

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 443**

51 Int. Cl.:

**C25B 1/00** (2006.01)

**C25B 9/20** (2006.01)

**H01L 31/068** (2012.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.12.2015** **E 15382658 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.04.2019** **EP 3184670**

54 Título: **Fotoelectrodos iluminados por la interfaz sustrato-electrodo (SE) y celdas fotoelectroquímicas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**29.11.2019**

73 Titular/es:

**REPSOL, S.A. (50.0%)**  
**C/Méndez Álvaro, 44**  
**28045 Madrid, ES y**  
**ENAGAS SERVICES SOLUTIONS, S.L.U. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**PENELAS PÉREZ, GERMÁN;**  
**HERNÁNDEZ ALONSO, MARÍA DOLORES;**  
**ANDREU, TERESA;**  
**MORANTE, JUAN RAMÓN y**  
**ROS, CARLES**

74 Agente/Representante:

**CONTRERAS PÉREZ, Yahel**

**ES 2 733 443 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

## FOTOELECTRODOS ILUMINADOS POR LA INTERFAZ SUSTRATO-ELECTRODO (SE) Y CELDAS FOTOELECTROQUÍMICAS

5

La presente descripción se refiere a fotoelectrodos para celdas fotoelectroquímicas, particularmente celdas fotoelectroquímicas de tipo filtro-prensa. La descripción se refiere además a métodos de fabricación de tales fotoelectrodos y a las celdas fotoelectroquímicas incluyendo los mismos.

## ANTECEDENTES

Son bien conocidas las celdas fotoelectroquímicas para las reacciones de oxidación y reducción (redox). En una celda fotoelectrolítica puede, por ejemplo, reducirse  $\text{CO}_2$  en el cátodo, mientras que la evolución del oxígeno tiene lugar en el ánodo. La reducción electroquímica del dióxido de carbono es bien conocida para producir compuestos orgánicos. Alternativamente, el agua puede ser reducida a hidrógeno en cuyo caso se obtiene hidrógeno en el cátodo mientras que el oxígeno se desprende en el ánodo. La división del agua bajo irradiación es una forma conocida para producir hidrógeno como combustible químico limpio.

Son conocidos los fotoelectrodos basados en absorbedores hechos de semiconductores con anchos de banda prohibida en el intervalo central del espectro solar, para optimizar la eficiencia de absorción de fotones. Tales fotoelectrodos se han utilizado para aumentar la productividad en los procesos fotoelectroquímicos para llegar a densidades de corriente más altas que las obtenidas con los absorbedores de óxido de metal que típicamente tienen anchos de banda prohibida superiores (por ejemplo, semiconductores de banda ancha tales como el  $\text{TiO}_2$ ) y mayores pérdidas causadas por una mayor recombinación de los portadores fotogenerados y longitudes de difusión más bajas de los portadores minoritarios.

En este sentido, se han utilizado fotoelectrodos basados en materiales semiconductores como el silicio, los compuestos III-V (GaAs o GaP entre otros) o los calcogenuros (CIS o Kesteritas entre otros) en procesos fotoelectroquímicos para aumentar las densidades de corriente. La correlación de sus anchos de banda prohibida con el espectro solar, las opciones de pasivación para obtener pequeñas velocidades de recombinación superficial con el consiguiente aumento de la vida útil de los portadores minoritarios y, al mismo tiempo, la posibilidad de controlar un nivel de dopaje permiten lograr densidades de corriente considerablemente mayores que las obtenidas con absorbedores de óxidos metálicos con grandes anchos de banda prohibida y tensión de circuito abierto aumentada, cerca de sus valores máximos teóricos. Los ejemplos de densidades de corriente que se obtuvieron utilizando diferentes absorbedores pueden, por ejemplo, ser los fotoelectrodos de  $\text{TiO}_2$ :  $1,2 \text{ mA/cm}^2$ , y los fotoelectrodos basados en silicio:  $18 \text{ mA/cm}^2$ .

Por lo general, tales fotoelectrodos se han utilizado con luz incidente sobre la interfaz electrolito-electrodo (iluminación EE) es decir, la reacción fotoelectrocatalítica tiene lugar en el lado iluminado del fotoelectrodo y, por lo tanto, no se pueden utilizar de manera eficiente, por ejemplo, como fotoelectrodos en celdas fotoelectroquímicas (PEC), por ejemplo, con una configuración de tipo filtro-prensa para desarrollar sistemas fotoelectrocatalíticos. En estos sistemas, los fotones tienen que cruzar la solución de electrolito con la consecuente pérdida de una parte de ellos por absorciones en la solución de electrolito. Por lo tanto, se necesita un electrolito de alta transmitancia en el rango de energía del espectro solar. Además, el uso de capas de electrocatalizadores para activar los procesos fotocatalíticos constituye otro factor limitante de la absorción de fotones, ya que es un factor limitante para la transmitancia efectiva del sistema. Además, la deposición de capas de electrocatalizadores en la interfaz donde se ilumina constituye un factor limitante para optimizar ambos tratamientos de pasivación para aumentar la vida útil de los portadores minoritarios, así como para optimizar el diseño del sistema (desde un punto de vista óptico) por ejemplo, proporcionando una capa antirreflectante.

Otros sistemas conocidos usan silicio como una oblea/sustrato con luz incidente sobre la interfaz sustrato-electrodo (iluminado SE). Sin embargo, bajo iluminación SE la interfaz electrodo-electrolito está en el lado opuesto con respecto a la luz incidente y debido al grosor del absorbedor (que es generalmente más grande que la longitud de difusión de los portadores) la mayoría de los electrones se pierden por recombinación cerca de la superficie del sustrato. La fotocorriente generada, por ejemplo, por un sustrato de silicio (Si) iluminado SE es, pues, limitada.

Es un objeto de la presente divulgación el proporcionar fotoelectrodos para celdas fotoelectroquímicas, por ejemplo, con una configuración de tipo filtro-prensa, que sean capaces de trabajar bajo iluminación SE y que superen, al menos parcialmente, los inconvenientes de la técnica anterior, aumentando la densidad de corriente generada.

## DESCRIPCIÓN

En un primer aspecto, se proporciona un fotoelectrodo para una celda fotoelectroquímica. El fotoelectrodo se extiende desde una superficie de extremo delantera a una superficie de extremo trasera opuesta, en el que la superficie de extremo delantera, durante el uso, se irradia con una luz incidente y la superficie de extremo trasera, durante el uso, contacta un electrolito de la celda fotoelectroquímica. El fotoelectrodo comprende una celda solar de contacto trasero que se extiende desde una superficie frontal de la celda solar que, durante el uso, constituye la superficie de extremo delantera del fotoelectrodo que se irradia con luz incidente hasta una superficie trasera de la celda solar opuesta que mira hacia la superficie de extremo trasera, en donde la superficie trasera de la celda solar comprende contactos emisores y colectores. Los contactos emisores y colectores están separados por primeras aberturas de la superficie trasera de la celda solar y los contactos emisores y colectores se recogen, respectivamente, en una barra colectora de emisores y una barra colectora de colectores. El fotoelectrodo comprende, además, una capa de pasivación de contactos que cubre la superficie trasera de la celda solar para separar los contactos emisores y los colectores del electrolito durante el uso. La capa de pasivación de contactos comprende, además, segundas aberturas en correspondencia con las primeras aberturas de la superficie trasera de la celda solar. El fotoelectrodo comprende, además, una capa de resina que cubre las aberturas y una porción de la capa de pasivación de contactos tal que, durante el uso, solamente portadores de carga de los contactos emisores atraviesan la capa de pasivación de contactos en su camino hacia el electrolito, mientras que portadores de carga de los contactos colectores se recogen en la barra colectora de colectores. El fotoelectrodo comprende, además, una capa de electrocatalizador que cubre, respectivamente, la capa de resina, la capa de pasivación de contactos, o ambas, en el que la capa de electrocatalizador constituye la superficie de extremo trasera que, durante el uso, contacta con el electrolito.

Por lo tanto, de acuerdo con este aspecto, se proporciona un fotoelectrodo iluminado SE adecuado para una celda fotoelectroquímica. Para ello, la divulgación comienza a partir de una celda solar de contacto trasero conocida que es aislada (impermeabilizada) de una manera especial con el fin de ser capaz de trabajar en contacto con un electrolito. Tal aislamiento especial comienza con un recubrimiento con una capa de pasivación con el fin de proteger los contactos de la celda solar de la corrosión, en caso de contacto con el electrolito, y la provisión de una capa de resina en correspondencia con los contactos colectores. De esta manera, el flujo de portadores de carga desde los contactos colectores, es decir, los contactos que están cubiertos por la resina, no puede atravesar la capa de pasivación para contactar con el electrolito de la celda fotoelectroquímica, pero se recoge en la barra colectora de colectores. Dicho en otras palabras, las zonas que están cubiertas por la resina corresponden a las zonas de colección, mientras que las zonas no cubiertas por la resina corresponden a las zonas emisoras.

Tal como se utiliza aquí, el término "barra colectora" debe entenderse como una región, por ejemplo, una tira o barra metálica, en la que los contactos eléctricos pueden ser recogidos o concentrados para ser, además, transferidos, por ejemplo, a un contraelectrodo.

En algunos ejemplos, la capa de pasivación de contactos puede comprender titanio (Ti). En otros, la capa de pasivación de contactos puede comprender un metal seleccionado de cromo (Cr), aluminio (Al), zinc (Zn), sus aleaciones y sus combinaciones.

El aislamiento especial comprende, además, la provisión de una capa de electrocatalizador para facilitar/acelerar la interacción de los portadores de carga de las zonas emisoras (contactos no cubiertos por la capa de resina) del fotoelectrodo con los reactivos en el electrolito cuando la luz incidente impacta sobre la superficie opuesta (superficie de extremo delantera) del fotoelectrodo. Al hacer esto, una celda solar de contacto trasero o una celda iluminada por la interfaz sustrato-electrodo (SE) puede utilizarse dentro de una celda fotoelectroquímica con un electrolito para llevar a cabo reacciones redox de electroquímica.

A lo largo de la presente divulgación una celda solar de contacto trasero debe ser entendida como una celda solar en la que los contactos emisores y colectores están ambos provistos en el mismo lado (lado posterior) que es opuesto al lado en el que la luz se irradia o incide (lado delantero). Esto significa que dentro de una celda fotoelectroquímica la interfaz electrodo-electrolito está en el lado opuesto con respecto a la luz incidente. Ejemplos de celdas solares de contacto trasero conocidos pueden comprender, por ejemplo, las celdas de contactos traseros interdigitados (Interdigitated Back Contact, IBC).

El hecho de que los contactos están en la superficie posterior (opuesta a aquella en la cual la luz puede incidir) asegura que toda la superficie frontal del fotoelectrodo sea una superficie eficaz de absorción de fotones. De esta manera, los fotones de la luz incidente ya no tienen que cruzar una solución electrolítica evitando, así, la pérdida de una parte de ellos por absorciones en la solución electrolítica. Esto también afecta el tipo de electrolito que se puede utilizar ya que ya no es necesario un electrolito de alta transmitancia en el rango de energía del espectro solar. Por lo tanto, es rentable.

Otro aspecto del uso de la iluminación SE es que se proporciona un mayor grado de libertad, al menos en términos de estructura y material de la superficie de extremo delantera, al menos en comparación con la estructura y el material de fotoelectrodos para iluminación EE. Esto es porque cuando se utiliza la iluminación SE o trasera, la superficie frontal

no necesita ponerse en contacto con el electrolito, por tanto se reduce la corrosión de la superficie frontal, extendiendo de este modo la vida útil del fotoelectrodo.

5 El uso de iluminación SE promueve, además, un aumento de la superficie efectiva del electrodo porque la totalidad de la superficie de extremo trasera del fotoelectrodo puede ponerse en contacto con el electrolito. Además, todos los contactos (emisores y colectores) se proporcionan en la superficie posterior, simplificando así su colección y previniendo pérdidas por sombreado.

10 En algunas realizaciones, la celda solar de contacto trasero puede comprender un sustrato semiconductor que tiene una superficie frontal del sustrato que define la superficie frontal de la celda solar, y una superficie trasera de sustrato opuesta que mira hacia la superficie trasera de la celda solar.

15 En estas realizaciones, el sustrato semiconductor puede seleccionarse de tipo n y de tipo p. La celda solar de contacto trasero puede comprender, además, una o más regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> y de tipo p<sup>+</sup>. Las regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> y de tipo p<sup>+</sup> pueden estar provistas alternadamente sobre la superficie trasera del sustrato, en el que una distribución de las regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> y de tipo p<sup>+</sup> depende del tipo de sustrato semiconductor. La celda solar de contacto trasero puede comprender, además, un colector de metal que cubre las regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> y de tipo p<sup>+</sup> para definir los contactos emisores y colectores tal que, durante el uso, el colector de metal recoge las regiones emisoras en la barra colectora de emisores y las regiones colectoras en la barra colectora de colectores. En  
20 estos casos, las primeras aberturas de la superficie trasera de la celda solar pueden ser proporcionadas en el colector de metal en correspondencia con uniones entre las regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> y de tipo p<sup>+</sup> con el fin de separar los contactos emisores de los contactos colectores. En estos casos, el colector de metal constituye la superficie trasera de la celda solar.

25 Como se usa en este documento, un semiconductor de tipo p se entiende como conteniendo en su mayoría agujeros libres, mientras que un semiconductor de tipo n se entiende como conteniendo en su mayoría electrones libres. Además, n<sup>+</sup> denota un semiconductor de tipo n con una alta concentración de dopaje y p<sup>+</sup> denota un semiconductor de tipo p con una alta concentración de dopaje.

30 La provisión de una o más regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> y de tipo p<sup>+</sup> en la superficie trasera del sustrato permite, por ejemplo, una distribución alternada de huecos y electrones optimizando así las densidades de corriente y los voltajes de circuito abierto. Y la provisión de un colector de metal que cubre las regiones dopadas permite la recogida de los contactos emisores y de los contactos colectores independientemente en cada barra colectora, garantizando así una superficie de extremo trasera libre de contactos eléctricos. Esto mejora la pasivación de la superficie de extremo  
35 trasera, es decir, optimiza la velocidad de recombinación de superficie, extendiendo por lo tanto tiempo de vida de los portadores de carga que viajan a las regiones dopadas.

40 En algunas realizaciones, la celda solar puede comprender, además, una primera capa de pasivación dispuesta entre el colector de metal y las regiones dopadas. La primera capa de pasivación puede estar provista de aberturas adicionales en correspondencia con cada región dopada de tal manera que, durante el uso, las aberturas adicionales permiten el tránsito de portadores de carga desde las regiones dopadas al colector de metal. La provisión de una primera capa de pasivación evita, o al menos reduce, la aparición de recombinaciones en la superficie de las regiones dopadas. Esto mejora la eficiencia de extracción de fotones de la luz incidente. En algunos ejemplos, la primera capa de pasivación puede comprender dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>), óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) o combinaciones de los mismos.  
45 Alternativamente, pueden ser previstos oxinitruros o nitruros de silicio, por ejemplo, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

50 En algunas realizaciones, el fotoelectrodo puede comprender, además, una capa antirreflectante que cubre una o más porciones de la superficie frontal de la celda solar que, durante el uso, se irradia con la luz incidente. La provisión de una capa antirreflectante aumenta la eficacia de absorción de fotones. En algunos de estos casos, toda la superficie frontal de la celda solar puede estar cubierta con la capa antirreflectante.

55 En algunas de estas realizaciones, la capa antirreflectante puede comprender óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). En más ejemplos, la capa antirreflectante puede comprender óxido de hafnio (HfO<sub>2</sub>), monóxido de silicio (SiO), dióxido de circonio (ZrO<sub>2</sub>), óxido de tántalo (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), fluoruro de cerio (CeF<sub>2</sub>), óxido de magnesio (MgO), fluoruro de magnesio (MgF<sub>2</sub>), dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). En algunas de estas realizaciones, la capa antirreflectante puede comprender una superficie rugosa que puede hacerse, por ejemplo, por técnicas de nano-estructuración.

60 En algunas realizaciones, el fotoelectrodo puede comprender, además, una segunda capa de pasivación dispuesta entre la capa de electrocatalizador y, respectivamente, la capa de resina o la capa de pasivación de contactos. En algunos ejemplos, la segunda capa de pasivación puede comprender dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). En más ejemplos, otros óxidos metálicos tales como, por ejemplo, óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y óxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) se pueden prever. La segunda capa de pasivación refuerza la capa de pasivación de contactos ya existente, proporcionada para mejorar la

estabilidad frente a la corrosión del fotoelectrodo. Y en más alternativas, se pueden prever resinas o polímeros conductores de electrones (o agujeros).

5 En algunas realizaciones, la segunda capa de pasivación puede tener un espesor en el rango de 1 a 250 nm, dependiendo de las propiedades dieléctricas del óxido de metal, por ejemplo,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Cuando se usa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ , en circunstancias, debido al efecto túnel, espesores alrededor de 1 - 5 nm pueden ser previstos.

10 La segunda capa de pasivación puede ser depositada usando cualquiera de las técnicas de deposición conocidas en la técnica tales como, por ejemplo, la deposición de capas atómicas (ALD), la deposición química de vapor (CVD), la deposición por láser pulsado (PLD), la pulverización catódica, los procesos sol-gel, o la aerografía. En algunas realizaciones, la segunda capa de pasivación puede comprender además elementos dopantes tales como, por ejemplo, aluminio (Al), niobio (Nb) o vanadio (V).

15 En algunas realizaciones, la capa de resina puede estar hecha de un polímero con alta resistencia química y térmica. En algunos casos, una formulación de ácido poliámico puede ser prevista. Por ejemplo, Durimide®, disponible comercialmente de Fujifilm Electronic Materials. En algunos de estos ejemplos, la capa de resina puede tener una resistencia térmica igual o superior a 200°C y una resistividad de volumen superior a  $10^{16}$  Ohm cm.

20 En algunas realizaciones, el electrocatalizador puede ser seleccionado de un metal, óxido de metal o hidróxido de metal, nitruro de metal, fosfuro de metal o un polímero conductor. El electrocatalizador puede ser seleccionado en función a la reacción que se lleva a cabo dentro de la celda fotoelectroquímica que es una selección evidente para los expertos en la técnica.

25 En algunas realizaciones, la capa de resina puede cubrir una porción de la capa de pasivación de contactos que está en correspondencia con los contactos colectores de tal manera que, durante el uso, sólo electrones de los contactos emisores atraviesan la capa de pasivación de contactos en su camino a contactar con el electrolito de la celda fotoelectroquímica mientras que los portadores de carga positivas (huecos) de los contactos colectores se recogen en la barra colectora de colectores. En estos casos, el fotoelectrodo es un cátodo. Los agujeros de los contactos colectores recogidos en la barra colectora de colectores, durante el uso, pueden por tanto ser transmitidos a un  
30 contraelectrodo (ánodo) que forma parte de la celda fotoelectroquímica.

35 En más realizaciones, la capa de resina puede cubrir una parte de la capa de pasivación de contactos que está en correspondencia con los contactos colectores de tal manera que, durante el uso, sólo portadores de carga positiva (agujeros) de los contactos emisores atraviesan la capa de pasivación de contactos en su camino a contactar con el electrolito de la celda fotoelectroquímica mientras que los electrones de los contactos colectores se recogen en la barra colectora de colectores. En estos casos, el fotoelectrodo es un ánodo. Los electrones de los contactos colectores recogidos en la barra colectora de colectores, durante el uso, pueden por tanto ser transmitidos a un contraelectrodo (cátodo) que forma parte de la celda fotoelectroquímica.

40 En un aspecto adicional, se puede proporcionar una celda fotoelectroquímica. La celda fotoelectroquímica comprende un primer fotoelectrodo sustancialmente como se ha descrito anteriormente. El primer fotoelectrodo está dispuesto de tal manera que, durante el uso, una luz incidente irradia su superficie de extremo delantera y su superficie de extremo trasera contacta un electrolito.

45 Dentro de la celda fotoelectroquímica, un proceso global puede así constar de dos partes principales: la absorción de luz por parte de la celda solar que resulta en la generación de portadores de carga (contactos emisores y colectores), y la utilización de dichos foto-portadores excitados para conducir reacciones catalíticas cuando se contactan con el electrolito. Los inventores han encontrado que con el uso de fotoelectrodos sustancialmente como se describen se consigue una eficacia mejorada de ejemplos de celdas fotoelectroquímicas.

50 Aún en un aspecto adicional, se proporciona un método de fabricación de un fotoelectrodo sustancialmente como se ha descrito anteriormente. El método comprende, proporcionar una celda solar de contacto trasero, proporcionar una capa de pasivación de contactos que cubre la superficie trasera de la celda solar, estando la capa de pasivación de contactos provista de segundas aberturas en correspondencia con las primeras aberturas. El método comprende,  
55 además, proporcionar una capa de resina para sellar las aberturas, en la que la capa de resina cubre, además, una porción de la capa de pasivación de contactos que está en correspondencia con los contactos colectores, y proporcionar una capa de electrocatalizador que cubre, respectivamente, la capa de resina y la capa de pasivación de contactos.

## 60 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Los ejemplos no limitantes de la presente descripción se describirán a continuación con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1a muestra una vista en sección transversal de un fotoelectrodo de acuerdo con una realización;

La figura 1b muestra una vista desglosada de la figura 1a;

- 5 Las figuras 2a y 2b muestran respectivamente una vista en sección transversal de un fotocátodo y un fotoánodo de acuerdo con una realización;

La figura 2c muestra una vista superior de un esquema de contactos emisores y colectores interdigitados;

- 10 La figura 3 muestra una vista superior del fotocátodo de la figura 2a dispuesto en una celda fotoelectroquímica;

La figura 4 muestra el cambio de densidad de corriente del fotoelectrodo ( $j_{\text{cátodo}}$ ) como una función del potencial del fotoelectrodo individual en un fotoelectrodo de acuerdo con el ejemplo 1;

- 15 La figura 5a muestra el cambio de densidad de corriente del fotoelectrodo ( $j_{\text{ánodo}}$ ) como una función del potencial del fotoelectrodo individual en un fotoelectrodo de acuerdo con el ejemplo 2;

La figura 5b muestra la densidad de corriente de ánodo ( $j_{\text{ánodo}}$ ) como una función del tiempo cuando se aplica un valor absoluto de tensión de acuerdo con el ejemplo 2; y

20

La figura 6 el cambio de densidad de corriente del fotoelectrodo ( $j_{\text{cátodo}}$ ) como una función del potencial del fotoelectrodo individual en un fotoelectrodo de acuerdo con el ejemplo 3,

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE EJEMPLOS

- 25 En estas figuras los mismos números de referencia se utilizarán para designar elementos coincidentes.

Las figuras 1a y 1b muestran vistas en sección transversal de un fotoelectrodo de acuerdo con una realización.

- 30 El fotoelectrodo puede extenderse desde una superficie de extremo delantera 10 a una superficie de extremo trasera opuesta 20. La superficie de extremo delantera 10 durante el uso se irradia con una luz incidente L y la superficie de extremo trasera 20 durante el uso contacta un electrolito de la celda fotoelectroquímica.

- 35 Como se muestra en las figuras 1a y 1b, el fotoelectrodo puede comprender una celda solar de contacto trasero 100 que puede extenderse desde una superficie frontal de la celda solar 110 a una superficie trasera de la celda solar opuesta 120. La superficie frontal de la celda solar 110 puede definir la superficie de extremo delantera 10 del fotoelectrodo que, durante el uso, se irradia con luz incidente L.

- 40 En esta forma de realización, la superficie trasera de la celda solar 120 puede comprender contactos emisores E y contactos colectores C. Los contactos E y C pueden estar separados por primeras aberturas 101 de la superficie trasera de la celda solar 120. Los contactos emisores E y los contactos colectores C pueden estar interdigitados, es decir, dispuestos en filas alternadas. Véase la figura 2c. Los contactos emisores E y los contactos colectores C pueden estar dispuestos de manera interdigitada definiendo "dedos" y pueden ser recogidos en extremos opuestos, los contactos emisores E en una barra colectora o área de almohadilla de emisores 111 y los contactos colectores C pueden ser recogidos en una barra colectora o área de la almohadilla de colectores 121. En realizaciones alternativas,
- 45 otras formas de disponer alternadamente los contactos emisores y los colectores se pueden prever, siempre y cuando las zonas de contactos emisores se puedan identificar/distinguir de zonas de contactos colectores y los contactos colectores se puedan recoger/concentrar para su posterior transmisión (durante el uso) a, por ejemplo, un contraelectrodo.

- 50 El fotoelectrodo puede comprender, además, una capa de pasivación de contactos 130 que cubre la superficie trasera de la celda solar 120. La capa de pasivación de contactos separa los contactos emisores E y colectores C de la superficie trasera de la celda solar 120 de un electrolito cuando se utiliza el fotoelectrodo en una celda fotoelectroquímica. Esto reduce la corrosión de los contactos proporcionados en la superficie trasera de la celda solar. En estos casos, la capa de pasivación de contactos 130 puede comprender titanio (Ti). Alternativamente, la capa de
- 55 pasivación de contactos puede comprender cromo (Cr), aluminio (Al), zinc (Zn) o sus aleaciones.

La capa de pasivación de contactos 130 puede comprender además segundas aberturas 131 en correspondencia con las primeras aberturas 101 de la superficie trasera de la celda solar 120.

- 60 Además, puede proporcionarse una capa de resina 140 para sellar las aberturas 101 y 131. En la realización de las figuras 1a y 1b, la capa de resina puede comprender una parte 141 que cubre un interior de las primeras 101 y segundas 131 aberturas y otra porción 142 que cubre áreas vecinas a o cerca de una embocadura de las segundas aberturas 131. En estos casos, la capa de resina puede comprender, además, una porción 143 que cubre parte de la

capa de pasivación de contactos que está en correspondencia con los contactos colectores C. De esta manera, durante el uso, sólo portadores de carga de los contactos emisores E atraviesan la capa de pasivación de contactos 130 en su camino hacia el electrolito mientras que los portadores de cargas de los contactos colectores C se recogen en la barra colectora de colectores (véase la figura 2c). En alternativas, la porción de la capa de resina que sella las 5 aberturas puede tener otras distribuciones, por ejemplo, un tapón o una capa recta, con tal de que selle las aberturas.

En todos los casos, la capa de resina puede comprender una formulación de ácido poliámico, disponible comercialmente de Fujifilm Electronic Materials, como la resina de protección Durimide®.

10 Además, en esta forma de realización, una capa de electrocatalizador 150 puede cubrir la capa de resina 140, la capa de pasivación de contactos 130, o ambas, respectivamente. La capa de electrocatalizador 150 constituye, por lo tanto, la superficie de extremo trasera del fotoelectrodo 20 que, durante el uso, contacta con el electrolito.

Las figuras 2a y 2b muestran, respectivamente, vistas en sección transversal de un fotocátodo y un fotoánodo de acuerdo con otra realización. La realización de las figuras 2a y 2b se diferencia de la de las figuras 1a y 1b en que una 15 capa de pasivación 160 puede estar dispuesta entre la capa de electrocatalizador 150 y la capa de resina 140 o la capa de pasivación de contactos 130, respectivamente. En estas realizaciones, la capa de pasivación 160 puede comprender dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>). En realizaciones alternativas, la capa de pasivación puede comprender otro óxido de metal, tal como por ejemplo, óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) o disulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>).

20 La realización de las figuras 2a y 2b difiere, además, de la de las figuras 1a y 1b en que se muestra una celda solar de contacto trasero que comprende un sustrato semiconductor u oblea. El sustrato semiconductor puede ser un sustrato semiconductor de silicio monocristalino o multicristalino (c-Si). En la figura 2a se muestra un sustrato semiconductor de c-Si de tipo p 102, en la figura 2b se muestra un sustrato semiconductor de c-Si de tipo n 103. En 25 realizaciones alternativas, otros sustratos o discos semiconductores capaces de absorber la luz incidente y crear portadores de carga libres se pueden prever. Por ejemplo, silicio amorfo, telurio de cadmio (CdTe), los compuestos III-V tales como el arseniuro de galio (GaAs) o fosfuro de galio (GaP) o calcogenuros como CIS o kesteritas o de cobre-indio-galio-diseleniuro (CIGS), entre otros.

30 En ambos casos, el sustrato semiconductor o la oblea se pueden extender desde una superficie frontal del sustrato 1022, 1032 que mira a la superficie frontal de la celda solar (véanse las figuras 1a y 1b), a una superficie trasera de sustrato opuesta 1021, 1031 que mira a la superficie trasera de la celda. La superficie trasera del sustrato 1021, 1031 puede estar provista de regiones dopadas tipo n<sup>+</sup> 1 y regiones dopadas tipo p<sup>+</sup> 2 dispuestas alternadamente, por ejemplo, intercaladas a fin de formar filas de contactos (en correspondencia con las regiones dopadas). En estos 35 casos, las regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> 1 y de tipo p<sup>+</sup> 2 pueden estar cubiertas por un colector de metal 170 que puede estar provisto de aberturas 171 en correspondencia con las uniones entre las regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> 1 y de tipo p<sup>+</sup> 2. El colector de metal puede, por lo tanto, tener una geometría que coincide con la de las regiones dopadas. En esta realización, el colector de metal se puede hacer, por ejemplo, de aluminio. Alternativamente, se pueden prever otros metales, polímeros conductores u óxidos metálicos conductores, tales como AZO o ITO.

40 Además, en esta realización, tal y como se muestra en las figuras 2a y 2b, se puede proporcionar una capa de pasivación 180 entre las regiones dopadas 1, 2 y el colector de metal 170. La capa de pasivación 180 puede estar provista de aberturas 181 en correspondencia con las regiones dopadas 1, 2 de tal manera que, durante el uso, las aberturas 181 permitan el tránsito de portadores de carga desde las regiones dopadas 1, 2 al colector de metal 170. 45 En este caso la capa de pasivación puede estar hecha de, por ejemplo, dióxido de silicio (SiO<sub>2</sub>) u óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

En la realización de la figura 2a, la capa de resina 140 puede cubrir una parte de la capa de pasivación de contactos 130 que está en correspondencia con las regiones dopadas de tipo p<sup>+</sup> 2. En estos casos, sólo los portadores de carga 50 de las regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> 1 pueden atravesar el colector de metal 170 y la capa de pasivación de contactos 130 en su camino hacia contactar con un electrolito de la celda fotoelectroquímica. Además, en estos casos, los portadores de carga de las regiones dopadas de tipo p<sup>+</sup> 2 pueden ser capturados por el colector de metal 170 y se recogen en la barra colectora de colectores (véase la figura 2c) de manera de estar configurados para ser transmitidos a un contraelectrodo que puede proporcionarse dentro de la celda fotoelectroquímica. Esto significa que las uniones 55 p/p<sup>+</sup> (tipo de semiconductor/tipo de región dopada) pueden aislarse a partir del electrolito y las uniones p/n<sup>+</sup> pueden emitirse a la reacción en el electrolito. El fotoelectrodo es, pues, un cátodo.

En esta realización, la capa de electrocatalizador 150 puede estar hecha de un catalizador seleccionado de catalizadores de reacción de evolución de hidrógeno (HER), capaces de reducir el agua a hidrógeno, o catalizadores 60 de reducción de CO<sub>2</sub>, capaces de reducir el CO<sub>2</sub> a productos tales como CO, CH<sub>4</sub>, HCOOH y C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. En casos alternativos, otros catalizadores se pueden prever tales como, por ejemplo, catalizadores de nitratos y de reducción de nitritos en soluciones de agua.

En la realización de la figura 2b, la capa de resina 140 puede cubrir una parte de la capa de pasivación de contactos 130 que está en correspondencia con las regiones dopadas de tipo  $n^+$  1. En estos casos, sólo los portadores de cargas de las regiones dopadas de tipo  $p^+$  2 pueden atravesar el colector de metal 170 y la capa de pasivación de contactos 130 en su camino hacia contactar con un electrolito de la celda fotoelectroquímica. Además, en estos casos, los portadores de carga de las regiones dopadas de tipo  $n^+$  1 pueden ser capturados por el colector de metal 170 y se recogen en la barra colectora de colectores de manera que se pueden configurar para que se transmitan a un contraelectrodo también proporcionado dentro de la celda fotoelectroquímica. Esto significa que las uniones  $n/n^+$  (tipo de semiconductor/tipo de región dopada) pueden aislarse del electrolito y las uniones  $n/p^+$  pueden emitirse a la reacción en el electrolito. El fotoelectrodo es, pues, un ánodo.

En esta realización, la capa de electrocatalizador 150 puede estar hecha de un catalizador seleccionado de catalizadores de reacción de evolución de oxígeno (OER). Los catalizadores OER son capaces de oxidar agua a oxígeno. Ejemplos de estos catalizadores pueden comprender Níquel (Ni), aleación de hierro-níquel (Ni-Fe), molibdeno (Mo), hierro (Fe), iridio (Ir), tantalio (Ta), rutenio (Ru), y sus aleaciones, hidróxidos, óxidos. En casos alternativos, otros catalizadores se pueden prever, por ejemplo, catalizadores para electro-oxidación de los contaminantes en soluciones de agua.

En todos los casos, la capa de electrocatalizador puede depender del fotoelectrodo, si es un fotoánodo o un fotocátodo, y de la reacción que se lleva a cabo en la celda electroquímica, es decir, la molécula objetivo que se reduce o se oxida. En términos generales, si el fotoelectrodo es un fotoánodo, entonces son deseables buenos evolucionadores de oxígeno tales como catalizadores OER capaces de oxidar, ejemplo, agua a oxígeno. Si el fotoelectrodo es un fotocátodo, entonces son deseables electrocatalizadores capaces de reducir el agua a hidrógeno (catalizadores HER). Alternativamente, son deseables electrocatalizadores capaces de reducir el  $CO_2$  a productos tales como Sn cuando el  $CO_2$  se reduce a formiato.

En otros casos, el electrocatalizador puede ser seleccionado a partir de un metal, óxido de metal o hidróxido de metal, nitruro de metal, fosforo de metal o un polímero conductor. En general, el objetivo es proporcionar un electrocatalizador que sea adecuado para la oxidación o reacción de reducción deseadas.

Las realizaciones de las figuras 2a y 2b difieren, además, de la de la figura 1a y 1b en que la superficie frontal del sustrato 1022, 1032 puede tener relieve. En estos casos, la textura puede ser en forma de una pirámide invertida. Otras formas alternativas pueden ser previstas. Un aspecto de proporcionar una forma con relieve es que reduce la reflexión mediante el aumento de las posibilidades de que la luz reflejada rebote de nuevo en la superficie, en lugar de hacia el aire circundante. Esto significa que así se aumenta la absorción efectiva de fotones. En estos casos, el camino inclinado creado por la forma de pirámide invertida aumenta la absorción efectiva de luz.

Y las realizaciones de las figuras 2a y 2b también difieren de las de las figuras 1a y 1b en que se puede proporcionar una capa antirreflectante 190 que cubre la superficie frontal del sustrato 1022, 1032. En estas realizaciones, la capa antirreflectante puede comprender óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ). Alternativamente, otros materiales antirreflectantes pueden utilizarse como óxido de hafnio ( $HfO_2$ ), monóxido de silicio (SiO), dióxido de circonio ( $ZrO_2$ ), óxido de tántalo ( $Ta_2O_5$ ), fluoruro de cerio ( $CeF_2$ ), óxido de magnesio (MgO), fluoruro de magnesio ( $MgF_2$ ) o dióxido de titanio ( $TiO_2$ ). La provisión de una capa antirreflectante mejora la absorción de fotones, al menos, al reducir la reflexión de la luz incidente.

Además, en estas realizaciones, la capa antirreflectante se puede proporcionar cubriendo toda la superficie frontal del sustrato. En más casos, la superficie frontal del sustrato puede estar cubierta sólo en parte por una capa antirreflectante.

Además puede proporcionarse una capa antirreflectante sustancialmente como se describe anteriormente en sustratos que tienen una superficie frontal lisa (plana).

Todos los fotoelectrodos sustancialmente como se describe anteriormente se pueden usar en una celda fotoelectroquímica.

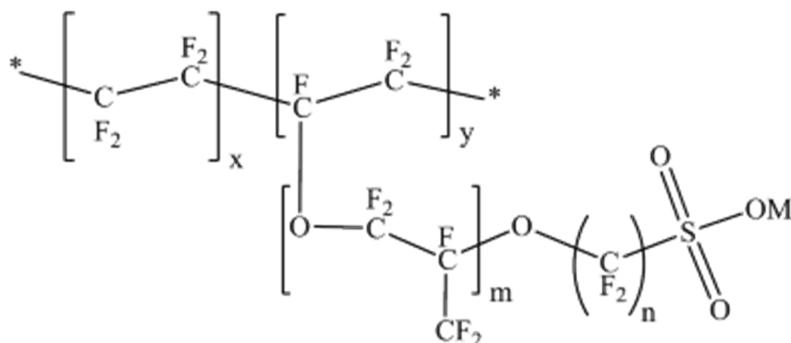
La figura 2c muestra una vista superior de los contactos emisores y colectores interdigitados de cualquiera de las figuras 2a o 2b. En esta figura la disposición intercalada de las regiones dopadas claramente puede ser identificada como filas o dedos 11, 12 (correspondientes a los contactos emisores y colectores) estando dispuestas alternativamente y que se extienden respectivamente a una zona de almohadilla o barra colectora 111, 121, donde la corriente eléctrica efectiva puede ser recogida con el fin de ser transferida a un contraelectrodo. En esta realización, se proporcionan las "barras colectoras" o zonas de almohadilla 111, 121 en los extremos opuestos a lo largo de una longitud longitudinal de las regiones dopadas de la celda solar.

La figura 3 muestra una realización de celda fotoelectroquímica que puede comprender un compartimento (por ejemplo, un tanque) 3 lleno de un electrolito. En una pared del compartimento 3 puede proporcionarse un primer fotoelectrodo 5 sustancialmente como el que se muestra en la figura 2a (es decir, un fotocátodo). En casos alternativos, el primer fotoelectrodo puede ser sustancialmente como el que se muestra en una cualquiera de las figuras 1a, 1b o 5 2b:

Además, en la realización de la figura 3, se puede disponer de un segundo electrodo 4 en el interior del compartimento 3 separado del primer fotoelectrodo 5. En este caso, el segundo electrodo 4 puede ser un ánodo. El primer fotoelectrodo y el segundo electrodo pueden estar conectados eléctricamente entre sí produciendo de este modo una 10 reacción química esperada, en función del tipo de electrodos y al electrolito de la celda. Un separador de intercambio de iones 6 puede estar provisto, además, dentro del electrolito, separado del primer fotoelectrodo 5 y del segundo electrodo 4. La disposición del separador de intercambio de iones puede, por tanto, dividir el compartimento en dos sub-compartimentos. En cada sub-compartimento puede utilizarse un electrolito diferente o el mismo, dependiendo de las circunstancias. Por ejemplo, se pueden prever un catolito y un anolito.

15 Generalmente, el separador de intercambio de iones puede ser una membrana químicamente resistente a anolitos y catolitos, por lo tanto, depende de la reacción que se lleve a cabo dentro de la celda fotoelectroquímica. En algunos casos, pueden usarse membranas de intercambio de iones catiónicas. En otros, se pueden usar membranas de intercambio aniónico.

20 Ejemplos de membranas de intercambio de iones catiónicas pueden comprender: politetrafluoretileno (PTFE) con cadenas laterales perfluoradas de diferentes longitudes fijadas en la estructura básica a través de uniones éter y terminadas en ácido sulfónico (-SO<sub>3</sub>H) mediante la siguiente estructura,



25

en donde, m es un número entero 0 - 3 (preferiblemente m = 1, 2, o 3), n es un número entero mayor a 2 (preferiblemente 2 o 3), x e y son cada uno un número entero de 1 - 100 (preferentemente un número entero de 3 a 30 80), M es H o un metal alcalino o un metal alcalinotérreo tal como Na, K, Li, Ca, Mg, respectivamente;

Ejemplos de membranas de intercambio de aniones pueden estar compuestas de una estructura básica de polímero con aminas cuaternizadas ancladas como con grupos funcionales para facilitar el movimiento de los iones OH- libres, que pueden utilizarse en la presente divulgación incluyen; trimetil amonio (TMA), metil-imidazolio, penta-metil- 35 guanidinio, y diazabicyclo [2,2,2] octano y;

Otros separadores se pueden prever tales como membranas de nano-filtración o membranas conductoras de iones basadas en cerámicos o basadas en óxidos metálicos.

40 Un detalle ampliado de la figura 3 muestra la vista en sección transversal del primer fotoelectrodo. Esta vista en sección transversal difiere del de la figura 2a en que la capa de pasivación (referencia 160 de la figura 2a) puede quitarse.

Como se muestra adicionalmente en el detalle ampliado de la figura 3, el fotocátodo puede estar dispuesto con su capa antirreflectante 190 mirando hacia un exterior del depósito 3. Y el fotocátodo puede además estar dispuesto con su capa de electrocatalizador 150 mirando hacia un interior del compartimento 3 para contactar una solución 45 electrolítica que puede proporcionarse dentro del compartimento 3.

El detalle ampliado de la figura 3 también muestra el separador de intercambio de iones 6 y los contactos 41 del segundo electrodo 4. Un cable de conexión 7 puede conectar los contactos 41 del segundo electrodo 4 con la 50 correspondiente barra colectora de colectores del primer fotoelectrodo (fotocátodo).

En todos los casos, para introducir un fotoelectrodo sustancialmente como aquí, en una celda fotoelectroquímica que comprende un electrolito y producir el contacto eléctrico en la barra colectora correspondiente, el fotoelectrodo puede proporcionarse dentro de un soporte que permite el contacto eléctrico de la barra colectora de colectores y puede contener juntas para evitar el corto circuito por contacto eléctrico con el electrolito.

5

En más alternativas, el segundo electrodo puede ser también un fotoelectrodo sustancialmente como se describe, por ejemplo, seleccionado de los ejemplos de las figuras 2a o 2b. En estos casos, el tipo de sustrato semiconductor del primer fotoelectrodo puede ser diferente que el tipo de semiconductor del segundo fotoelectrodo. Esto significa que, si el primer fotoelectrodo comprende un sustrato semiconductor de tipo n (fotoánodo), el segundo fotoelectrodo comprende un sustrato semiconductor de tipo p (fotocátodo) y viceversa.

10

En algunas formas de realización y en función de la reacción que se desea llevar a cabo dentro de la celda fotoelectroquímica, el electrolito puede comprender una sal de la fórmula  $M_mX_n$  en la que: M se puede seleccionar de magnesio, calcio, litio, potasio y sodio; X se puede seleccionar de aniones de ácidos débiles o fuertes seleccionados de carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, hidróxidos y haluros. En algunos de estos casos, el electrolito se puede seleccionar de  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NaCO}_2\text{CH}_3$ ,  $\text{KHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$  y  $\text{KClO}_4$ .

15

En más realizaciones, el electrolito de soporte puede comprender una sal de la fórmula  $M_mY_n$  en la que M puede seleccionarse de entre litio, potasio, sodio, magnesio, calcio y estroncio; Y puede ser un ion hidróxido o un contraión procedentes de ácidos minerales seleccionados de entre haluros, sulfatos, nitratos, cloratos y fosfatos. En algunos de estos casos, el electrolito puede ser seleccionado entre  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

20

En más realizaciones, otras capas de pasivación o diferentes capas de electrocatalizador se pueden usar para optimizar la aplicación de fotoelectrodos sustancialmente como se describe para diferentes reacciones para obtener diferentes productos en, por ejemplo la fotorreducción de agua o  $\text{CO}_2$  con el aumento de la productividad y la eficiencia ya sea actuando como un fotoánodo o como un fotocátodo dependiendo de la configuración de los contactos.

25

En algunas realizaciones, la luz incidente puede ser la luz solar natural o cualquier tipo de fuente de radiación que comprenda el intervalo de absorción de, por ejemplo, el silicio. Esto significa sustancialmente cualquier fuente de radiación que tenga una longitud de onda en el intervalo central del espectro solar. En general, se puede utilizar luz incidente que comprende una longitud de onda en la región de 350 a 1100 nm.

30

#### Procedimiento experimental

Para fabricar fotoelectrodos sustancialmente como se describen, el punto de partida fue una celda solar de contactos traseros de la tecnología IBC. Las celdas solares IBC fueron fabricadas por la Universidad Politécnica de Cataluña (UPC).

35

Las celdas solares IBC que se utilizaron tienen un área activa de  $9 \text{ cm}^2$  ( $3 \times 3 \text{ cm}$ ). De esta manera, a partir de cada oblea de silicio de un tamaño estándar de 4 pulgadas, se fabricaron cuatro celdas solares IBC.

40

Las celdas solares IBC se hicieron con una sección transversal sustancialmente como se explica en relación con las figuras 2a y 2b. Esto significa que se incluyeron interdigitados de regiones dopadas de tipo n y de tipo p (referencias 1 y 2 de las figuras 2a y 2b), es decir, dispuestas en filas o dedos (referencias 11 y 12 de la figura 2c) a lo largo de una longitud de la celda solar. Las regiones dopadas estaban cubiertas por una capa de aluminio de un espesor de 3 - 5 micras (colector de metal 170 de las figuras 2a y 2b).

45

Los siguientes ejemplos se realizaron en estas celdas solares IBC:

#### 50 Ejemplo 1 - Fotocátodo para la evolución de hidrógeno

La celda solar IBC comprendía una oblea de tipo p hecha de silicio y con un espesor de 280 micras.

Se aplicó una capa de titanio (Ti) de 25 nm en la parte superior del colector de metal de la celda solar IBC. La capa de titanio se aplicó mediante un proceso de haz de electrones.

55

Se depositó una capa de resina de protección Durimide® (resina comercialmente disponible de, por ejemplo, Fujifilm) con un espesor de 2 micras para sellar las aberturas y las regiones dopadas de tipo p+, tal y como se explica en relación con, por ejemplo, la figura 2a). La capa de Durimide® se aplicó mediante un proceso de recubrimiento por centrifugación y después del proceso de recubrimiento por centrifugación, se realizó un proceso de fotolitografía usando una máscara de revelado negativa para descubrir las zonas en correspondencia con las regiones dopadas de tipo n+ y la barra colectora de emisores de tal manera que, durante el uso, los portadores de carga de las regiones dopadas de tipo n+ alcanzan el electrolito y se permite el contacto eléctrico de la barra colectora de emisores. Se

60

realizó, un pequeño solapamiento de aproximadamente 50 micras en el área de barras colectoras de colectores para asegurar el aislamiento entre los contactos emisores y colectores.

Se depositó una capa de  $\text{TiO}_2$  que tiene un espesor de aproximadamente 100 nm, mediante deposición de capas atómicas (ALD) a  $200^\circ\text{C}$  y 3700 ciclos.

Se depositó una capa de platino (Pt) que tiene un espesor de aproximadamente 2 nm, sobre la capa de  $\text{TiO}_2$  por evaporación térmica y posterior recocido durante 1 hora en condiciones de vacío a  $200^\circ\text{C}$ .

10 Se irradó el fotoelectrodo utilizando un simulador solar de luz solar 16S equipado con un filtro de 300W Xe-lámpara y AM 1,5 G para crear un flujo de radiación de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$

Y el fotoelectrodo iluminado estaba en contacto con un electrolito que contenía 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

15 La figura 4 muestra la voltametría cíclica del fotocátodo donde se muestra el cambio de densidad de corriente del fotoelectrodo ( $j_{\text{cátodo}}$ ) como una función del potencial del fotoelectrodo individual. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s. Se estimó una eficiencia farádica de hidrógeno del 95% a partir de las mediciones volumétricas.

Ejemplo 2 - Fotoánodo para la evolución de oxígeno – evolución de hidrógeno o catalizador de reducción de  $\text{CO}_2$  en el contra-electrodo

La celda solar IBC comprendía una oblea de tipo n hecha de silicio y con un espesor de 280 micras.

Se aplicó una capa de titanio (Ti) de 30 nm en la parte superior del colector de metal de la celda solar IBC. La capa de titanio se aplicó mediante un proceso de evaporación.

25 Se depositó una capa resina de protección Durimide® (resina comercialmente disponible de, por ejemplo, Fujifilm) con un espesor de 5 micras para sellar las aberturas y las regiones dopadas de tipo  $n^+$  tal y como se explica en conexión con, por ejemplo, la figura 2b). La capa de Durimide® se aplicó por un recubrimiento por centrifugación y después del

30 proceso de recubrimiento por centrifugación, se realizó un proceso de fotolitografía usando una máscara de revelado negativo para descubrir las zonas en correspondencia con las regiones dopadas de tipo  $p^+$  y la barra colectoras de emisores de tal manera que durante el uso, los portadores de carga de las regiones dopadas de tipo  $p^+$  alcancen el electrolito y se permita el contacto eléctrico de la barra colectoras de emisores. Se realizó un pequeño solapamiento de aproximadamente 50 micras en el área de las barras colectoras de colectores para asegurar el aislamiento entre los contactos emisores y colectores.

35 Se depositó una capa de  $\text{TiO}_2$  que tiene un espesor de aproximadamente 100 nm, mediante deposición de capas atómicas (ALD) a  $150^\circ\text{C}$ .

40 Se depositó una capa de níquel (Ni) que tiene un espesor de aproximadamente 25 nm sobre la capa de  $\text{TiO}_2$  por evaporación térmica.

Se irradó el fotoelectrodo utilizando un simulador solar de luz solar 16S equipado con un filtro de 300W Xe-lámpara y AM 1,5 G para crear un flujo de radiación de  $100 \text{ mW cm}^{-2}$ .

45 Y el fotoelectrodo iluminado estaba en contacto con un electrolito que contenía 1M de KOH.

La figura 5a muestra la voltametría cíclica del fotoánodo donde se muestra el cambio de densidad de corriente del fotoelectrodo ( $j_{\text{ánodo}}$ ) como una función del potencial del fotoelectrodo individual. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s.

50 En la figura 5b se muestra un ensayo de estabilidad de 1 hora. La figura 5b muestra la densidad de corriente de ánodo ( $j_{\text{ánodo}}$ ) como una función del tiempo. El voltaje aplicado fue de 1,23 V vs. electrodo de hidrógeno reversible (RHE). Hubo una pérdida inicial de alrededor de 15 - 20% durante los primeros 5 minutos, después de eso la fotocorriente fue estable durante 1 hora.

Ejemplo 3 - Fotocátodo para la evolución de hidrógeno

La celda solar IBC comprendía una oblea de tipo p hecha de silicio y con un espesor de 280 micras.

60 Se aplicó una capa de titanio (Ti) de 30 nm en la parte superior del colector de metal de la celda solar IBC. La capa de titanio se aplicó mediante un proceso de evaporación.

Se depositó una capa de resina de protección Durimide® (resina comercialmente disponible de, por ejemplo, Fujifilm) con un espesor de 5 micras para sellar las aberturas y las regiones dopadas de tipo p<sup>+</sup> tal y como se explica en conexión con, por ejemplo, la figura 2a).

5 La capa de Durimide® se aplicó mediante un proceso de recubrimiento por centrifugación y después del proceso de recubrimiento por centrifugación, se realizó un proceso de fotolitografía usando una máscara de revelado negativo para descubrir las zonas en correspondencia con las regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> y la barra colectora de emisores de tal manera que durante el uso, los portadores de carga de las regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> alcanzan el electrolito y se permite el contacto eléctrico de la barra colectora de emisores. Se realizó un pequeño solapamiento de  
10 aproximadamente 50 micras en el área de las barras colectoras de colectores para asegurar el aislamiento entre los contactos emisores y colectores.

Se depositó la capa de platino (Pt) que tiene un espesor de aproximadamente 5 nm sobre la capa de resina por evaporación térmica y, además, por deposición por goteo (drop-casting).

15 El fotoelectrodo se irradió utilizando un simulador solar de luz solar 16S equipados con un filtro de 300W Xe-lámpara y AM 1,5 G para crear un flujo de radiación de 100 mW cm<sup>-2</sup>

Y el fotoelectrodo iluminado estaba en contacto con un electrolito que contenía 0,5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

20 La figura 6 muestra la voltametría cíclica del fotocátodo donde se muestra el cambio de densidad de corriente del fotoelectrodo ( $j_{\text{cátodo}}$ ) como una función del potencial del fotoelectrodo individual. La velocidad de barrido fue de 20 mV/s.

25 Aunque sólo un número de ejemplos se han descrito en el presente documento, otras alternativas, modificaciones, usos y/o equivalentes de los mismos son posibles. Además, todas las combinaciones posibles de los ejemplos descritos también están cubiertas. Por lo tanto, el alcance de la presente descripción no debe ser limitado por los ejemplos particulares, pero debería determinarse sólo por una lectura imparcial de las reivindicaciones que siguen.

30

35

40

45

50

55

60

## REIVINDICACIONES

1. Un fotoelectrodo para una celda fotoelectroquímica, extendiéndose el fotoelectrodo desde una superficie de extremo delantera (10) a una superficie de extremo trasera (20) opuesta, en el que la superficie de extremo delantera (10),  
5 durante el uso, se irradia con una luz incidente (L) y la superficie de extremo trasera (20), durante el uso, contacta un electrolito de la celda fotoelectroquímica, en el que el fotoelectrodo comprende  
- una celda solar de contacto trasero (100) que se extiende desde  
- una superficie frontal de la celda solar (110) que, durante el uso, constituye la superficie de extremo delantera (10) del fotoelectrodo a ser irradiada con la luz incidente (L), a  
10 - una superficie trasera de la celda solar (120) opuesta que mira hacia la superficie de extremo trasera (20), en el que la superficie trasera de la celda solar (120) comprende contactos emisores (E) y contactos colectores (C), estando los contactos emisores (E) y colectores (C) separados por primeras aberturas (101,171) de la superficie trasera de la celda solar (120), estando los contactos emisores (E) y los colectores (C) respectivamente recogidos, en una barra colectora de emisores (111) y una barra colectora de colectores (121) y  
15 en el que el fotoelectrodo comprende además  
- una capa de pasivación de contactos (130) que cubre la superficie trasera de la celda solar (120) para separar los contactos emisores (E) y los colectores (C) del electrolito durante el uso, en el que la capa de pasivación de contactos (130) comprende, además, segundas aberturas (131) en correspondencia con las primeras aberturas (101, 171) de la superficie trasera de la celda solar (120),  
20 - una capa de resina (140) que cubre las aberturas (101, 171 y 131) y una porción de la capa de pasivación de contactos (130) que está en correspondencia con los contactos colectores (C) tal que durante el uso sólo portadores de carga de los contactos emisores (E) atraviesan la capa de pasivación de contactos (130) en su camino hacia el electrolito, mientras que portadores de carga de los contactos colectores (C) se recogen en la barra colectora de colectores (121), y  
25 - una capa de electrocatalizador (150) que cubre, respectivamente, la capa de resina (140), la capa de pasivación de contactos (130), o ambas, en el que la capa de electrocatalizador (150) constituye la superficie de extremo trasera (20) que, durante el uso, contacta con el electrolito.
2. El fotoelectrodo de la reivindicación 1, en el que la celda solar de contacto trasero (100) comprende  
30 a) un sustrato semiconductor (102, 103) que tiene  
i) una superficie frontal del sustrato (1022, 1032) que define la superficie frontal de la celda solar (110), y  
ii) una superficie trasera del sustrato opuesta (1021, 1,031) que mira hacia la superficie trasera de la celda solar (120), en el que el sustrato semiconductor (102, 103) se selecciona de tipo n (103) y de tipo p (102),  
b) una o más regiones dopadas de tipo p<sup>+</sup> (2) y de tipo n<sup>+</sup> (1), en la que las regiones dopadas de tipo p<sup>+</sup> (2) y de tipo  
35 n<sup>+</sup> (1) se proporcionan alternadamente sobre la superficie trasera del sustrato (1021, 1031), en la que una distribución de las regiones dopadas de tipo p<sup>+</sup> (2) y de tipo n<sup>+</sup> (1) depende del tipo de sustrato semiconductor (102, 103), y  
c) un colector de metal (170) que cubre las regiones dopadas de tipo p<sup>+</sup> (2) y de tipo n<sup>+</sup> (1) definiendo respectivamente los contactos emisores (E) y colectores (C) tal que, durante el uso, el colector de metal (170) recoge los contactos emisores (E) en la barra colectora de emisores (111) y los contactos colectores (C) en la barra colectora de colectores  
40 (121), en la que las primeras aberturas (171) de la superficie trasera de la celda solar (120) se proporcionan en el colector de metal (170) en correspondencia con uniones entre las regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> (1) y las de tipo p<sup>+</sup> (2) con el fin de separar los contactos emisores (E) de los contactos colectores (C), en la que el colector de metal (170) constituye la superficie trasera de la celda solar (120).
- 45 3. El fotoelectrodo de la reivindicación 2, en el que el tipo de semiconductor es de tipo p (102), los contactos emisores (E) se definen por las regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> (1) y los contactos colectores (C) se definen por las regiones dopadas de tipo p<sup>+</sup> (2).
4. El fotoelectrodo de la reivindicación 2, en el que el tipo de semiconductor es de tipo n (102), los contactos emisores  
50 (E) se definen por las regiones dopadas de tipo p<sup>+</sup> (2) y los contactos colectores (C) se definen por las regiones dopadas de tipo n<sup>+</sup> (1).
- 5 El fotoelectrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, en el que la capa de resina (140) está hecha de un polímero que es químicamente estable, tiene una resistencia térmica igual o superior a 200°C y tiene una resistividad  
55 de volumen superior a 10<sup>16</sup> ohm.cm.
6. El fotoelectrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 5, que comprende, además, una segunda capa de pasivación (160) dispuesta entre la capa de electrocatalizador (150) y, respectivamente, la capa de resina (140) o la  
60 capa de pasivación de contactos (130).
7. Una celda fotoelectroquímica que comprende un primer fotoelectrodo (5) según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, estando el primer fotoelectrodo (5) dispuesto de tal manera que, durante el uso, una luz incidente

(L) irradia su superficie de extremo delantera (10) y la superficie de extremo trasera (20) está en contacto con un electrolito.

8. La celda fotoelectroquímica de la reivindicación 7, que comprende además:

- 5 un segundo electrodo (4) dispuesto distanciado del primer fotoelectrodo (5), y un separador de intercambio de iones (6) situado entre el primer fotoelectrodo (5) y el segundo electrodo (4), en la que el primer fotoelectrodo (5) y el segundo electrodo (4) están conectados eléctricamente entre sí.

9. La celda de la reivindicación 8, en la que uno del primer fotoelectrodo (5) y segundo electrodo (4) es un fotoelectrodo de acuerdo con la reivindicación 3 y el otro del primer fotoelectrodo (5) y segundo electrodo (4) es un fotoelectrodo de acuerdo con la reivindicación 4.

10. La celda de la reivindicación 7, que comprende además:

- 15 a) un compartimento catódico que comprende una estructura de soporte de cátodo que comprende un material catódico que actúa como un cátodo; una primera estructura de distribución de fluido y CO<sub>2</sub> gaseoso y una segunda estructura de distribución de fluido y CO<sub>2</sub> gaseoso; una o más juntas catódicas, estando colocadas las juntas catódicas entre la estructura de soporte de cátodo y las estructuras de distribución, y como extremos laterales del compartimento catódico; en la que la estructura de soporte de cátodo está dispuesta entre la primera y la segunda estructura de distribución;
- 20 b) un compartimento anódico que comprende una estructura de soporte de ánodo que comprende un material anódico que actúa como un ánodo; una estructura de distribución de fluido dispuesta de tal manera que la estructura de distribución de fluido está en una porción del compartimento anódico más cercana a la membrana que la estructura de soporte de ánodo; y una o más juntas anódicas, estando colocadas las juntas anódicas entre la estructura de soporte de ánodo y la estructura de distribución, y como extremos laterales del compartimento anódico; y
- 25 c) una membrana de intercambio de iones dispuesta entre el compartimento catódico y el compartimento anódico; en la que
- i) el material catódico es un electrodo poroso conductor con un material electrocatalizador de CO<sub>2</sub> inmovilizado;
- ii) la primera y segunda estructuras de distribución de fluido y CO<sub>2</sub> gaseoso y las juntas catódicas están dispuestas de manera que, durante el uso, permiten introducir un catolito y CO<sub>2</sub> gaseoso por separado en el compartimento catódico a través de diferentes puertos de entrada y dejan salir el catolito, productos líquidos y gaseosos y/o CO<sub>2</sub> no reaccionado conjuntamente a través de un puerto de salida;
- 30 iii) la estructura de distribución de fluido, la estructura de soporte de ánodo y las juntas anódicas están dispuestas de tal manera que, durante el uso, permiten introducir un anolito en el compartimento anódico a través de un puerto de entrada, y dejan salir el anolito y los productos de oxidación conjuntamente a través de un puerto de salida;
- 35 iv) el material anódico es un material anódico fotocatalítico y está localizado en un lado orientado hacia la membrana de una ventana óptica de la estructura de soporte de ánodo; y está dispuesto de tal manera que, durante el uso, es capaz de estar en contacto con el anolito que se introduce en el compartimento anódico a través del puerto de entrada y es capaz de activarse cuando la radiación utilizada para irradiar el compartimento anódico alcanza la ventana óptica por su lado opuesto que no está orientado hacia la membrana; y
- 40 v) el material anódico fotocatalítico y el material catódico de difusión de gas tienen una relación de área superficial comprendida de 1:1 a 1:0,02, en la que el material anódico es un fotoelectrodo de acuerdo con la reivindicación 4.

11. La celda de la reivindicación 7, que comprende además:

- 45 a) un compartimento catódico que comprende una estructura de soporte de cátodo que comprende un material catódico que actúa como un cátodo; una estructura de distribución de fluidos; una o más juntas catódicas, estando las juntas catódicas colocadas entre la estructura de soporte de cátodo y la estructura de distribución, y como extremos laterales del compartimento catódico;
- b) un compartimento anódico que comprende una estructura de soporte de ánodo que comprende un material anódico que actúa como un ánodo; una estructura de distribución de fluidos dispuesta de tal manera que la estructura de distribución de fluidos está en una porción del compartimento anódico más cercana a la membrana que la estructura de soporte de ánodo; y una o más juntas anódicas, estando las juntas anódicas colocadas entre la estructura de soporte de ánodo y la estructura de distribución, y como extremos laterales del compartimento anódico; y
- 50 c) un separador de intercambio de iones dispuesto entre el compartimento catódico y el compartimento anódico; en la que
- 55 i) el material catódico es un electrodo con material electrocatalizador de reacción de evolución de hidrógeno inmovilizado (HER);
- ii) la estructura de distribución de fluidos y las juntas catódicas están dispuestas de manera que, durante el uso, permiten introducir un catolito en el compartimento catódico a través de un puerto de entrada y dejan salir el catolito y el producto de la reducción conjuntamente a través de un puerto de salida;
- 60 iii) la estructura de distribución de fluidos, la estructura de soporte de ánodo y las juntas anódicas están dispuestas de tal manera que, durante el uso, permiten introducir un anolito en el compartimento anódico a través de un puerto de entrada, y dejan salir los productos el anolito y los productos de oxidación conjuntamente a través de un puerto de salida;

iv) el material anódico, es un electrodo que contiene un material electrocatalizador de reacción de evolución de oxígeno (OER), y

v) el material anódico y el material catódico tienen una relación de área superficial comprendida de 1:1 a 1:0,02,

en la que el material catódico es un fotoelectrodo de acuerdo con la reivindicación 3 o el material anódico es un fotoelectrodo de acuerdo con la reivindicación 4, estando el fotoelectrodo situado en un lado orientado hacia la membrana de una ventana óptica y, es capaz de ser activado cuando la radiación utilizada para irradiar alcance la ventana óptica por su lado opuesto que no mira hacia la membrana.

12. Un método de fabricación del fotoelectrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 6, que comprende:

- 10 - proporcionar una celda solar de contacto trasero (100),  
- proporcionar una capa de pasivación de contactos (130) que cubre la superficie trasera de la celda solar (120), estando la capa de pasivación de contactos (130) provista de segundas aberturas (131) en correspondencia con las primeras aberturas (101, 171),  
- proporcionar una capa de resina (140) para sellar las aberturas (101, 171 y 131), en el que la capa de resina cubre, además, una porción de la capa de pasivación de contactos (130) que está en correspondencia con los contactos colectores, y  
15 - proporcionar una capa de electrocatalizador (150) que cubre, respectivamente, la capa de resina (140) y la capa de pasivación de contactos (130).

20 13. El método de la reivindicación 12, que comprende, además, proporcionar una capa de pasivación (160) entre la capa de electrocatalizador (150) y, respectivamente, la capa de pasivación de contactos (130), la capa de resina (140), o ambas; en el que la capa de pasivación (160) está proporcionada por deposición de capas atómicas (ALD), por deposición por láser pulsado (PLD), por un proceso sol-gel.

25 14. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13, en el que la capa de resina (140) es proporcionada por recubrimiento por centrifugación y se utiliza fotolitografía para abrir áreas que no cubiertas por la resina.

15. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 12 - 14, en el que la capa de pasivación de contactos (130) es proporcionada por procesos de evaporación y la capa de electrocatalizador está proporcionada por procesos de

30 evaporación o por deposición de películas delgadas.

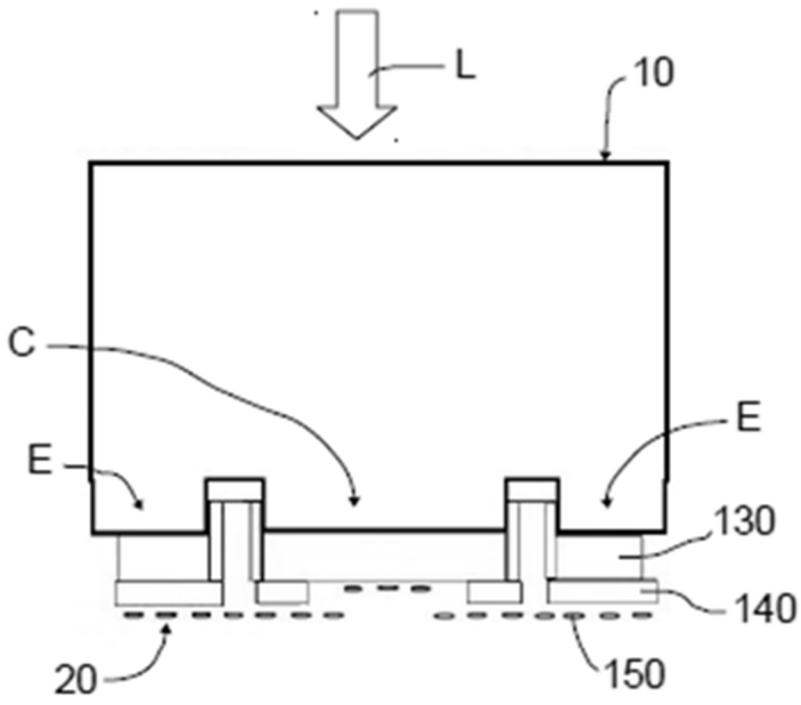


FIG. 1A

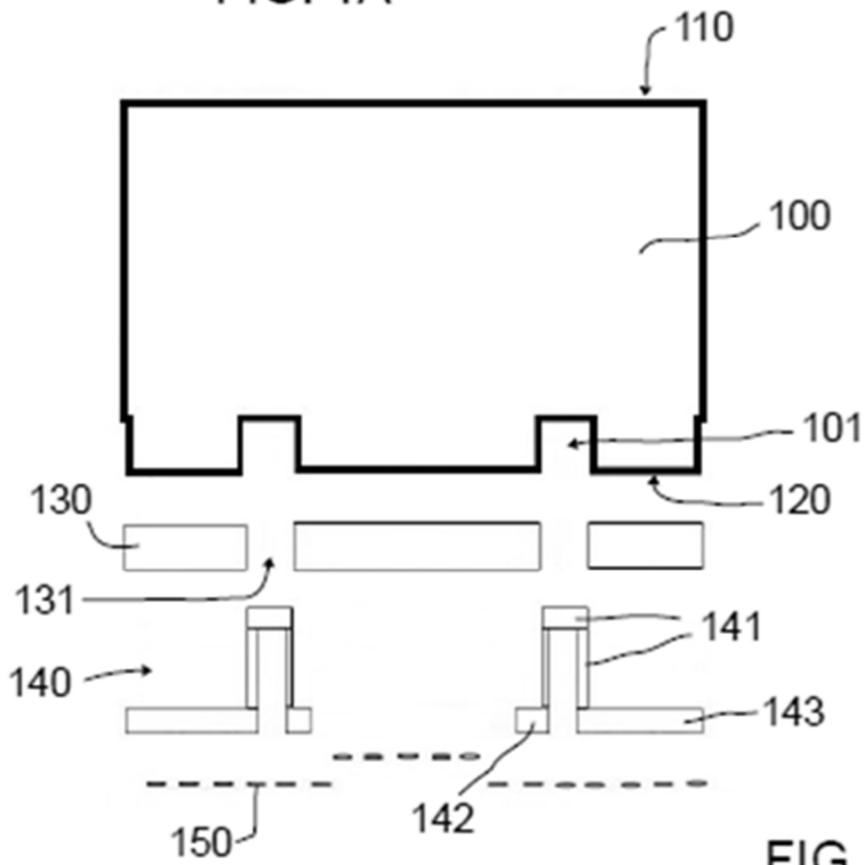


FIG. 1b

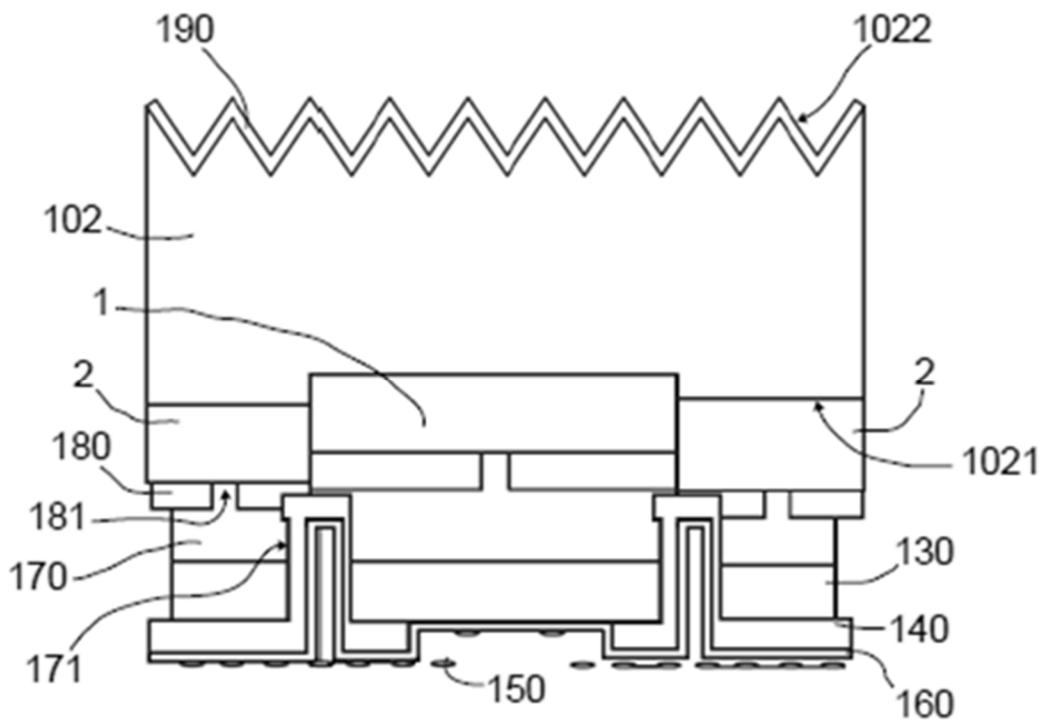


FIG. 2A

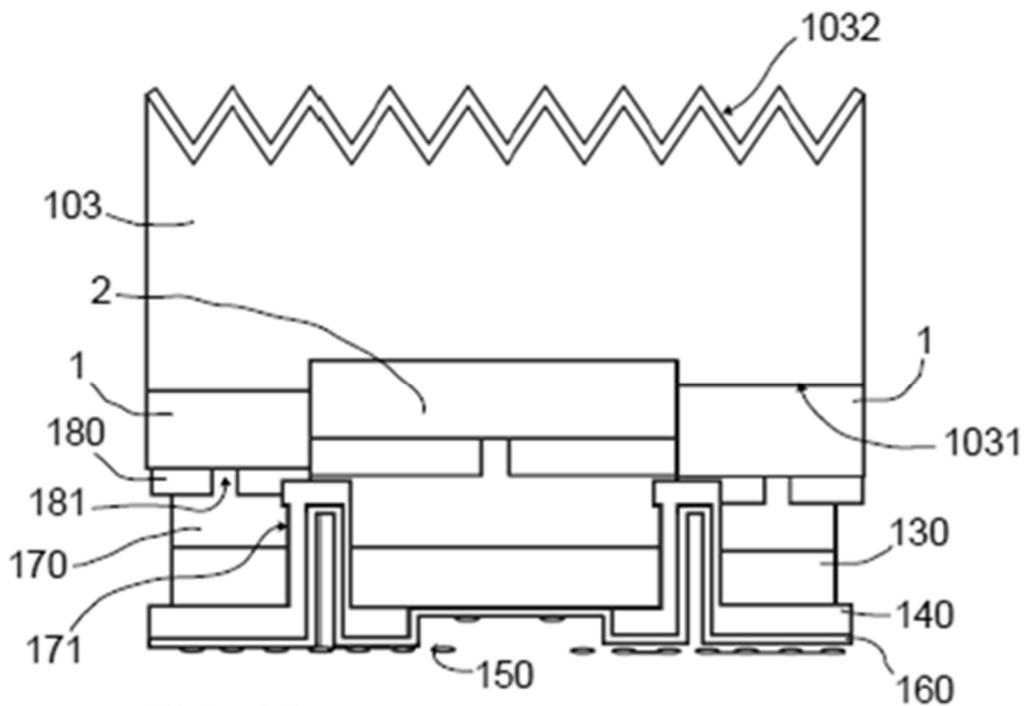


FIG. 2B

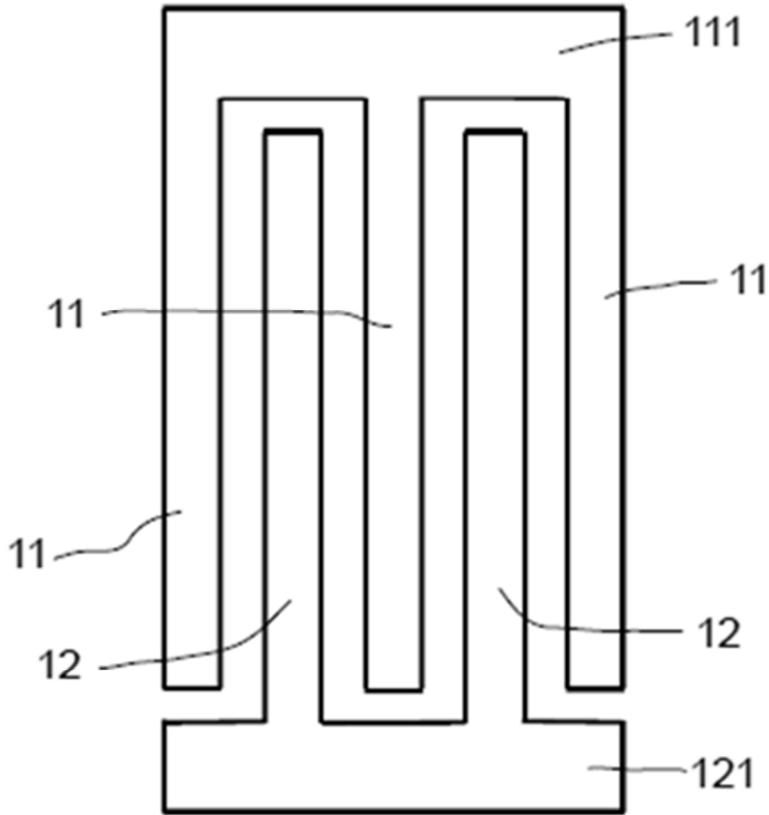


FIG. 2C

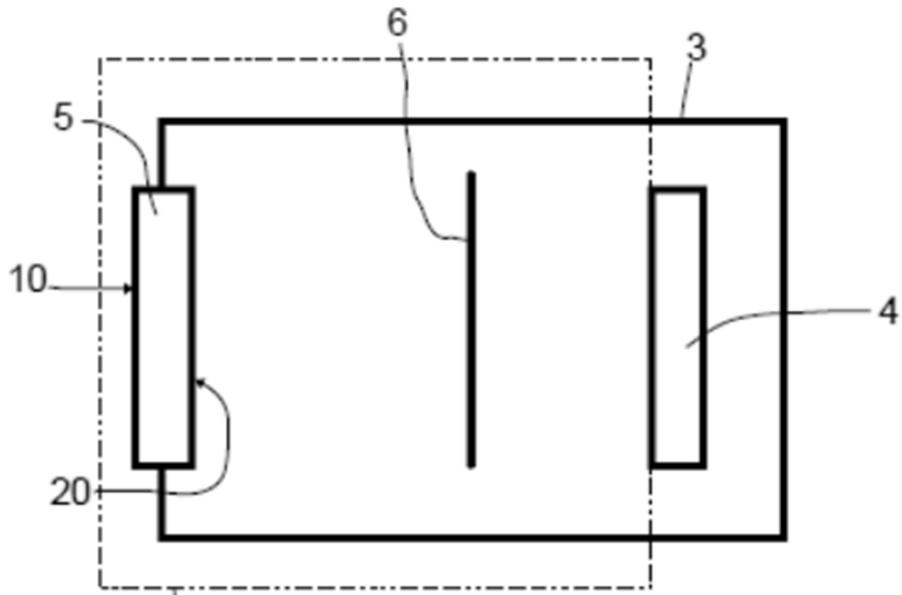
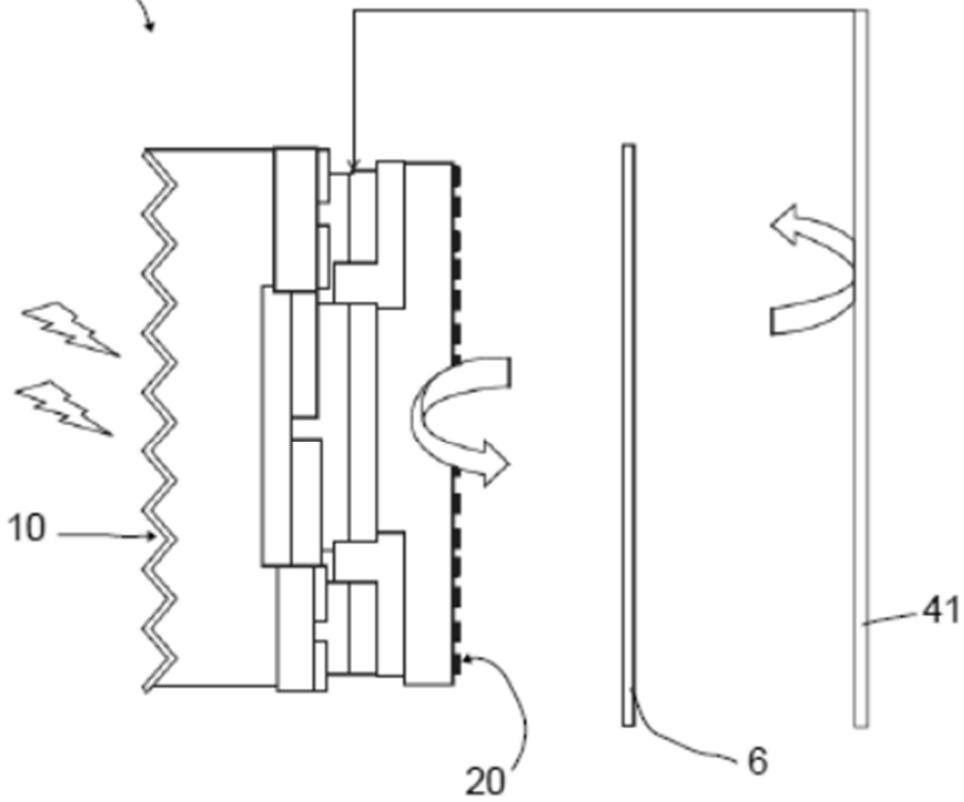


FIG. 3



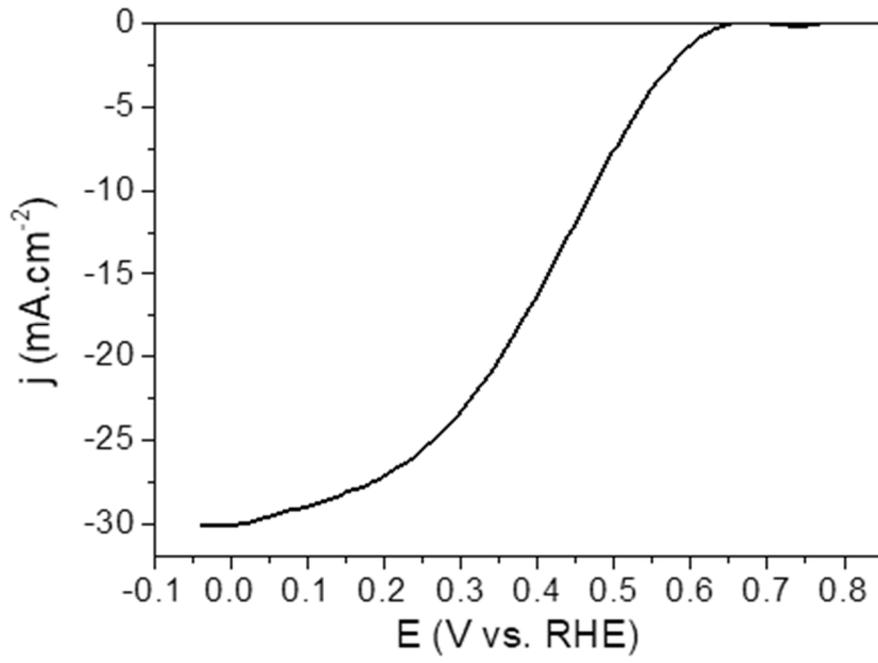


FIG. 4

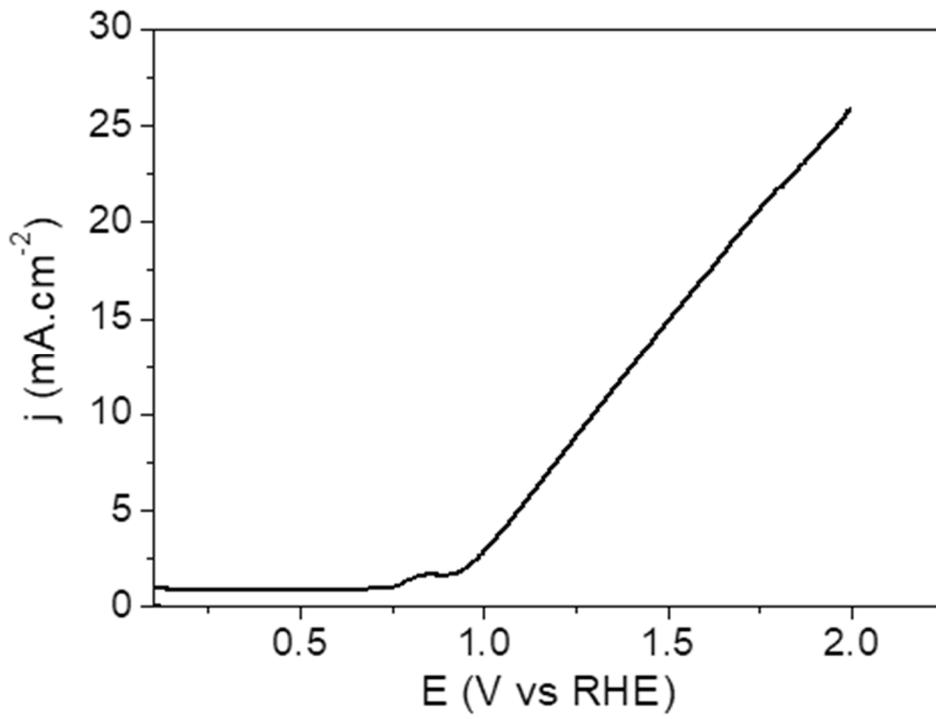


FIG. 5A

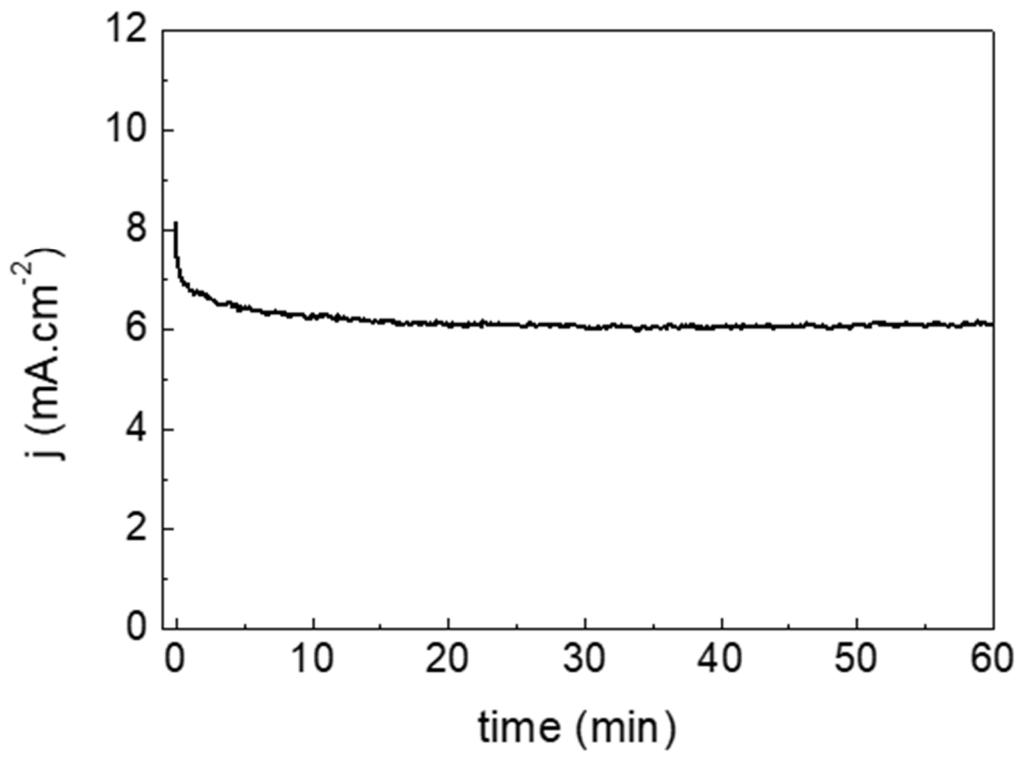


FIG. 5B

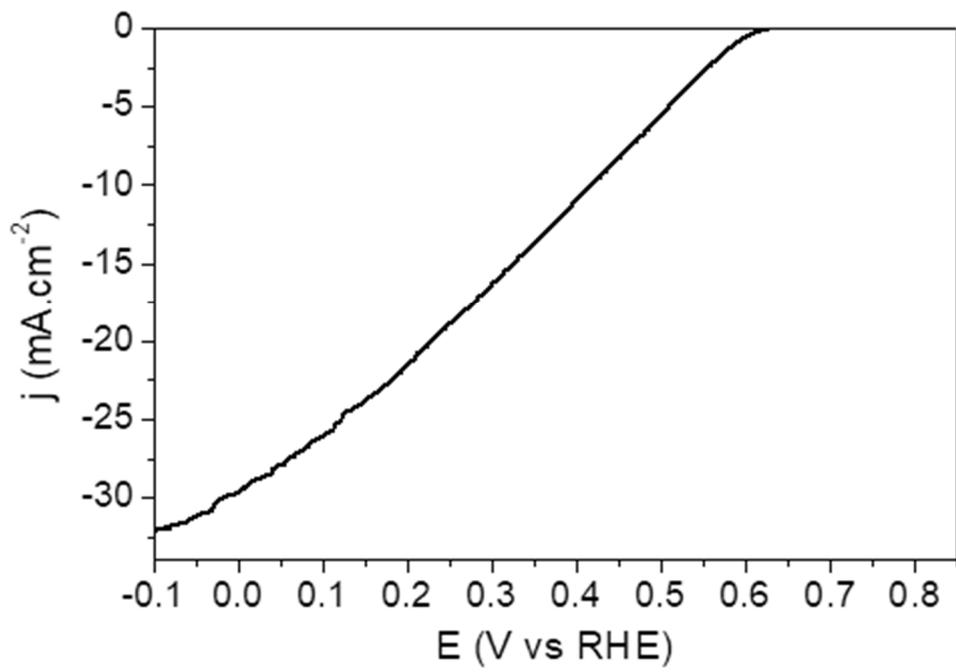


FIG. 6