



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 264 393**

② Número de solicitud: 200501420

⑤ Int. Cl.:  
**H01L 31/042** (2006.01)

⑫

PATENTE DE INVENCION

B1

⑫ Fecha de presentación: **03.06.2005**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **16.12.2006**

Fecha de la concesión: **02.11.2007**

⑮ Fecha de anuncio de la concesión: **01.12.2007**

⑰ Fecha de publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2007**

⑲ Titular/es: **Universidad Politécnica de Valencia  
CTT-Edif. I1 y I2, Camino de Vera, s/n  
46022 Valencia, ES  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas  
(CSIC)**

⑳ Inventor/es: **Ramiro Manzano, Fernando;  
Atiezar Corvillo, Pedro;  
García Gómez, Hermenegildo;  
Rodríguez, Isabel;  
Meseguer Rico, Francisco y  
Corma Canós, Avelino**

㉑ Agente: **No consta**

㉒ Título: **Células solares fotoelectroquímicas basadas en esponjas fotónicas.**

㉓ Resumen:

Células solares fotoelectroquímicas basadas en esponjas fotónicas.

La presente invención se refiere a un material fotosensible nanoparticulado con estructura de esponja fotónica, que comprende nanopartículas de uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

- (a) óxidos de uno o más metales de transición,
- (b) óxidos de uno o más metales de transición interna,
- (c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y
- (d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas dichas cavidades al azar; así como a una célula solar fotoelectroquímica que comprende dicha esponja fotónica y al procedimiento de fabricación de la esponja fotónica.

ES 2 264 393 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

## DESCRIPCIÓN

Células solares fotoelectroquímicas basadas en esponjas fotónicas.

### Campo de la invención

La presente invención se engloba en el campo de la conversión de energía solar mediante células fotoelectroquímicas.

### Antecedentes de la invención

Una de las necesidades más acuciantes de nuestra civilización es conseguir nuevos recursos energéticos. Por ejemplo, se prevé que la demanda de energía se duplicará en los próximos 50 años. Por otra parte el uso de los combustibles fósiles o nucleares (que supone más del 90% de la energía consumida) tiene el gran inconveniente de su fuerte impacto en el medio ambiente. Todo ello ha demostrado la necesidad de buscar fuentes alternativas de energía que sean limpias y baratas. Desde el descubrimiento del efecto fotovoltaico por E. Becquerel y posteriormente de las células solares, el sueño de muchos científicos e ingenieros ha sido, y sigue siendo, conseguir materiales y dispositivos que transformen la radiación solar en electricidad. Entre todas las aproximaciones posibles, parece que la célula fotovoltaica es la opción más prometedora en los dispositivos alternativos de energía.

El descubrimiento de las células fotovoltaicas de unión p-n de silicio supuso un hito en la conversión solar fotovoltaica. Estas células basadas en la unión rectificadora presentan, sin embargo, serios inconvenientes para su aplicación masiva en centrales solares. El principal de todos ellos es la limitación en la disponibilidad de Si cristalino que resulta en un elevado coste de las celdas fotovoltaicas basadas en silicio en comparación con las fuentes convencionales. De hecho aunque se hayan desarrollado células fotovoltaicas de alta eficiencia (hasta el 30%) [H. Wei, and A. Zunger, Appl. Phys. Lett. 56, 662, (1988)], la escasa disponibilidad de los semiconductores que lo componen y su elevado coste limita la aplicación masiva para uso doméstico, siendo sólo posible a entornos muy restringidos (como aplicaciones espaciales).

Uno de los descubrimientos más importantes de estas celdas, lo llevó a cabo Grätzel en 1991 cuando demostró que se podían fabricar células solares fotovoltaicas de alta eficiencia y bajo coste [O'Reagan, and M. Grätzel, Nature, 353, 737, (1991)]. Estas son células fotoelectroquímicas que contienen un electrolito y su material activo formado por nanopartículas de titania ( $\text{TiO}_2$ ) que generan la fotocorriente. Las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  son fáciles de sintetizar y de uso corriente en múltiples aplicaciones como pinturas y recubrimientos. Como la titania es sólo eficiente en el rango ultravioleta del espectro, es necesario sensibilizar la célula fotovoltaica con materiales -como los colorantes orgánicos- que extiendan la respuesta espectral a la zona visible de la radiación solar. Se han descrito valores de eficiencia global por encima del 10% [M.K. Nazeruruddin *et al.* J. Am. Chem. Soc. 115, 1613, (2001)].

Recientemente A. Corma y colaboradores han demostrado que las nanopartículas de óxidos de tierras raras (en particular  $\text{CeO}_2$ ) reúnen las condiciones idóneas para su uso en células fotoelectroquímicas [J.Y. Chane Ching, A. Corma, H. García, P. Maestro, P. Macaudiere, D. Delos, P. Dubruc FR-0308627 (2003); A. Corma, P. Atienza, H. García, J. Y. Chane-Ching, Nature Materials. 3 (6), 394 -397 (2004)].

Recientemente el grupo de T. Mallouk (USA) ha demostrado que la eficiencia de la célula solar electroquímica de  $\text{TiO}_2$  aumenta en un 25% cuando la capa activa ( $\text{TiO}_2$  y colorante) tiene una estructura macroporosa de cristal fotónico [S. Nishimura *et al.* J. Am. Chem. Soc., 125, 6306, (2003)]. La razón del aumento de eficiencia de la célula solar se debe a que a determinados valores de la longitud de onda, la velocidad del fotón se hace extraordinariamente pequeña. Por tanto se aumenta considerablemente el tiempo de interacción con el medio activo de la célula solar. Por otra parte, la radiación solar se localiza en el medio activo y aumenta la eficiencia de generación de estados de separación de carga (huecos y electrones). Ambos mecanismos originan un incremento de la eficiencia de la célula fotovoltaica. La preparación de cristales fotónicos requiere el empleo de partículas del mismo tamaño en el rango de la longitud de onda que se quiere atrapar y en una polidispersidad muy baja. El material fotoactivo queda finalmente organizado espacialmente en la escala de nanómetros como ópalo u ópalo inverso conteniendo vacíos exactamente del mismo tamaño. Sin embargo los cristales fotónicos sólo pueden actuar localizando la luz en un rango muy restringido de frecuencias ópticas.

Sería muy deseable encontrar materiales que localizaran una gran parte de radiación solar en su interior para que fuera absorbida y poder generar electrones y huecos eficientemente. Uno de los objetos de la presente invención es un material con estructura de "esponja fotónica", que está formado por nanopartículas dispuestas en una configuración alrededor de cavidades vacías micrométricas de diferentes tamaños que están distribuidas completamente al azar. Esta nueva configuración de los materiales activos y su forma de preparación, así como las células fotovoltaicas que comprenden dicho material constituyen el objeto de la presente invención.

### Descripción de la invención

La presente invención tiene como objeto un material fotosensible nanoparticulado con estructura de esponja fotónica, caracterizado porque comprende nanopartículas de uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

- (a) óxidos de uno o más metales de transición,
- (b) óxidos de uno o más metales de transición interna,
- (c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y
- (d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas al azar.

Según una realización particular dicho material fotosensible nanoparticulado comprende nanopartículas de óxido de titanio, y puede comprender además uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

- (a) óxidos de uno o más metales de transición distinto de óxido de titanio,
- (b) óxidos de uno o más metales de transición interna,
- (c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y
- (d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas dichas cavidades al azar.

Una realización preferida adicional del material fotosensible es una que tiene como óxido metálico, óxido de cerio.

Según una realización particular preferida adicional, dicho material fotosensible nanoparticulado con estructura de esponja fotónica, comprende nanopartículas de óxido de titanio, óxido de cerio y puede comprender además uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

(a) óxidos de uno o más metales de transición, distinto de óxido de titanio,

(b) óxidos de uno o más metales de transición interna, distinto de óxido de cerio,

(c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y

(d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas dichas cavidades al azar.

Ejemplos de metales de transición y de transición interna útiles para fabricar la esponja fotónica objeto de la invención, son además del titanio y el cerio, otros metales de transición ó transición interna de los grupos de la tabla periódica Ib al VIIB y VIII tales como: V, Fe, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Ta, W, Re, Pr etc.

El material nanoparticulado fotosensible con estructura de "esponja fotónica" está por lo tanto constituido por cavidades micrométricas de diferentes tamaños en un medio activo fotovoltaico formado por nanopartículas de óxidos -u óxidos mixtos- de metales de transición y/o de transición interna.

Una realización preferida del material con configuración de esponja fotónica de la invención se refiere a un material en el que las cavidades tienen tamaños comprendidos entre 0.05 y 5 micras.

Además, en el material con configuración de esponja fotónica de la invención las nanopartículas pueden estar interconectadas por ventanas, o aisladas entre sí.

Las nanopartículas semiconductoras que constituyen el material pueden tener tamaños comprendidos entre 1 nm y 100 nm; y pueden estar unidas eléctricamente mediante sinterización o mediante una capa de material seleccionado entre  $TiO_2$  y  $CeO_2$ , así como otros óxidos de metales de la tabla periódica, de los grupos Ib al VIIB y VIII tales como: V, Fe, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Ta, W, Re, Pr etc..

Además, según realizaciones preferidas del material con configuración de esponja fotónica de la invención, las cavidades se distribuyen en forma de gradiente siendo más poroso en la superficie y más compacto en su interior.

En este nuevo material la radiación que se introduce, cualquiera que sea la longitud de onda, se refleja en sus cavidades muchas veces hasta que es absorbida por el material fotovoltaico. El motivo fundamental por el que actúa la esponja fotónica es porque hay cavidades de muy diferentes tamaños en el rango entre 50 y 5000 nanómetros y toda la radiación solar de cualquier longitud de onda queda atrapada en su interior. Las cavidades hacen el efecto de atrapadores de fotones. Estos chocan contra las paredes de la cavidad una y otra vez hasta ser absorbidos por el material fotovoltaico ó por el colorante fotosensibilizador.

Un objeto adicional de la presente invención es una célula solar fotoelectroquímica que comprende un material con estructura de esponja fotónica tal como se ha definido anteriormente. La presente invención mejora la eficacia de las células solares fotovoltaicas. Dichas células solares están formadas por nanopartículas de óxidos semiconductores como óxidos

de titanio, cerio y otros mixtos de varios metales y mezclas de ellos, depositadas sobre un sustrato transparente conductor. El material constituido por dichas nanopartículas actúa como componente activo en una celda fotovoltaica y cuando se expone a la radiación solar se origina un fotovoltaje y una corriente que son función de la intensidad de radiación solar. Si el material activo (por ejemplo,  $CeO_2$  o  $TiO_2$ ) se distribuye en una topología de esponja fotónica, como la que constituye el material nanoparticulado fotosensible de la presente invención, la eficiencia de dichas células aumenta en un factor de 5.

La presente invención tiene como objeto también por lo tanto, una célula solar fotoelectroquímica caracterizada porque comprende un material fotosensible nanoparticulado con estructura de esponja fotónica, que comprende nanopartículas de uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

(a) óxidos de uno o más metales de transición,

(b) óxidos de uno o más metales de transición interna,

(c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y

(d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas dichas cavidades al azar.

Según una realización particular de dicha célula solar fotoelectroquímica el material fotosensible nanoparticulado comprende nanopartículas de óxido de titanio y uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

(a) óxidos de uno o más metales de transición distinto de óxido de titanio,

(b) óxidos de uno o más metales de transición interna,

(c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y

(d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas dichas cavidades al azar.

Según una realización particular adicional de dicha célula solar fotoelectroquímica el material fotosensible nanoparticulado comprende nanopartículas de óxido de cerio y uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

(a) óxidos de uno o más metales de transición,

(b) óxidos de uno o más metales de transición interna distinto de óxido de cerio,

(c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y

(d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas dichas cavidades al azar.

Según una realización particular preferida de dicha célula solar fotoelectroquímica el material fotosensible nanoparticulado comprende nanopartículas de óxido de titanio y óxido de cerio.

En la célula solar fotoelectroquímica de la invención, en el material fotosensible nanoparticulado las cavidades pueden tener tamaños comprendidos entre 0.05 y 5 micras. Además, las nanopartículas pueden estar interconectadas por ventanas o pueden estar aisladas entre sí.

Según una realización particular preferida de dicha célula solar fotoelectroquímica en el material fotosensible las nanopartículas semiconductoras pueden tener tamaños comprendidos entre 1 nm y 100 nm, y pueden estar unidas eléctricamente mediante sinteri-

zación o mediante una capa de material seleccionado entre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ .

En la célula solar de la invención las cavidades pueden estar distribuidas en forma de gradiente siendo más poroso en la superficie y más compacto en su interior.

La célula solar fotoelectroquímica según la invención puede comprender los siguientes elementos:

(1) un electrodo conductor transparente a la radiación solar.

(2) una capa de material semiconductor formado por el material fotosensible nanoparticulado objeto de la presente invención,

(3) una solución como electrolito que contiene una pareja redox que actúa como transportador de cargas, y

(4) un contraelectrodo formado por un metal conductor que actúa de colector de las cargas positivas.

En dicha célula solar, el espesor de la capa porosa de material semiconductor formado por el material fotosensible está comprendido entre 1 y 1000 micras.

El electrodo de trabajo, o electrodo conductor transparente a la radiación solar señalado como elemento (1) de la célula, está formado preferentemente por ITO (óxido de indio y estaño), pero puede estar formado por otro material conductor y transparente.

En una realización particular de la célula solar fotoelectroquímica las cavidades están distribuidas de forma fractal.

Es un objeto adicional de la presente invención un procedimiento para preparar el material nanoparticulado fotosensible con estructura de esponja fotónica, definido anteriormente, cuyo procedimiento comprende:

(a) una etapa de obtención de un medio que comprende esferas micrométricas incorporadas en él,

(b) una etapa de eliminación selectiva de las esferas micrométricas y

(c) una etapa de sinterización.

Según una realización particular la etapa (a) comprende:

(a.a) construir una celda sellada por los bordes formada por un electrodo y una primera lámina separados por una segunda lámina,

(a.b) introducir en dicha celda una suspensión de microesferas en uno o más solventes.

(a.c) dejar evacuar el solvente de la etapa anterior (a.b) hasta que se depositen las microesferas,

(a.d) quitar la segunda lámina y sinterizar, e

(a.e) infiltrar entre las esferas una solución de un compuesto metálico precursor del óxido de metal, tal como el óxido de titanio, e introducir en una estufa para formar un óxido metálico, como el óxido de titanio en el caso apropiado.

En esta realización, en la etapa (a.e) se puede usar como precursor de óxido de titanio, el isopropóxido de Ti. También se pueden usar otros precursores químicos de los óxidos metálicos, tales como compuestos organometálicos, por ejemplo, los alcóxidos y acetatos metálicos o incluso haluros, por ejemplo, haluros de titanio, para el caso del óxido de titanio.

En esta realización, en la etapa (a.b) la suspensión de microesferas puede estar formada por agua u otros solventes como diferentes tipos de alcoholes. También pueden ser mezclas de varios co-solventes en diferentes proporciones (siendo la más típica el agua con alcohol etílico o etilenglicol).

Según una realización particular adicional más preferida aún la etapa (a) comprende:

(a.a) construir una celda sellada por los bordes y con orificios para evacuación de solvente, formada por un electrodo y una primera lámina separados por una segunda lámina de un espesor preferentemente de entre 1 y 1000 micras,

(a.b) introducir en dicha celda una suspensión acuosa de microesferas de un tamaño entre 0.05 y 5 micras,

(a.c) dejar evacuar el solvente hasta que se depositen las microesferas,

(a.d) quitar la segunda lámina y sinterizar a una temperatura inferior a  $100^\circ\text{C}$ , e

(a.e) infiltrar entre las esferas una solución de un isopropóxido de titanio e introducir en una estufa a una temperatura comprendida entre  $40$  y  $70^\circ\text{C}$  para formar un óxido de titanio.

Las microesferas pueden ser de diversos materiales, por ejemplo de látex, plástico, sílice PMMA (ácido polimetilmetacrílico); la primera lámina es preferentemente de plástico y la segunda lámina es preferentemente de PET (polietileno). Dicha segunda lámina tiene un espesor preferentemente comprendido entre 10 y 100 micras.

Según una realización particular preferida adicional la etapa (a) comprende:

(a.a1) preparar una pasta formada por microesferas junto con nanopartículas de uno o más óxidos, u óxidos mixtos, metálicos de metales de transición y/o de transición interna, y

(a.b1) depositar la pasta en forma de película delgada sobre un electrodo, ajustando el espesor mediante separadores adecuados.

Según una realización particular adicional más preferida aún, la etapa (a) comprende:

(a.a1) preparar una pasta formada por microesferas con un tamaño comprendido entre 0.05 y 5 micras, junto con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , para obtener una pasta de viscosidad adecuada y

(a.b1) depositar la pasta en forma de película delgada sobre un electrodo de ITO, ajustando el espesor mediante separadores adecuados.

Las microesferas pueden ser de diversos materiales, por ejemplo de látex, plástico, sílice, PMMA.

Según una realización particular adicional del procedimiento, la etapa (b) comprende:

- eliminación selectiva de las esferas micrométricas mediante ataque químico o mediante calefacción.

Según una realización particular adicional del procedimiento la etapa (c) comprende:

- sinterizar a una temperatura inferior a  $600^\circ\text{C}$  obteniéndose un material fotosensible nanoparticulado con estructura de esponja fotónica, constituido por partículas de semiconductor interconectadas entre sí.

Un objeto adicional de la presente invención es un método para fabricar una célula solar fotoelectroquímica, caracterizado porque comprende al menos:

- una primera etapa de preparación del material nanoparticulado fotosensible con estructura de esponja fotónica definido anteriormente,

- una segunda etapa de infiltración de elementos adicionales y sinterizado adicional,

- una etapa de introducción de un agente de absorción de radiación visible y

- una etapa de modificación de la superficie de las partículas con un compuesto de la familia de la piridina, tal como tertbutil biperidina, directamente sobre la

película de semiconductor, o añadido posteriormente como aditivo en el electrolito.

- una etapa de incorporación de un contraelectrodo con introducción de un electrolito y sellado.

En esta realización, en la etapa de modificación de la superficie de las partículas, se pueden usar otros compuestos de la familia de la piridina como piridinas 2,6-di-alquil sustituidas con grupos voluminosos, como la 2,6-dimetil piridina, asimismo como el amoniaco.

Según una realización particular, dicho método para fabricar una célula solar fotoelectroquímica comprende:

- una primera etapa de preparación del material nanoparticulado fotosensible definido anteriormente,

- una segunda etapa de infiltración de compuestos adicionales que mejoren la conectividad del semiconductor o que impidan la recombinación de los fotoprotectores generados,

- una tercera etapa de introducción de un agente de absorción de radiación visible,

- una cuarta etapa de modificación de la superficie de las partículas, y

- una quinta etapa de incorporación de un contraelectrodo y sellado, tomando un electrodo transparente conductor o cualquier otro electrodo metálico en el cual se ha depositado una película de platino metálico o grafito, y usando como separador un film de espesor conocido (de 10 a 100  $\mu\text{m}$ ), ensamblando todo tipo sándwich e introduciendo el electrolito por capilaridad.

En esta realización, en la segunda etapa, de infiltración de compuestos adicionales, dichos compuestos adicionales pueden ser, por ejemplo, el  $\text{TiCl}_4$ , o se podrían usar otros compuestos químicos organometálicos como los alcóxidos y acetatos metálicos, o incluso haluros de titanio, en el caso del óxido de titanio Esta conectividad se mejora con una sinterización adicional a una temperatura inferior a 600°C, después de la segunda etapa de infiltración.

En esta realización, dicha tercera etapa de modificación de la superficie de las partículas se realiza con un compuesto de piridina, tal como tertbutil bupiridina, directamente sobre la película de semiconductor, o añadido posteriormente como aditivo en el electrolito. Se pueden igualmente usar otros compuestos de la familia de la piridina como piridinas 2,6-di-alquil sustituidas con grupos voluminosos, como la 2,6-dimetil piridina, y también se puede usar amoníaco.

En esta realización, dicho agente de absorción de radiación visible puede ser un colorante o semiconductor dopado, o sin dopar, opcionalmente mediante la introducción del electrodo con la película delgada en una disolución con el colorante en etanol u otros disolventes.

Un ejemplo de célula fotoelectroquímica según la presente invención es una célula formada por un electrodo transparente conductor sobre la que se ha depositado una lámina delgada cuyo espesor es inferior a 100 micras, y preferentemente en torno a 25 micras, y constituida por nanopartículas formando cavidades de diferentes tamaños entre 0.05 y 5 micras, dichas cavidades distribuidas completamente al azar. Como contraelectrodo puede comprender una lámina delgada de Pt depositado sobre un electrodo transparente conductor o cualquier otro electrodo conductor adecuado. Dicha célula está sellada por sus lados y en ella se introduce un electrolito formado por una diso-

lución de metoxi-propionitrilo como disolvente y de  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$  como electrolito redox. La célula fotoelectroquímica con eficiencia mejorable basada en el concepto de esponja fotónica puede igualmente operar con otros disolventes tanto orgánicos como inorgánicos o medios no convencionales como geles, líquidos iónicos o material polimérico, así como electrolitos basados en pares redox diferentes del  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$  y que pueden estar basados en metales de transición o complejos derivados de ellos o cualquier otro par redox reversibles.

La presente invención también se refiere al uso de un material fotosensible nanoparticulado con estructura de esponja fotónica tal como se ha definido anteriormente, o de una célula solar fotoelectroquímica definida anteriormente, en la conversión de energía solar.

#### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un esquema de la célula solar electroquímica con una configuración de esponja fotónica y que está formada por un electrodo transparente conductor (usualmente de óxido de estaño e indio), un material activo formado por una capa de un material nanoestructurado compuesto por partículas semiconductoras de óxidos de titanio, cerio u otros semiconductores. Una solución de un electrolito formado por la pareja redox de  $\text{I}_2/\text{I}_3^-$  en metoxi-propionitrilo y el contraelectrodo metálico de platino. La novedad de la invención es el que las partículas semiconductoras forman oquedades de diferentes tamaños y distribuidas al azar.

La figura 2 muestra una imagen de microscopía electrónica del óxido de titanio dispuesta como esponja fotónica (A) y como célula estándar (B).

La figura 3 muestra las curvas características I-V de dos células fotoelectroquímicas de óxido de titanio de 23 micras de espesor en configuración estándar (A) y como esponja fotónica (B). La célula estándar es idéntica a la de la esponja fotónica, con la salvedad de que no existen oquedades micrométricas. En ambos casos tanto el espesor, los espesores y área presentan idéntico valor. Se puede apreciar que la potencia generada por la celda de esponja (B) es 5 veces superior a la célula estándar.

Se colocan cada una de las celdas bajo la radiación de un sol provocada por un simulador solar, los electrodos son conectados a un potencióstato que genera un barrido de tensiones y recoge la intensidad generada. De este modo obtenemos la curva I-V para cada célula solar, las cual nos informa de la respuesta del sistema ante cualquier solicitud de carga.

A continuación se describen modos particulares de realización de la invención para la fabricación de esponja fotónica objeto de la invención.

#### Ejemplo 1A

La preparación del material nanoparticulado fotosensible -esponja fotónica- definido anteriormente, se lleva a cabo del siguiente modo:

A.1 Se construye una celda formada por un electrodo de ITO y una lamina de plástico separadas por una lamina delgada de PET de un espesor entre 10 y 100 micras. Dicha celda esta sellada por los bordes dejando orificios de evacuación para el solvente.

A.2 Se introduce una suspensión acuosa de esferas micrométricas de látex, sílice, PMMA u otro material y con tamaños comprendidos entre 0.05 y 5 micras.

A.3 Se deja evacuar el solvente hasta que se depositan las esferas.

A.4 Se quita la lámina de plástico y se sinteriza a una temperatura inferior a 100°C.

A.5 Entre las esferas se infiltra una solución de isopropóxido de titanio en etanol a un 10% en una cámara seca y se introduce en la estufa a 50°C para formar el TiO<sub>2</sub>, el proceso se repite varias veces.

A.6 A continuación se eliminan selectivamente las esferas. Esta eliminación selectiva se puede realizar mediante ataque químico o mediante calefacción.

A.7. A continuación se sinteriza a una temperatura inferior a 600°C. Como resultado se obtiene un sistema microporoso tipo esponja formado por partículas de semiconductor interconectadas entre sí, que es la esponja fotónica de la invención.

Una vez preparada el material con estructura de esponja fotónica -paso 1- se procede del siguiente modo:

Paso 2. A continuación se realiza la etapa de infiltración de elementos adicionales que mejoren la conectividad del semiconductor (como el TiCl<sub>4</sub>) y se realiza un sinterizado adicional a una temperatura inferior a 600°C.

Paso 3. Se introduce el agente de absorción del intervalo de radiación visible, que puede ser un colorante o semiconductor dopado o sin dopar. Para ello una de las formas es introducir el electrodo con la película delgada en una disolución con el colorante, en etanol u otros disolventes.

Paso 4. Seguidamente se inicia una etapa de modificación de la superficie de las partículas con tertbutil biperidina directamente sobre la película de semiconductor, o añadido posteriormente como aditivo en el electrolito. Se pueden usar otros compuestos de la familia de la Piridina 2,6-dialquil sustituidas con grupos voluminosos como la 2,6-dimetil-piridina asimismo como el amoniaco.

Paso 5. Se procede a la formación de la celda mediante contraelectrodo y sellado, para ello se toma un electrodo transparente conductor o cualquier otro electrodo metálico en el cual se ha depositado una película de platino metálico o grafito, como separador se emplea un film de espesor conocido (de 1 a 1000 μm), todo se ensambla tipo sándwich y se introduce el electrolito por capilaridad.

Ejemplo 1B

La preparación del material nanoparticulado fotosensible -esponja fotónica- definido anteriormente, se

lleva a cabo del siguiente modo:

B.1 Se prepara una pasta formada por esferas micrométricas de látex, sílice, PMMA u otro material y con tamaños comprendidos entre 0.05 y 5 micras junto con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> para obtener una pasta de una viscosidad adecuada.

B.2 Se deposita la pasta en forma de película delgada sobre el electrodo de ITO, ajustando el espesor mediante unos separadores adecuados.

B.3 A continuación se eliminan selectivamente las el molde de partículas micrométricas. Esta eliminación selectiva se puede realizar mediante ataque químico o mediante temperatura.

B.4 A continuación se sinteriza a una temperatura inferior a 600°C. Como resultado se obtiene un sistema microporoso tipo esponja formado por partículas de semiconductor interconectadas entre sí.

A continuación para conseguir la célula solar con la esponja fotónica de la invención, se procede como en el Ejemplo 1A.

Ejemplo 2

Un ejemplo de célula fotoelectroquímica según la presente invención es una célula formada por un electrodo transparente conductor sobre la que se ha depositado una lamina delgada cuyo espesor es inferior a 1000 micras y preferentemente en torno a 25 micras y constituida por nanopartículas formando cavidades de diferentes tamaños entre 0.05 y 5 micras, dichas cavidades distribuidas completamente al azar. Como contraelectrodo puede comprender una lamina delgada de Pt depositado sobre un electrodo transparente conductor o cualquier otro electrodo conductor adecuado. Dicha célula está sellada por sus lados y en ella se introduce un electrolito formado por una disolución de metoxi-propionitrilo como disolvente y de I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> como electrolito redox. La célula fotoelectroquímica con eficiencia mejorable basada en el concepto de esponja fotónica puede igualmente operar con otros disolventes tanto orgánicos como inorgánicos o medios no convencionales como geles, líquidos fónicos o material polimérico, así como electrolitos basados en pares redox diferentes del I<sub>2</sub>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> y que pueden estar basados en metales de transición o complejos derivados de ellos o cualquier otro par redox reversibles.

## REIVINDICACIONES

1. Un material fotosensible nanoparticulado con estructura de esponja fotónica, **caracterizado** porque comprende nanopartículas de uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

- (a) óxidos de uno o más metales de transición,
- (b) óxidos de uno o más metales de transición interna,
- (c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y
- (d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas dichas cavidades al azar.

2. Un material fotosensible nanoparticulado, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende nanopartículas de óxido de titanio y uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

- (a) óxidos de uno o más metales de transición distinto de óxido de titanio,
- (b) óxidos de uno o más metales de transición interna,
- (c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y
- (d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas dichas cavidades al azar.

3. Un material fotosensible nanoparticulado, según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende nanopartículas de óxido de cerio y uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

- (a) óxidos de uno o más metales de transición,
- (b) óxidos de uno o más metales de transición interna distinto de óxido de cerio,
- (c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y
- (d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas dichas cavidades al azar.

4. Un material fotosensible nanoparticulado según la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende nanopartículas de óxido titanio y óxido de cerio.

5. Un material fotosensible nanoparticulado según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las cavidades tienen tamaños comprendidos entre 0.05 y 5 micras.

6. Un material fotosensible nanoparticulado, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las nanopartículas están interconectadas por ventanas.

7. Un material fotosensible nanoparticulado, según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las nanopartículas están aisladas entre sí.

8. Un material fotosensible nanoparticulado, según una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque las nanopartículas semiconductoras tienen tamaños comprendidos entre 1 nm y 100 nm.

9. Un material fotosensible nanoparticulado, según una de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque las nanopartículas están unidas eléctricamente mediante sinterización o mediante una capa de material seleccionado entre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ .

10. Un material fotosensible nanoparticulado según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque las cavidades se distribuyen en forma de gradiente siendo más poroso en la superficie y más compacto en su interior.

11. Una célula solar fotoelectroquímica **caracterizada** porque comprende un material fotosensible nanoparticulado, que comprende nanopartículas de uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

- (a) óxidos de uno o más metales de transición,
- (b) óxidos de uno o más metales de transición interna,
- (c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y
- (d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas dichas cavidades al azar.

12. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 11, **caracterizada** porque el material fotosensible nanoparticulado comprende nanopartículas de óxido de titanio y uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

- (a) óxidos de uno o más metales de transición distinto de óxido de titanio,
- (b) óxidos de uno o más metales de transición interna,
- (c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y
- (d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas dichas cavidades al azar.

13. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 11, **caracterizada** porque el material fotosensible nanoparticulado comprende nanopartículas de óxido de cerio y uno o más óxidos de metales seleccionados entre:

- (a) óxidos de uno o más metales de transición,
- (b) óxidos de uno o más metales de transición interna distinto de óxido de cerio,
- (c) óxidos mixtos de los metales anteriores, y
- (d) combinaciones de al menos dos de (a), (b) y (c), estando dichos óxidos metálicos dispuestos alrededor de cavidades micrométricas de distintos tamaños y distribuidas dichas cavidades al azar.

14. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 11, **caracterizada** porque el material fotosensible nanoparticulado comprende nanopartículas de óxido titanio y óxido de cerio.

15. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 11, **caracterizada** porque en el material fotosensible nanoparticulado las cavidades tienen tamaños comprendidos entre 0.05 y 5 micras.

16. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 11, **caracterizada** porque el material fotosensible nanoparticulado comprende nanopartículas interconectadas por ventanas.

17. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 11, **caracterizada** porque el material fotosensible nanoparticulado comprende nanopartículas aisladas entre sí.

18. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 11, **caracterizada** porque las nanopartículas semiconductoras tienen tamaños comprendidos entre 1 nm y 100 nm.

19. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 11, **caracterizada** porque las nanopartículas están unidas eléctricamente mediante sinterización o mediante una capa de material seleccionado entre  $\text{TiO}_2$  y  $\text{CeO}_2$ .

20. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 11, **caracterizada** porque las cavidades se distribuyen en forma de gradiente siendo más poroso en la superficie y más compacto en su interior.

21. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 11, **caracterizada** porque comprende los siguientes elementos:

(1) un electrodo conductor transparente a la radiación solar.

(2) una capa de material semiconductor formado por el material fotosensible nanoparticulado definido en la reivindicación 1,

(3) una solución como electrolito que contiene una pareja redox que actúa como transportador de cargas, y

(4) un contraelectrodo formado por un metal conductor que actúa de colector de las cargas positivas.

22. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 21, **caracterizada** porque el espesor de la capa porosa de material semiconductor está comprendido entre 1 y 1000 micras.

23. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 21, **caracterizada** porque dicho electrodo conductor transparente está formado por ITO.

24. Una célula solar fotoelectroquímica según la reivindicación 11, **caracterizada** porque las cavidades están distribuidas de forma fractal.

25. Un procedimiento para preparar un material nanoparticulado fotosensible con estructura de esponja fotónica, definido en una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque dicho procedimiento comprende:

(a) una etapa de obtención de un medio que comprende esferas micrométricas incorporadas en él,

(b) una etapa de eliminación selectiva de las esferas micrométricas y

(c) una etapa de sinterización.

26. Un procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado** porque dicha etapa (a) comprende:

(a.a) construir una celda sellada por los bordes formada por un electrodo y una primera lámina separados por una segunda lámina,

(a.b) introducir en dicha celda una suspensión de microesferas, en uno o más solventes,

(a.c) dejar evacuar el solvente de la etapa anterior hasta que se depositen las microesferas,

(a.d) quitar la segunda lámina y sinterizar, e

(a.e) infiltrar entre las esferas una solución de isopropóxido de Ti e introducir en una estufa para formar un óxido metálico.

27. Un procedimiento según la reivindicación 26,

**caracterizado** porque dicha primera lámina es de plástico y dicha segunda lámina es de polietileno con un espesor de la segunda lámina comprendido entre 10 y 100 micras.

28. Un procedimiento según la reivindicación 26, **caracterizado** porque dichas microesferas tienen un tamaño entre 0.05 y 5 micras.

29. Un procedimiento según la reivindicación 26, **caracterizado** porque se sinteriza a una temperatura inferior a 100°C.

30. Un procedimiento según la reivindicación 26, **caracterizado** la etapa (a.a) comprende:

(a.a1) preparar una pasta formada por microesferas junto con nanopartículas de uno o más óxidos, u óxidos mixtos, metálicos de metales de transición y/o de transición interna, y

(a.b1) depositar la pasta en forma de película delgada sobre un electrodo, ajustando el espesor mediante separadores.

31. Un procedimiento según la reivindicación 26, **caracterizado** porque la etapa (a.a) comprende:

(a.a1) preparar una pasta formada por microesferas con un tamaño comprendido entre 0.05 y 5 micras, junto con nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, y

(a.b1) depositar la pasta en forma de película delgada sobre un electrodo de ITO, ajustando el espesor mediante separadores.

32. Un procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado** porque las microesferas son de un material seleccionado entre látex, plástico, sílice y ácido polimetilmetacrílico.

33. Un procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado** porque la etapa (b) comprende:

- eliminación selectiva de las esferas micrométricas mediante ataque químico o mediante calefacción.

34. Un procedimiento según la reivindicación 25, **caracterizado** porque la etapa (c) comprende:

- sinterizar a una temperatura inferior a 600°C obteniéndose un material fotosensible nanoparticulado con estructura de esponja fotónica, constituido por partículas de semiconductor interconectadas entre sí.

35. Uso de un material fotosensible nanoparticulado con estructura de esponja fotónica definido en una de las reivindicaciones 1 a 10, o de una célula solar fotoelectroquímica definida en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 24 en la conversión de energía solar.



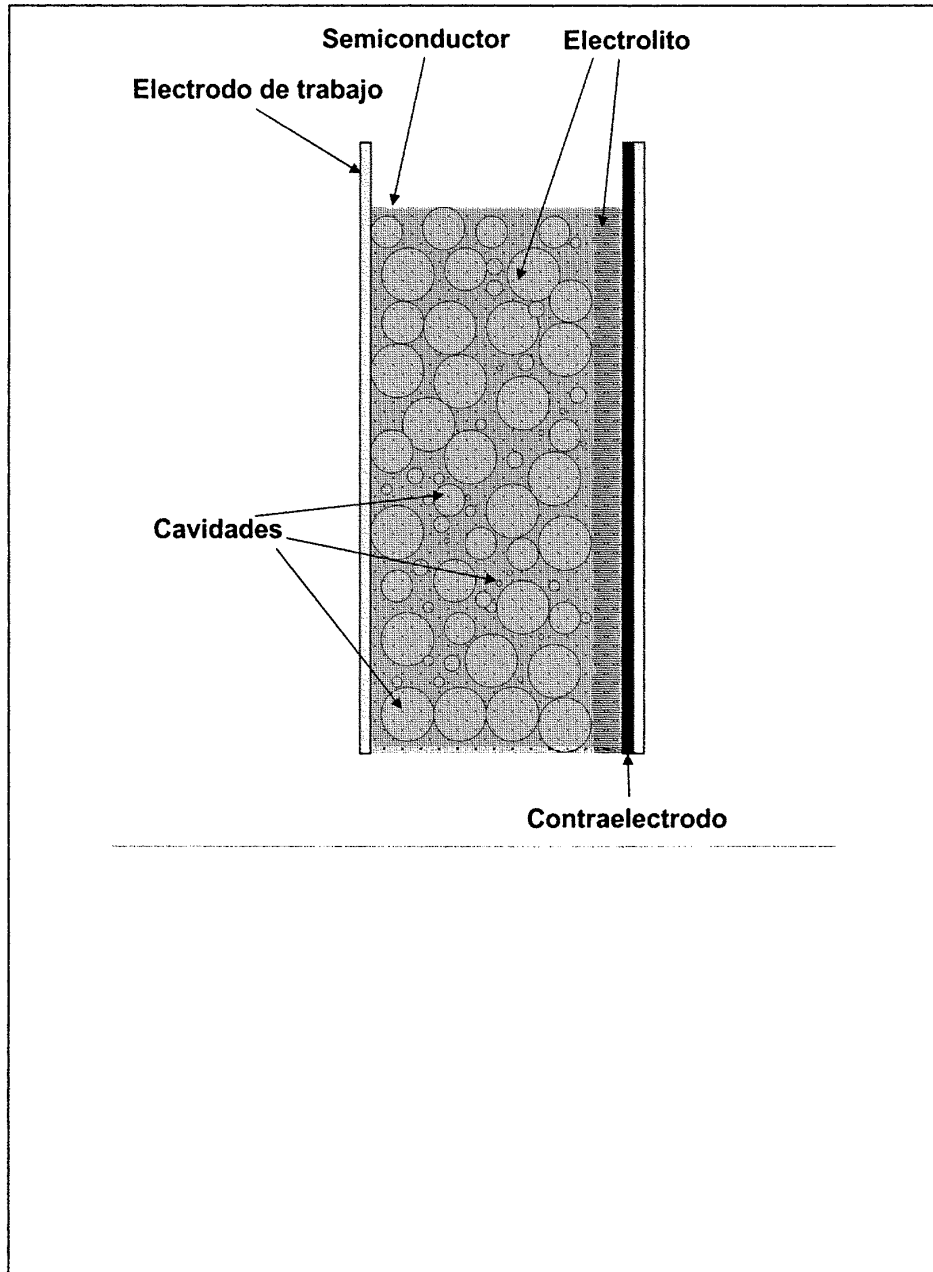


Figura 1

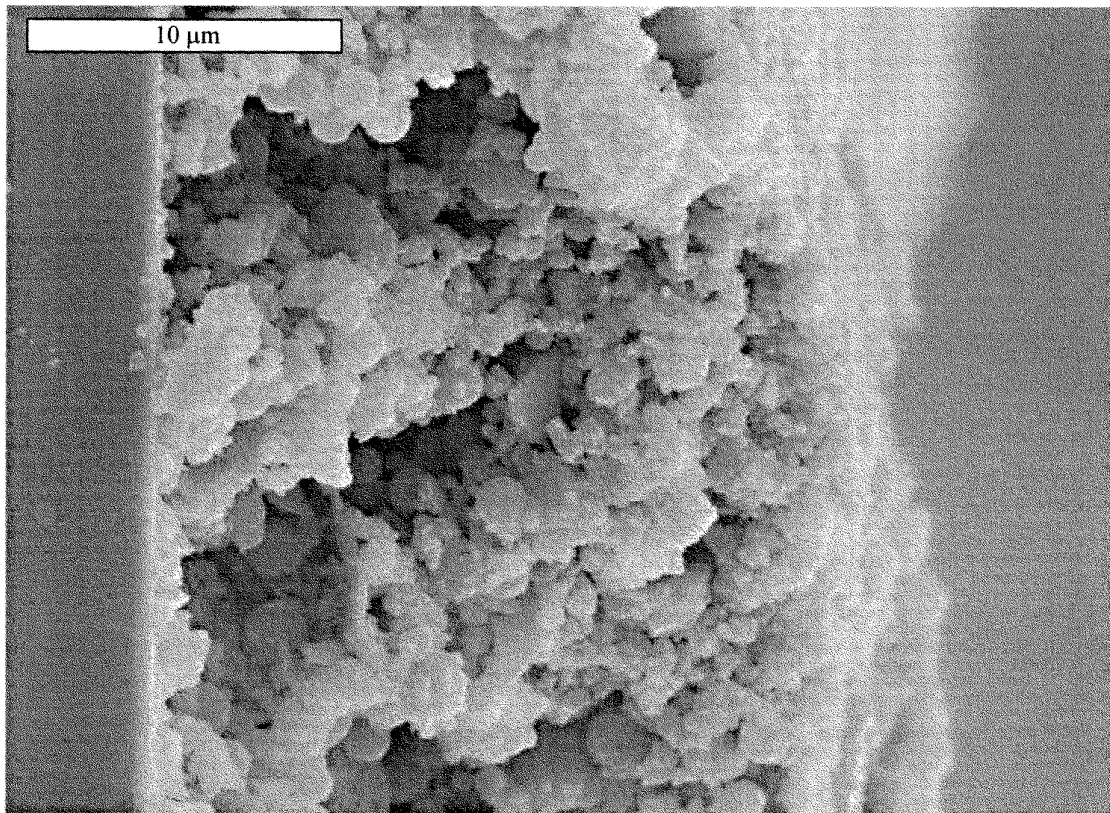
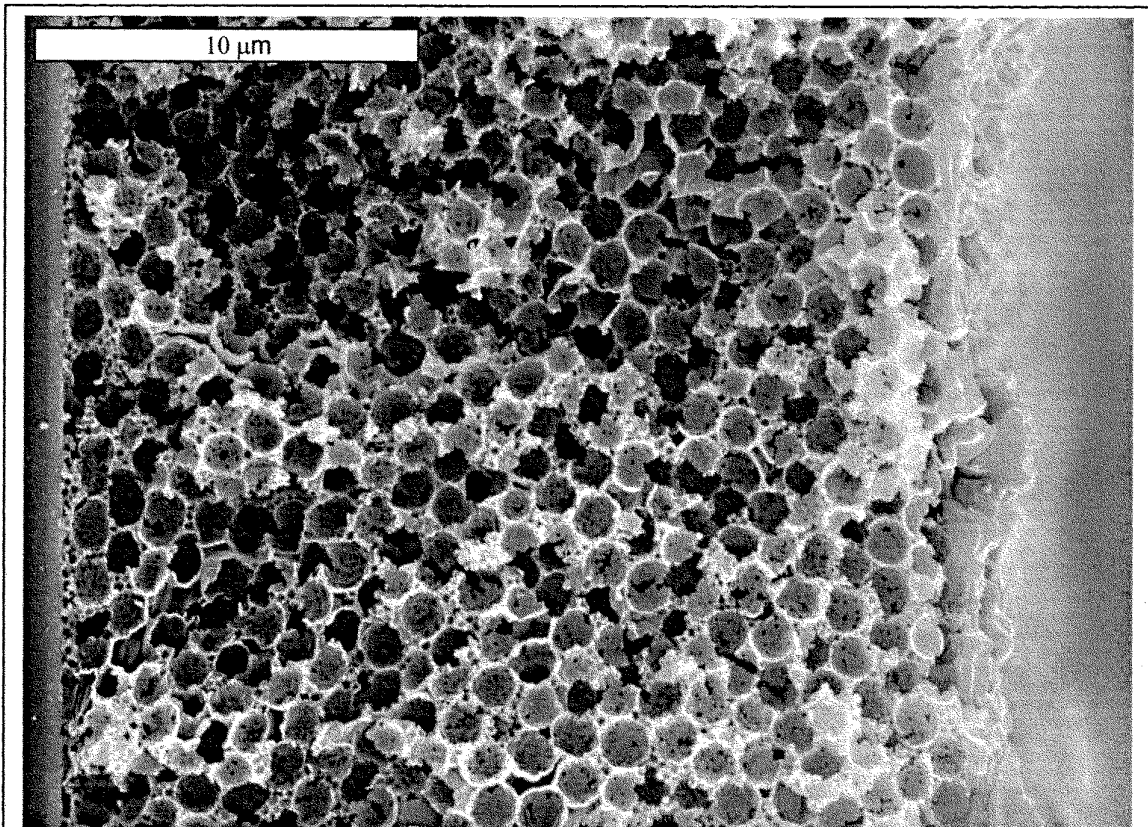


Figura 2

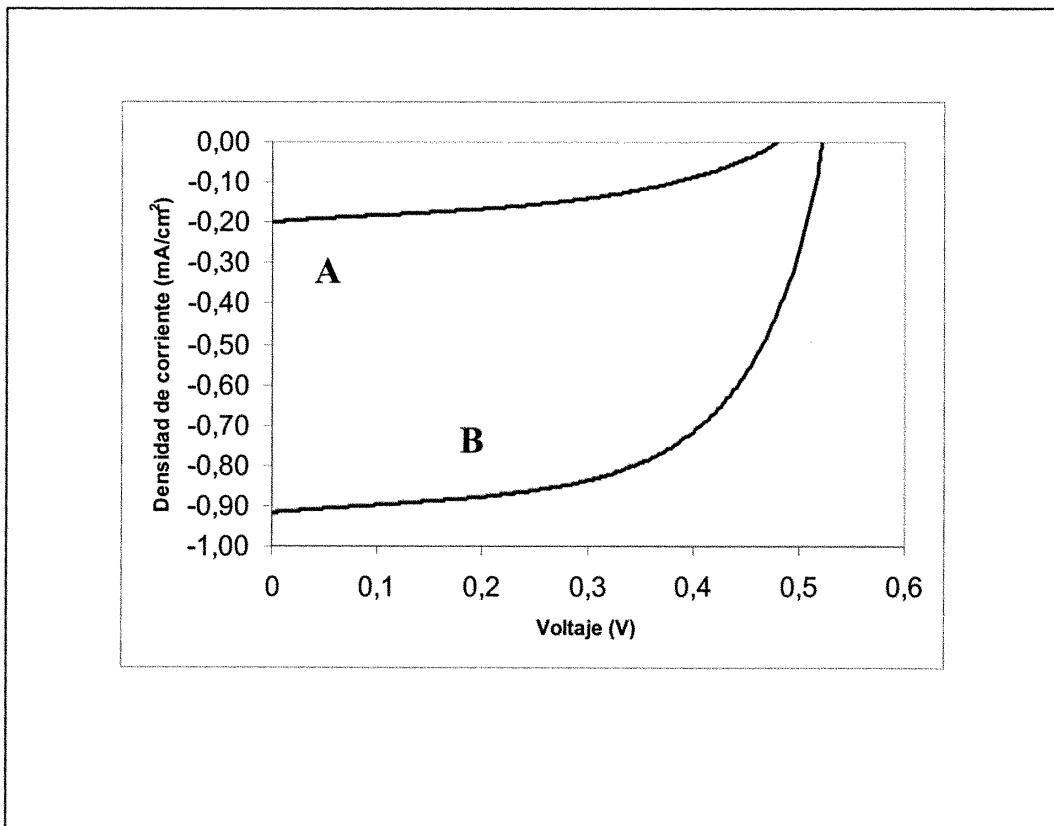


Figura 3



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 264 393

② Nº de solicitud: 200501420

③ Fecha de presentación de la solicitud: 03.06.2005

④ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **H01L 31/042** (2006.01)

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CORMA, A.; ATIENZAR, P.; GARCÍA, H.; CHANE-CHING J-Y.; Hierarchically mesostructured doped CeO <sub>2</sub> with potential for solar-cell use; Nature Materials, Nature Publishing Group, Junio 2004, UK, volumen 3, número 6, páginas 394-397, ISSN 1476-1122.	1,5,8,11, 15,18,21, 23,35
A	GRÄTZEL M.; Photoelectrochemical cells; Nature, Nature Publishing Group, 15 Noviembre 2001, UK, volumen 414, número 6861, páginas 338-344, ISSN 0028-0836.	1,2,4,11, 12,14,35
A	NISHIMURA, S.; ABRAMS, N.; LEWIS, B. A.; HALAOUI, L. I.; MALLOUK, T. E.; BENKSTEIN, K. D. ; VAN DE LAGEMAAT, J.; FRANK, A. J.; Standing Wave Enhancement of Red Absorbance and Photocurrent in Dye-Sensitized Titanium Dioxide Photoelectrodes Coupled to Photonic Crystals; J. Am. Chem. Soc., 2003, 125, 6306-6310, [recuperado el 21.09.2006]. Recuperado de Internet:<URL:http://research.chem.psu.edu/ mallouk/pubs.htm>	1,2,4,11, 12,14,35
A	JP 2002289270 A (JAPAN SCIENCE & TECH CORP) 04.10.2002, resumen figuras. Recuperado de EPO PAJ Database.	1,11,21, 35

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

03.10.2006

Examinador

M<sup>a</sup> J. Lloris Meseguer

Página

1/1