

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 934**

51 Int. Cl.:

C01G 29/00 (2006.01)

H01L 31/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.04.2015** **PCT/EP2015/097024**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2015** **WO15150592**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2015** **E 15720356 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018** **EP 3126293**

54 Título: **Óxido y sulfuros mixtos de bismuto y plata para aplicación fotovoltaica**

30 Prioridad:

04.04.2014 FR 1400833

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.06.2018

73 Titular/es:

RHODIA OPERATIONS (50.0%)
25, rue de Clichy
75009 Paris, FR y
LE CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)

72 Inventor/es:

LE MERCIER, THIERRY;
BARBOUX, PHILIPPE y
LE BAHERS, TANGUI

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 673 934 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

Óxido y sulfuros mixtos de bismuto y plata para aplicación fotovoltaica

5 La presente invención se refiere al campo de los compuestos inorgánicos semiconductores, en particular destinados a proporcionar una fotocorriente, en particular por efecto fotovoltaico.

10 Actualmente, las tecnologías fotovoltaicas que emplean compuestos inorgánicos se basan principalmente en las tecnologías del silicio (más del 80% del mercado) y en las tecnologías denominadas de "capa fina" (principalmente el CdTe y el CIGS (Cobre Indio Galio Selenio), que representan el 20% del mercado). El crecimiento del mercado de la fotovoltaica parece exponencial (40 GW acumulados en 2010, 67 GW acumulados en 2011).

15 Desafortunadamente, estas tecnologías adolecen de inconvenientes que limitan su capacidad para satisfacer este mercado en crecimiento. Estos inconvenientes incluyen una mala flexibilidad con respecto al silicio desde un punto de vista mecánico y de instalación, y la toxicidad y escasez de los elementos para las tecnologías de "capa fina". En particular, el cadmio, el telurio y el selenio son tóxicos. Por otro lado, el indio y el telurio son raros, lo que repercute, en particular, sobre su precio.

20 Por estas razones, se busca librarse de la utilización del indio, cadmio, telurio y selenio o disminuir su proporción.

Una vía que se ha recomendado para sustituir el indio en el CIGS es sustituirlo por la pareja (Zn^{2+} , Sn^{4+}). En este ámbito, se ha propuesto, en particular, el compuesto $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (denominado CZTS). Este material se considera, en la actualidad, como el más serio sucesor del CIGS en términos de eficacia, pero presenta el inconveniente de la toxicidad del selenio.

25 Con respecto al selenio y al telurio, se han propuesto pocas soluciones de sustitución y resultan generalmente poco interesantes. Se probaron los compuestos como el SnS , el FeS_2 y el Cu_2S pero, a pesar de que tienen unas propiedades intrínsecas interesantes (separación energética, conductividad, etc.), no resultan lo suficientemente estables químicamente (por ejemplo: el Cu_2S se transforma muy fácilmente en Cu_2O al contacto con el aire y la humedad).

30 El documento WO 2014/049172 A2 divulga óxidos y sulfuros mixtos de bismuto y cobre para aplicación fotovoltaica.

35 El documento WO 2010/024500 A1 divulga un compuesto de fórmula $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Cu}_w\text{O}_{a-y}\text{Q}_{1-y}\text{Te}_{b-z}\text{Q}_2_z$, en la que M es al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende Ba, Sr, Ca, Mg, Cs, K, Na, Cd, Hg, Sn, Pb, Eu, Sm, Mn, Ga, In, Tl, As y Sb; Q1 y Q2 son al menos un elemento seleccionado del grupo que comprende S, Se, As y Sb con $0 < x < 1$, $0 < w < 1$, $0,2 < a < 4$, $0 < y < 4$, $0,2 < b < 4$ y $0 < z < 4$.

40 Hasta la fecha, en conocimiento de los inventores, no se ha publicado ninguna solución satisfactoria que permita obtener una buena eficacia fotovoltaica sin problemas relacionados con la toxicidad y/o la rareza de los elementos empleados en un sistema fotovoltaico.

45 Un objetivo de la presente invención es justamente proporcionar compuestos inorgánicos alternativos a los utilizados en las tecnologías fotovoltaicas actuales, que permitan evitar los problemas antes citados.

Para este propósito, la presente invención propone utilizar una nueva familia de materiales inorgánicos, de los cuales los inventores han puesto en evidencia ahora que, de manera inesperada, demuestran presentar una buena eficacia, y presentan la ventaja de no tener que utilizar, o hacerlo a muy baja cantidad, metales raros o tóxicos de tipo In, Te, Cd antes citados, y ofrecen además la posibilidad de emplear aniones, tales como Se o Te, en una cantidad reducida, incluso no utilizar este tipo de aniones.

50 Uno de los objetos de la presente invención es un nuevo material que comprende al menos un compuesto de fórmula (I):

55
$$\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Ag}_{1-y-\epsilon}\text{M}'_y\text{OS}_{1-z}\text{M}''_z \text{ (I)}$$

en la que

60 M es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo (A) constituido por Pb, Sn, Hg, Ca, Sr, Ba, Sb, In, Tl, Mg, las tierras raras,

M' es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo (B) constituido por Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Al, Cd, Pt, Pd,

65 M'' es un halógeno,

x, y y z son unos números inferiores a 1, en particular inferiores a 0,6, particularmente inferiores a 0,5, por ejemplo, inferiores a 0,2,

$$0 \leq \varepsilon < 0,2.$$

5 Cuando están presentes, los elementos M, M' y M'' son generalmente unos elementos de sustitución que ocupan respectivamente el lugar del elemento Bi, del elemento Ag y del elemento S.

10 Por "material que comprende al menos un compuesto de fórmula (I)", se entiende un sólido, generalmente en forma dividida (polvo, dispersión) o en forma de un revestimiento o de una capa continua o discontinua sobre un soporte, y que comprende, incluso que consiste en, un compuesto que responde a la fórmula (I).

15 Por "tierra rara" se entienden los elementos del grupo constituido por el itrio y el escandio y los elementos de la clasificación periódica de número atómico comprendido entre 57 y 71, ambos inclusive.

20 Según un primer modo de realización, los números x, y y z son nulos ($x = y = z = 0$). Así, el compuesto de fórmula (I) según la invención responde a la fórmula siguiente: $\text{BiAg}_{1-\varepsilon}\text{OS}$.

Según un segundo modo de realización de la invención, al menos uno de los números x, y o z es no nulo.

25 Según este segundo modo de realización de la invención, el elemento M se puede seleccionar preferentemente entre los elementos Sb, Pb, Ba y las tierras raras. El elemento M puede, por ejemplo, ser lutecio.

El elemento M' se puede seleccionar preferentemente entre los elementos Cu, Zn, Mn. El elemento M' puede, por ejemplo, ser el elemento Cu.

El elemento M'' puede ser en particular el elemento I.

30 En una primera variante de este segundo modo de realización de la invención, el compuesto de fórmula (I) según la invención responde a la fórmula siguiente: $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Ag}_{1-\varepsilon}\text{OS}$ (Ia), en la que $x \neq 0$, ε es un número nulo o no nulo y M es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo (A) constituido por Pb, Sn, Hg, Ca, Sr, Ba, Sb, In, Tl, Mg, las tierras raras.

35 Según un modo de realización de esta variante de la invención, M es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados entre las tierras raras.

El compuesto puede entonces, por ejemplo, responder a la fórmula $\text{Bi}_{1-x}\text{Lu}_x\text{AgOS}$ en la que $x \neq 0$ y $\varepsilon = 0$.

40 En una segunda variante de la invención, el compuesto de fórmula (I) según la invención responde a la fórmula siguiente: $\text{BiAg}_{1-y-\varepsilon}\text{M}'_y\text{OS}$ (Ib), en la que $y \neq 0$, ε es un número nulo o no nulo y M' es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo (B) constituido por Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Al, Cd, Pt, Pd.

45 Según un modo de realización de esta variante de la invención, M' es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados entre los elementos Cu y Zn.

El compuesto puede entonces, por ejemplo, responder a la fórmula $\text{BiAg}_{1-y}\text{Cu}_y\text{OS}$ o a la fórmula $\text{BiAg}_{1-y}\text{Zn}_y\text{OS}$ en la que $y \neq 0$ y $\varepsilon = 0$.

50 En una tercera variante de la invención, el compuesto de fórmula (I) según la invención responde a la fórmula siguiente: $\text{BiAgOS}_z\text{M}''_{1-z}$ (Ic), en la que $z \neq 0$, ε es un número nulo o no nulo y M'' es un halógeno.

Según un modo de realización de esta variante de la invención, M'' es el elemento I, y el compuesto responde entonces a la fórmula $\text{BiAgOS}_z\text{I}_{1-z}$ en la que $z \neq 0$ y $\varepsilon = 0$.

55 La invención tiene también por objeto un procedimiento de preparación del material según la invención que comprende una etapa de trituración sólida de una mezcla que comprende al menos unos compuestos inorgánicos de bismuto y plata, y

60 eventualmente al menos un óxido, sulfuro, oxisulfuro, halogenuro u oxihalogenuro de al menos un elemento seleccionado entre Bi y los elementos del grupo (A) constituido por Pb, Sn, Hg, Ca, Sr, Ba, Sb, In, Tl, Mg, las tierras raras, y

65 eventualmente al menos un óxido, sulfuro, oxisulfuro, halogenuro u oxihalogenuro de al menos un elemento seleccionado entre Ag y los elementos del grupo (B) constituido por Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Al, Cd, Pt, Pd.

Según la invención, se tritura una mezcla en forma sólida que comprende al menos unos compuestos inorgánicos de bismuto y de plata. Preferentemente, los compuestos inorgánicos de bismuto y de plata presentes en la mezcla son al menos los compuestos Bi_2O_3 , Bi_2S_3 y Ag_2S .

5 Esta trituración puede llevarse a cabo según cualquier medio conocido en sí. Esta mezcla se puede colocar, en particular, en un mortero de ágata. La trituración se puede realizar, por ejemplo, con un triturador planetario.

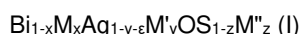
10 Para facilitar la trituración, es posible añadir a la mezcla en forma sólida unas bolas de trituración que consisten, por ejemplo, en unas bolas de acero inoxidable, unas bolas de acero especial al cromo, unas bolas de ágata, unas bolas de carburo de tungsteno, unas bolas de óxido de circonio.

El tiempo de trituración se puede ajustar según el producto buscado. Puede estar comprendido en particular entre 20 minutos y 96 horas, en particular entre 1 hora y 72 horas.

15 Los compuestos inorgánicos de bismuto y de plata en la mezcla pueden presentarse en forma de partículas que presentan una granulometría inferior a $50\text{ }\mu\text{m}$, en particular inferior a $10\text{ }\mu\text{m}$, por ejemplo inferior a $1\text{ }\mu\text{m}$.

20 Las dimensiones de partículas a las que se hace referencia aquí se pueden medir típicamente por microscopía electrónica de barrido (MEB).

La presente invención tiene además por objeto la utilización de un material que comprende al menos un compuesto de fórmula (I):



25 en la que

M es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo (A) constituido por Pb, Sn, Hg, Ca, Sr, Ba, Sb, In, Tl, Mg, las tierras raras,

30 M' es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo (B) constituido por Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Al, Cd, Pt, Pd.

35 M'' es un halógeno,

x, y y z son unos números inferiores a 1, en particular inferiores a 0,6, particularmente inferiores a 0,5, por ejemplo inferiores a 0,2, y

$$0 \leq \epsilon < 0,2$$

40 A título de semi-conductor, en particular para aplicación fotoelectroquímica o fotoquímica, en particular para proporcionar una fotocorriente.

45 Lo que se indica en lo expuesto anteriormente, en particular a propósito de los elementos M, M' y M'' y de los números x, y y z se aplica a la presente utilización según la invención.

El compuesto que está presente en el material semiconductor es un material inorgánico sustituido, en particular de tipo p.

50 Las sustituciones químicas del bismuto, de la plata y/o del azufre pueden tener varias funciones.

55 En el caso de sustituciones isoelectrónicas tales como la sustitución del elemento Bi con tierras raras o con el elemento Sb o también la sustitución del elemento Ag con el elemento Cu, estas sustituciones pueden, en particular modificando los parámetros de malla y/o modificando la extensión de las orbitales y sus posiciones energéticas, así, provocar modificaciones de la separación energética (banda de valencia – banda de conducción).

Las sustituciones aliovalentes modifican, por su parte, el grado de oxidación del elemento Ag.

60 La introducción de sustituyentes en la estructura del semiconductor puede, según el caso, provocar una reducción o un aumento del número de portadores de cargas. Los materiales sustituidos pueden presentar, en particular, una conductividad más elevada, que induce a una capacidad de conducción mejorada, con respecto a su forma no sustituida, o por el contrario a una conductividad más baja.

65 En el ámbito de la presente invención, los inventores han puesto en evidencia ahora que los materiales que responden a la fórmula (I) antes citada, en particular cuando son de tipo p, son capaces de proporcionar una fotocorriente cuando se irradian en una longitud de onda superior a su separación energética (a saber la generación

de un par electrón-hueco dentro del material bajo el efecto de un fotón incidente de energía suficiente, siendo las especies cargadas formadas (el electrón o el "hueco", a saber la ausencia de electrón) libres de desplazarse para generar una corriente).

- 5 En particular, los inventores han puesto en evidencia ahora que los materiales de la invención resultan apropiados para asegurar un efecto fotovoltaico.

De manera general, un efecto fotovoltaico se obtiene mediante la utilización conjunta de dos compuestos semiconductores de tipo distinto, a saber:

- 10 - un primer compuesto que presenta un carácter semiconductor de tipo p; y
- un segundo compuesto que presenta un carácter semiconductor de tipo n.
- 15 Estos compuestos se colocan cerca el uno del otro de manera en sí misma conocida (a saber, en contacto directo o como mínimo a una distancia suficientemente reducida para asegurar el efecto fotovoltaico) para formar una unión de tipo p-n. Los pares electrón-hueco creados por absorción de luz se disocian a nivel de la unión p-n y los electrones excitados se pueden transportar por el semi-conductor de tipo n hacia el ánodo, conduciéndose los huecos hacia el cátodo a través del semiconductor de tipo p.

- 20 En el ámbito de la invención, el efecto fotovoltaico se obtiene típicamente colocando un material a base de un semiconductor de fórmula (I) antes citado, que es además específicamente de tipo p, en contacto con un semiconductor de tipo n entre dos electrodos, en contacto directo o eventualmente conectados al menos a uno de los electrodos por medios de un revestimiento suplementario, por ejemplo un revestimiento colector de carga; e irradiando el dispositivo fotovoltaico así realizado por una radiación electromagnética adecuada, típicamente por luz del espectro solar. Para hacer esto, es preferible que uno de los electrodos deje pasar la radiación electromagnética empleada.

- 25 Según otro aspecto particular, la presente invención tiene por objeto los dispositivos fotovoltaicos que comprende, entre un material conductor de huecos y un material conductor de electrones, una capa a base de un compuesto de fórmula (I) de tipo p y una capa a base de un semiconductor de tipo n, en la que:

- 30 - la capa a base del compuesto de fórmula (I) está en contacto con la capa a base del semiconductor de tipo n;
- 35 - la capa a base del compuesto de fórmula (I) está cerca del material conductor de huecos; y
- la capa a base del semiconductor de tipo n está cerca del material conductor de electrones.

- 40 Por "material conductor de huecos" en el sentido de la presente descripción, se entiende un material que es capaz de asegurar una circulación de la corriente entre el semiconductor de tipo p y el circuito eléctrico.

- El semiconductor de tipo n empleado en los dispositivos fotovoltaicos según la invención se puede seleccionar entre cualquier semiconductor que presenta un carácter receptor de electrones más marcado que el compuesto de fórmula (I) o un compuesto que favorece la evacuación de los electrones. Preferentemente, el semiconductor de tipo n puede ser un óxido, por ejemplo ZnO, o TiO₂, o un sulfuro, por ejemplo Zns.

- 45 El material conductor de huecos empleado en los dispositivos fotovoltaicos según la invención puede ser, por ejemplo, un metal adaptado, como el oro, el tungsteno, o el molibdeno; o un metal depositado sobre un soporte o en contacto con un electrolito, tal como Pt/FTO (platino depositado sobre dióxido de estaño dopado con flúor); o un óxido conductor como ITO (óxido de indio dopado con estaño), por ejemplo, depositado sobre vidrio; o un polímero conductor de tipo p.

- Según un modo de realización particular, el material conductor de huecos puede comprender un material conductor de huecos del tipo antes citado y un mediador redox, por ejemplo un electrolito que contiene el par I₂/I⁻, en tal caso, el material conductor de huecos es típicamente Pt/FTO.

- 55 El material conductor de electrones puede, por ejemplo, ser FTO o AZO (óxido de zinc dopado con aluminio), o un semiconductor de tipo n.

- 60 En un dispositivo fotovoltaico según la invención, los huecos generados a la unión p-n se extraen a través del material conductor de huecos y los electrones se extraen a través del material conductor de electrones del tipo antes citado.

- 65 En un dispositivo fotovoltaico según la invención, es preferible que el material conductor de huecos y/o el material conductor de electrones sea un material al menos parcialmente transparente que permita dejar pasar la radiación electromagnética empleada. En este caso, el material al menos parcialmente transparente se coloca ventajosamente

entre la fuente de radiación electromagnética incidente y el semiconductor de tipo p.

Para este propósito, el material conductor de huecos puede, por ejemplo, ser un material seleccionado entre un metal o un vidrio conductor.

5 Alternativa o conjuntamente, el material conductor de electrones puede ser al menos parcialmente transparente, y se selecciona entonces por ejemplo entre FTO (dióxido de estaño dopado con flúor), o AZO (óxido de zinc dopado con aluminio), o un semiconductor de tipo n.

10 Según otro modo de realización interesante, la capa a base de un semiconductor de tipo n que está en contacto con la capa a base de un compuesto de fórmula (I) de tipo p puede además ser al menos parcialmente transparente.

Por "material parcialmente transparente" se entiende aquí un material que deja pasar una parte al menos de la radiación electromagnética incidente, útil para proporcionar la fotocorriente, y que puede ser:

- 15 - un material que no absorbe totalmente el campo electromagnético incidente; y/o
- un material que está en forma calada (que comprende típicamente unos orificios, unas ranuras o unos intersticios) propio para dejar pasar una parte de la radiación electromagnética sin que ésta encuentre el material.

20 El compuesto de fórmula (I) empleado según la presente invención se utiliza ventajosamente en forma de objetos isotropos o anisotropos que tienen al menos una dimensión inferior a 50 μm , preferentemente inferior a 20 μm , típicamente inferior a 10 μm , preferiblemente inferior a 5 μm , generalmente inferior a 1 μm , más ventajosamente inferior a 500 nm, por ejemplo inferior a 200 nm, incluso a 100 nm.

25 Típicamente, la dimensión inferior a 50 μm puede ser:

- el diámetro medio en el caso de objetos isotropos;
- 30 - el grosor o el diámetro transversal en el caso de objetos anisotropos.

Según una primera variante, los objetos a base de un compuesto de fórmula (I) son unas partículas, que tienen típicamente unas dimensiones inferiores a 10 μm .

35 Estas partículas se obtienen preferentemente según uno de los procedimientos de preparación de la invención.

Por "partículas" se entiende aquí unos objetos isotropos o anisotropos, que pueden ser unas partículas individuales, o bien unos agregados.

40 Las dimensiones de las partículas a las que se hace referencia aquí se pueden medir típicamente por microscopía electrónica de barrido (MEB).

Ventajosamente, el compuesto de fórmula (I) está en forma de partículas anisotropas de tipo plaqueta, o de aglomerados de algunas decenas hasta algunos centenares de partículas de este tipo, teniendo estas partículas de tipo plaqueta típicamente unas dimensiones que permanecen inferiores a 5 μm (preferiblemente inferiores a 1 μm , más ventajosamente inferiores a 500 nm), con un grosor que permanece típicamente inferior a 500 nm, por ejemplo inferior a 100 nm.

50 Las partículas del tipo descrito según la primera variante se pueden emplear típicamente en el estado depositado sobre un soporte o semiconductor de tipo n.

Una placa de ITO o de metal recubierta de partículas de fórmula (I) de tipo p según la invención puede así, por ejemplo, tener la función de un electrodo fotoactivo para un dispositivo de tipo fotoelectroquímico que se puede utilizar en particular como fotodetector.

55 Típicamente, un dispositivo de tipo fotoelectroquímico que utiliza un electrodo fotoactivo del tipo antes citado, comprende un electrolito que es generalmente una solución de sal, por ejemplo una solución de KCl, que tiene típicamente una concentración del orden de 1 M, en la que se sumergen:

- 60 - un electrodo fotoactivo del tipo antes citado (placa de ITO o metal recubierta de partículas de compuesto de fórmula (I) según la invención);
- un electrodo de referencia; y
- 65 - un contra-electrodo;

estando estos tres electrodos unidos entre sí, típicamente por un potencioestado.

Según un modo de realización posible, el dispositivo electroquímico puede comprender:

- como electrodo fotoactivo: un soporte (tal como una placa de ITO) recubierto de las partículas de compuesto de fórmula (I);
- como electrodo de referencia: por ejemplo, un electrodo Ag/AgCl; y
- como contraelectrodo: por ejemplo, un hilo de platino;

estando estos tres electrodos unidos entre sí, típicamente por un potencioestado.

Cuando un dispositivo electroquímico de este tipo está colocado bajo una fuente luminosa, bajo el efecto de irradiación, unos pares electrones-huecos se forman y son desasociados.

Cuando el electrolito es una solución acuosa, que es el caso más frecuente, el agua en el electrolito se reduce cerca del electrodo fotoactivo por los electrones generados, produciendo hidrógeno e iones OH^- . Los iones OH^- así producidos migrarán hacia el contraelectrodo a través del electrolito; y los huecos del compuesto de fórmula (I) se extraerán a través del conductor de tipo ITO y entrarán en el circuito eléctrico externo. Finalmente, la oxidación de los OH^- se realiza con la ayuda de los orificios cerca del contraelectrodo produciendo oxígeno. La puesta en movimiento de estas cargas (huecos y electrones) inducida por la absorción de la luz del compuesto de fórmula (I), genera una fotocorriente.

El dispositivo se puede utilizar en particular como fotodetector, generándose la fotocorriente solamente cuando el dispositivo se ilumina.

Un electrodo fotoactivo tal como se ha descrito antes se puede realizar, en particular, empleando una suspensión, que comprende las partículas de un compuesto de fórmula (I) del tipo antes citado dispersas en un disolvente, y depositando esta solución sobre un soporte, por ejemplo una placa de vidrio recubierta de ITO o una placa de metal, por la vía húmeda o cualquier método de recubrimiento, por ejemplo, por deposición de gotas ("drop casting" en inglés), centrifugación ("spin-coating" en inglés), templado ("dip-coating" en inglés), chorro de tinta o también por serigrafía. Para más detalle en este tema se podrá hacer referencia al artículo: R. M. Pasquarelli, D. S. Ginley, R. O'Hayre, en Chem. Soc. Rev., vol 40, p. 5406-5441, 2011. Preferentemente, las partículas a base de un compuesto de fórmula (I) que están presentes en la suspensión tienen un diámetro medio tal como se mide por granulometría láser (por ejemplo mediante una granulometría láser de tipo Malvern) que es inferior a $5\text{ }\mu\text{m}$.

Según un modo de realización preferido, las partículas de compuesto de fórmula (I) se pueden dispersar previamente en un disolvente, por ejemplo el terpineol o el etanol.

La suspensión que contiene las partículas de compuesto de fórmula (I) se puede depositar sobre un soporte, por ejemplo una placa recubierta de óxido conductor.

Según una segunda variante de la invención que se revela bien adaptada a la realización de dispositivos fotovoltaicos, el compuesto de fórmula (I) está en forma de una capa continua a base del compuesto de fórmula (I) cuyo grosor es inferior a $50\text{ }\mu\text{m}$, preferentemente inferior a $20\text{ }\mu\text{m}$, más ventajosamente inferior a $10\text{ }\mu\text{m}$, por ejemplo inferior a $5\text{ }\mu\text{m}$ y típicamente superior a 500 nm .

Por "capa continua" se entiende aquí un depósito homogéneo realizado sobre un soporte y que recubre dicho soporte, no obtenido por un simple depósito de una dispersión de partículas sobre el soporte.

La capa continua a base de un compuesto de fórmula (I) de tipo p según esta variante particular de la invención se coloca típicamente cerca de una capa de un semiconductor de tipo n, entre un material conductor de huecos y un material conductor de electrones, para formar un dispositivo fotovoltaico destinado a proporcionar un efecto fotovoltaico.

Un semiconductor de tipo n en la utilización según la invención puede ser un óxido conductor, por ejemplo ZnO , o TiO_2 , o un sulfuro, por ejemplo ZnS .

Por otro lado, se entiende por capa "a base del compuesto de fórmula (I)" una capa que comprende un compuesto de fórmula (I), preferentemente a razón de por lo menos un 50% en masa, incluso a razón de por lo menos un 75% en masa.

Según un modo de realización, la capa continua según la segunda variante está esencialmente constituida por un compuesto de fórmula (I), y comprende típicamente al menos un 95% en masa, incluso al menos un 98% en masa,

más preferiblemente al menos un 99% en masa del compuesto de fórmula (I).

La capa continua a base de un compuesto de fórmula (I) empleado según este modo de realización puede tomar varias formas.

5 La capa continua puede comprender en particular una matriz polimérica y, dispersas dentro de esta matriz, unas partículas a base de un compuesto de fórmula (I), típicamente de dimensiones inferiores a 10 μm , incluso inferior a 5 μm , en particular del tipo de las empleadas en el primer modo de la invención.

10 Típicamente, la matriz polimérica comprende un polímero conductor de tipo p, que puede seleccionarse, en particular, entre los derivados de politiofeno, más particularmente entre los derivados de poli(3,4-etilendioxitiofeno):poli(estirensulfonato) PEDOT:PSS).

15 Las partículas a base del compuesto de fórmula (I) presentes en la matriz polimérica tienen preferentemente unas dimensiones inferiores a 5 μm , que se pueden determinar, en particular, por MEB.

Se ilustrará ahora la invención más en detalles, en referencia a los ejemplos ilustrativos dados a continuación y a las figuras anexas, en las que:

20 * la figura 1 es una representación esquemática en sección de una célula fotoelectroquímica utilizada en el ejemplo 2 descrito a continuación;

* la figura 2 es una representación esquemática en sección de un dispositivo fotodetector;

25 * la figura 3 es una representación esquemática en sección de un dispositivo fotovoltaico;

* la figura 4 es una representación esquemática en sección de un dispositivo fotovoltaico según la invención, no ejemplificado.

30 En la figura 1, se representa una célula fotoelectroquímica 10 que comprende:

- un electrodo fotoactivo 11 constituido por un soporte 12 a base de un vidrio recubierto de una capa conductora de ITO de 2 cm x 1 cm en el que se ha depositado sobre toda la superficie una capa 13 de grosor del orden de 1 μm a base de partículas 14 de un compuesto de fórmula (I) según la invención, las partículas 14 se dispersaron previamente en terpineol y después se depositaron por recubrimiento ("Doctor Blade Coating" en inglés) sobre la placa de vidrio conductor 11.

35 - un electrodo de referencia (Ag/AgCl) 15; y

40 - un contraelectrodo (hilo de platino) 16;

Los tres electrodos 11, 15 y 16 se sumergen en un electrolito 17 de KCl a 1 M. Los tres electrodos se unen por un potencioestato 18.

45 En la figura 2 se representa un dispositivo fotodetector 20 que comprende unas partículas 21 de un compuesto de fórmula (I) según la invención. Este dispositivo comprende una capa 22 FTO de grosor del orden de 500 nm sobre la cual se electrodeposita una capa 23 de grosor del orden de 1 μm a base de ZnO. La capa 24 de grosor del orden de 1 μm a base de las partículas 21 de un compuesto de fórmula (I) según la invención se deposita en la superficie de la capa 23 por depósito de gotas a partir de una suspensión de partículas de un compuesto de fórmula (I) según la invención al 25-30% en masa en etanol. Una capa de oro 25 de grosor del orden de 1 μm depositada sobre la capa 24 por evaporación.

55 En la figura 3, se representa el dispositivo fotovoltaico 30 que comprende unas partículas 31 de un compuesto de fórmula (I) según la invención. Este dispositivo comprende una capa 32 FTO de grosor del orden de 500 nm en la que está electrodepositada una capa 33 de grosor del orden de 1 μm a base de ZnO. La capa 34 de grosor del orden de 1 μm a base de las partículas 31 de un compuesto de fórmula (I) según la invención se deposita en la superficie de la capa 33 por depósito de gotas a partir de una suspensión de partículas de fórmula (I) según la invención al 25-30% en masa en etanol. Un electrolito que contiene el par de I_2/I^- que sirve de mediador redox se deposita por depósito de gotas sobre la superficie de la capa 34, y sobre el cual una capa de oro 36 de grosor del orden de 1 μm está depositada por evaporación.

60 En la figura 4, se representa el dispositivo fotovoltaico 40 que comprende una capa 41 a base de partículas de un compuesto de fórmula (i) según la invención depositadas sobre una capa 42 a base de ZnO por recubrimiento, preparándose la capa 42 a base de ZnO mediante la deposición de sol-gel, estando la capa 41 en contacto con una capa 43 de oro y estando la capa 42 a base de ZnO en contacto con una capa FTO 44.

La puesta en contacto de un compuesto de fórmula (I) según la invención con un semiconductor de tipo ZnO forma una unión p-n. Cuando el dispositivo se coloca debajo de una fuente luminosa, los electrones generados van en el ZnO y los huecos generados permanecen en el compuesto de fórmula (I) según la invención. El ZnO está en contacto con FTO (conductor de electrones) para extraer los electrones y el compuesto de fórmula (I) según la invención está en contacto con el oro (conductor de huecos) para extraer los huecos.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin, no obstante, limitar su alcance.

Ejemplos

Ejemplo 1

Procedimiento de preparación de las partículas BiAgOS

Se ha preparado un polvo de BiAgOs por trituration reactiva a temperatura ambiente, según el protocolo siguiente:

Se colocan 0,685 g de Bi_2S_3 , 1,243 g de Bi_2O_3 y 0,991 g de Ag_2S en un mortero de ágata en presencia de bolas de trituration de ágata.

Se cubre entonces el mortero y se coloca en un triturador planetario de tipo Fritsch N° 6 con una velocidad de rotación del orden de 500 rpm. La trituration se prosigue durante 120 min. hasta la obtención de una fase pura.

El compuesto obtenido C_1 , caracterizado por difracción de los rayos X presenta los parámetros de malla tetragonal siguientes: $a = 3,92 \text{ \AA}$, $c = 9,23 \text{ \AA}$, $V = 141,7 \text{ \AA}^3$.

Ejemplo 2

Utilización del compuesto C_1 en un dispositivo fotoelectroquímico

Se ha utilizado el dispositivo descrito en la figura 1, polarizando el electrodo de trabajo a un potencial de -0,8 V frente a Ag/AgCl. El sistema se irradia bajo una lámpara de incandescencia (cuya temperatura de color está a 2700 K) alternando unos periodos de oscuridad y unos periodos de luz. La intensidad de la corriente aumentó cuando el sistema se colocó a la luz. Se trata de una fotocorriente medida a $100 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$, lo que confirma la aptitud del compuesto C_1 para generar una fotocorriente. Esta fotocorriente es catódica (es decir negativa), lo que está en acuerdo con el hecho de que este compuesto C_1 es un semiconductor de tipo p.

REIVINDICACIONES

1. Material que comprende al menos un compuesto de fórmula (I):



en la que

10 M es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo (A) constituido por Pb, Sn, Hg, Ca, Sr, Ba, Sb, In, Tl, Mg, las tierras raras,

M' es un elemento o una mezcla de elementos seleccionados del grupo (B) constituido por Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Al, Cd, Pt, Pd,

15 M'' es un halógeno,

x, y y z son unos números inferiores a 1, en particular inferiores a 0,6, particularmente inferiores a 0,5, y

20
$$0 \leq \varepsilon < 0,2.$$

2. Material según la reivindicación 1, en el que los números x, y y z son nulos, y por lo tanto el compuesto de fórmula (I) responde a la fórmula siguiente:



3. Material según la reivindicación 1, en el que al menos uno de los números x, y o z es no nulo.

4. Procedimiento de preparación de un material según una de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende una etapa de trituración sólida de una mezcla que comprende al menos unos compuestos inorgánicos de bismuto y de plata, y

30 eventualmente al menos un óxido, sulfuro, oxisulfuro, halogenuro u oxihalogenuro de al menos un elemento seleccionado entre Bi y los elementos del grupo (A), y,

35 eventualmente al menos un óxido, sulfuro, oxisulfuro, halogenuro u oxihalogenuro de al menos un elemento seleccionado entre Ag y los elementos del grupo (B).

5. Utilización de un material según una de las reivindicaciones 1 a 3 como semiconductor, en particular para la aplicación fotoelectroquímica o fotoquímica, en particular para proporcionar una fotocorriente.

40 6. Utilización según la reivindicación 5, en la que el compuesto de fórmula (I) se emplea en forma de objetos isotropos o anisotropos que tienen al menos una dimensión inferior a 50 μm , preferentemente inferior a 20 μm .

7. Utilización según la reivindicación 6, en la que el compuesto de fórmula (I) se emplea en forma de partículas de dimensiones inferiores a 10 μm .

45 8. Utilización según la reivindicación 7 en la que el compuesto de fórmula (I) está en forma de partículas anisotropas, de tipo plaqueta, o de aglomerados de algunas decenas hasta algunos centenares de partículas de este tipo.

50 9. Utilización según la reivindicación 6, en la que el compuesto de fórmula (I) está en forma de una capa continua a base de un compuesto de fórmula (I) cuyo grosor es inferior a 50 μm , preferentemente inferior a 20 μm , en la que la capa a base de un compuesto de fórmula (I) es una capa que comprende un compuesto de fórmula (I) a razón de al menos un 95% en masa.

55 10. Utilización según la reivindicación 6, en la que el compuesto de fórmula (I) está en forma de una capa continua a base de un compuesto de fórmula (I) cuyo grosor es inferior a 50 μm , preferentemente inferior a 20 μm , en la que la capa a base de un compuesto de fórmula (I) comprende una matriz polimérica y, dispersas dentro de esta matriz, unas partículas a base de un compuesto de fórmula (I) de dimensiones inferiores a 5 μm .

60 11. Dispositivo fotovoltaico que comprende, entre un material conductor de huecos y un material conductor de electrones, una capa a base de un compuesto de fórmula (I) según una de las reivindicaciones 1 a 3, de tipo p, y una capa a base de un semiconductor de tipo n, en la que:

65 - la capa a base del compuesto de fórmula (I) de tipo p está en contacto con la capa a base del semiconductor de tipo n;

- la capa a base del compuesto de fórmula (I) de tipo p está cerca del material conductor de huecos; y

- la capa a base del semiconductor de tipo n está cerca del material conductor de electrones.

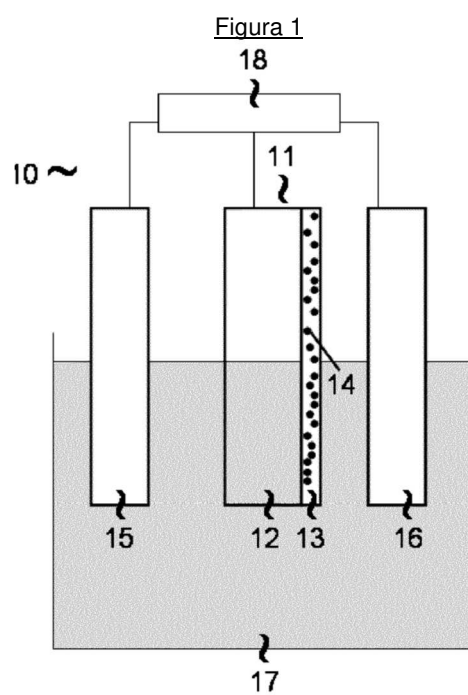


Figura 2

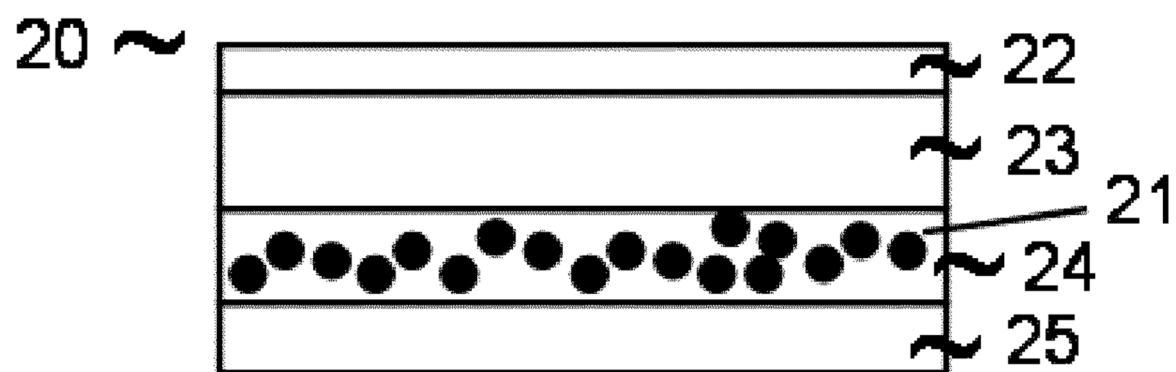


Figura 3

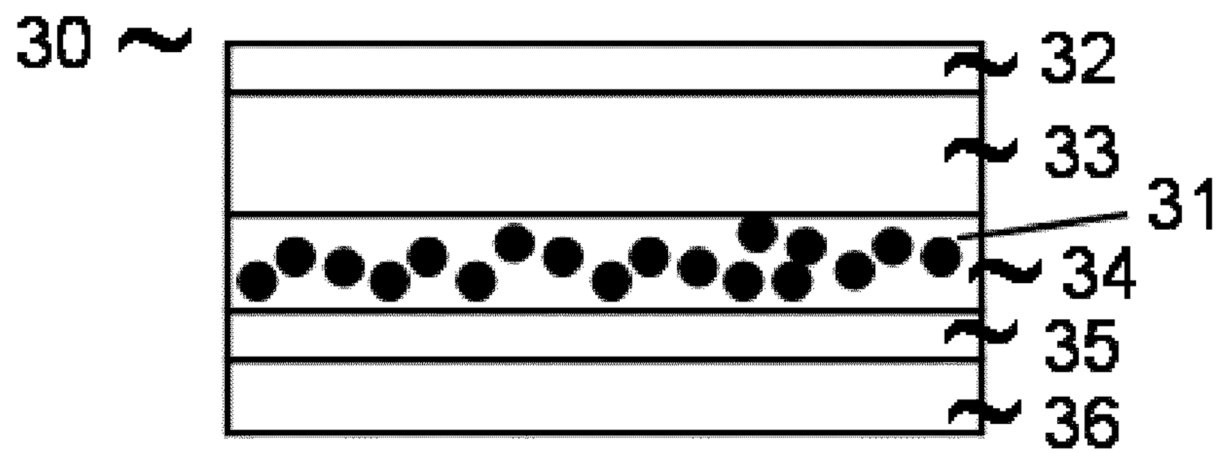


Figura 4

