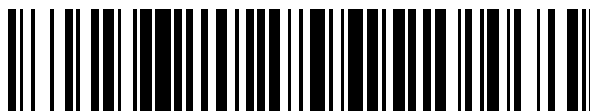


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 840**

51 Int. Cl.:

C25B 1/04 (2006.01)
C25B 9/10 (2006.01)
C25B 11/03 (2006.01)
C25B 11/04 (2006.01)
H01L 31/0725 (2012.01)
C25B 1/00 (2006.01)
C25B 1/10 (2006.01)
C25B 9/08 (2006.01)
H01L 31/076 (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.03.2013 PCT/EP2013/055416**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.10.2013 WO13143885**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.03.2013 E 13710838 (7)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.01.2017 EP 2831309**

54 Título: **Pila fotoelectroquímica, sistema y procedimiento para la generación accionada por luz de hidrógeno y oxígeno con una pila fotoelectroquímica, y procedimiento para la obtención de la pila fotoelectroquímica**

30 Prioridad:

30.03.2012 DE 102012205258

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.07.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
 Rellinghauser Straße 1-11
 45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**HOCH,SACHSA;
 BLUG, MATTHIAS;
 BUSSE JENS;
 CALVET, WOLFRAM;
 KAISER, BERNHARD;
 JAEGERMANN, WOLFRAM;
 HAHN, HANNA y
 ZANTHOFF, HORST-WERNER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 621 840 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

Pila fotoelectroquímica, sistema y procedimiento para la generación accionada por luz de hidrógeno y oxígeno con una pila fotoelectroquímica, y procedimiento para la obtención de la pila fotoelectroquímica

5 La invención se refiere a una pila fotoelectroquímica para la generación de hidrógeno y oxígeno, en especial a partir de agua u otros electrolitos basados en disolución acuosa. La invención se refiere también a un sistema con una pluralidad de tales pilas fotoelectroquímicas con al menos una primera y una segunda pila. La invención se refiere también a un procedimiento para la generación accionada por luz de hidrógeno y oxígeno, en especial a partir de agua u otro electrolito basado en disolución acuosa con una pila fotoelectroquímica. La invención se refiere también a un procedimiento para la obtención de una pila fotoelectroquímica.

10 Habitualmente, la obtención de hidrógeno se efectúa a escala industrial a través del proceso de reformado con vapor, en el que se genera hidrógeno en dos pasos de proceso a partir de hidrocarburos, como gas natural, petróleo, biomasa, etc. Los costes para este proceso son relativamente elevados y están acoplados en gran medida a los precios de energía generales. Además se produce en grandes cantidades el gas CO₂, nocivo para el clima. Por lo tanto, para la utilización de hidrógeno como combustible generado por vía regenerativa es necesario desarrollar instalaciones competitivas en el futuro. La generación de hidrógeno directa fotoelectroquímica representa una variante a tal efecto altamente interesante desde el punto de vista técnico. Con una generación accionada por luz de hidrógeno y oxígeno a partir de agua u otro electrolito basado en disolución acuosa, bajo utilización de una pila fotoelectroquímica, los costes para una generación de hidrógeno se pueden volver competitivos respecto a los métodos empleados en el momento. Además, la obtención de hidrógeno con una pila fotoelectroquímica es casi neutra para el clima, es decir, apenas se produce CO₂ adicional durante el proceso. Concretamente, con ayuda de hidrógeno generado por vía solar, se puede transformar energía solar en energía química, y de este modo llevar la misma a una forma acumulable más convenientemente. Una reacción por medio de una pila fotoelectroquímica permite la aplicación a escala industrial y – con la generación de hidrógeno – se solucionan problemas de puesta a disposición de energía fluctuante, que presentan formas de generación de energía regenerativas. El empleo de pilas fotoelectroquímicas se considera razonable desde el punto de vista ecológico, ya que la combustión de hidrógeno con oxígeno para dar agua es neutra para el clima y ecológica.

Entretanto existen buenos conocimientos sobre una generación electroquímica de hidrógeno con conversión directa, como se expone, por ejemplo, en el documento WO 2005/007932 A2. Existen planteamientos sencillos para el acoplamiento de sistemas fotovoltaicos y electroquímicos, como se describen, por ejemplo, en el documento DE 10 2004 050 638 B3. Se consideran condiciones básicas para la realización a escala industrial de pilas solares de capa delgada sobre un sustrato de gran superficie para la obtención de energía eléctrica, entre otros, por Pijpers et al en PNAS Early Edition, páginas 1 a 6 bajo www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1106545108 "Light-induced water oxidation at silicon electrodes functionalized with a cobalt oxygen-evolving catalyst.". El artículo de Khaselev et al in SCIENCE vol. 280, páginas 425 a 427 e International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001), páginas 127 a 132, muestran un planteamiento ulterior para la realización de sistemas fotoelectroquímicos, por ejemplo para una pila tándem III-V o una pila triple basada en silicio con electrodo de platino electroplaqueado como contraelectrodo.

También por el documento US2005205128A1 es conocida la integración de una pila solar y un electrolizador PEM. En este documento se trata únicamente agua como electrolito, es decir, pH = 7. Para compensar la deficiente conductividad iónica del agua pura se emplea una membrana ácida con propiedades conductoras de iones (Nafion®). Por lo tanto, el sistema mostrado por el documento US2005205128A1 trabaja en medio ácido con electrolitos de cuerpo sólido.

El grupo de investigación alrededor de Gerhard Peharz, en "Solar hydrogen production by water splitting with a conversion efficiency of 18%" (International Journal of Hydrogen Energy tomo 32, Nº 15, páginas 3248-3252), presenta igualmente una pila fotoelectroquímica con un electrolito de cuerpo sólido, que se emplea en agua pura.

45 No obstante, en todos los sistemas falta una eficiencia suficiente, que se basa en último término en la integración de la pila electroquímica, aún susceptible de mejora. Sin embargo, mientras que el problema de absorbentes de luz relativamente delgados y estables en pilas fotovoltaicas en los límites físicos parece solucionable, existen igualmente problemas considerables para el acoplamiento electrónico efectivo entre el absorbente de luz sólido y el electrolito líquido en una pila electroquímica, es decir, en el límite de acoplamiento entre pila fotovoltaica y pila electroquímica. También el transporte de carga entre el absorbente de luz y el sistema redox de una pila electroquímica basado en el electrolito es aún mejorable. Todos los sistemas conocidos hasta la fecha exponen la pila electroquímica y la pila fotovoltaica al electrolito, en la mayor parte de los casos ácido, por todos los lados, lo que conduce en cualquier caso a problemas de la pila fotovoltaica no despreciables. También se muestra que los acoplamientos abordados entre pila fotovoltaica sólida y electrolito parcialmente líquido de la pila electroquímica son

complicados; esto conduce a resistencias elevadas en la entrada al menos de la pila electroquímica, lo que reduce los grados de acción de la pila fotoelectroquímica total claramente por debajo de un 10 %.

Sería deseable una solución de sistema mejorada para la pila fotoelectroquímica, que considerara no solo la pila fotovoltaica y partes de la pila electroquímica, sino todos los componentes de la pila fotovoltaica y la pila electroquímica, en especial los electrolitos.

En este punto parte la invención, cuya tarea es indicar un dispositivo y un procedimiento para la generación accionada por luz de hidrógeno y oxígeno a partir de agua u otro electrolito basado en disolución acuosa. En especial se debe poner a disposición una pila fotoelectroquímica en un modo de construcción mejorado, que comprenda concomitantemente todos los componentes, en especial una pila fotovoltaica y una pila electroquímica, preferentemente también los electrolitos. La pila fotoelectroquímica debe ser apropiada en especial para una producción a escala industrial, preferentemente debe estar estructurada y ser obtenible de modo relativamente sencillo; la pila debía ser lo más resistente, estable y duradera posible. En especial se debían reducir influencias dañinas del electrolito sobre la pila fotoelectroquímica, como corrosión o similares. En especial debían ser mejorables las propiedades del absorbedor de la pila fotovoltaica, sin ser afectadas por influencias del agua u otros electrolitos acuosos. En especial debía ser reducida la resistencia total electrónica de la pila fotoelectroquímica. Preferentemente, esto se refiere no solo a una pila fotovoltaica con resistencia reducida, sino, sobre todo, a un acoplamiento electrónico optimizado en eficiencia entre pila fotovoltaica y pila electroquímica, así como un transporte de carga mejorado entre absorbedor de luz y sistema redox.

La tarea respecto al dispositivo se soluciona mediante una pila fotoelectroquímica con las características de la reivindicación 1, y un sistema constituido por una pluralidad de pilas fotoelectroquímicas de la reivindicación 18. La tarea respecto al procedimiento se soluciona mediante un procedimiento para la generación accionada por luz de hidrógeno y oxígeno a partir de agua o un electrolito basado en disolución acuosa con una pila fotoelectroquímica según las características de la reivindicación 19. La tarea conduce también a un procedimiento para la obtención de una pila fotoelectroquímica con las características de la reivindicación 20.

Un lado delantero de la estructura estratificada no designa necesariamente una superficie delantera de la estructura estratificada o de la pila fotoelectroquímica, sino que únicamente indica un lado previsto para una incidencia de la luz. Un lado delantero de la estructura estratificada puede ser una superficie, o también un lado cubierto por una o varias capas posteriores. Un lado trasero de la estructura estratificada no designa necesariamente una superficie trasera de la estructura estratificada o de la pila fotoelectroquímica, sino que únicamente indica un lado que está previsto para ser opuesto a la incidencia de la luz. Un lado trasero de la estructura estratificada puede ser una superficie, o también un lado cubierto por una o varias capas posteriores.

La invención parte de la consideración de que el grado de acción total de una pila fotoelectroquímica se acota por medio de límites físicos, y además por un diseño de eficiencia mejorable. Esto se refiere en especial a la zona de la pila electroquímica y a sus mecanismos de acoplamiento electrónicos, así como al transporte de carga en el límite de acoplamiento del sistema absorbente de luz en la pila fotovoltaica y del sistema redox en la pila electroquímica. La invención ha identificado que es ventajoso solucionar éste y otros problemas de acoplamiento para una realización a escala industrial.

La invención ha identificado que esto se puede realizar dentro de un planteamiento global, integrado, bajo formación de la pila fotoelectroquímica total. En especial se realizan no solo componentes aislados, sino la constitución total de una estructura estratificada fotoeléctrica y una estructura estratificada electroquímica consecuentemente en una estructura estratificada integrada, que pasa por un simple acoplamiento de sistemas modulares. En el ámbito de la estructura estratificada integrada se constituye en especial una estructura estratificada optimizada en eficiencia mediante diversas capas ajustadas en sus propiedades eléctricas y químicas.

De este modo se pueden optimizar en eficiencia las propiedades del electrolito, así como del transferidor de carga, y con ello la transmisión de energía en el límite entre el sistema absorbente de luz, en especial de una pila solar, y el sistema redox, en especial un reactor electroquímico. Esto hace posible la reacción consecuente de una estructura estratificada integrada en la zona de la pila electroquímica y/o pila electroquímica; con consecuencias correspondientes para el procedimiento de obtención de una pila electroquímica. En particular una estructura estratificada fotoeléctrica para la absorción de luz no influida por agua u otro electrolito acuoso forma un lado delantero de la estructura estratificada, y una estructura estratificada electroquímica para el alojamiento del electrolito forma un lado trasero de la estructura estratificada, poniéndose en contacto eléctrico entre sí la estructura estratificada fotoeléctrica y la estructura estratificada electroquímica en la formación estratificada a través de una capa de acoplamiento conductora e inhibidora de la corrosión. La estructura estratificada fotoeléctrica y la estructura estratificada electroquímica se integran en la estructura estratificada preferentemente como una secuencia de capas aplicadas en el sentido de la estructura de una única secuencia de capas. Las capas se aplican preferentemente por

separado y sucesivamente, en especial sin interrupción. La estructura estratificada electroquímica está configurada preferentemente como una estructura estratificada electrocatalítica, y reúne de este modo funcionalidades electroquímicas y electrocatalíticas.

5 El concepto de la invención se basa sobre todo en una optimización eficaz de eficiencia del acoplamiento de carga y de la transferencia de carga en los límites de sistema relevantes, esto es, en el límite del sistema absorbente de luz con el sistema redox, como también en la pila electroquímica. Además, basándose en el concepto de la invención se puede efectuar una optimización de resistencia en los límites del sistema de la pila fotoelectroquímica. Como se ha identificado por la invención, se puede efectuar un planteamiento de diseño global, entre otros para los potenciales electroquímicos implicados y estructuras de banda, o bien nivel de Fermi; es decir, no solo, pero sobre todo en el
10 límite de una pila electroquímica y una pila fotovoltaica.

El concepto propuesto forma la base constructiva para que un transporte de electrones – en especial en el límite entre el sistema absorbente de luz y el sistema redox, así como en el sistema redox – en la célula fotoelectroquímica (célula PEC), esté optimizado en eficiencia. Además, bajo formación de una estructura estratificada integrada en total de las pilas fotoelectroquímicas, esto se consigue al estar en contacto una capa de intercambio iónico de la pila electroquímica con una estructura de electrodo del electrodo delantero y/o del electrodo trasero, que está prevista para la reacción del agua u otro electrolito acuoso. Además se efectúa de manera sinérgica una puesta en contacto, inhibidora de corrosión, de estructura estratificada fotoeléctrica y estructura estratificada electroquímica sobre el lado opuesto a la luz de la estructura estratificada fotoeléctrica. Esto impide la descomposición electroquímica de la estructura estratificada de semiconductor de una pila solar en contacto con el electrolito. Además, una capa de acoplamiento inhibidora de corrosión permite una libertad de diseño básica respecto a la realización de la estructura estratificada fotoeléctrica. Por medio de una disposición de electrodos “cara-a-cara”, es decir, por medio de una disposición estratificada de los electrodos, esencialmente sin distancia libre, se consigue en especial poner a disposición un espacio de reacción relativamente compacto para el reactor electroquímico, que representa por una parte una optimización de resistencia considerable del componente que contiene electrolito de la célula PEC, y
15
20
25 posibilita por otra parte una disociación de agua electroquímica eficiente.

Además, el concepto ofrece la posibilidad de una irradiación directa de la estructura estratificada fotoeléctrica sin tener que aceptar influencias de absorción a través del agua u otros electrolitos acuosos. En especial se suprimen pérdidas debidas a absorción en el agua u otro electrolito acuoso. También se suprimen pérdidas debidas a absorción en capas catalíticas y pérdidas por redispersión en burbujas de gases de producto en el agua o un electrolito acuoso. En este sentido, agua puede comprender cualquier tipo de electrolito de pH neutro; son posibles otros electrolitos acuosos - básicos o ácidos -.
30

Perfeccionamientos ventajosos de la invención se pueden extraer de las reivindicaciones subordinadas, e indican en particular posibilidades ventajosas de realizar el concepto explicado anteriormente en el ámbito del planteamiento del problema, así como respecto a otras ventajas.

35 En una variante de perfeccionamiento especialmente preferente, la estructura estratificada fotoeléctrica y la estructura estratificada electroquímica se integra como una secuencia de capas aisladas en el sentido de construcción, aplicadas – en especial de manera sucesiva y/o sin interrupción – de una única secuencia de capas en la estructura estratificada. Un sentido de estructura puede designar, a modo de ejemplo, el sentido de un crecimiento, una deposición u otro tipo de aplicación de una capa; es decir, regularmente un sentido perpendicular a un substrato o capa base similar. Un sentido de estructura puede designar, por ejemplo, la construcción de una estructura estratificada fotoeléctrica sobre un substrato transparente, y a continuación la construcción de una estructura estratificada electroquímica sobre una capa de acoplamiento de contacto. Otro sentido de estructura puede designar, por ejemplo, la construcción de una estructura estratificada electroquímica sobre un electrodo trasero, y a continuación la construcción de una estructura estratificada fotoeléctrica sobre una capa de acoplamiento de contacto.
40
45

Una pila de capas frontal transparente y conductora puede presentar una capa ópticamente transparente conductora, como ITO (óxido de indio-estaño), AZO (óxido de cinc dopado con aluminio), FTO (óxido de estaño dopado con flúor), u otro ZnO o TCO (capa de óxido transparente conductora), o capa similar. En especial se puede aplicar la estructura estratificada fotoeléctrica sobre vidrio, metacrilatos de polimetilo (por ejemplo plexiglas), policarbonatos, tereftalato de polietileno, poliácridatos, poliolefinas, o un substrato transparente basado en polímero a base de un polímero conductor (ICP), o mezclas de los mismos como substrato transparente.
50

En otra variante de perfeccionamiento, la estructura estratificada fotoeléctrica se puede poner a disposición modularmente en forma de una pila fotovoltaica y/o la estructura estratificada electroquímica se puede poner a disposición modularmente en forma de una pila electroquímica, y ensamblar en la estructura estratificada por medio de la capa de acoplamiento conductora e inhibidora de la corrosión. Una estructura estratificada fotoeléctrica se
55

puede aplicar preferentemente como pila solar de capa fina sobre una pila de capas frontal transparente y/o conductora al menos parcialmente, estando prevista en especial una texturización del substrato y/o del apilamiento de capas frontal. Preferentemente, para la capa de acoplamiento y el ajuste de módulos restante se deben plantear otros requisitos, de los cuales algunos se explican subsiguientemente.

5 La estructura de electrodo del electrodo delantero y/o del electrodo trasero se puede adaptar de diferentes maneras para poner en contacto una capa de intercambio iónico de modo suficientemente estable para la formación de un apilamiento de capas. En especial, una estructura de electrodo puede estar configurada de modo apropiado para poner a disposición espacios de reacción para una reacción redox que disocia el agua, así como una permeabilidad suficiente para gases de reacción. El contacto de la capa de intercambio iónico se puede efectuar en especial con
10 una capa funcional prevista para la reacción de agua u otro electrolito acuoso. El contacto puede ser un contacto directo, que se extiende al menos por zonas a través de la sección transversal de la capa funcional. En especial, el contacto puede ser un contacto directo, que se extiende de modo parcial, o prácticamente en toda la superficie a través de la sección transversal. De modo especialmente ventajoso, el contacto se forma por una disposición regular y/o irregular de puntos de contacto, que se distribuyen de modo parcial, o prácticamente en toda la superficie a
15 través de la sección transversal de la capa funcional. La capa de intercambio es preferentemente una membrana o una frita, pero también puede ser un vellón u otro filtro de intercambio iónico, que sea impermeable frente a los gases de producto hidrógeno y oxígeno.

Ventajosamente, una capa funcional prevista para la reacción de agua o electrolitos acuosos según la invención, está aplicada como capa separada sobre un electrodo delantero y/o electrodo trasero macizo, para la reacción de
20 agua o electrolitos acuosos. En especial, una capa funcional es eléctricamente conductora y permeable para gases de producto. La primera y/o segunda capa funcional presenta preferentemente una funcionalidad que amplía la superficie para el electrodo delantero y/o el electrodo trasero. Ventajosamente, el sistema redox de la pila electroquímica se puede optimizar en sí mediante la formación apropiada de las capas funcionales, como por ejemplo mediante la selección de una porosidad apropiada y el aumento de la acción catalítica vinculado a la misma.

25 La primera y/o segunda capa funcional presenta en especial poros, orificios o zonas de alojamiento similares para los electrolitos y/o una permeabilidad para los gases de proceso (hidrógeno y oxígeno). En este sentido, se debe entender por una zona maciza de la estructura de electrodo una zona que sea impermeable, o bien no accesible para gases de reacción. De este modo se puede configurar ventajosamente un espacio de reacción.

De modo especialmente ventajoso, la sección transversal de una capa funcional coincide con una sección
30 transversal del electrodo delantero y/o del electrodo trasero. No obstante, un contacto de toda la superficie que se extiende por toda el área a través de la sección transversal de la capa funcional mantiene preferentemente zonas de absorción apropiadas de una capa funcional, que ponen a disposición suficientes espacios de reacción para la disociación de agua. Como sección transversal de la capa funcional está prevista preferentemente la sección transversal del electrodo delantero y/o del electrodo trasero. Esto posibilita una disposición de electrodos "cara-a-
35 cara" especialmente preferente tanto para el procedimiento de obtención, como también para la base constructiva, en la pila fotoelectroquímica. En último lugar, esto permite una distancia entre electrodos mínima, que se puede reducir prácticamente al grosor de la capa de intercambio iónico; de este modo se puede presentar una optimización de resistencia considerable respecto al electrolito en una pila fotoelectroquímica.

Como electrolito entran en consideración sistemas tanto líquidos básicos, como también sólidos básicos, debiéndose
40 considerar la influencia nociva sobre el sistema de pila fotovoltaica y los demás componentes sólidos de la pila fotoelectroquímica. En un perfeccionamiento de la invención especialmente preferente, la capa de intercambio iónico se selecciona de tal manera que forma un electrolito sólido - por ejemplo en el caso de empleo de una membrana electrolítica de polímero básica (PEM) o membrana de compuesto, constituida por una membrana de polímero con materiales de carga inorgánicos, o bien cerámicos -. En este contexto se debe entender por una membrana
45 compuesta una membrana de polímero, que está provista de materiales de carga inorgánicos, o bien cerámicos. En especial se puede emplear una membrana electrolítica de polímero (PEM) con una movilidad iónica incrementada y/o hermeticidad a gases frente a hidrógeno y oxígeno. Es preferente que el electrolito comprenda una disolución acuosa, preferentemente con un valor de pH entre 5 y 8, el electrolito comprende en especial una disolución 0,01 M a 1 M. En especial puede ser ampliamente prescindible el empleo de un electrolito acuoso claramente básico.

50 Según la invención, se ha mostrado especialmente ventajoso un electrolito por medio de una disolución básica acuosa; esto es, un electrolito que está formado con un valor de pH entre 7,1 y 14. El electrolito puede comprender en especial un hidróxido metálico alcalino o alcalinotérreo, preferentemente hidróxido sódico, hidróxido potásico o agua calcárea, o una membrana electrolítica de polímero básica (PEM).

En el ámbito de perfeccionamientos ulteriores, el concepto ofrece también la posibilidad de integrar soluciones a
55 escala industrial conocidas hasta la fecha, en especial en el ámbito de una estructura estratificada fotoeléctrica, en

un concepto total de una pila fotoelectroquímica de manera razonable y sin claras pérdidas de grado de acción; esto es, poniéndose en contacto eléctrico entre sí la estructura estratificada fotoeléctrica y la estructura estratificada electroquímica en la construcción estratificada a través de una capa de acoplamiento conductora e inhibidora de corrosión. A modo de ejemplo, el concepto ofrece la posibilidad de utilizar planteamientos, ventajosos en sí, de una pila solar de capa delgada de a-Si/ μ -Si optimizada respecto a tensión fotoeléctrica para la realización de una pila solar tándem o triple, e integrar los mismos en una estructura de una pila fotoelectroquímica optimizada globalmente, sin que haya que aceptar pérdidas graves de grado de acción; por lo tanto, construyéndose capas aisladas y ajustadas en sus propiedades eléctricas y químicas para dar la estructura estratificada integrada.

La transferencia de carga (electrones u orificios) entre la estructura estratificada fotoeléctrica (a modo de ejemplo de una estructura de fotodiodos basada en silicio con conexión dual) y la estructura estratificada electroquímica se debía optimizar mediante capa(s) de acoplamiento apropiada(s), por ejemplo eficazmente como capas tampón bajo minimización de la recombinación de portadores de carga y de la pérdida de la tensión fotoeléctrica generada. La estructura electrónica y el comportamiento de contacto de las capas se pueden adaptar entre sí en su acoplamiento, en especial capa por capa. Se pretende una capa de acoplamiento, en especial una secuencia de capas de acoplamiento, como capa(s) límite con nivel de acoplamiento en la banda de valencia del material transformador de energía fotoeléctrico para reacciones en orificios y en la banda de conducción para reacciones electrónicas.

Además, la ingeniería selectiva de la capa de acoplamiento, en especial la capa tampón, en las estructuras estratificadas fotoeléctricas, constituye un desafío para un acoplamiento eficiente con la estructura estratificada activa electroquímicamente. Una capa de acoplamiento como capa tampón, ventajosa en especial para un acoplamiento eficiente con la estructura estratificada activa electroquímicamente, además de ser sinérgica, debía cumplir de modo especialmente preferente varios requisitos, como la estabilización química del sustrato y/o la transferencia de portadores de carga del fotodiodo al catalizador, en especial sin recombinación de portadores de carga y/o pérdida del potencial electroquímico y/o el enlace de catalizadores de transferencia multielectrónica. A tal efecto se pueden controlar selectivamente pilas de capas con propiedades de contacto adaptadas, y aplicar como secuencia de capas de las capas de acoplamiento sin generación de defectos interfaciales, y optimizar las mismas en las propiedades electrónicas respecto a la transferencia de carga.

Generalmente, los materiales sólidos empleados, como semiconductores, TCO y metal, tanto en contacto entre sí, como también en contacto con el electrolito, se pueden optimizar respecto a la resistencia a la corrosión y a la energética, es decir, tensión fotoeléctrica y adaptación de banda, para la generación de hidrógeno. Se pueden adaptar sistemas estratificados semiconductores para una estructura de pila tándem o triple bajo empleo de semiconductores de compuestos de los grupos III-V, como por ejemplo GaAs/AlGaAs, InP, GaP etc., independientemente de condiciones externas y particularidades internas, como por ejemplo el electrolito o similares. De este modo, la invención soluciona el problema no resuelto de estabilidad de esta clase de estructuras semiconductoras respecto a los electrolitos, bajo consideración de un grado de libertad suficiente en las especificaciones en el funcionamiento de una pila fotoelectroquímica. De este modo, en el presente concepto también se pueden introducir de manera efectiva conceptos de pila solar con grados de acción entre un 9 y un 10 % hasta un 25 %. En especial es posible, preferentemente en combinación con una capa funcional porosa y/o electrodo, que al menos en la zona de la capa de intercambio conductora de iones – como una membrana, frita o vellón – se ponga a disposición un espacio de reacción suficiente para agua o electrolitos acuosos para la separación de ambos espacios de gas de producto entre las partes macizas de los electrodos. Además se impide el entremezclado de gases de producto - y por consiguiente su reacción de retorno para dar agua -.

La estructura de una disposición de electrodos “cara-a-cara” posibilita en especial una distancia entre electrodos mínima en el intervalo del grosor de membrana. En especial, el espacio de reacción comprende no solo la membrana, sino también, en caso dado, zonas de superficie ampliada de la capa funcional o de los electrodos, que se pueden recorrer por el electrolito. Es preferente que una capa funcional se encuentre al menos en el electrodo previsto para la producción de hidrógeno, en especial el cátodo. Preferentemente, una primera capa funcional está dispuesta en el electrodo delantero, en especial un cátodo, y/o una segunda capa funcional está dispuesta en el electrodo trasero, en especial un ánodo, y la capa de intercambio iónico es un contacto con la primera capa funcional sobre el electrodo delantero y/o la segunda capa funcional sobre el electrodo trasero. Las capas funcionales, es decir, la primera y la segunda capa funcional, pueden presentar diferente configuración respecto a material, función y extensión espacial – la formación separada se puede ajustar a la función del electrodo delantero y/o del electrodo trasero. También la selección de materiales y los demás parámetros de diseño pueden estar adaptados a una formación a escala industrial de la estructura estratificada integrada, bajo puesta en contacto directa de la capa de intercambio iónico.

Según la invención, la primera y/o segunda capa funcional presenta una funcionalidad catalítica sobre la reacción del electrolito en el electrodo delantero y/o electrodo trasero, más exactamente, ésta porta un catalizador, en especial con gran superficie. El catalizador presenta en especial uno o varios componentes activos y un material soporte.

Para la formación del catalizador se emplean sistemas catalizadores pobres en metal noble, preferentemente con un componente activo que comprende compuestos de metal de transición o mezclas de compuestos de metal de transición, en especial bajo empleo de compuestos elementales de los grupos secundarios IV a XII; a modo de ejemplo en forma de capas estructuradas o porosas, o sistemas en forma de nanopartículas. Según la invención, el componente activo se basa en especial en uno o varios compuestos de los elementos seleccionados a partir del grupo Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Cu, Zn. Una medida con una selección de catalizador ventajosa acelera la disociación de agua.

En especial, una capa funcional prevista para la reacción del agua o del electrolito acuoso puede ser eléctricamente conductora y permeable para gases de producto. A modo de ejemplo, se ha mostrado especialmente ventajosa una capa funcional a base de carbono o grafito, prevista para la reacción del electrolito. De modo especialmente preferente, un catalizador soportado por la estructura de electrodo del electrodo delantero y/o trasero está constituido como una forma particular y/o inmovilizada y/o capas macizas y/o porosas.

En el ámbito de un perfeccionamiento especialmente preferente, una primera capa funcional porta un catalizador que oxida el agua en una área aumentada en superficie del electrodo delantero catódico y una segunda capa funcional porta un catalizador que reduce el agua en una área aumentada en superficie del electrodo trasero anódico, estando la capa de intercambio iónico en contacto con la primera capa funcional y la segunda capa funcional. En el ámbito de un perfeccionamiento alternativo de la invención, especialmente preferente, se ha mostrado ventajoso que una primera capa funcional porte un catalizador que oxida el agua en una área aumentada en superficie del electrodo trasero catódico, y una segunda capa funcional porte un catalizador que reduce el agua en una área aumentada en superficie del electrodo delantero aniónico, estando la capa de intercambio iónico en contacto con la primera capa funcional y la segunda capa funcional. La selección de alternativas está vinculada a la selección de la polaridad de la estructura estratificada fotoeléctrica, o bien pila fotovoltaica. En el primer caso, el electrodo delantero pone en contacto una capa n-dopada de la estructura estratificada fotoeléctrica, en el último caso, el electrodo delantero pone en contacto una capa p-dopada de la estructura estratificada fotoeléctrica.

En especial, la capa de acoplamiento conductora e inhibidora de corrosión está aplicada directamente entre la capa estructural de una estructura estratificada fotoeléctrica y un electrodo delantero de un reactor electroquímico. La capa estructural es especialmente una pila de semiconductores n- o p-dopada de una estructura pin. En el caso de una pila solar tándem o triple, la estructura estratificada fotoeléctrica forma preferentemente la pila solar de fondo.

La capa de acoplamiento conductora e inhibidora de corrosión está configurada preferentemente en forma de una capa de pasivación y/o aplicada como capa metálica. Se ha mostrado especialmente preferente que la capa de acoplamiento conductora e inhibidora de corrosión sea metálica. Respecto a un acoplamiento de electrodos efectivo entre sistema absorbente de luz y sistema redox se ha mostrado especialmente apropiada una capa inhibidora de corrosión basada en grafito, plata o acero refinado, u otros metales resistentes a electrolitos. Una capa de acoplamiento puede estar realizada en especial a base de óxidos metálicos, o bien óxidos metálicos mixtos, o nitruros metálicos conductores y/o sus aleaciones.

En una pila solar tándem se ha mostrado especialmente eficaz una capa inhibidora de corrosión. En especial ha dado buen resultado una pila solar tándem con una estructura pin a base de silicio, esto es, en especial silicio amorfo (a-Si) y silicio microcristalino ($\mu\text{c-Si}$) en forma de una pila solar de capa fina. La combinación de una pila solar tándem a base de a-Si y $\mu\text{c-Si}$ posibilita por una parte – también al contrario que pilas solares triples – una estructura relativamente delgada y fácil de obtener a escala industrial, que permite, protegida por la capa inhibidora de corrosión, un buen transporte de electrones en la pila electroquímica.

En especial, también se puede optimizar un lado fotovoltaico de la pila fotoelectroquímica, a modo de ejemplo mediante la selección de absorbedores de luz de banda ancha y eficientes, como por ejemplo mediante la selección de materiales semiconductores apropiados o huecos de banda ancha sencillos o pilas multitenlace. Es condición poner a disposición una tensión fotoeléctrica necesaria para la disociación de agua mayor o igual a 1,4 V entre el electrodo delantero y el electrodo trasero de la pila electroquímica, sin tener que aceptar pérdidas de termoensilación demasiado cuantiosas.

Con ayuda de pilas tándem se puede generar una tensión fotoeléctrica claramente mayor que 1,23 V, que es necesaria para la disociación de agua. La ampliación del concepto de pila tándem a un concepto de pila triple posibilita además al generación de tensiones fotoeléctricas más elevadas, y con ello la compensación de sobretensión en la obtención de hidrógeno bajo densidades de corriente más elevadas, que se sitúan preferentemente entre 20 mA/cm² y 100mA/cm²; ésta es una condición ventajosa para la producción a escala industrial. En principio también ofrece esta ventaja una pila fotovoltaica, que está configurada como pila solar de enlace sencillo a base de un material semiconductor con un hueco de banda mayor que 1,6 V, a modo de ejemplo a base del grupo III-V, II-VI o IV-IV de compuestos semiconductores, preferentemente a base de GaP, ZnTe, CdSe,

CdS o SiC. En principio, tales u otros materiales “de hueco de banda ancho” tienen también la ventaja de una generación de tensiones fotoeléctricas más elevadas bajo compensación de sobretensiones. El principio de una pila solar superestrato (pila solar que se aplica sobre un soporte transparente como substrato) es ya conocido desde hace tiempo, y se emplea sobre todo en el caso de pilas solares de capa fina sobre vidrio como material soporte para la obtención de energía eléctrica. No obstante, hasta la fecha este tipo de pila no se empleó aún como base para una pila electroquímica para la disociación de agua por medio de luz. La unión de ambas tecnologías se ha mostrado exitosa en el ámbito del presente concepto bajo puntos de vista de optimización de eficiencia.

A continuación se describen pilas electroquímicas por medio de las figuras. Muestran:

la fig. 1: una forma de realización de una pila fotoelectroquímica para la generación accionada por luz de hidrógeno y oxígeno a partir de agua o un electrolito basado en disolución acuosa, con una pila fotovoltaica tándem basada en a-Si y $\mu\text{-Si}$ y una pila electroquímica, que están integradas en una estructura estratificada de PEC optimizada globalmente, es decir, que están integradas por medio de una estructura estratificada fotoeléctrica y una estructura estratificada electroquímica en el ámbito de una secuencia de capas aplicadas en sentido de la estructura, ajustadas en sus propiedades eléctricas entre sí;

la fig. 2: una representación de explosión de la pila mostrada en la fig. 1 para la explicación de un procedimiento de obtención bajo realización de la estructura integrada en total.

La fig. 1 muestra una pila fotoelectroquímica (PEC) 100 por medio de su modo de acción en principio para la generación accionada por luz de hidrógeno H_2 y oxígeno O_2 a partir de agua u otro electrolito 10 basado en disolución acuosa – en este caso una disolución acuosa de H_2SO_4 0,1 M no según la invención – en el intervalo ácido con un valor de pH de aproximadamente 1 –, que se mantiene en un espacio de reserva o instalación similar, y se encuentra disponible para la reacción ulterior. La pila fotoelectroquímica 100 presenta una estructura estratificada fotoeléctrica 1 y una estructura estratificada electroquímica 2. En el presente caso, la estructura estratificada fotoeléctrica 1 comprende una estructura estratificada integrada de una pila solar 11 en un lado delantero 41 de una estructura estratificada 40 ampliamente monolítica e integrada en total. La estructura estratificada electroquímica 2 comprende otra construcción por capas integrada de un reactor electroquímico 12 en un lado trasero 42 de la construcción por capas 40 ampliamente monolítica e integrada en total; es decir, en especial es apropiada una disposición de una estructura de electrodo en la construcción por capas 40, que sea apropiada también para el alojamiento del electrolito 10. Tanto la pila solar 11, como también el reactor electroquímico 12, son realizados consecuentemente en una construcción por capas 40 integrada en total. La integración de una pila solar 11 y de un reactor electroquímico 12 para dar la pila fotoelectroquímica PEC 100 se efectúa a través de una puesta en contacto eléctrico en una capa de acoplamiento conductora, inhibidora de corrosión 13. La construcción por capas 40 integrada, optimizada en eficiencia en total, se forma capa por capa por medio de una estructura estratificada fotoeléctrica 1, la capa de acoplamiento 13 y la estructura estratificada electroquímica 2.

La luz 3 de una fuente lumínica 4, a modo de ejemplo luz solar o luz artificial, incide a través de una ventana de entrada – en este caso un substrato 31 constituido por vidrio para la pila solar 11 – directamente sobre las estructuras pin activas de la pila solar 11, y genera en las mismas pares electrón-orificio, que se separan en el campo de gradiente eléctrico de las estructuras pin en el interior de la pila solar 11. En el presente caso, las fracciones de luz de energía elevada 3.1, en especial el espectro visible y ultravioleta (VIS, UV), se absorben en una estructura delantera de una pila solar superior 51, y las fracciones de luz de baja energía 3.2, en especial infrarrojas (IR), se absorben en una estructura trasera de una pila solar de fondo 52. La generación de pares electrón-orificio se efectúa con la mayor anchura de banda, tanto para una fracción visible, como también para una fracción infrarroja de la luz. La pila solar superior y de fondo 51, 52, está formada respectivamente como una estructura de semiconductor pin, esto es, para la generación de una tensión fotoeléctrica mayor que 1,5 V. A tal efecto, la pila solar superior delantera 51 está formada a base de silicio a amorfo como estructura a-Si:H pin, y la pila solar de fondo trasera 52 está formada a base de silicio microcristalino, esto es, como estructura $\mu\text{-Si:H}$ pin.

Para la generación rentable de una tensión fotoeléctrica suficiente para la disociación de agua electroquímica son apropiadas en especial pilas solares de capa fina de silicio, que se optimizan para el empleo en el módulo total basándose en la tecnología de pilas solares tándem. En este caso se debía efectuar en especial una adaptación de la denominada tensión en circuito abierto V_{oc} a los necesidades de la generación de hidrógeno. Para compensar sobrecargas anódicas y catódicas en la disociación de agua, V_{oc} se debía situar de modo ventajoso en aproximadamente 1,6-1,8 V. Simultáneamente, la tensión en el denominado punto de trabajo de potencia máxima V_{MPP} no se debía situar muy por debajo de V_{oc} , ya que, en caso contrario, no se da una eficiencia suficiente de la reacción electroquímica. A tal efecto se requiere la realización de pilas solares de apilamiento con adaptación de corriente óptima entre las pilas parciales en el caso de V_{oc} optimizado y eficiencia de pila elevada. La pila solar 11 está aplicada como pila tándem constituida por pila solar superior 51 y pila solar de fondo 52 en un contacto frontal 32 constituido por un material transparente conductor – en este caso una capa de TCO –, que está aplicado a su vez sobre el substrato 31 de vidrio. El substrato 31 se puede retirar también de nuevo en una alternativa. Una capa de

acoplamiento y/o un contacto frontal 32 puede estar formado muy generalmente en forma de una estructura estratificada transparente y/o conductora para la permanencia en un lado delantero de la pila solar de capa fina por separado, o con el sustrato como parte de la ventana de entrada sobre el apilamiento por capas frontal 14.

5 La capa conductora inhibidora de corrosión 13 está aplicada en el lado trasero de la pila solar de fondo 52; es decir, en la misma en la estructura estratificada 52n n-dopada denominada n. En total, el apilamiento por capas de las capas con los signos de referencia 51, 52, 13, sirve para la generación de portadores de carga por medio de la luz 3
10 incidente a través de la ventana formada por capas de sustrato y apilamiento por capas frontal 31, 32; los portadores de carga se desvían en la interfase electrolito-cuerpo sólido en un primer electrodo delantero 21 – en este caso un cátodo – situado frente a un electrodo trasero 22 – en este caso un ánodo. Los portadores de carga desarrollan de este modo un potencial entre cátodo y ánodo, y de este modo impulsan una reacción de generación de hidrógeno, que se llama también hydrogen evolution reaction en inglés, o HER en abreviatura. Esta sirve para la generación y descarga en el espacio de reacción de las partes de hidrógeno H₂ y oxígeno O₂ simbolizadas con flechas. El espacio de reacción está formado en este caso por capas funcionales 23, 24 en contacto con la capa de intercambio iónico 61. La compensación de carga se efectúa a través de una banda conductora 5 procesada externamente, que proporciona un reflujo de electrodos a través del contacto frontal 32.

20 La capa de intercambio iónico 61 necesaria para la formación de la pila electroquímica 2 está dispuesta entre el electrodo delantero 21 y el electrodo trasero 22. Para la aceleración de la reacción electroquímica en el electrodo delantero y trasero 21, 22, éstos están recubiertos respectivamente con una capa funcional, esto es, una primera capa funcional 23 para el electrodo delantero y una segunda capa funcional 24 para el electrodo trasero. Ambos ponen a disposición una área aumentada en superficie para los electrodos 21, 22. Las capas funcionales 23, 24, o bien sus aberturas de poro o zonas de absorción similares, son accesibles al electrolito 10, de modo que la disociación de agua tiene lugar en último término en las zonas de absorción que aumentan la superficie de las capas funcionales 23, 24, o bien es accesible en el límite a una zona maciza de la estructura de los electrodos delantero y trasero 21, 22, que no es accesible al electrolito 10 ni a los gases de reacción H₂, O₂. La primera capa funcional 23
25 presenta un área interna aumentada en superficie, que está mezclada con un catalizador 25, que sirve para la aceleración de la disociación de agua, y con ello a la generación de hidrógeno H₂. El catalizador 25 presenta en este sentido uno o varios componentes activos, que están alojados en un material soporte de la capa funcional 23. Un componente activo de un catalizador 25 soportado por la estructura de electrodo del electrodo delantero 21 se basa en compuestos de metal de transición, o mezclas de compuestos de metal de transición, en especial bajo empleo de compuestos elementales del subgrupo IV a XII grupo secundario; según la invención, el componente activo se basa en elementos seleccionados a partir del grupo que comprende: Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Cu, Zn. Un material soporte de un catalizador 25 soportado por la estructura de electrodo del electrodo delantero 21 – en caso dado también del electrodo trasero 22 – puede estar formado por materiales basados en elementos o compuestos elementales del grupo principal II a IV y/o del grupo secundario IVb. En especial han dado buen resultado materiales a base de materiales de carbono y/o basados en óxidos u óxidos mixtos de uno o varios elementos seleccionados a partir del grupo que comprende: Al, Si, Ti, Zr. En especial, una capa funcional 23, 24 prevista para la reacción de agua en el electrolito 10 se puede basar en carbono o grafito.

40 Ya que, por regla general, las capas semiconductoras de pilas solares en contacto directo con disolución acuosa son frágiles desde el punto de vista electroquímico, o bien no son estables, en el presente caso, la pila solar 11 está protegida en el lado orientado al electrolito 10 por medio de una capa de acoplamiento inhibidora de corrosión 13, que está formada como capa de pasivación conductora. Las capas de pasivación relativamente buenas inhibidoras de corrosión o protectoras frente a corrosión son casi siempre opacas, lo que carece de importancia, no obstante, en el presente caso de una estructura de la pila fotoelectroquímica. Mas bien, la capa de pasivación conductora puede presentar adicionalmente propiedades reflectantes de luz, para aumentar la absorción de luz en la estructura de pila solar de la pila solar de fondo y superior 51, 52. Esto es, en el presente caso, el lado de la pila fotovoltaica 1 que está en contacto con agua u otro electrolito acuoso o sólido 10 no se puede iluminar, en la pila electroquímica PEC tiene lugar una reacción oscura en este sentido. En el presente caso, la capa de pasivación conductora está realizada como capa anticorrosiva efectiva por medio de una capa de plata fina cerrada, que debe presentar solo un grosor de menos de 100 nm. Esta capa de pasivación adicional 13 impide que las capas semiconductoras de la pila solar 11 se disuelvan en el electrolito acuoso 10, sin impedir el transporte de carga de los portadores de carga generados en la pila solar 11 mediante incidencia de luz. En el presente caso, la capa de pasivación – esto es, constituida por plata – se selecciona también de modo que sobre ésta se pueda aplicar fácilmente el electrodo delantero 21 – esto es, en este caso el cátodo para la reducción de agua a hidrógeno –. El electrodo delantero 21 está formado en total a partir de material poroso conductor, y presenta una primera capa funcional 23 constituida por material igualmente poroso, que porta material catalítico del catalizador 25 en forma de nanopartículas de platino no según la invención. El electrodo trasero 22 puede estar equipado igualmente de un catalizador 25.

Entre el electrodo delantero 21 y el electrodo trasero 22 igualmente poroso – en el presente caso de modo especialmente ventajoso – en este ejemplo el ánodo para la oxidación de agua a oxígeno O₂ – se encuentra la capa de intercambio iónico 61 citada anteriormente en forma de una membrana conductora de iones. Esta capa de

intercambio iónico 61 puede estar formada como membrana, pero también como fritada u otro material filtrante de intercambio iónico, pero inhibidor de la difusión de gas, y separa el espacio de electrodo delantero 27 del espacio de electrodo trasero 28 para la producción de agua, o bien oxígeno. En el presente caso, los espacios de electrodo 27, 28 comprenden todas las zonas inundadas por agua, o bien electrolitos 10 acuosos o sólidos (por ejemplo PEM básicos), es decir, esencialmente las zonas porosas provistas de orificios de la capa funcional 23, 24, o bien las zonas perforadas, o porosas de otro modo, del electrodo delantero y trasero 21, 22. Al menos uno de los espacios de electrodos 27, 28 se llena con agua u otro electrolito acuoso 10, y por lo tanto pone a disposición espacios de reacción para la disociación de agua. En contra de la enseñanza de la invención, el electrolito acuoso 10 está formado como una disolución acuosa de H_2SO_4 0,1 M, cuyo valor de pH se sitúa en aproximadamente $\text{pH} = 1$. La selección de un medio ácido es posible en el presente caso, ya que la capa de pasivación conductora 13 protege suficientemente la estructura estratificada fotoeléctrica 1. En resultado, la capa de intercambio iónico 61 impide el entremezclado de los gases de producto H_2 y O_2 , y su reacción de retorno para dar agua.

En el presente caso, bajo formación de una estructura estratificada integrada 40 de la pila fotoelectroquímica 100 se realiza una disposición cara-a-cara del electrodo delantero 21 con capa funcional 23 y el electrodo trasero 22 con capa funcional 24 en contacto directo con la capa de intercambio iónico 61. En este caso, la distancia de electrodos entre electrodo delantero 21 con capa funcional 23 y electrodo trasero 22 con capa funcional 24 está reducida prácticamente al grosor de la capa de intercambio iónico 61. Esto posibilita una clara optimización de la resistencia del electrolito 10 en la pila fotoelectroquímica 100. Por otra parte, en el presente caso, por medio de la porosidad se pone a disposición una zona de absorción para agua o el electrolito acuoso 10, que sirve para la formación de espacios de reacción suficientemente grandes en los espacios de electrodos 27, 28.

Por medio de la forma especialmente preferente de realización de una pila fotoelectroquímica PEC 100 construida, integrada en total, representada en la figura 1, la fig. 2 muestra un procedimiento de obtención de la misma. Como ya se ha explicado, en una variante se puede poner a disposición, para producirse entonces ulteriormente, una pila solar 11 en un primer paso de procedimiento S1 a partir de una fabricación habitual. El principio de la pila solar "superestrato" empleada se aplica en este caso, bajo utilización de una pila solar de capa fina para la obtención de energía eléctrica para la disociación de agua, en una pila electroquímica para la disociación de agua por medio de luz. En una segunda variante, en este caso no mostrada en particular, la pila solar 11 se puede formar también por medio de una estructura estratificada fotoeléctrica 1 a formar capa por capa, aplicándose a continuación – en especial sin interrupción del procedimiento – la capa de acoplamiento 13 y la estructura estratificada electroquímica 2.

La pila solar tándem 11 está configurada en este caso como pila solar de capa fina. En el presente caso, como pila solar "superestrato" es apropiada una pila solar tándem basada en $\alpha\text{-Si}/\mu\text{-Si}$. Además, se muestra que las capas p y n de la pila solar superior y de fondo 51, 52 – de manera típica de aproximadamente 1 a 20 μm de grosor – generan un campo eléctrico que se extiende sobre la capa intrínseca (capa i), y conduce a una acumulación eficiente de los portadores de carga absorbidos en la capa i. Mediante el empleo de dos materiales absorbentes con diferentes huecos de energía, el espectro solar se utiliza selectivamente, es decir, con fracciones de luz altamente energéticas 3.1 y fracciones de luz de energía reducida 3.2; en total se aumenta de este modo el rendimiento en fotones. La tensión fotoeléctrica de la pila solar total 11 se sitúa por encima de las tensiones fotoeléctricas de las pilas parciales alcanzables como máximo. De este modo es posible general la tensión de $V_{oc} -1,4$ V requerida para la disociación de agua. ya que en tal sistema por capas se reducen las pérdidas de termalización, las pilas multiespectro tienen un grado de acción teórico más elevado. En el presente caso, como material básico de la capa pin o nip sirve $\alpha\text{-Si}$ y $\mu\text{-Si}$ con un hueco de banda de aproximadamente 1,8, o bien 1,1 eV. Por lo tanto, la luz se produce a través de un sustrato 31 de vidrio en la pila superior de $\alpha\text{-Si}$ 51, que posee un grosor de capa de algunos 100 nm, y absorbe la parte de onda corta del espectro solar. La pila de fondo inferior 52, que absorbe la luz de onda larga, tiene un grosor de algunos micrómetros. El contacto del lado frontal 32 del elemento de construcción está formado por capas conductoras transparentes y oxidicas (TCO en inglés), que se utilizan en combinación con una película de plata como contacto trasero altamente reflectante. Este concepto conduce hasta la fecha a grados de acción de un 9 a un 10 % para pilas elaboradas industrialmente, y en caso dado hasta incluso un 14 % para pilas de la investigación. El contacto trasero altamente reflectante como película de plata no está representado por separado en el presente caso, ya que la redispersión puede hacer reaccionar fotones no absorbidos por medio de la capa de acoplamiento 13 conductora formada como capa de pasivación. En principio, también se pueden poner a disposición otras capas de pasivación a base de aluminio o a base de acero refinado, que están optimizadas o elaboradas subsiguientemente de modo adicional para una reflexión de retorno. También puede estar aplicada una capa reflectante de retorno separada, como la capa de plata citada en este caso.

Las estructuras de $\alpha\text{-Si}$ y $\mu\text{-Si}$ se pueden precipitar mediante procedimientos PECVD o Hot-Wire PVD a temperaturas de 100 a 300°C, y por consiguiente permiten la utilización de sustratos económicos, como por ejemplo vidrio para el sustrato 31. Además, las pilas solares se elaboran en orden de apilamiento pin o nip para mejorar la acumulación de portadores de carga. Por lo demás, se pueden combinar pilas solares con diferente sensibilidad espectral para dar pilas tándem o triples. En tanto no se haya efectuado aún una pasivación en el lado

5 trasero de la pila solar 11, es decir, en la capa final de la pila solar de fondo 52, como se representa en la fig. 2, se puede utilizar un contacto trasero como capa de pasivación, o se puede aplicar la capa de pasivación como capa de acoplamiento 13 en un segundo paso de procedimiento S2. Esto se puede efectuar mediante deposición de metal simple. A tal efecto es suficiente una capa de pasivación con un grosor de pocos nanómetros, en caso dado también ya en el intervalo entre 10 nm y 50 nm. En un tercer paso S3 se aplica un cátodo – esto es, en un primer proceso S3.1 el verdadero electrodo macizo 21, en un segundo paso S3.2 la capa funcional porosa 23 y un tercer paso S3.3 del catalizador 25 – en pasos de deposición químicos. En un cuarto paso S4 se aplica una capa de intercambio iónico 61. Ésta puede ser, a modo de ejemplo, una membrana de intercambio iónico apropiada, una frita, un vellón, un PEM básico, o un material de intercambio iónico apropiado similar. En un quinto paso de procedimiento S5, en primer lugar se puede aplicar directamente la capa funcional porosa 24 sobre la capa de intercambio iónico 61, y a continuación el electrodo trasero macizo 22.

15 También se puede poner a disposición en primer lugar la combinación de electrodo trasero 22 y capa funcional 24 en un proceso separado, no mostrado en este caso, para aplicar entonces la misma como unidad sobre la capa de intercambio iónico. La selección de una variante depende del grosor y del material del electrodo trasero. Se ha mostrado que es posible tanto una, como otra variante. En especial se puede efectuar el proceso directo aquí representado mediante aplicación de la capa funcional en un primer paso S5.1, y a continuación la aplicación del electrodo macizo en el segundo paso S5.2, sin que se reduzca la producción de hidrógeno. En un sexto paso S6 se aplica finalmente la contención para el electrolito 10, en este caso, a modo de ejemplo, la disolución acuosa de H_2SO_4 0,1 M ya citada, no según la invención.

20 La figura 3 muestra una variante de la pila mostrada en la figura 2, en la que se produce oxígeno en el espacio de electrodo delantero 27 e hidrógeno en el espacio de electrodo trasero 28. Las capas de estructura pin de las pilas solares 51 y 52 son correspondientemente inversas, y el flujo de corriente a través de la banda conductora externa 5 se efectúa en la dirección opuesta.

Lista de signos de referencia

1	Estructura estratificada fotoeléctrica
2	Estructura estratificada electroquímica
3	Luz
3.1	Fracciones de luz de energía elevada
3.2	Fracciones de luz de baja energía
4	Fuente lumínica
5	Banda conductora extrema
10	Electrolito, en especial agua
11	Pila solar
12	Reactor electroquímico
13	Capa de acoplamiento
14	Apilamiento de capas frontal
21	Electrodo delantero
22	Electrodo trasero
23	Primera capa funcional
24	Segunda capa funcional
25	Catalizador
27	Espacio de electrodo delantero
28	Espacio de electrodo trasero
31	Substrato
32	Contacto de lado frontal
40	Estructura estratificada
41	Lado delantero
42	Lado trasero
51	Pila solar superior
51p, 51i, 51n	Capas estructurales
52	Pila solar de fondo
52p, 52i, 52n	Capas estructurales
61	Capa de intercambio iónico
100	Pila fotoelectroquímica, PEC
S1, S2, S3, S3.2, S3.3, S4, S5, S5.1, S5.2, S6	Pasos de procedimiento

REIVINDICACIONES

- 1.- Pila fotoelectroquímica (100) para la generación accionada por luz de hidrógeno y oxígeno, en especial a partir de agua u otro electrolito basado en disolución acuosa, con una estructura estratificada fotoeléctrica (1) y una estructura estratificada electroquímica (2) en una estructura estratificada (40),
- 5 - formando la estructura estratificada fotoeléctrica (1) para la absorción de luz (3) no influida por el electrolito (10) un lado delantero (41) de la construcción estratificada (40), y
- formando la estructura estratificada electroquímica (2) para el alojamiento de electrolito (10) un lado trasero (42) de la construcción estratificada (40), y
- 10 - poniendo en contacto eléctrico una capa de acoplamiento conductora e inhibidora de corrosión (13) la estructura estratificada fotoeléctrica (1) y la estructura estratificada electroquímica (2) entre sí en la construcción estratificada (40),
- 15 - presentando la estructura estratificada electroquímica (2) una estructura de electrodo de un electrodo delantero (21) y una estructura de electrodo de un electrodo trasero (22), entre las cuales está dispuesta una capa de intercambio iónico (61) de tal manera que, bajo formación de una estructura estratificada integrada (40), la capa de intercambio iónico (61) está en contacto con la estructura de electrodo del electrodo delantero (21) y/o la estructura de electrodo del electrodo trasero (22), formada para la reacción del electrolito (10),
- presentando la estructura de electrodo del electrodo delantero (21) y/o la estructura de electrodo del electrodo trasero (22) una capa funcional (23), (24) prevista para la reacción del electrolito (10), que está aplicada como capa separada sobre una parte maciza del electrodo delantero (21) y/o sobre una parte maciza del electrodo trasero (22),
- 20 - presentando la primera y/o segunda capa funcional (23, 24) una funcionalidad que cataliza la reacción de agua en el electrolito (10) en el electrodo delantero (21) y/o el electrodo trasero (22), esto es, un catalizador,
- comprendiendo un componente activo del catalizador basado en elementos seleccionados a partir del grupo que comprende: Ti, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Ni, Cu o Zn,
- y comprendiendo el electrolito una disolución acuosa con un valor de pH entre 7,1 y 14.
- 25 2.- Pila fotoelectroquímica (100) según la reivindicación 1, caracterizada por que la estructura estratificada fotoeléctrica (1) y la estructura estratificada electroquímica (2) están integradas en la estructura estratificada (40) como una secuencia de capas aisladas aplicadas en el sentido de la estructura de una única secuencia por capas.
- 30 3.- Pila fotoelectroquímica (100) según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la estructura estratificada fotoeléctrica (1) se pone a disposición modularmente en forma de una pila fotovoltaica y/o la estructura estratificada electroquímica (2) se pone a disposición modularmente en forma de una pila electroquímica, y se ensambla en la estructura estratificada (40) por medio de la capa de acoplamiento conductora e inhibidora de corrosión (13).
- 35 4.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que una primera capa funcional (23) sobre el electrodo delantero (21) está en contacto con una capa de intercambio iónico (61) y/o una segunda capa funcional (24) sobre el electrodo trasero (22) está en contacto con la capa de intercambio iónico (61), en especial una capa funcional (23) es eléctricamente conductora y permeable para gases de producto.
- 40 5.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que un contacto de la capa de intercambio iónico (61) con una capa funcional (23, 24) prevista para la reacción de agua en el electrolito (10) es un contacto directo que se extiende al menos por zonas a través de la sección transversal de la capa funcional (23, 24), en especial el contacto presenta una disposición regular y/o irregular de puntos de contacto, que se distribuyen a través de la sección transversal de la capa funcional (23, 24).
- 6.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que la primera y/o segunda capa funcional (23, 24) presenta una funcionalidad aumentada en superficie para el electrodo delantero y/o el electrodo trasero, en especial la primera y/o la segunda capa funcional (23, 24) presenta poros, orificios o zonas de alojamiento similares para los electrolitos (10).
- 45 7.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que un catalizador soportado por la estructura de electrodos del electrodo delantero (21) y/o del electrodo trasero (22) está formada

como una forma molecular particular y/o inmovilizada y/o capas macizas y/o porosas, en especial el catalizador presenta uno o varios componentes activos y un material soporte.

- 5 8.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que un material soporte de un catalizador soportado por la estructura de electrodo del electrodo delantero (21) y/o del electrodo trasero (22), está formado por materiales basados en elementos o compuestos de elementos del grupo principal II a IV y/o del grupo secundario IVb, en especial basados en materiales de carbono y/o basados en óxidos u óxidos mixtos de uno o varios elementos seleccionados a partir del grupo que comprende: Al, Si, Ti, Zr, en especial una capa funcional (23), (24) prevista para la reacción de agua en el electrolito (10) basada en carbono o grafito.
- 10 9.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que el electrolito comprende un hidróxido metálico alcalino o alcalinotérreo, preferentemente hidróxido sólido, hidróxido potásico o agua calcárea.
- 15 10.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que la capa de intercambio iónico (61) presenta una membrana electrolítica de polímero (PEM), en especial una membrana electrolítica de polímero (PEM) con una movilidad iónica incrementada y/o hermeticidad a gases frente a hidrógeno y oxígeno.
- 20 11.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que la estructura estratificada fotoeléctrica (1) está aplicada como pila solar de capa fina sobre un apilamiento de capas frontal (14) transparente y/o al menos parcialmente conductor, estando prevista en especial una texturización del sustrato (31) y/o del apilamiento de capas frontal (14).
- 25 12.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que un apilamiento estratificado frontal transparente y conductor (14) presenta una capa transparente ópticamente conductora, como ITO (óxido de indio y estaño), AZO (óxido de cinc dopado con aluminio), FTO (óxido de estaño dopado con flúor), u otra capa de ZnO o TCO (capa de óxido transparente conductora) o similar, en especial sobre vidrio, metacrilatos de polimetilo (por ejemplo plexiglas), policarbonatos, tereftalato de polietileno, poliacrilatos, poliolefinas, o un sustrato transparente basado en polímero a base de un polímero conductor (ICP), o mezclas de los mismos como sustrato transparente (31).
- 30 13.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que la capa de acoplamiento conductora e inhibidora de corrosión está aplicada directamente sobre una capa estructural, en especial una capa estructural n- o p-dopada de una estructura pin o nip, una pila solar (11), en especial una pila solar de fondo (52), y un electrodo delantero (21) de un reactor electroquímico (12).
- 35 14.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que la capa de acoplamiento conductora e inhibidora de corrosión está realizada en forma de una capa de pasivación y/o como capa conductora, en especial basada en grafito, plata o acero refinado, u otros metales resistentes a electrolitos, así como óxidos metálicos, o bien óxidos metálicos mixtos o nitruros metálicos conductores y/o sus aleaciones.
- 40 15.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por que la estructura estratificada fotoeléctrica (1) forma una pila solar multienlace, como una pila solar tándem o triple, en especial uno o varios de sus enlaces están formados por medio de una estructura pin o nip.
- 45 16.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada por que una pila solar (11) se forma a base de Si y/o a base de SiGe y/o a base de un semiconductor III-V – como un sistema GaAs, AlGaAs o GaInP –, en especial una pila solar superior (51) con material semiconductor amorfo y una pila solar de fondo (52) con material semiconductor microcristalino, preferentemente Si y/o SiGe, en especial para la realización de una pila solar tándem o triple.
- 17.- Pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada por que la estructura estratificada fotoeléctrica (1) forma una pila solar de enlace sencillo, en especial a base de un material semiconductor con un hueco de banda por encima de Si y GaAs, en especial a base de compuestos semiconductores del grupo III-V, II-VI o IV-IV, preferentemente a base de GaP, ZnTe, CdSe, CdS o SiC.
- 18.- Sistema con una pluralidad de pilas fotoelectroquímicas (100) según una de las reivindicaciones 1 a 17, estando unido fluidodinámicamente un primer y/o segundo espacio de reacción de una pila fotoelectroquímica (100) con otro primer y/o segundo espacio de reacción correspondiente de una pila fotoelectroquímica ulterior.

19.- Procedimiento para la generación accionada por luz de hidrógeno y oxígeno a partir de un electrolito basado en disolución acuosa, con una pila fotoelectroquímica (100), según una de las reivindicaciones 1 a 17, con una estructura estratificada fotoeléctrica (1) y una estructura por capas electroquímica (2), en una construcción estratificada (40),

5 - absorbiéndose luz en la estructura estratificada fotoeléctrica (1) en un lado delantero de la construcción estratificada, sin influencia de un electrolito (10), bajo generación de una tensión eléctrica,

- alojando la estructura estratificada electroquímica (2) los electrolitos sobre un lado trasero de la construcción estratificada,

10 - poniéndose en contacto eléctrico la estructura estratificada fotoeléctrica (1) y la estructura estratificada electroquímica (2) entre sí a través de una capa de acoplamiento conductora e inhibidora de corrosión,

- aplicándose la tensión eléctrica en la estructura estratificada electroquímica (2) a través de una estructura de electrodo de un electrodo delantero (21) y una estructura de electrodo de un electrodo trasero (22), entre las cuales está dispuesta una capa de intercambio iónico,

15 - haciéndose reaccionar el electrolito (10) a través de una capa de intercambio iónico en la estructura de electrodo del electrodo delantero (21) y/o la estructura de electrodo del electrodo trasero (22), estando la estructura de electrodo del electrodo delantero (21) y/o la estructura de electrodo del electrodo trasero (22) con la capa de intercambio iónico en la construcción estratificada formada como construcción estratificada integrada.

20.- Procedimiento para la obtención de una pila fotoelectroquímica (100) según una de las reivindicaciones 1 a 17, para la generación accionada por luz de hidrógeno y oxígeno a partir de un electrolito basado en disolución acuosa, integrándose una estructura estratificada fotoeléctrica (1) y una estructura estratificada electroquímica (2) en una construcción estratificada,

20 - disponiéndose la estructura estratificada fotoeléctrica (1) bajo formación de un lado delantero de la construcción estratificada (40) para la absorción de luz (3) no influida por el electrolito (10), y

25 - formándose la estructura estratificada electroquímica (2) bajo formación de un lado trasero de la construcción estratificada (40) y para el alojamiento de un electrolito,

- poniéndose en contacto eléctrico la estructura estratificada fotoeléctrica (1) y la estructura estratificada electroquímica (2) a través de una capa de acoplamiento conductora e inhibidora de corrosión en la construcción estratificada, y

30 - presentando la estructura estratificada electroquímica (2) una estructura de electrodo de un electrodo delantero (21) y una estructura de electrodo de un electrodo trasero (22), entre las cuales está dispuesta una capa de intercambio iónico en la construcción estratificada, disponiéndose la capa de intercambio iónico en contacto con una estructura de electrodo del electrodo delantero (21) y/o una estructura de electrodo del electrodo trasero (22), prevista para la reacción de agua en el electrolito (10), bajo formación de una construcción estratificada integrada (40).

35

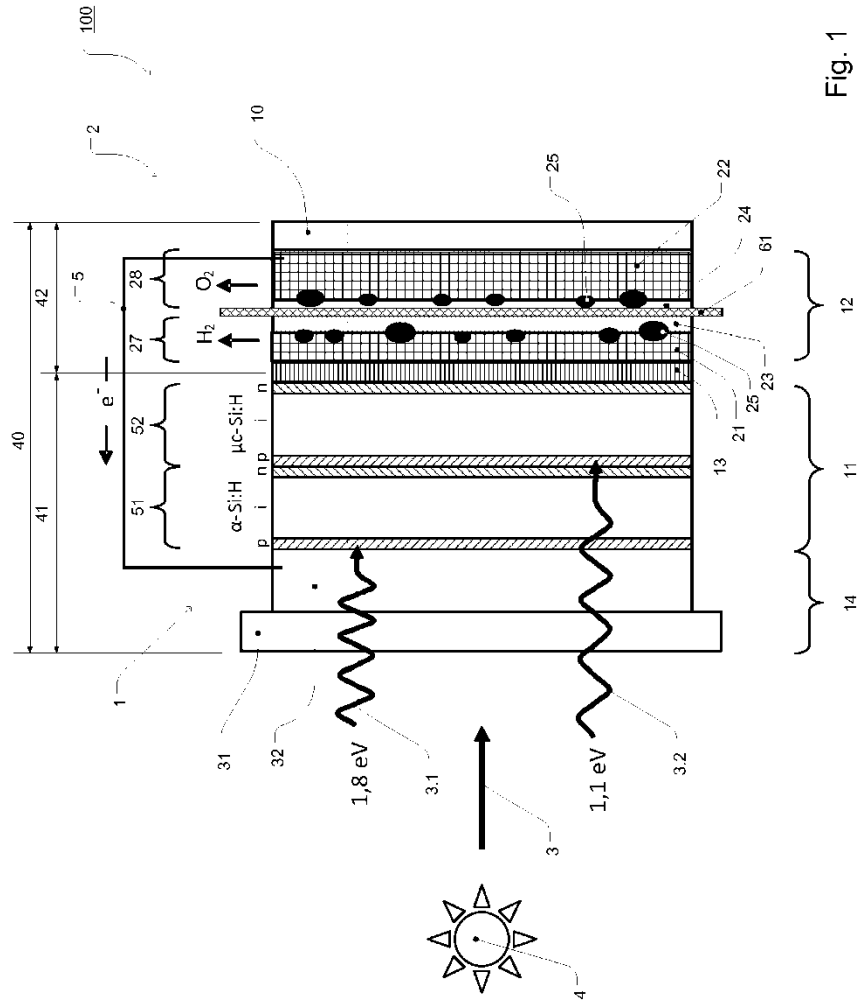


Fig. 1

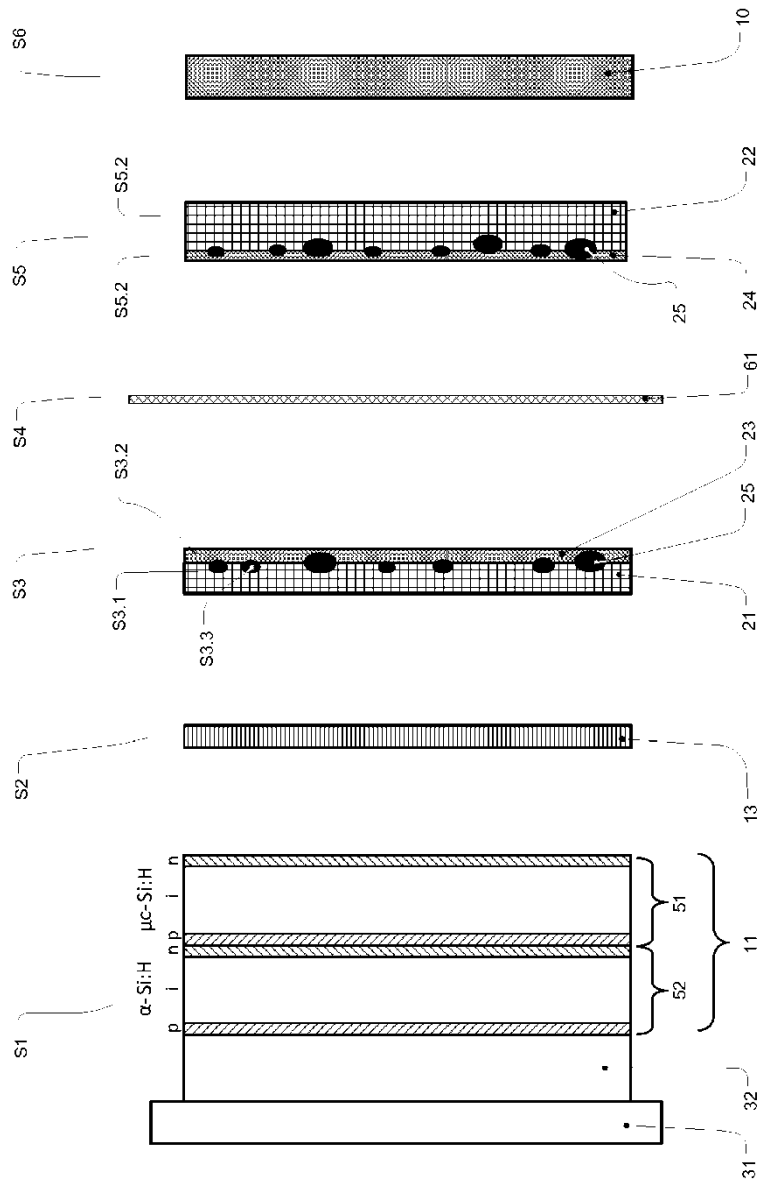


Fig. 2

