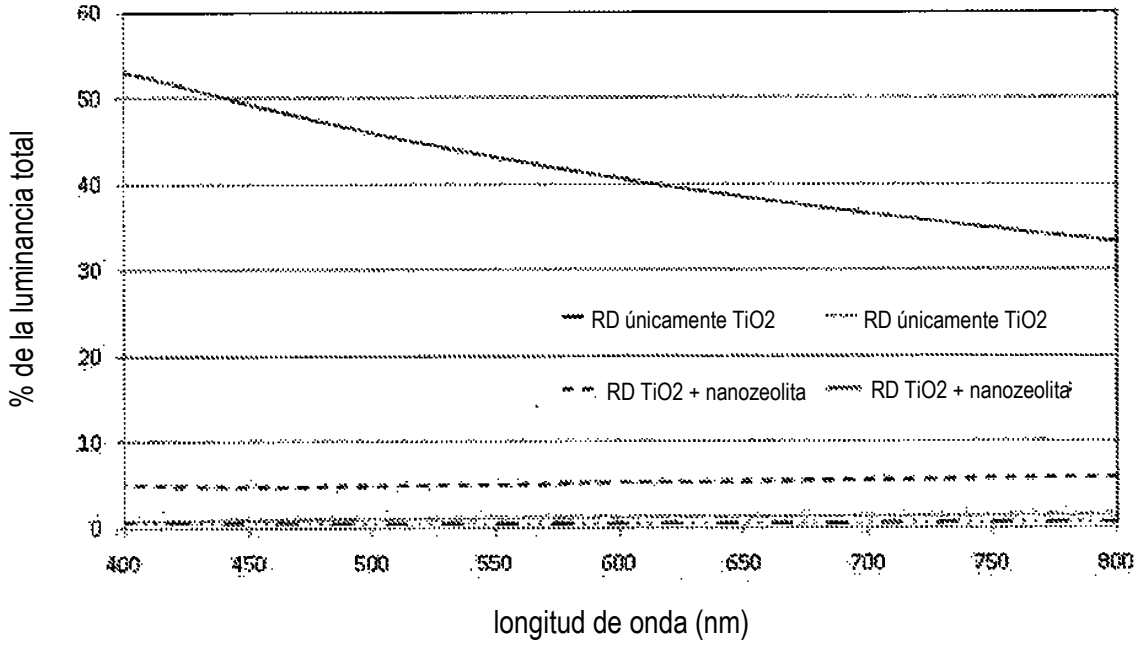
% de la luminancia total
60
50
40
30
20
10
0
400
450
500
550
600
650
700
750
800
RD únicamente TiO2
RD únicamente TiO2
RD TiO2 + nanozeolita
RD TiO2 + nanozeolita
longitud de onda (nm)

Fig.1

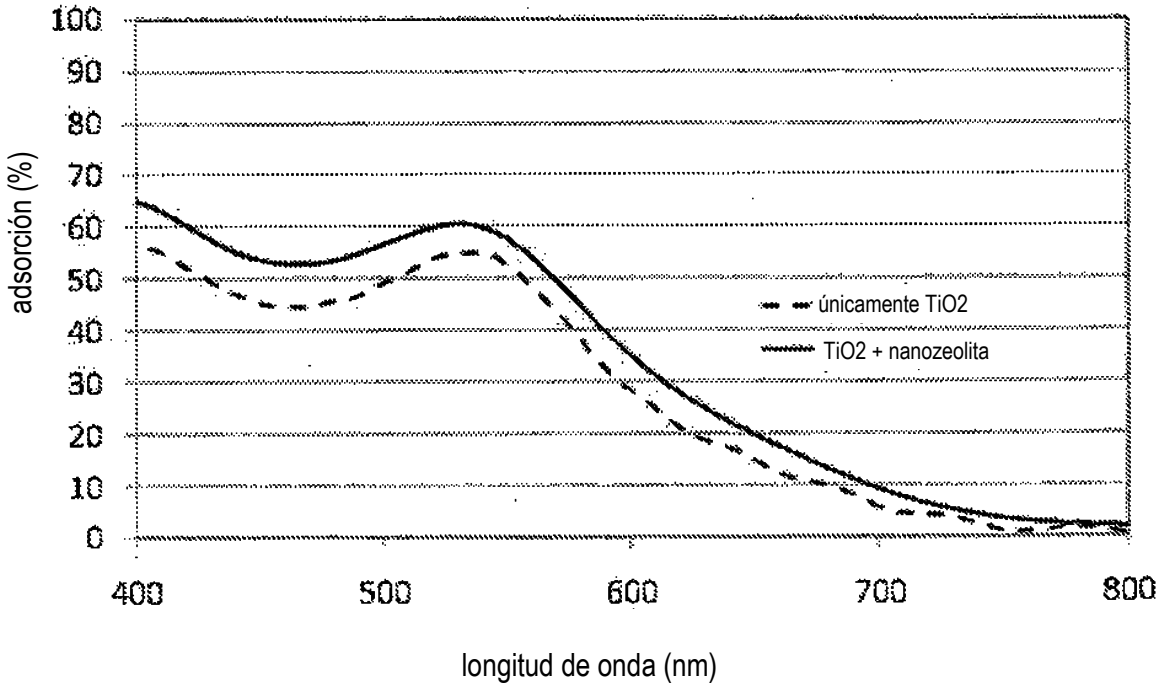
adsorción (%)
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
400
500
600
700
800
únicamente TiO2
TiO2 + nanozeolita
longitud de onda (nm)

Fig.2