

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 761 799**

51 Int. Cl.:

**C25B 11/06** (2006.01)

**H01L 31/04** (2014.01)

**H01M 14/00** (2006.01)

**C25B 11/04** (2006.01)

**C25B 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2010 E 16161955 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2019 EP 3056589**

54 Título: **Material de fotoelectrodo y material de fotocélula**

30 Prioridad:

**21.10.2009 JP 2009242432**

**07.04.2010 JP 2010088571**

**15.09.2010 JP 2010206914**

**08.10.2010 JP 2010229129**

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

**21.05.2020**

73 Titular/es:

**INTERNATIONAL FRONTIER TECHNOLOGY  
LABORATORY INC. (100.0%)**

**Kyodo Tsushin Building 2-5 Toranomom 2-chome,  
Minato-ku  
Tokyo 105-0001, JP**

72 Inventor/es:

**KOMATSU, NOBUAKI;  
ITO, TOMOKO;  
NANJO, SHIN-ICHIRO y  
NAGAI, HIROKI**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

ES 2 761 799 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

Material de fotoelectrodo y material de fotocélula

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un fotoelectrodo.

10 **Técnica anterior**

En general, con respecto a una reacción que no puede proseguir sin energía muy elevada, para impulsar dicha reacción con energía extremadamente baja se utiliza un fotocatalizador que provoca un estado de excitación electrónica mediante irradiación con luz.

15 Como fotocatalizadores se conocen los denominados catalizadores semiconductores, tales como óxido de titanio, óxido de cinc, sulfuro de cadmio y óxido túngstico, y catalizadores complejos, tales como un complejo de rutenio-bipiridilo.

20 Entre estos fotocatalizadores, el óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) es el más estable y no es, sustancialmente, biológicamente tóxico y, por lo tanto, se utiliza en la práctica como fotocatalizador para descomponer y eliminar óxidos de nitrógeno y sustancias orgánicas presentes en el aire. Sin embargo, para el óxido de titanio solo puede utilizarse luz ultravioleta que presente una longitud de onda de 380 nm o inferior. La luz ultravioleta en esta región de longitud de onda representa tan solo el 4% de la luz solar y, por lo tanto, el óxido de titanio logra solo una eficacia de utilización de la luz solar, que es la fuente de luz más abundante, del 4% a lo sumo, y en la práctica, a lo sumo, del 1% de la misma.

25 Los ejemplos típicos de reacciones fotocatalíticas de óxido de titanio incluyen la reducción de O<sub>2</sub> (formación de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), oxidación de H<sub>2</sub>O (generación de O<sub>2</sub>), reducción de metil-viológeno, reducción de N<sub>2</sub>, tratamiento de drenaje y una reacción de Kolbe fotocatalítica {CH<sub>3</sub>COOH → CH<sub>4</sub>(gas) + CO<sub>2</sub>}.

30 El óxido de titanio presenta una capacidad fotocatalítica, así como capacidad para actuar como fotoelectrodo para electrolizar agua, lo que se conoce como efecto Honda-Fujishima, y una capacidad fotovoltaica que se utiliza en células solares.

35 Los documentos JP-A-2004-290748 (patente japonesa nº 4214221) y P-A-2004-290747 (patente japonesa nº 4247780) muestran cuarzo fundido tratado con un ácido de halógeno como material que tiene una capacidad fotocatalítica similar a la del óxido de titanio.

40 La publicación internacional nº WO2005/089941 muestra cuarzo sintético tratado con ácido fluorhídrico como material que tiene capacidad fotocatalítica.

45 Este fotocatalizador actúa como fotocatalizador en un intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm, que es más amplio que el intervalo de longitud de onda para el catalizador que utiliza cuarzo fundido mostrado en los documentos JP-A-2004-290748 y JP-A-2004-290747.

Con respecto al cuarzo sintético tratado con ácido fluorhídrico, la publicación internacional nº WO2005/089941 tiene, en los párrafos [0021] a [0023], la descripción siguiente.

50 El cuarzo sintético se activa mediante el tratamiento con fluoruro de hidrógeno tal como se ha mencionado anteriormente, lo que se explica de la forma siguiente. Cuando el SiO<sub>2</sub> y el HF están en contacto entre sí, el Si presente en la superficie se une al F, de forma que los electrones enlazados son atraídos hacia el lado del F y se debilita el retroenlace. Como consecuencia, este sitio resulta atacado por las moléculas H+F- separadas, y el retroenlace se escinde, de forma que el Si presente en la superficie más superior es fluorado, y simultáneamente uno de los enlaces de la capa inmediatamente inferior a la superficie se hidrogena.

55 El estado anterior se transmite sucesivamente, y el Si de la superficie más superior se separa finalmente en forma de SiF<sub>4</sub>, permaneciendo radicales SiH<sub>3</sub> sobre la superficie.

60 En los radicales SiH<sub>3</sub>, sin embargo, el enlace Si-Si entre el Si del radical y el Si de la capa siguiente es muy débil, y además los electrones enlazados son atraídos débilmente hacia el lado del H y, por lo tanto, el enlace Si-Si se escinde fácilmente, de forma que el Si es reemplazado fácilmente por el H de las moléculas de HF, proporcionando una forma de SiH. Por lo tanto, el H se expone sobre la superficie de Si (111), provocando así un estado activado.

65 El cuarzo sintético tratado con fluoruro de hidrógeno se separa de la solución y se lava con agua destilada de 2 a 5 veces, operación seguida por secado al aire, para obtener el fotocatalizador.

El cuarzo sintético se activa mediante fluoruro de hidrógeno tal como se ha mencionado anteriormente, pero el cuarzo natural, que comprende la misma sílice cristalina, no se activa con el fluoruro de hidrógeno. El motivo de esto no se ha elucidado aún.

5 La publicación internacional WO2006/095916 muestra óxido de cinc, dióxido de estaño, óxido de tungsteno y carburo de silicio como materiales de fotoelectrodo semiconductores diferentes al dióxido de titanio utilizado en la región ultravioleta.

10 Además, se muestran silicio, arseniuro de galio, titanato de estroncio, seleniuro de cadmio y fosfuro de galio como materiales de fotoelectrodo semiconductores utilizados en la región de la luz visible.

15 El documento US 5.672.444 A divulga un electrodo de material compuesto para una batería de acumulación fotorrecargable que incluye un papel de filtro de fibra de vidrio como material base, una película de polipirrol que recubre una superficie del papel de filtro para proporcionar un polímero conductor y un gel de ácido politúngstico previsto sobre la película de polipirrol en forma de un conglomerado para proporcionar una propiedad fotocatalítica.

Los documentos JP-2004290747 y US-2007/042902 A1 divulgan un óxido de silicio tratado con ácido fluorhídrico como un fotocatalizador para la degradación de los contaminantes orgánicos.

## 20 Referencias de la técnica anterior

Documento 1: JP-A-2004-290748

Documento 2: JP-A-2004-290747

Documento 3: Publicación internacional nº WO2005/08994

25 Documento 4: Publicación internacional nº WO2006/095916

## Divulgación de la invención

### Objeto de la invención

30 Para el fotoelectrodo y la célula solar que utilizan cada uno óxido de titanio, solo se utiliza la luz ultravioleta que presenta una longitud de onda de 380 nm o inferior, que está presente en una proporción de solo el 4% en la luz solar y, por lo tanto, su eficacia es reducida.

35 Para ampliar el intervalo disponible de luz utilizando un colorante para la región de luz visible que presenta una longitud de onda superior a la de la luz ultravioleta, una célula solar sensibilizada con colorante que utiliza un colorante de complejo de rutenio se conoce como célula de Gratzel. La célula de Gratzel tiene teóricamente una eficacia de utilización del 30%, en la práctica a lo sumo del 10%.

40 El material colorante de complejo de rutenio es desventajoso no solo porque es caro, sino también porque el colorante se descompone si se utiliza durante un periodo largo y esto se traduce en una limitación de su vida útil.

45 También pueden utilizarse otros colorantes, en particular diversos tipos de colorantes orgánicos, pero los colorantes orgánicos tienen la limitación de su vida útil.

50 Un objetivo de la invención según la presente solicitud es proporcionar un fotoelectrodo según la reivindicación 1, que solucione los problemas que se presentan con el fotoelectrodo y la célula solar que utilizan óxido de titanio y que sean baratos y no requieran un material colorante de complejo de rutenio, que es caro y tiene problemas con respecto a su vida útil.

## Medios

55 En el contexto de la presente invención se ha descubierto que el cuarzo sintético y el cuarzo fundido sirven como material de fotoelectrodo.

En el contexto de la presente invención se ha descubierto que el cuarzo sintético y el cuarzo fundido tratados cada uno con ácido de halógeno sirven como material de fotoelectrodo.

60 Además, en el contexto de la presente invención se ha descubierto que el cuarzo sintético y el cuarzo fundido, tratado cada uno con el ácido de halógeno, sirven como material de fotocélula.

Además, se ha descubierto que otros vidrios que incluyen óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), es decir, vidrio sodocálcico, vidrio no alcalino y vidrio de borosilicato, también sirven como material de fotoelectrodo o material de fotocélula.

65 En la invención según la presente solicitud, un material obtenido tratando una composición de óxido de silicio con el ácido de halógeno se utiliza como material de fotoelectrodo o material de fotocélula.

La composición que incluye óxido de silicio utilizada en el material es cuarzo sintético.

5 La composición que incluye óxido de silicio utilizada en el material es vidrio de cuarzo fundido.

La composición que incluye óxido de silicio utilizada en el material es vidrio sodocálcico.

La composición que incluye óxido de silicio utilizada en el material es vidrio no alcalino.

10 La composición que incluye óxido de silicio utilizada en el material es vidrio de borosilicato.

El ácido de halógeno utilizado en el tratamiento con ácido de halógeno es ácido fluorhídrico.

15 El ácido de halógeno utilizado en el tratamiento con ácido de halógeno es ácido clorhídrico.

La utilización del material es un fotoelectrodo.

La utilización del material es una fotocélula.

## 20 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 representa una disposición, en principio, de un aparato de fotoelectrólisis de agua que utiliza el material de fotoelectrodo según la presente invención.

25 La figura 2 representa una disposición, en principio, de una fotocélula que utiliza el material de fotocélula según la presente invención.

La figura 3 representa la disposición específica de la fotocélula.

## 30 **Descripciones de la invención**

Las composiciones de los materiales utilizados en las formas de realización y el tratamiento de las mismas son las siguientes:

35 (1) Cuarzo sintético:  $\text{SiO}_2$  cristalino

(2) Vidrio de cuarzo fundido:  $\text{SiO}_2$  amorfo

40 (3) Vidrio sodocálcico:  $\text{SiO}_2$ : 71,9%,  $\text{CaO}$ : 7,8%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1,7%,  $\text{MgO}$ : 4,0%,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 13,3%

(4) Vidrio no alcalino:  $\text{SiO}_2$ : 55,0%,  $\text{CaO}$ : 23,0%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 14,2%,  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 6,2%

(5) Vidrio de borosilicato:  $\text{SiO}_2$ : 33,0%,  $\text{CaO}$ : 6,8%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1,3%,  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 37,4%,  $\text{MgO}$ : 5,5%,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 16,0%.

45 La descripción de los componentes que presentan un contenido inferior al 1% se ha omitido.

La muestra de vidrio anterior se sumerge en una solución acuosa de ácido fluorhídrico y se lava con agua, y después se seca y se pulveriza.

50 Además del ácido fluorhídrico se utiliza ácido clorhídrico como el ácido de halógeno, pero se prefiere el ácido fluorhídrico.

Se considera que también es posible utilizar otros ácidos de halógeno.

55 Se ha confirmado que una muestra de vidrio que no esté tratada con el ácido de halógeno también sirve como material de fotoelectrodo.

Se utiliza una luz fluorescente como fuente de luz interior, y la iluminancia obtenida en ese caso es de 15.000 a 19.000 lux.

60 Con respecto a una luz exterior, puede obtenerse una iluminancia de 6.000 a 7.000 lux en la sombra, y puede obtenerse una iluminancia de aproximadamente 50.000 a 100.000 lux a partir de la luz solar.

## **Forma de realización 1**

65 Se describe en primer lugar un ejemplo del fotoelectrodo.

Un aparato que utiliza la capacidad para actuar como fotoelectrodo del vidrio tratado por halogenación se describe haciendo referencia a la figura 1.

5 En la figura 1, el número de referencia 1 representa un ánodo; 2 un material de fotoelectrodo dispuesto sobre el ánodo 1; 3 un cátodo; 4 agua mezclada con un electrolito apropiado y 5 una carga conectada entre el ánodo 1 y el cátodo 3.

10 El ánodo 1 está formado por Ni/NiO o un metal noble, y soporta sobre el mismo el material de fotoelectrodo 2. El tamaño del ánodo es de 20 mm x 20 mm.

15 La muestra de vidrio anterior se sumerge en la solución acuosa al 5% de ácido fluorhídrico durante 5 minutos y se lava con agua, y a continuación se seca y se pulveriza de manera que el diámetro de las partículas resultantes sea de 0,2 mm o inferior.

Como cátodo 3, por ejemplo, se utiliza platino o carbono.

Como carga 5, se utiliza un resistor.

20 Cuando el material de fotoelectrodo 2 se irradia con una luz de 200 a 800 nm de longitud de onda y la luz es absorbida por el material de fotoelectrodo, tiene lugar la separación de cargas en el material de fotoelectrodo, y el estado resultante tiene una determinada durabilidad, de tal forma que los electrones reaccionan con el agua y la reducen formando H<sub>2</sub> y los huecos positivos oxidan el agua formando O<sub>2</sub>.

25 De esta forma se generan hidrógeno y oxígeno y simultáneamente los electrones fluyen desde el cátodo 3 hacia el ánodo 1 a través de la carga 5, es decir, una corriente fluye desde el ánodo 1 hacia el cátodo 3.

30 Utilizando el electrodo 1 que presenta un área de 20 x 20 mm<sup>2</sup> y una solución electrolítica de 0,5 mol/l obtenida disolviendo 0,71 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en 10 ml de agua pura, la corriente que fluye cuando se irradia con una luz de 15.000 a 19.000 lux utilizando una luz fluorescente se muestra en la tabla 1.

Además, también se muestra la cantidad del gas hidrógeno generado por electrólisis del agua, que se determina haciendo un cálculo a partir del valor de corriente obtenido anteriormente.

35 [Tabla 1]

Materiales de fotoelectrodo	Corriente (μA)	Gas hidrógeno (μl)
Cuarzo sintético	0,2	0,84
Vidrio de cuarzo fundido	0,1	0,42
Vidrio sodocálcico	0,1	0,42
Vidrio no alcalino	0,1	0,42
Vidrio de borosilicato	0,1	0,42

### Forma de realización 2

40 Utilizando ácido clorhídrico como tratamiento de ácido de halógeno y una solución acuosa de sulfato de sodio como solución electrolítica, un electrodo de cuarzo sintético hace que fluya una corriente de 0,1 μA.

A partir de un cálculo, la cantidad de hidrógeno obtenida por electrólisis con la corriente anterior es de 0,42 μl por hora.

### 45 Forma de realización 3

A continuación se describe un ejemplo de la fotocélula.

50 La figura 2 representa una vista esquemática de la disposición de la fotocélula según la invención.

En la figura 2, el número de referencia 11 representa un electrodo; 13 un contraelectrodo; 12 un fotoelectrodo dispuesto sobre el electrodo 11; 14 una solución electrolítica y 15 una carga conectada entre el electrodo 11 y el contraelectrodo 13.

55 El electrodo 11 está formado por Ni/NiO o un metal noble y soporta sobre el mismo el material de fotoelectrodo 12 que comprende SiO<sub>2</sub>.

En esta caso se utiliza un fotoelectrodo obtenido sumergiendo granos de vidrio que comprenden SiO<sub>2</sub> o similares en una solución acuosa al 5% de ácido fluorhídrico durante 5 minutos y lavándolos con agua, y después secándolos y pulverizándolos para lograr un diámetro de las partículas resultantes de 0,2 mm o inferior.

5 Como contraelectrodo 13, por ejemplo, se utiliza platino o carbono y, como carga 15, se utiliza un resistor.

10 Cuando el fotoelectrodo 12 se irradia con luz que presenta una longitud de onda de 200 a 800 nm y la luz es absorbida por el fotoelectrodo, se genera electricidad en el fotoelectrodo 12 y fluyen electrones desde el electrodo 11 hacia el contraelectrodo 13 a través de la carga 15. Es decir, fluye una corriente desde el contraelectrodo 13 hacia el electrodo 11.

#### Forma de realización 4

15 A continuación se describe una disposición específica de una fotocélula.

La figura 3 representa una vista esquemática de la fotocélula según la presente invención.

20 En la figura 3, los números de referencia 21 y 23 representan sustratos de vidrio de 30 mm x 30 mm que presentan, respectivamente, una capa de FTO (óxido de estaño dopado con flúor) 22 y una capa de FTO 24, y la capa de FTO 22 y la capa de FTO 24 actúan como un electrodo de extracción de carga. Se forma una capa semiconductor de tipo n de óxido de cinc (ZnO), óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>) o similares, sobre la capa FTO por la que penetra la luz.

25 Se forma una película de platino de 20 mm x 20 mm 26 sobre la capa de FTO 24 opuesta a la de FTO por la que penetra la luz.

Un material de fotocélula 27 que presenta un espesor de 0,15 a 0,20 mm, en el que el vidrio que comprende SiO<sub>2</sub> y un electrolito orgánico están mezclados, se incluye entre la capa semiconductor de tipo n 25 y la película de platino 26.

30 Se utiliza el electrolito orgánico añadiendo 0,1 moles de LiI, 0,05 moles de I<sub>2</sub>, 0,5 moles de 4-terc-butilpiridina y 0,5 moles de yoduro de tetrabutilamonio a 0,5 moles de disolvente acetonitrilo.

35 Se une una línea de extracción a la capa de FTO 22 y la capa de FTO 24, que son electrodos de extracción para la fotocélula, preparada de esta forma, y el lado del electrodo de extracción 22 se irradia con una luz de una iluminancia de 15.000 a 19.000 lux utilizando una luz fluorescente como fuente de luz, y se midieron un voltaje de circuito abierto y una corriente de circuito corto entre los electrodos de extracción 22 y 24.

El voltaje de circuito abierto y la corriente de circuito corto obtenidos como resultado se representan en la tabla 2.

40 [Tabla 2]

Materiales fotoeléctricos	Voltaje de circuito abierto (mV)	Corriente de circuito corto (μA)
Cuarzo sintético	35	0,5
Vidrio de cuarzo fundido	30	0,5
Vidrio sodocálcico	15	0,3
Vidrio no alcalino	30	0,4
Vidrio de borosilicato	14	0,3

#### Forma de realización 5

45 En la composición de óxido de silicio que no está tratada con ácido fluorhídrico, se obtienen el voltaje de circuito abierto y la corriente de circuito corto representados en la tabla 3.

[Tabla 3]

Materiales fotoeléctricos	Voltaje de circuito abierto (mV)	Corriente de circuito corto (μA)
Cuarzo sintético	3	0,1
Vidrio de cuarzo fundido	3	0,2
Vidrio sodocálcico	5	0,1
Vidrio no alcalino	5	0,1
Vidrio de borosilicato	12	0,2

50 En la fibra de vidrio tratada con ácido fluorhídrico a la concentración del 0,1%, se detectó un voltaje de 26 mV.

A partir de los resultados anteriores, se ha descubierto que el  $\text{SiO}_2$  actúa como una fotocélula y el  $\text{SiO}_2$  tratado con ácido fluorhídrico presenta un voltaje fotovoltaico significativamente aumentado.

5 Además, en el vidrio de borosilicato se detecta un voltaje de hasta 12 mV incluso cuando no está tratado con ácido fluorhídrico, y se considera que dicho voltaje elevado puede ser provocado por la presencia de ácido bórico ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ).

#### Forma de realización 6

10 Cuando se utiliza ácido clorhídrico como ácido de halógeno para el tratamiento y se obtiene el electrolito orgánico añadiendo 0,1 moles de  $\text{LiI}$ , 0,05 moles de  $\text{I}_2$ , 0,05 moles de 4-terc-butilpiridina y 0,5 moles de yoduro de tetrabutilamonio a disolvente acetonitrilo, el voltaje de circuito abierto obtenido es de 4 mV y la corriente de circuito corto obtenida es de 0,1  $\mu\text{A}$ .

#### Forma de realización 7

15 Con respecto al cuarzo sintético, se mide a una iluminancia sustancialmente equivalente a la de la luz solar utilizando una lámpara incandescente de 300 W, que es una fuente de luz que no contiene ningún componente de la región ultravioleta. Como resultado se obtiene un voltaje de circuito abierto de 400 mV y una corriente de circuito corto de 0,5  $\mu\text{A}$ .

20 Este resultado ha confirmado que por lo menos el cuarzo sintético posibilita una acción fotovoltaica utilizando una luz que presenta una longitud de onda superior a la de la luz ultravioleta y la fuerza electromotriz resultante no está causada por el óxido de titanio.

25 Por lo tanto, se esperan un voltaje de circuito abierto incluso superior y una corriente de circuito corto superior cuando se añade adicionalmente una película de óxido de titanio que se ha estudiado convencionalmente para una célula solar.

#### Números de referencia

30 1, 11: Electrodo  
2, 12: Material de fotoelectrodo  
3, 13: Contraelectrodo  
4, 14: Electrolito  
35 5, 15: Carga  
21, 23: Sustrato de vidrio  
22, 24: Electrodo de extracción  
25: Capa semiconductor de tipo n  
26: Película de platino  
40 27: Óxido de silicio

**REIVINDICACIONES**

1. Fotoelectrodo (12), caracterizado por que el fotoelectrodo (12) comprende óxido de silicio tratado con ácido fluorhídrico.  
5
2. Fotoelectrodo según la reivindicación 1, en el que el óxido de silicio es cuarzo sintético.
3. Fotoelectrodo según la reivindicación 1, en el que el óxido de silicio es vidrio de cuarzo fundido.
- 10 4. Fotoelectrodo según la reivindicación 1, en el que el óxido de silicio es vidrio sodocálcico.
5. Fotoelectrodo según la reivindicación 1, en el que el óxido de silicio es vidrio no alcalino.
- 15 6. Fotoelectrodo según la reivindicación 1, en el que el óxido de silicio es vidrio de borosilicato.
7. Fotoelectrodo según la reivindicación 1, en el que el óxido de silicio es fibra de vidrio.

FIG. 1

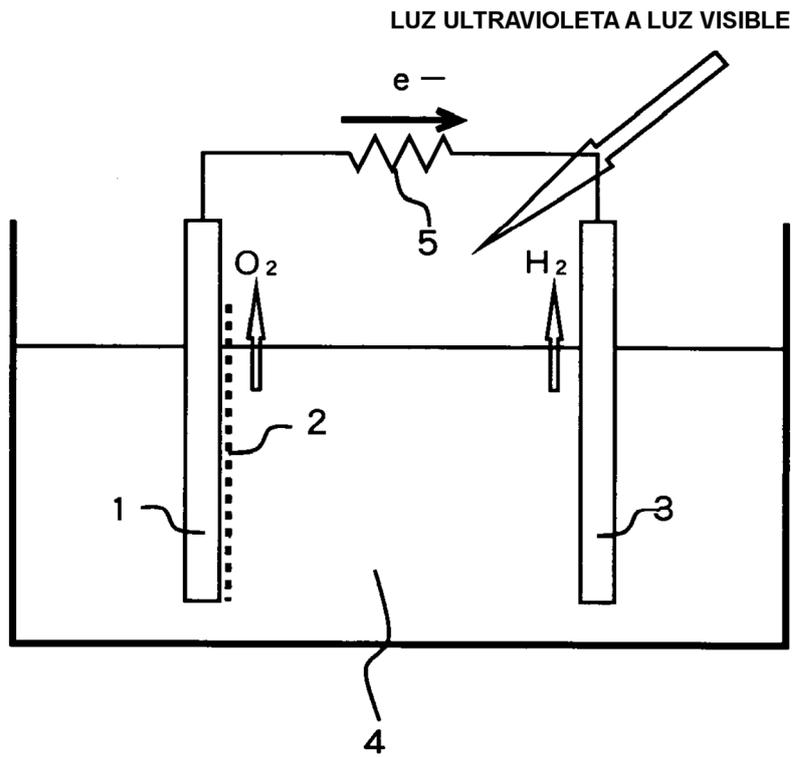


FIG. 2

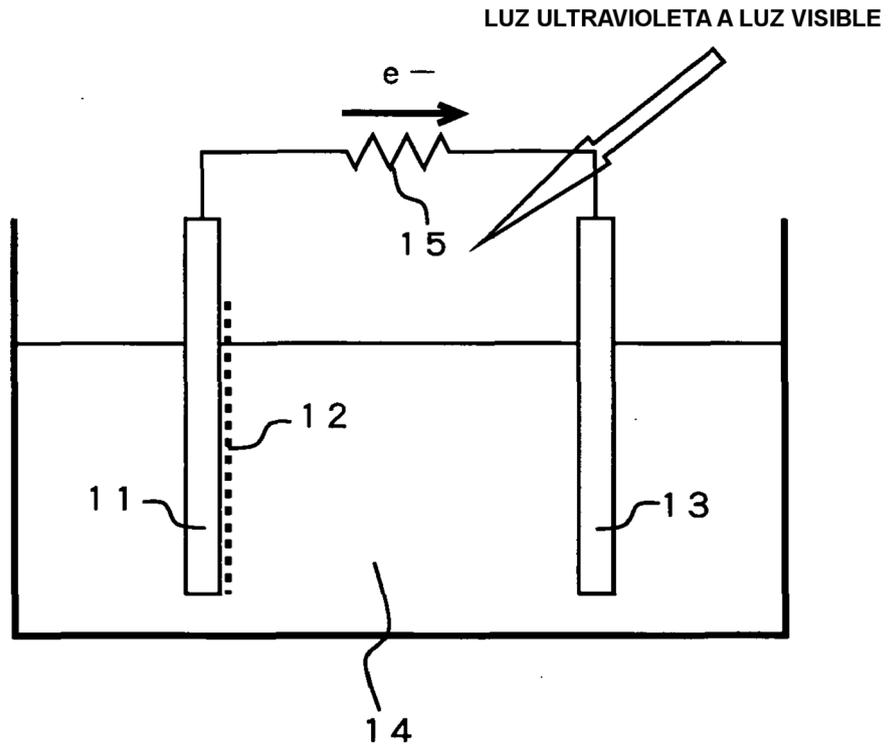


FIG. 3

