



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 304 508**

51 Int. Cl.:
H01G 9/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03725689 .8**

86 Fecha de presentación : **28.04.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1507307**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.02.2005**

54 Título: **Dispositivo de conversión fotoeléctrica.**

30 Prioridad: **20.05.2002 JP 2002-145358**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2008

73 Titular/es: **MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, Ltd.**
1048, Oaza-Kadoma
Kadoma-shi, Osaka 571-8686, JP
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
(EPFL)

72 Inventor/es: **Sekiguchi, Takashi;**
Graetzel, Michael;
Zakeeruddin, Shaik Mohammad;
Yorozu, Takehiko;
Miyata, Teruhisa y
Wang, Peng

74 Agente: **Gallego Jiménez, José Fernando**

ES 2 304 508 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

Dispositivo de conversión fotoeléctrica.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un transductor fotoeléctrico. Más específicamente, la presente invención se refiere a un transductor fotoeléctrico con capacidad de mantener un rendimiento de conversión excelente durante un periodo de tiempo prolongado.

10 **Antecedentes de la técnica**

Las baterías solares se prevén como fuentes de energía notablemente limpia, y ya se han llevado a la práctica baterías solares del tipo con unión pn. Por otro lado, una serie de investigadores ha desarrollado baterías fotoquímicas que obtienen energía eléctrica usando una reacción química en un estado de fotoexcitación. Por lo que a su uso práctico se refiere, las baterías fotoquímicas se sitúan por detrás de las baterías solares del tipo con unión pn que han logrado resultados satisfactorios.

Entre las baterías fotoquímicas convencionales, se conocen baterías solares húmedas con colorante sensibilizador, compuestas por un sensibilizador y un receptor de electrones, que hacen uso de una reacción de oxidación-reducción. Por ejemplo, existe una batería compuesta por una combinación de un colorante de tionina y un ión hierro (II). Además, después de que se haya descubierto el Efecto de Honda-Fujishima, también se conocen baterías fotoquímicas que hacen uso de la separación de fotocarga de un metal y un óxido de este último.

A continuación en la presente memoria se describirá el principio de funcionamiento de una batería fotoquímica. Cuando un semiconductor entra en contacto con un metal, se forma una unión Schottky debido a la relación entre el metal y la función de trabajo del semiconductor. Cuando un semiconductor está en contacto con una solución, se forma una unión similar. Por ejemplo, cuando una solución contiene un sistema de oxidación-reducción tal como $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, I^-/I_2 , Br^-/Br_2 , e hidroquinona/quinona, si un semiconductor tipo n se impregna en esta solución, los electrones de las proximidades de la superficie del semiconductor se desplazan hacia un oxidante en la solución para alcanzar un estado equivalente. Como consecuencia, las proximidades de la superficie del semiconductor se cargan positivamente para formar un gradiente de potencial. Junto con esto, en una banda de conducción y una banda de valencia del semiconductor se forma también un gradiente de potencial.

Cuando la superficie de un electrodo semiconductor impregnado en la solución de oxidación-reducción se irradia con luz en el estado antes mencionado, la luz que tiene una energía igual a o mayor que la banda prohibida del semiconductor es absorbida para generar electrones en la banda de conducción y huecos en la banda de valencia en las proximidades de la superficie. Los electrones excitados en la banda de conducción son transmitidos hacia el interior del semiconductor debido al gradiente de potencial antes mencionado presente en las proximidades de la superficie del semiconductor. Por otro lado, los huecos generados en la banda de valencia toman electrones de un reductor de la solución de oxidación-reducción.

Cuando en la solución de oxidación-reducción se sumerge un electrodo metálico para formar un circuito entre el electrodo metálico y el electrodo semiconductor, el reductor con electrones extraídos por los huecos se difunde en la solución y recibe electrones del electrodo metálico para reducirse nuevamente. Mientras se repite este ciclo, el electrodo semiconductor funciona como electrodo negativo, y el electrodo metálico funciona como electrodo positivo, con lo cual se puede entregar al exterior una energía eléctrica. De este modo, el efecto fotovoltaico se corresponde con la diferencia entre el nivel de oxidación-reducción de la solución de oxidación-reducción y el nivel de Fermi en el semiconductor. El principio de funcionamiento de la batería fotoquímica es el descrito anteriormente.

Para incrementar el efecto fotovoltaico en una batería fotoquímica de este tipo, (1) se usa una solución de oxidación-reducción que tiene un nivel bajo de oxidación-reducción (es decir, un poder de oxidación fuerte), y (2) se usa un semiconductor con capacidad de formar una diferencia elevada entre el nivel de oxidación-reducción y el nivel de Fermi en el semiconductor (semiconductor con una banda prohibida elevada).

No obstante, cuando la fuerza de oxidación de la solución de oxidación-reducción es demasiado elevada, sobre la superficie del semiconductor se forma una película de óxido, y la fotocorriente se detiene en un periodo breve de tiempo. Además, en relación con la banda prohibida, en general, es probable que un semiconductor que tenga una banda prohibida de 3,0 eV ó menor (más específicamente, 2,0 eV ó menor) se disuelva en la solución debido al flujo de corriente durante la conversión fotoeléctrica. Por ejemplo, el n-Si forma un recubrimiento inactivo de óxido sobre la superficie del semiconductor en el agua por irradiación con luz, y el n-GaAs y el n-CdS se disuelven al estilo de una reacción de oxidación.

Para resolver los problemas antes mencionados, se ha realizado un intento de recubrir un semiconductor con una película protectora, y como película protectora del semiconductor se ha propuesto el uso de un polímero conductor tipo p que presente una propiedad de transporte de huecos, tal como el polipirrol, la polianilina, y el politiofeno. No obstante, un polímero de este tipo tiene un problema de durabilidad, y se puede usar de forma estable como mucho durante varios días.

ES 2 304 508 T3

Además, para resolver el problema de la fotodisolución, se considera el uso de un semiconductor que tenga una banda prohibida de 3 eV ó mayor. No obstante, esta banda prohibida es demasiado elevada como para absorber de forma eficaz la luz del sol que tenga una intensidad de pico en las proximidades de los 2,5 eV. Por esta razón, un semiconductor de este tipo únicamente puede absorber una parte ultravioleta de luz solar, y no puede absorber una región de la luz visible que ocupa la mayor parte de luz solar. Como consecuencia, el rendimiento de conversión fotoeléctrica es muy bajo.

Para satisfacer tanto el uso eficaz de la región de la luz visible y la estabilidad a la luz de un semiconductor que tenga una banda prohibida elevada, se conoce una batería solar con colorante sensibilizador, en la cual el semiconductor actúa como soporte de un colorante sensibilizador que absorbe luz visible en una zona de longitud de onda larga, menor que la banda prohibida del semiconductor. La batería solar con colorante sensibilizador es diferente de una batería solar húmeda convencional que hace uso de un semiconductor en que los electrones se excitan mediante la irradiación de un colorante con luz, y como proceso de conversión fotoeléctrica se usa un proceso de separación de fotocarga para que los electrones excitados se desplacen desde el colorante al semiconductor.

La batería solar con colorante sensibilizador se asocia frecuentemente a la fotosíntesis. Originalmente, la clorofila se ha considerado como un colorante de la misma manera que en la fotosíntesis. No obstante, a diferencia de la clorofila natural que se intercambia siempre por clorofila nueva, el colorante usado en una batería solar tiene un problema de estabilidad. Además, el rendimiento de conversión fotoeléctrica para la batería solar no llega al 0,5%. Por esta razón, es muy difícil imitar directamente el proceso de fotosíntesis de la naturaleza para constituir una batería solar.

Tal como se ha descrito anteriormente, la batería solar con colorante sensibilizador intenta absorber luz visible con una longitud de onda larga haciendo uso del concepto de fotosíntesis. En realidad, el mecanismo de conducción de electrones resulta complicado, lo cual a su vez da como resultado un problema de aumento de pérdida de energía luminosa. En una batería solar sólida, se puede potenciar el rendimiento de absorción, si la capa que absorbe luz se hace gruesa. No obstante, en relación con la batería solar con colorante sensibilizador, hacia el electrodo semiconductor únicamente puede inyectar electrones una capa molecular individual de colorante sobre la superficie, y el rendimiento de absorción no se puede potenciar incrementando el grosor de la capa absorbente de luz. Por esta razón, para eliminar la absorción innecesaria de luz, es deseable que el colorante sobre la superficie del semiconductor esté formado por una capa molecular individual, y que se amplíe el área de dicha capa molecular individual.

Además, para que los electrones excitados del colorante sean inyectados hacia el semiconductor de forma eficaz, es preferible que el colorante esté unido químicamente a la superficie del semiconductor. Por ejemplo, en relación con un semiconductor que haga uso de óxido de titanio, es importante que en el colorante haya presente un grupo carboxilo para unirse químicamente a la superficie del semiconductor.

En relación con esto, un grupo integrado por Fujihira *et al.* ha logrado una mejora importante. En "Nature", 1977, han reportado la unión de un grupo carboxilo de rodamina B a un grupo hidroxilo en la superficie de SnO₂ mediante enlaces éster, con lo cual la fotocorriente resulta 10 veces o más que la correspondiente a un método de adsorción convencional. La razón de este hecho es la siguiente: la órbita π en la cual hay presentes electrones que han absorbido energía luminosa del colorante está más próxima a la superficie del semiconductor en el caso de los enlaces éster, en comparación con los enlaces amida convencionales.

No obstante, incluso si se pueden inyectar eficazmente electrones hacia el semiconductor, los electrones de la banda de conducción se pueden unir nuevamente a un nivel de tierra del colorante o se pueden unir nuevamente a un material de oxidación-reducción. Debido a estos problemas, el rendimiento de conversión fotoeléctrica se mantiene a un valor bajo con independencia de la mejora antes mencionada en la inyección de electrones.

Tal como se ha descrito anteriormente, uno de los problemas importantes de las baterías solares convencionales con colorante sensibilizador reside en que hacia el semiconductor únicamente puede inyectar electrones un colorante sensibilizador soportado sobre la superficie de un semiconductor mediante una capa individual. Más específicamente, el semiconductor monocristalino o policristalino que se ha usado normalmente en los electrodos semiconductores tiene una superficie lisa y no tiene poros en su interior, y el área efectiva en la cual queda soportado el colorante sensibilizador es igual al área del electrodo, de manera que la cantidad de colorante sensibilizador soportada es pequeña.

De este modo, en el caso en el que se use un electrodo de este tipo, el colorante sensibilizador de una capa molecular individual soportada sobre el electrodo puede absorber solamente el 1% ó menos de la luz incidente incluso con una longitud de onda de absorción máxima, de manera que el rendimiento de utilización de la luz es muy bajo. Se ha propuesto también un intento de formar un colorante sensibilizador como una multicapa para potenciar el poder de captación de la luz. No obstante, no se puede obtener el efecto suficiente.

En tales circunstancias, para resolver los problemas antes mencionados, Graetzel *et al.* han propuesto un método para hacer un electrodo de óxido de titanio poroso con vistas a permitir que el mismo actúe como soporte de un colorante sensibilizador, y para incrementar notablemente el área interna, tal como se describe en el documento JP 01 (1989)-220380 A. En este método, mediante un proceso sol-gel se produce una película porosa de óxido de titanio. La porosidad de la película es aproximadamente del 50%, y se forma una estructura nanoporosa que tiene un área superficial interna muy grande. Por ejemplo, con un grosor de 8 μm , el factor de rugosidad (relación del área real de la parte interna porosa con respecto al área del sustrato) llega hasta aproximadamente 720. Cuando esta superficie

ES 2 304 508 T3

se calcula geométricamente, la cantidad soportada del agente sensibilizador llega hasta $1,2 \times 10^{-7}$ mol/cm². Con una longitud de onda de absorción máxima se absorbe aproximadamente el 98% de la luz incidente.

5 La batería solar novedosa con colorante sensibilizador que se denomina también célula de Graetzel está caracterizada porque la cantidad soportada de colorante sensibilizador se incrementa considerablemente gracias a la configuración porosa antes mencionada del óxido de titanio, la luz solar se absorbe eficazmente, y la velocidad de inyección de electrones hacia el semiconductor es muy elevada.

10 Graetzel *et al.* han desarrollado un complejo de bis(bipiridilo)Ru(II) como colorante sensibilizador para una batería solar con colorante sensibilizador. El complejo de Ru tiene una configuración representada por la fórmula general: cis-X₂bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)Ru(II). X representa Cl-, CN-, ó SCN-. Se ha efectuado un estudio sistemático en relación con la fluorescencia, la absorción de la luz visible, el comportamiento electroquímico y de fotooxidación-reducción, con respecto a los casos de Cl-, CN-, y SCN-. Entre los mismos, se demostró que el cis-(diisocianato)-bis(2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxilato)Ru(II) tenía un rendimiento notablemente excelente como absorbente de luz solar y colorante sensibilizador.

15 La absorción de la luz visible del colorante sensibilizador se atribuye a la transición por movimiento de carga desde el metal a un ligando. Además, los grupos carboxilo del ligando se coordinan directamente sobre iones Ti de la superficie para formar un contacto electrónico íntimo entre el colorante sensibilizador y el óxido de titanio. Gracias al contacto electrónico, los electrones se inyectan desde el colorante sensibilizador hacia la banda de conducción del óxido de titanio a una velocidad muy elevada en 1 picosegundo o menos, y la recaptura de electrones inyectados hacia la banda de conducción del óxido de titanio por el colorante sensibilizador oxidado se produce en un tiempo del orden de microsegundos. Esta diferencia de velocidad provoca la directividad de los electrones excitados ópticamente, y la separación de la carga se realiza con un rendimiento muy alto. Esta es una de las diferencias con respecto a la batería solar de tipo con unión pn que realiza la separación de carga mediante un gradiente de potencial en una superficie de unión pn, lo cual es una característica esencial de la célula de Graetzel.

20 A continuación, se describirá la configuración de la célula Graetzel. La célula Graetzel es una célula de tipo sándwich en la cual una solución electrolítica que contiene un par oxidación-reducción se sella entre sustratos conductores de vidrio recubiertos con una película conductora transparente de óxido de estaño dopado con flúor. Uno de los sustratos de vidrio se obtiene apilando una película porosa compuesta por partículas ultrafinas de óxido de titanio sobre una película conductora transparente, y permitiendo que la película porosa adsorba el colorante sensibilizador para formar un electrodo de trabajo. El otro sustrato de vidrio se obtiene recubriendo una película conductora transparente con una cantidad pequeña de platino para obtener un contraelectrodo. Entre dos sustratos de vidrio se interponen separadores, y en un intersticio pequeño situado entre dichos sustratos se inyecta una solución electrolítica usando el fenómeno de la capilaridad. La solución electrolítica hace uso de un disolvente mixto de carbonato de etileno y acetonitrilo, y yoduro de tetra-n-propilamonio y yodo como solutos, y contiene un par de oxidación-reducción de I⁻/I₃⁻. El platino aplicado al contraelectrodo tiene una función catalítica por la que realiza una reducción catódica de I₃⁻ a I⁻ del par de oxidación-reducción.

25 El principio de funcionamiento de la célula de Graetzel es básicamente el mismo que el correspondiente a la batería solar húmeda convencional que hace uso de un semiconductor. La razón por la que la respuesta de separación de la fotocarga se realiza de forma uniforme y eficaz en cualquier parte de un electrodo poroso tal como en la célula de Graetzel es que la capa de electrolito está compuesta principalmente por un líquido. Más específicamente, únicamente impregnando un electrodo poroso como soporte del colorante en una solución, la solución se difunde uniformemente en el material poroso, y se puede formar una interfase eléctrica química ideal.

30 No obstante, en términos de estabilidad de una batería solar no es preferible que la capa de electrolito sea una capa líquida. De hecho, en la mayoría de los casos, incluso cuando se produce una batería, la solución electrolítica pierde antes de que se produzca el deterioro de otros componentes de la batería, lo cual reduce el rendimiento de la batería solar. Por esta razón, para llevar a la práctica la célula de Graetzel, se debería estudiar detalladamente cada uno de los componentes que constituyen la célula de Graetzel, ejemplificados en un electrolito.

35 EP 986079 A2 da a conocer transductores fotoeléctricos que comprenden un electrodo semiconductor provisto de una capa semiconductor que actúa como soporte de un colorante sensibilizador; un contraelectrodo opuesto al electrodo semiconductor; y una capa de electrolito interpuesta entre el electrodo semiconductor y el contraelectrodo, en donde la capa de electrolito incluye un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno que tiene pares de electrones no compartidos en una molécula, una sal disuelta a temperatura ambiente y un disolvente de nitrilo que tiene un punto de ebullición de 200°C ó mayor y en donde dicha capa de electrolito comprende yodo añadido en una concentración de entre 0,01 mol/dm³ y 0,2 mol/dm³ y triyoduro (I₃⁻), siendo proporcionado dicho triyoduro por dicho yodo añadido y por sal yoduro añadida de un derivado amónico cuaternario o de un derivado imidazólico. En la página 7, el documento EP 986079 A2 menciona el 1,2-dimetil-benzimidazol.

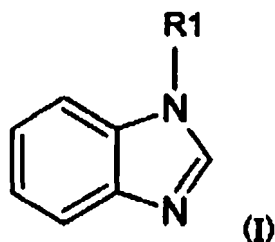
Descripción de la invención

40 La presente invención proporciona un transductor fotoeléctrico que incluye: un electrodo semiconductor provisto de una capa semiconductor que actúa como soporte de un colorante sensibilizador; un contraelectrodo opuesto al electrodo semiconductor; y una capa de electrolito interpuesta entre el electrodo semiconductor y el contraelectrodo,

en donde la capa de electrolito incluye un compuesto de fórmula (I):

5

10



15

en la que R1 es un alquilo lineal o ramificado, el cual tiene entre 1 y 20 átomos de carbono y el cual puede comprender otro elemento que sustituya una parte o la totalidad del hidrógeno;

20

en donde dicha capa de electrolito comprende un componente seleccionado de entre una sal disuelta a temperatura ambiente y un disolvente de nitrilo que tiene un punto de ebullición de 100°C ó mayor; y,

en donde dicha capa de electrolito comprende yodo añadido con una concentración de entre 0,06 mol/dm³ y 6 mol/dm³, y triyoduro (I₃⁻), siendo proporcionado dicho triyoduro por dicho yodo añadido y por sal yoduro añadida de un compuesto amónico cuaternario.

25

La presente invención proporciona además un método de fabricación de un transductor fotoeléctrico estable, en el que estable significa que, después de una exposición a 80°C durante 1.000 horas, dicho transductor mantiene por lo menos el 90% de su rendimiento inicial de conversión de energía, comprendiendo dicho método las etapas en las que:

30

- se proporciona un electrodo semiconductor provisto de una capa semiconductor como soporte de un colorante sensibilizador;

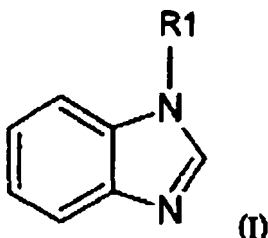
- se proporciona un contraelectrodo opuesto al electrodo semiconductor; y,

35

- se proporciona una capa de electrolito interpuesta entre el electrodo semiconductor y el contraelectrodo, en donde dicha capa de electrolito incluye un compuesto de fórmula (I):

40

45



en la que R1 se define tal como anteriormente;

50

en donde dicha capa de electrolito comprende un elemento seleccionado de entre una sal disuelta a temperatura ambiente y un disolvente de nitrilo que tiene un punto de ebullición de 100°C ó mayor; y,

55

en donde dicha capa de electrolito comprende yodo añadido con una concentración de entre 0,06 mol/dm³ y 6 mol/dm³, y triyoduro (I₃⁻), siendo proporcionado dicho triyoduro por dicho yodo añadido y por sal yoduro añadida de un compuesto amónico cuaternario.

Breve descripción de los dibujos

60

La Fig. 1 es una vista esquemática en sección transversal que muestra un ejemplo de un transductor fotoeléctrico de la presente invención.

Forma óptima para llevar a la práctica la invención

65

Los inventores de la presente invención han estudiado minuciosamente para proporcionar un transductor fotoeléctrico con capacidad de mantener un rendimiento de conversión excelente durante un periodo de tiempo prolongado. Como consecuencia, se observó que la presencia, en una capa de electrolito, de un compuesto que contuviera un átomo de nitrógeno con pares de electrones no compartidos en una molécula resultaba eficaz. Se deduce lo siguiente:

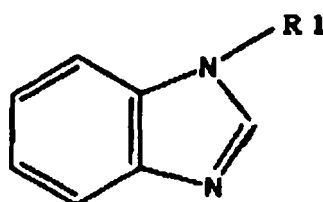
ES 2 304 508 T3

debido a la presencia del compuesto antes mencionado en la capa de electrolito, la superficie de un semiconductor que no adsorbe un colorante adsorbe el compuesto; esto evita la aparición de una reacción electrónica inversa en la superficie de la capa semiconductor, y se puede obtener un efecto de estabilización del rendimiento de conversión. Alternativamente, se deduce lo siguiente: debido a la presencia del compuesto en la capa de electrolito, se obtienen un efecto de potenciación del nivel de Fermi de la capa semiconductor y un efecto de supresión de la fluctuación del pH de la capa de electrolito, lo cual contribuye a la estabilización del rendimiento de conversión.

La concentración del compuesto que contiene un átomo de nitrógeno que tiene pares de electrones no compartidos en una molécula está preferentemente entre 5×10^{-4} mol/dm³ y 2 mol/dm³ en la capa de electrolito. Fijando la concentración del compuesto de manera que sea 5×10^{-4} mol/dm³ ó mayor, el efecto que se obtiene resulta mayor. Fijando la concentración del compuesto de manera que sea 2 mol/dm³ ó menor, se evita que el compuesto se deposite en la célula, lo cual puede prevenir una disminución del rendimiento de conversión.

Según la presente invención, como compuesto que contiene un átomo de nitrógeno que tiene pares de electrones no compartidos en una molécula, se pueden seleccionar aquellos que quedan representados, por ejemplo, por la siguiente Fórmula Química 1 (en la que R1 es un grupo alquilo, el cual incluye entre 1 y 20 átomos de carbono y el cual puede ser lineal o ramificado, y otro elemento puede sustituir una parte o la totalidad del hidrógeno).

(Fórmula Química 1)



Un ejemplo del compuesto representado por la Fórmula Química 1 es el N-metilbenzoimidazol.

En relación con la concentración de yodo, se observó que la concentración de I₃⁻ en la capa de electrolito tiende a reducirse con el paso del tiempo. Se supone que la razón de este hecho es la siguiente: en comparación con la reacción de generación de I₃⁻ por huecos generados en una capa semiconductor, la reacción de consumo de I₃⁻ por electrones es más activa. Cuando la concentración de I₃⁻ se hace demasiado baja, la difusión de la redox en la capa de electrolito se convierte en determinante en cuanto a la tasa para reducir el rendimiento de conversión. Por esta razón, para un uso que requiera un rendimiento de conversión mayor, se requiere aumentar previamente la concentración de I₃⁻ a un valor predeterminado o mayor. La concentración de I₃⁻ en el electrolito se determina mediante la concentración de yodo (I₂) en el momento de la preparación. De este modo, fijando la concentración de I₂ en el momento de la preparación, a un nivel elevado, se puede potenciar la concentración de I₃⁻ para prevenir una disminución del rendimiento de conversión por las implicaciones con la disminución de la concentración de I₃⁻. En términos de estabilidad del rendimiento de conversión, se requiere que la concentración de yodo en la capa de electrolito se fije de manera que esté entre 0,06 mol/dm³ y 6 mol/dm³. En el caso de que la concentración de I₂ en el momento de la preparación, sea menor que 0,06 mol/dm³, se producen consecuencias por implicaciones en la disminución de la concentración de I₃⁻. Por esta razón, en comparación con el caso en el que la concentración se fije a un valor mayor que este, el rendimiento de conversión resulta menor. Por otro lado, en el caso de que la concentración de I₂ en el momento de la preparación, se fije a un valor demasiado alto, la absorción de luz en la capa de electrolito no solamente se convierte en un factor de disminución del rendimiento de conversión, sino que también complica la obtención de un efecto de estabilización del rendimiento de conversión. Por esta razón, es deseable que la concentración de I₂ en el momento de la preparación, se fije de manera que sea 6 mol/dm³ ó menor.

Para un uso que no requiera un rendimiento de conversión tan elevado, se puede usar un electrolito que incluya yodo con una concentración que quede fuera del intervalo antes mencionado. Por ejemplo, en el caso de que la capa de electrolito tenga una matriz de un compuesto polimérico para albergar una reacción redox, el electrolito se convierte en un gel o un sólido. Esta situación alivia el problema de pérdida del líquido de una solución electrolítica, dando como resultado un aumento de la aplicabilidad del dispositivo. De este modo, no resulta necesario limitar la concentración de yodo.

Como el I₃⁻ tiene la absorción máxima a 360 nm, la cuantificación del I₃⁻ en el electrolito se puede realizar usando esta característica mediante espectrofotometría.

Además, como disolvente constituyente de la capa de electrolito, se puede usar cualquiera de entre un disolvente acuoso y un disolvente orgánico. Para mantener en un estado más estable un colorante sobre la superficie de una capa semiconductor y un componente de tipo oxidación-reducción, es preferible un disolvente orgánico. Entre los ejemplos del disolvente orgánico se incluyen compuestos carbonato tales como carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de metil etilo, carbonato de etileno, y carbonato de propileno; compuestos éster tales como acetato de metilo, propionato de metilo, y γ -butirolactona; compuestos éter tales como éter dietílico, 1,2-dimetoxietano, 1,3-dio-

ES 2 304 508 T3

xosilano, tetrahidrofurano, y 2-metil-tetrahidrofurano; compuestos heterocíclicos tales como 3-metil-2-oxazolidinona, 2-metilpirolidona, y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; compuestos nitrilo tales como acetonitrilo, metoxiacetonitrilo, y propionitrilo; sulforano; N,N,N',N'-tetrametilurea; didimetilsulfóxido; dimetilformamida; formamida; N-metilformamida; N-metilacetamida; N-metilpropanamida; y similares. Estos disolventes se pueden usar solos o en combinación de por lo menos dos tipos de los mismos.

Entre ellos, como disolvente usado para la capa de electrolito, es preferible que un disolvente de nitrilo que tenga un punto de ebullición de 100°C ó mayor constituya la capa de electrolito. En el caso de que se use un disolvente que tenga un punto de ebullición menor que 100°C, cuando el transductor fotoeléctrico se almacena en un entorno de alta temperatura, es probable que el sellado se rompa debido a un aumento de la presión interna, lo cual provoca una disminución notable del rendimiento de conversión. Por el contrario, en el caso de que la capa de electrolito esté constituida por un disolvente que tenga un punto de ebullición de 100°C ó mayor, es improbable que el sellado se rompa, con lo cual se puede proporcionar un transductor fotoeléctrico excelente en cuanto a la estabilidad de largo plazo. Además, el disolvente de nitrilo tiene características según las cuales es capaz de constituir una capa de electrolito que tenga una baja viscosidad y una excelente conductividad iónica.

Entre los ejemplos del disolvente de nitrilo que tiene un punto de ebullición de 100°C ó mayor se incluyen 3-metoxipropionitrilo, succinonitrilo, butilonitrilo, isobutilonitrilo, valerionitrilo, benzonitrilo, α -tolunitrilo, y similares. En particular, el 3-metoxipropionitrilo posibilita la obtención de un rendimiento de conversión elevado, y permite proporcionar un transductor fotoeléctrico excelente en cuanto a la estabilidad de largo plazo.

Además, como disolvente constituyente de la capa de electrolito, también se pueden usar preferentemente una sal disuelta a temperatura ambiente y similares. Entre los ejemplos de la sal disuelta a temperatura ambiente se incluyen una sal de imidazolio descrita en JP 9 (1997)-507334A. Entre ellas, el yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio es un disolvente preferible para obtener un rendimiento de conversión elevado debido a su baja viscosidad. Debería observarse que la expresión temperatura ambiente hace referencia a una temperatura de aproximadamente entre 15°C y 25°C.

Además, como disolvente constituyente de la capa de electrolito, se puede usar una mezcla de una sal disuelta a temperatura ambiente y un disolvente orgánico.

A continuación se describirá la realización de la presente invención haciendo referencia a los dibujos.

La Fig. 1 es una vista esquemática en sección transversal que muestra un ejemplo de un transductor fotoeléctrico de la presente invención. Tal como se muestra en la figura, un transductor fotoeléctrico 1 de la presente invención tiene un electrodo semiconductor 15 que tiene la siguiente configuración. Más específicamente, el electrodo semiconductor 15 está compuesto por un electrodo transparente 5 formado sobre la superficie de un sustrato 3 y una capa semiconductor 7 formada sobre la superficie opuesta al sustrato 3 del electrodo transparente 5. En este caso, la capa semiconductor 7 está compuesta por una película fina semiconductor 17 que actúa como soporte de un colorante sensibilizador 19 sobre su superficie.

Se dispone de un contraelectrodo 9 situado en oposición a la capa semiconductor 7 del electrodo semiconductor 15. El contraelectrodo 9 está formado sobre la superficie de otro sustrato 11. Entre la capa semiconductor 7 y el contraelectrodo 9 se interpone una capa 13 de electrolito.

En el transductor fotoeléctrico de la presente invención, la capa semiconductor 7 que constituye el transductor fotoeléctrico 1 está compuesta por la película fina semiconductor porosa 17. Por esta razón, el factor de rugosidad de la capa semiconductor 7 es tan elevado de manera que actúa de soporte de una gran cantidad del colorante sensibilizador 19.

Como sustratos 3 y 11 se puede usar vidrio, plástico, o similares. El plástico es flexible, de manera que es adecuado para un uso que requiera cierta flexibilidad. El sustrato 3 funciona como sustrato de la cara en la que incide la luz. De este modo, el sustrato 3 preferentemente es transparente. Por otro lado, el sustrato 11 puede ser transparente u opaco. No obstante, el sustrato 11 es preferentemente transparente para permitir que la luz incida sobre el mismo a través de ambas caras.

El grosor de la capa semiconductor 7 que actúa como soporte del colorante sensibilizador está preferentemente en un intervalo de entre 0,1 μm y 100 μm . En el caso de que el grosor de la capa semiconductor 7 sea menor que 0,1 μm , existe la posibilidad de que no se pueda obtener el suficiente efecto de conversión fotoeléctrica. Por otro lado, en el caso de que el grosor supere 100 μm , existe el inconveniente de que la transparencia con respecto a la luz visible y la luz infrarroja se deteriore drásticamente, lo cual no es deseable. El grosor de la capa semiconductor 7 se encuentra más preferentemente en un intervalo de entre 1 μm y 50 μm , de forma particular preferentemente en un intervalo de entre 5 μm y 30 μm , y de la forma más preferente en un intervalo de entre 10 μm y 20 μm .

En el caso de que la película fina semiconductor 17 esté compuesta por partículas semiconductoras, es preferible que el diámetro de las partículas semiconductoras estén en general en un intervalo de entre 5 nm y 1 μm . En el caso de que el diámetro de las partículas semiconductoras sea menor que 5 nm, el diámetro de un hueco de la capa semiconductor 7 resulta menor que 5 nm, lo cual dificulta el movimiento de un material de oxidación-reducción en una solución electrolítica; como consecuencia, es probable que se reduzca la fotocorriente que se va a obtener. Además,

cuando el diámetro de las partículas semiconductoras supera 1 μm , el área superficial de la capa semiconductor 7 no es suficientemente grande, de manera que se reduce la cantidad soportada de colorante sensibilizador, y no se puede obtener la suficiente fotocorriente. Uno de los intervalos particularmente preferibles del diámetro de las partículas semiconductoras está entre 10 nm y 100 nm.

Entre los ejemplos preferibles del material semiconductor se incluyen óxidos de Cd, Zn, In, Pb, Mo, W, Sb, Bi, Cu, Hg, Ti, Ag, Mn, Fe, V, Sn, Zr, Sr, Ga, Si, y Cr; perovskita tal como SrTiO_3 y CaTiO_3 ; o sulfuros tales como CdS, ZnS, In_2S_3 , PbS, Mo_2S_3 , WS_2 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , ZnCdS_2 , y Cu_2S ; un calcogenuro metálico tal como CdSe, In_2Se_3 , WSe_2 , HgSe, PbSe, y CdTe; GaAs; Si; Se; Cd_3P_2 ; Zn_3P_2 ; InP; AgBr; PbI_2 ; HgI_2 ; y BiI_3 . Alternativamente, son preferibles complejos que contengan por lo menos uno seleccionado de entre los anteriores semiconductores, tales como CdS/ TiO_2 , CdS/AgI, $\text{Ag}_2\text{S}/\text{AgI}$, CdS/ZnO, CdS/HgS, CdS/PbS, ZnO/ZnS, ZnO/ZnSe, CdS/HgS, $\text{CdS}_x/\text{CdSe}_{1-x}$, $\text{CdS}_x/\text{Te}_{1-x}$, $\text{CdSe}_x/\text{Te}_{1-x}$, ZnS/CdSe, ZnSe/CdSe, CdS/ZnS, $\text{TiO}/\text{Cd}_3\text{P}_2$, $\text{CdS}/\text{CdSeCd}_y\text{Zn}_{1-y}\text{S}$, y CdS/HgS/CdS.

La capa semiconductor plana, tal como se muestra en la Fig. 1, se puede preparar, por ejemplo, recubriendo la superficie del sustrato 3 que tiene el electrodo transparente 5 con una suspensión líquida realizada con partículas finas conductoras mediante un método común conocido (por ejemplo, un método de recubrimiento que haga uso de una cuchilla enrasadora, un dispositivo de recubrimiento con rodillo aplicador o similares, un método de pulverización, un método de recubrimiento por inmersión, por serigrafía, recubrimiento por rotación, etcétera), y seguidamente, sinterizando el sustrato 3 mediante calentamiento a una temperatura comprendida en un intervalo de entre 400°C y 600°C. Además, el grosor de la capa semiconductor se puede fijar de manera que sea un valor deseado mediante la repetición del recubrimiento y el calentamiento/sinterización antes mencionados.

Además, mediante el control del grosor de la capa semiconductor porosa, se puede determinar un factor de rugosidad (relación del área real de una parte interna porosa con respecto a un área del sustrato). El factor de rugosidad es preferentemente 20 ó mayor, y de la forma más preferente 150 ó mayor. En el caso de que el factor de rugosidad sea menor que 20, la cantidad soportada de colorante sensibilizador resulta insuficiente, dificultando las mejoras de las características de conversión fotoeléctrica. El límite superior del factor de rugosidad es en general aproximadamente 5.000. Cuando el grosor de la capa semiconductor se hace mayor, el factor de rugosidad se incrementa y el área superficial de la capa semiconductor se amplía, con lo cual se puede esperar un aumento de la cantidad soportada de colorante sensibilizador. No obstante, cuando el grosor se hace demasiado grande, comienza a aparecer la influencia de la transmitancia de la luz y la pérdida por resistencia de la capa semiconductor. Además, cuando se incrementa la porosidad de la película, el factor de rugosidad se puede incrementar sin ni siquiera aumentar el grosor de la película. No obstante, cuando la porosidad es demasiado elevada, el área de contacto entre las partículas conductoras disminuye, lo cual hace que sea necesario considerar la influencia de pérdidas por resistencia. Teniendo en cuenta lo anterior, la porosidad de la película es preferentemente del 50% ó mayor, y su límite superior en general es aproximadamente del 80%. La porosidad de la película se puede calcular a partir del resultado de una medición de una línea isoterma de adsorción-eliminación de gas nitrógeno o gas criptón a temperatura de nitrógeno líquido.

Permitiendo que la capa semiconductor 7 de la presente invención actúe como soporte de moléculas de un colorante sensibilizador, se puede obtener un transductor fotoeléctrico que tenga un rendimiento de conversión fotoeléctrica elevado. Como colorante sensibilizador que será soportado por la capa semiconductor 7 de la presente invención, se puede usar cualquiera de los colorantes usados típicamente en los transductores fotoeléctricos convencionales de colorante sensibilizador. Entre los ejemplos del colorante se incluyen un complejo de rutenio-cis-diaqua-bipiridilo de tipo Rulri(Hz0)z; complejos de metales de transición de tipos tales como rutenio-tris(RuL_3), Rutenio-bis(RuL_2), osmio-tris (OsL_3), y osmio-bis(OsL_2) (en donde L representa 4,4'-dicarboxil-2,2'-bipiridina), cinc-tetra(4-carboxifenil)porfirina; un complejo de hierro-hexacianuro; ftalocianina; y similares. Entre los ejemplos del colorante orgánico se incluyen un colorante de 9-fenilxanteno, un colorante de cumarina, un colorante de acridina, un colorante de trifenilmetano, un colorante de tetrafenilmetano, un colorante de quinona, un colorante azoico, un colorante de índigo, un colorante de cianina, un colorante de merocianina, un colorante de xanteno, y similares. Entre ellos, es preferible un derivado de rutenio-bis(RuL_2).

La cantidad soportada del colorante sensibilizador 19 sobre la capa semiconductor 7 puede estar en un intervalo de entre 1×10^{-8} mol/cm² y 1×10^{-6} mol/cm², y en particular, preferentemente en un intervalo de entre $0,1 \times 10^{-7}$ mol/cm² y $9,0 \times 10^{-7}$ mol/cm². En el caso de que la cantidad soportada del colorante sensibilizador 19 sea menor que 1×10^{-8} mol/cm², el efecto de potenciación del rendimiento de conversión fotoeléctrica resulta insuficiente. Por otro lado, en el caso de que la cantidad sostenida del colorante sensibilizador supere los 1×10^{-6} mol/cm², el efecto de mejora del rendimiento de conversión fotoeléctrica se satura, lo cual no resulta económico.

Un ejemplo de un método para permitir que la capa semiconductor 7 actúe como soporte de un colorante sensibilizador incluye la impregnación del sustrato 3 con la capa semiconductor 7 formada sobre el mismo en una solución en la cual se disuelve un colorante sensibilizador. Como disolvente para esta solución, se puede usar cualquier disolvente siempre que el mismo pueda disolver un colorante sensibilizador, tal como agua, alcohol, tolueno, dimetilformamida, y similares. Además, como método de impregnación, es eficaz realizar un reflujo mediante calentamiento y aplicar una onda de ultrasonidos mientras un sustrato que dispone de electrodos con la capa semiconductor 7 formada sobre el mismo se impregna en una solución de colorante sensibilizador durante un periodo o tiempo predeterminado.

El contraelectrodo 9 funciona como electrodo positivo del transductor fotoeléctrico 1 de la misma manera que en el electrodo 5 en el lado en el que se forma la capa semiconductor 7. Como material para el contraelectrodo 9 del

ES 2 304 508 T3

transductor fotoeléctrico 1 de la presente invención, son preferibles el platino, el grafito, y similares que tengan una función catalítica de donación de electrones a un reductor del electrolito, de modo que funcionen eficazmente como electrodo positivo del transductor fotoeléctrico 1. Además, entre el contraelectrodo 9 y el sustrato 11 se puede proporcionar una película conductora realizada con un material diferente con respecto al correspondiente al contraelectrodo 9.

La capa 13 de electrolito se interpone entre la capa semiconductor 7 que actúa como soporte del colorante sensibilizador 19 y el contraelectrodo 9. El tipo del electrolito no está limitado de ninguna forma específica, siempre que en el disolvente se incluya un par de componentes de tipo oxidación/reducción compuestos por un oxidante y un reductor. Es preferible un componente de tipo oxidación-reducción, en el cual el oxidante y el reductor tengan la misma carga. Los componentes de tipo oxidación-reducción de la presente invención hacen referencia a un par de materiales que estén presentes en la forma de un oxidante y un reductor de forma reversible en una reacción de oxidación-reducción.

Los componentes de tipo oxidación-reducción son compuesto de yodo-yodo. En particular, la invención proporciona yodo añadido y yoduro de amonio cuaternario tal como yoduro de tetraalquilamonio, yoduro de piridinio, y similares; y un yoduro de imidazolio tal como yoduro de dimetilpropilimidazolio.

La concentración del colorante a incluir en la solución electrolítica varía dependiendo del tipo y la combinación del semiconductor, el colorante, y el disolvente de la solución electrolítica. La concentración está preferentemente en un intervalo de entre 1×10^{-9} mol/dm³ y 1×10^{-2} mol/dm³. Cuando la concentración del colorante en la solución electrolítica es menor que 1×10^{-9} mol/dm³, el colorante adsorbido por la superficie del semiconductor se elimina, y es probable que las características se deterioren. Además, cuando la concentración del colorante supera 1×10^{-2} mol/dm³, la cantidad del colorante que absorbe luz en la solución electrolítica pero no puede contribuir con la conversión fotoeléctrica que aumenta de tal manera que las características se deterioran.

Además, según la presente invención, como compuesto polimérico usado como una matriz en la capa de electrolito, se usan varios compuestos. Entre los ejemplos de los mismos se incluyen un polímero de tipo fluoruro vinilideno tal como fluoruro de polivinilideno; un polímero acrílico tal como ácido poliacrílico; un polímero de acrilonitrilo tal como poli(acrilonitrilo); y un polímero de poliéter tal como óxido de polietileno. Preferentemente se usa un polímero de fluoruro de vinilideno. Entre los ejemplos del polímero de fluoruro de vinilideno se incluyen un polímero individual de fluoruro de vinilideno o una combinación de un fluoruro de vinilideno y otro monómero polimerizable (en particular, un copolímero con un monómero polimerizable por radicales). Entre los ejemplos de otro monómero polimerizable (al que en lo sucesivo se hará referencia como "monómero copolimerizable") a copolimerizar con fluoruro de vinilideno se incluyen hexafluoropropileno, tetrafluoroetileno, trifluoroetileno, etileno, propileno, acrilonitrilo, cloruro de vinilideno, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, estireno, y similares.

Los monómeros copolimerizables antes mencionados se pueden usar en una cantidad de entre 1% molar y 50% molar, preferentemente entre 1% molar y 25% molar con respecto a la cantidad total de monómeros. Como monómero copolimerizable, se usa preferentemente hexafluoropropileno. En la presente invención, se usa preferentemente un copolímero de fluoro de vinilideno-hexafluoropropileno, en el cual entre un 1% molar y un 25% molar de hexafluoropropileno se copolimeriza con fluoruro de vinilideno. Además, se pueden mezclar dos o más tipos de copolímeros de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno que presenten relaciones de copolimerización diferentes.

Además, se pueden copolimerizar dos o más tipos de monómeros copolimerizables con fluoruro de vinilideno. Por ejemplo, se pueden usar copolímeros que se obtengan copolimerizando fluoruro de vinilideno, hexafluoropropileno y tetrafluoroetileno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno y etileno, fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno y propileno, y similares.

Además, se puede mezclar una pluralidad de compuestos poliméricos para formar una matriz. En el caso en el que se mezcle un polímero de fluoruro de vinilideno con otro compuesto polimérico, el otro compuesto se puede mezclar en general en una cantidad de 200 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del polímero de fluoruro de vinilideno.

El peso molecular promedio en número del polímero de fluoruro de vinilideno usado en la presente invención está en general en un intervalo de entre 10.000 y 2.000.000 y preferentemente en un intervalo de entre 100.000 y 1.000.000.

En lo sucesivo en la presente memoria, se ilustrarán específicamente, por medio de ejemplos, la configuración y el efecto del transductor fotoeléctrico de la presente invención, en los cuales el deterioro inicial se evita incluyendo un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno que tiene pares de electrones no compartidos en una molécula en una capa de electrolito. La presente invención no se limita a solamente los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Polvo de óxido de titanio de una pureza elevada con un diámetro principal medio de las partículas de 20 nm se dispersó en etilcelulosa para preparar una pasta para recubrimiento por serigrafía. La misma se designó como primera pasta. A continuación, polvo de óxido de titanio de una pureza elevada que tenía un diámetro principal medio de las partículas de 20 nm y polvo de óxido de titanio de una pureza elevada que tenía un diámetro principal medio de las

ES 2 304 508 T3

partículas de 400 nm se dispersaron en etilcelulosa para preparar una pasta para el recubrimiento por serigrafía. Esta última se designó como una segunda pasta.

5 La primera pasta para el recubrimiento por serigrafía se aplicó a un sustrato de vidrio conductor “F-SnO₂” (Nombre Comercial, 10 Ω/cuadrado) producido por Asahi Glass Co., Ltd., que tenía un grosor de 1 mm y se secó. El sustrato secado obtenido de la manera mencionada se sinterizó al aire a 500°C durante 30 minutos para formar una película porosa de óxido de titanio con un grosor de 10 μm sobre el sustrato. A continuación, la segunda pasta se aplicó a la película porosa de óxido de titanio y se secó. Seguidamente, el sustrato secado obtenido de la manera mencionada se sinterizó al aire a 500°C durante 30 minutos para formar una película de óxido de titanio que tenía un grosor de 4 μm sobre la película porosa de óxido de titanio que tenía un grosor de 10 μm. A continuación, el sustrato resultante se impregnó en una solución de colorante sensibilizador representada por [Ru(4,4'-dicarboxil-2,2'-bipiridina)₂-NCS]₂], y se dejó reposar durante la noche a temperatura ambiente (20°C).

15 La solución de colorante antes mencionada se obtuvo incluyendo el colorante sensibilizador antes mencionado en una solución mixta de acetonitrilo y t-butanol (relación volumétrica 50:50) en una concentración de 3×10^{-4} mol/dm³. El colorante se aplicó sobre el soporte impregnando un electrodo con una película de TiO₂ en una solución de colorante a temperatura ambiente (20°C) durante 24 horas. Se obtuvo un contraelectrodo aplicando 5 m mol/dm³ de solución de H₂PtCl₆ (disolvente: alcohol isopropílico) al sustrato de vidrio conductor “F-SnO₂” con Pt bombardeado iónicamente que tenía un grosor de 20 nm sobre el mismo en una relación de 5 a 10 mm³/cm², seguida por un tratamiento térmico a 450°C durante 15 minutos. Para fijar al contraelectrodo el electrodo con la película de TiO₂ formada sobre el mismo, que actúa como soporte del colorante, se usó una lámina termofusible “bynel” (Nombre Comercial) que tenía un grosor de 35 μm producida por Dupont. Se aplicó calentamiento a 150°C durante 30 segundos. Una solución electrolítica se inyectó a través de un puerto de inyección con un diámetro de 1 mm proporcionado en el contraelectrodo, a través de un método de inyección a presión reducida, y el puerto de inyección se selló fijando una cobertura cristalina que tenía un grosor de 500 μm con el “bynel” antes mencionado. Además, a la parte periférica de la celda se le aplicó un adhesivo epoxi “Torr Seal” (Nombre Comercial) producido por ANELVA Corporation para potenciar la resistencia del sellado.

25 La solución electrolítica se obtuvo disolviendo 0,5 mol/dm³ de yodo y 0,45 mol/dm³ de N-metilbenzoimidazol en un disolvente mixto compuesto por un 99% en peso de yoduro de 1-metil-3-propilimidazol y un 1% en peso de agua.

Ejemplo 2

35 Se obtuvo una solución electrolítica disolviendo 0,6 mol/dm³ de yoduro de dimetilpropilimidazol, 0,1 mol/dm³ de yodo, y 0,5 mol/dm³ de N-metilbenzoimidazol en 3-metoxipropionitrilo. Se produjo un transductor fotoeléctrico de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó una capa de electrolito que tenía la composición anterior.

Ejemplo 3

40 Se obtuvo una solución electrolítica disolviendo 5×10^{-5} mol/dm³ de N-metilbenzoimidazol y 0,5 mol/dm³ de yodo en un disolvente mixto compuesto por un 99% en peso de yoduro de 1-metil-3-propilimidazol y un 1% en peso de agua. Se produjo un transductor fotoeléctrico de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó una capa de electrolito que tenía la composición anterior.

Ejemplo 4

45 Se obtuvo una solución electrolítica disolviendo 0,6 mol/dm³ de yoduro de dimetilpropilimidazol, 5×10^{-5} mol/dm³ de N-metilbenzoimidazol, y 0,1 mol/dm³ de yodo en polietilenglicol (peso molecular promedio en número NW: 200). Se produjo un transductor fotoeléctrico de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó una capa de electrolito que tenía la composición anterior.

Ejemplo 5

55 Se obtuvo una solución electrolítica disolviendo 0,6 mol/dm³ de yoduro de 1,2-dimetil-3-propilimidazol, 0,1 mol/dm³ de yodo, y 0,5 mol/dm³ de N-metilbenzoimidazol en 3-metoxipropionitrilo, y añadiendo a la mezcla un 5% en peso de poli(fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno) “KYNAR2801” (Nombre Comercial) producido por ATOFINA Japón. Se produjo un transductor fotoeléctrico de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó una capa de electrolito que tenía la composición anterior.

Ejemplo Comparativo 1

60 Se obtuvo una solución electrolítica disolviendo 0,5 mol/dm³ de yodo en un disolvente mixto compuesto por un 99% en peso de yoduro de 1-metil-3-propilimidazol y un 1% en peso de agua. Se produjo un transductor fotoeléctrico de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó una capa de electrolito que tenía la composición anterior.

ES 2 304 508 T3

Ejemplo Comparativo 2

Se obtuvo una solución electrolítica disolviendo 0,45 mol/dm³ de N-metilbenzoimidazol y 0,05 mol/dm³ de yodo en un disolvente mixto compuesto por un 99% en peso de yoduro de 1-metil-3 propilimidazolio y un 1% en peso de agua. Se produjo un transductor fotoeléctrico de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó una capa de electrolito que tenía la composición anterior.

Ejemplo Comparativo 3

Se obtuvo una solución electrolítica disolviendo 0,45 mol/dm³ de N-metilbenzoimidazol y 6,5 mol/dm³ de yodo en un disolvente mixto compuesto por un 99% en peso de yoduro de 1-metil-3 propilimidazolio y un 1% en peso de agua. Se produjo un transductor fotoeléctrico de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó una capa de electrolito que tenía la composición anterior.

Ejemplo Comparativo 4

Se obtuvo una solución electrolítica disolviendo 0,6 mol/dm³ de yoduro de dimetilpropil imidazolio y 0,1 mol/dm³ de yodo en 3-metoxipropionitrilo. Se produjo un transductor fotoeléctrico de la misma manera que en el Ejemplo 1, con la excepción de que se usó una capa de electrolito que tenía la composición anterior.

En relación con los transductores fotoeléctricos de los Ejemplos 1 a 5 y los Ejemplos Comparativos 1 a 4, se obtuvo un rendimiento de conversión inicial bajo una falsa luz solar que tenía una intensidad de 100 mW/cm². La Tabla 1 muestra los resultados. En la Tabla 1, "O" representa un rendimiento de conversión del 5% ó mayor, y "X" representa un rendimiento de conversión menor del 5%. Además, se obtuvo el rendimiento de conversión después de un almacenamiento a 80°C durante 1.000 horas y el mismo se comparó con el correspondiente antes del almacenamiento. La Tabla 1 muestra los resultados. En la Tabla 1, "A" representa un índice de reducción de menos del 10%, "B" representa un índice de reducción de entre el 10 y el 50%, y "C" representa un índice de reducción de más del 50%. Se midió también el rendimiento de conversión después de un almacenamiento bajo una falsa luz solar que tenía una intensidad de 100 mW/cm².

En la Tabla 1, como "compuesto A" se representa un compuesto añadido que contenía un átomo de nitrógeno que tenía pares de electrones no compartidos en una molécula.

TABLA 1

	Disolvente del electrolito	Compuesto A y concentración (mol/dm ³)	Concentración de yodo (mol/dm ³)	Rendimiento de conversión inicial	Índice de reducción del rendimiento de conversión
Ejemplo 1	yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio	N-metilbenzoimidazol: 0,45	0,6	O	A
Ejemplo 2	3-metoxipropionitrilo	N-metilbenzoimidazol: 0,5	0,1	O	A
Ejemplo 3	yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio	N-metilbenzoimidazol: 5×10^{-6}	0,5	O	B
Ejemplo 4	Polietilenglicol (MW: 200)	N-metilbenzoimidazol: 5×10^{-6}	0,1	O	B

5	Ejemplo 5	3- metoxipropionitrilo	N- metilbenzoimidazol: 0,5	0,1	O	A
10	Ejemplo Comparativo 1	yoduro de 1- metil-3- propilimidazolio	Ninguno	0,5	O	C
15	Ejemplo Comparativo 2	yoduro de 1- metil-3- propilimidazolio	N- metilbenzoimidazol: 0,45	0,05	O	C
20	Ejemplo Comparativo 3	yoduro de 1- metil-3- propilimidazolio	N- metilbenzoimidazol: 0,45	6,6	×	A
25	Ejemplo Comparativo 4	3- metoxipropionitrilo	Ninguna	0,1	O	C

30 Tal como se muestra en la Tabla 1, cuando los Ejemplos 1 a 5 que usan un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno con pares de electrones no compartidos en una molécula y yodo que tiene una concentración de entre 0,06 mol/dm³ y 6 mol/dm³ en una capa de electrolito se comparan con el Ejemplo Comparativo 3 en el cual la concentración de yodo es mayor que 6 mol/dm³, se confirma que el rendimiento de conversión inicial es mayor en los Ejemplos 1 a 5 que en el Ejemplo Comparativo 3.

35 Además, cuando los Ejemplos 1 a 5 que usan un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno que tiene pares de electrones no compartidos en una molécula en una capa de electrolito se comparan con los Ejemplos Comparativos 1 y 4 que no usan ningún compuesto que contenga un átomo de nitrógeno con pares de electrones no compartidos en una molécula, el índice de reducción del rendimiento de conversión es menor en los Ejemplos 1 a 5 que en los Ejemplos Comparativos 1 y 4. De este modo, en los Ejemplos 1 a 5, el rendimiento de conversión se mantuvo durante un periodo de tiempo prolongado.

45 Además, en el Ejemplo 1 que usa un compuesto que contiene un átomo de nitrógeno que tiene pares de electrones no compartidos en una molécula, en una cantidad de entre 5×10^{-4} mol/dm³ y 2 mol/dm³, el rendimiento de conversión se mantuvo durante un periodo de tiempo más prolongado, en comparación con el Ejemplo 3 en el cual el contenido del compuesto era menor.

50 Además, en los Ejemplos 1 que usan como disolvente yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio y el Ejemplo 2 que usa como disolvente 3-metoxipropilnitrilo, el rendimiento de conversión se mantuvo durante un periodo de tiempo más prolongado, en comparación con el Ejemplo 4 que usa polietilenglicol como disolvente.

55 Además, se realizó una prueba de fugas de la solución electrolítica con respecto a los transductores fotoeléctricos en los Ejemplos 1 y 5. La prueba se realizó produciendo un transductor fotoeléctrico, formando con un taladro un orificio que tenía un diámetro de 1 mm y que conectaba la capa de electrolito con el exterior, y comprobando visualmente la fuga de la solución electrolítica a través de este orificio. En el Ejemplo 1 que no contenía ninguna matriz de un compuesto polimérico en la capa de electrolito, se confirmaron las fugas; no obstante, en el Ejemplo 5 en el cual en una capa de electrolito se formó una matriz de un polímero de fluoruro de vinilideno, no se confirmaron las fugas.

60 Aplicabilidad industrial

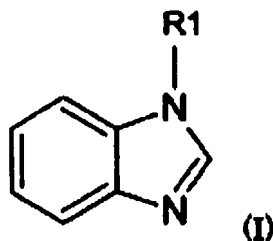
Tal como se ha descrito anteriormente, según la presente invención, se puede proporcionar un transductor fotoeléctrico que mantiene un rendimiento de conversión elevado durante un periodo de tiempo prolongado.

65

REIVINDICACIONES

1. Transductor fotoeléctrico que comprende: un electrodo semiconductor provisto de una capa semiconductor que actúa como soporte de un colorante sensibilizador; un contraelectrodo opuesto al electrodo semiconductor; y una capa de electrolito interpuesta entre el electrodo semiconductor y el contraelectrodo,

en donde la capa de electrolito incluye un compuesto de fórmula (I):



en la que R1 es un alquilo lineal o ramificado, el cual tiene entre 1 y 20 átomos de carbono y el cual puede comprender otro elemento que sustituya una parte o la totalidad del hidrógeno;

en donde dicha capa de electrolito comprende un componente seleccionado de entre una sal disuelta a temperatura ambiente y un disolvente de nitrilo que tiene un punto de ebullición de 100°C ó mayor; y,

en donde dicha capa de electrolito comprende yodo añadido con una concentración de entre 0,06 mol/dm³ y 6 mol/dm³, y triyoduro (I₃⁻), siendo proporcionado dicho triyoduro por dicho yodo añadido y por sal yoduro añadida de un compuesto amónico cuaternario.

2. Transductor fotoeléctrico según la reivindicación 1, en el que una concentración de dicho compuesto de fórmula (I) en la capa de electrolito está en un intervalo de entre 5 × 10⁻⁴ mol/dm³ y 2 mol/dm³.

3. Transductor fotoeléctrico según la reivindicación 1, en el que la sal disuelta a temperatura ambiente es yoduro de 1-metil-3-propilimidazol.

4. Transductor fotoeléctrico según la reivindicación 1, en el que el disolvente de nitrilo es 3-metoxipropionitrilo.

5. Transductor fotoeléctrico según la reivindicación 1, en el que la capa de electrolito incluye además un compuesto polimérico que forma una matriz.

6. Transductor fotoeléctrico según la reivindicación 5, en el que el compuesto polimérico es un polímero de fluoruro de vinilideno.

7. Transductor fotoeléctrico según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de fórmula (I) es N-metilbenzimidazol.

8. Transductor fotoeléctrico según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto amónico cuaternario es un compuesto de imidazolio.

9. Transductor fotoeléctrico según la reivindicación 1, en el que dicho electrolito está exento de disolvente de nitrilo.

10. Transductor fotoeléctrico según la reivindicación 1, el cual, después de una exposición a 80°C durante 1.000 horas, mantiene por lo menos el 90% de su rendimiento de conversión de energía inicial.

11. Transductor fotoeléctrico según la reivindicación 10, en el que el rendimiento de conversión de energía mantenido después de la exposición es > 4,5%, medido bajo una luz solar simulada que tenía una intensidad de 100 mW/cm².

12. Método de fabricación de un transductor fotoeléctrico estable, en el que estable significa que, después de una exposición a 80°C durante 1.000 horas, dicho transductor mantiene por lo menos el 90% de su eficiencia inicial de conversión de energía, comprendiendo dicho método las etapas en las que

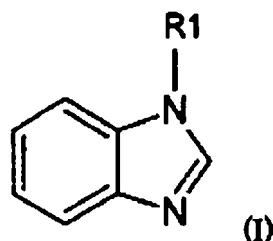
- se proporciona un electrodo semiconductor provisto de una capa semiconductor que actúa como soporte de un colorante sensibilizador;

ES 2 304 508 T3

- se proporciona un contraelectrodo opuesto al electrodo semiconductor; y,
- se proporciona una capa de electrolito interpuesta entre el electrodo semiconductor y el contraelectrodo, en donde dicha capa de electrolito incluye un compuesto de fórmula (I):

5

10



15

en la que R1 es un alquilo, en el que dicho alquilo incluye entre 1 y 20 átomos de carbono y puede ser lineal o ramificado y puede comprender otro elemento que sustituya una parte o la totalidad del hidrógeno;

20

en donde dicha capa de electrolito comprende un elemento seleccionado de entre una sal disuelta a temperatura ambiente y un disolvente de nitrilo que tiene un punto de ebullición de 100°C ó mayor; y,

25

en donde dicha capa de electrolito comprende yodo añadido con una concentración de entre 0,06 mol/dm³ y 6 mol/dm³, y triyoduro (I₃⁻), siendo proporcionado dicho triyoduro por dicho yodo añadido y por sal yoduro añadida de un compuesto amónico cuaternario.

30

13. Método según la reivindicación 12, en el que la eficiencia de conversión de energía mantenido después de la exposición es > 4,5%, medido bajo una luz solar simulada que tenía una intensidad de 100 mW/cm².

14. Método según la reivindicación 12, en el que dicho compuesto amónico cuaternario es un compuesto de imidazolio.

35

40

45

50

55

60

65

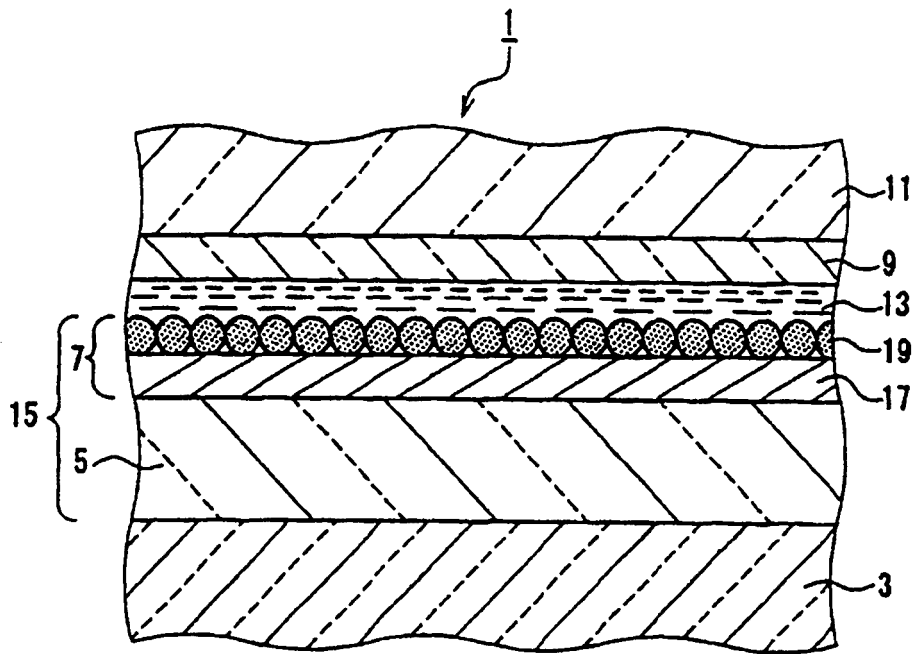


FIG. 1