

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 030**

51 Int. Cl.:

G21H 1/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.12.2021 PCT/CN2021/143550**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.07.2023 WO23123312**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.12.2021 E 21964974 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2024 EP 4239651**

54 Título: **Célula radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
16.01.2025

73 Titular/es:

**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY
(HONG KONG) LIMITED (100.00%)
Level 19, China Building, 29 Queen's Road
Central
Central, Central And Western District, HK**

72 Inventor/es:

**CHEN, CHANGSONG;
TU, BAO;
GUO, WENMING;
GUO, YONGSHENG;
CHEN, GUODONG y
OUYANG, CHUYING**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 994 030 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

Célula radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita y a un procedimiento para su fabricación.

10 Estado de la técnica anterior

Una batería fotovoltaica es un dispositivo de conversión fotoeléctrica que convierte la energía luminosa en energía eléctrica, lo que tiene un alto efecto de conversión de energía. La batería fotovoltaica permite el uso eficaz de energía solar limpia y no contaminante. Sin embargo, la batería fotovoltaica se ve muy afectada por el clima y la estación.

Una batería nuclear, también denominada batería de isótopos, es un dispositivo que convierte la energía liberada por la desintegración de un isótopo radiactivo en energía eléctrica. Tiene ventajas tales como una larga vida útil, una excelente estabilidad ambiental y un tamaño bastante pequeño, pero su eficiencia de conversión de energía es baja. La batería nuclear convierte la energía de múltiples maneras. La batería nuclear que convierte la energía de partículas de alta energía de fuentes radiactivas en portadores fotogenerados por medio del efecto fotoeléctrico y forma una salida de potencia mediante unión PN o unión PIN se denomina batería nuclear radiovoltaica (en adelante, denominada batería radiovoltaica para abreviar). Su principio de funcionamiento es similar al de una batería fotovoltaica.

Si es posible combinar orgánicamente la batería radiovoltaica y la batería fotovoltaica y aprovechar de forma sinérgica sus respectivas ventajas, se puede realizar una batería radiovoltaica-fotovoltaica con una excelente estabilidad ambiental y una alta eficiencia de conversión de energía.

Las baterías nucleares de perovskita de la técnica anterior se conocen, por ejemplo, a partir de las patentes CN 107093486 A o CN 111261311 B.

Sumario de la invención

En vista de los problemas anteriores, la presente invención se ha realizado con el objetivo de dar a conocer una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, que puede convertir tanto partículas de desintegración isotópica u otras partículas de energía como energía solar en energía eléctrica, reduciendo así la influencia de las condiciones de luz, logrando una estabilidad ambiental mejorada y siendo capaz de mejorar la eficiencia de conversión de energía. Otro objetivo de la presente invención es también dar a conocer un procedimiento para fabricar una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita. El procedimiento puede reducir los procedimientos para la fabricación de la batería y mejorar la eficiencia de producción.

Un primer aspecto de la presente invención da a conocer una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita que tiene un primer electrodo, una primera capa de transporte de carga, una capa de perovskita, una segunda capa de transporte de carga y un segundo electrodo en secuencia, en la que el primer electrodo es un electrodo transparente, la primera capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones y la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de huecos, o la primera capa de transporte de carga es una capa de transporte de huecos y la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones, y el segundo electrodo es un electrodo radiante formado mediante la combinación de una fuente radiactiva con un material conductor eléctrico.

En algunas realizaciones, la fuente radiactiva se selecciona de al menos una de una fuente radiactiva de tipo α , una fuente radiactiva de tipo β , una fuente radiactiva de rayos X y una fuente radiactiva de rayos γ .

En algunas realizaciones, la fuente radiactiva de tipo α se selecciona de al menos uno de ^{210}Po o un compuesto del mismo, ^{228}Th o un compuesto del mismo, ^{235}U o un compuesto del mismo, ^{238}Pu o un compuesto del mismo, microesferas de $^{238}\text{PuO}_2$, ^{241}Am o un compuesto del mismo, ^{242}Cm o un compuesto del mismo, y ^{244}Cm o un compuesto del mismo; y la fuente radiactiva de tipo β se selecciona de al menos uno de $(\text{C}_4\text{H}_3^3\text{H}_5^-)_n$, $^3\text{H}_2$, Ti^3H_4 , ^{14}C o un compuesto del mismo, ^{35}S o un compuesto del mismo, ^{63}Ni o un compuesto del mismo, ^{90}Sr o un compuesto del mismo, ^{90}Y , ^{99}Tc o un compuesto del mismo, ^{106}Ru o un compuesto del mismo, ^{137}Cs o un compuesto del mismo, ^{144}Ce o un compuesto del mismo, ^{147}Pm o un compuesto del mismo, ^{151}Sm o un compuesto del mismo, y ^{226}Ra o un compuesto del mismo.

En algunas realizaciones, la fuente radiactiva es preferentemente una fuente radiactiva de tipo β , y más preferentemente se selecciona de al menos uno de Ti^3H_4 , ^{63}Ni , y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

En algunas realizaciones, el contenido de la fuente radiactiva en el electrodo radiante no es más del 90 % en peso, y preferentemente del 5 al 30 % en peso.

En algunas realizaciones, la primera capa de transporte de carga y la segunda capa de transporte de carga tienen un material semiconductor de al menos uno de los siguientes materiales y derivados de los mismos: un compuesto de imida, un compuesto de quinona, fulereno y un derivado del mismo, poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amina], 2,2',7,7'-tetra(N,N-p-metoxianilino)-9,9'-espirobifluoreno, metoxitriphenilamina-fluoroformamidina, poli(3,4-etilendioxitiofeno): ácido poliestirenosulfónico, poli-3-hexiltiofeno, triphenilamina con núcleo de triptíceno, 3,4-etilendioxitiofeno-metoxitriphenilamina, N-(4-anilina)carbazol-espirobifluoreno, politiofeno, un óxido metálico (seleccionándose el elemento metálico entre Mg, Ni, Cd, Zn, In, Pb, Mo, W, Sb, Bi, Cu, Hg, Ti, Ag, Mn, Fe, V, Sn, Zr, Sr, Ga o Cr), óxido de silicio, titanato de estroncio, titanato de calcio, fluoruro de litio, fluoruro de calcio, tiocianato cuproso, [6,6]-fenil-C61-butirato, o [6,6]-fenil-C71-butirato de metilo.

En algunas realizaciones, el material conductor eléctrico del primer electrodo y del segundo electrodo es un material eléctricamente conductor orgánico, un material conductor eléctricamente inorgánico o un material eléctricamente conductor obtenido mezclando un material eléctricamente conductor orgánico y un material eléctricamente conductor eléctrico; el material eléctricamente conductor orgánico se selecciona entre al menos uno de un polímero de (monómero de 3,4-etilendioxitiofeno), politiofeno, poliacetileno, polipirrol, polifenileno, polifenilacetileno, polianilina, una resina epoxi, una resina fenólica y polipropileno, y el material eléctricamente conductor inorgánico se selecciona entre al menos uno de un óxido conductor transparente, un metal y un derivado de carbono.

En algunas realizaciones, la perovskita en la capa de perovskita tiene una fórmula química de ABX_3 , donde A se selecciona de al menos uno de un catión de metilamina de MA^+ , un catión de formamidina de FA^+ y un catión de cesio de Cs^+ , B se selecciona de al menos uno de un catión de plomo de Pb^{2+} y un catión de estaño de Sn^{2+} , y X es un ion haluro, COO^- o un anión mixto del mismo.

En algunas realizaciones, el primer electrodo tiene un espesor de 50 nm - 1000 nm; y/o la primera capa de transporte de carga tiene un espesor de 10 nm - 1000 nm; y/o la capa de perovskita tiene un espesor de 50 nm - 2000 nm; y/o la segunda capa de transporte de carga tiene un espesor de 10 nm - 1000 nm; y/o el segundo electrodo tiene un espesor de 10 nm - 500 nm.

En algunas realizaciones, cuando la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones, la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía inferior de la banda de conducción de la segunda capa de transporte de carga es -1,0-1,0 eV, y la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía superior de la banda de valencia de la segunda capa de transporte de carga es $\geq 1,0$ eV.

En algunas realizaciones, cuando la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de huecos, la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía superior de la banda de valencia de la segunda capa de transporte de carga es -1,0-1,0 eV, y la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía inferior de la banda de conducción de la segunda capa de transporte de carga es $\leq -1,0$ eV.

Un segundo aspecto de la presente invención da a conocer un procedimiento para fabricar una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, que se utiliza para fabricar la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención. El procedimiento para fabricar una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención incluye: un procedimiento para formar una primera capa de transporte de carga sobre un primer electrodo; un procedimiento para formar una capa de perovskita sobre la primera capa de transporte de carga; un procedimiento para formar una segunda capa de transporte de carga sobre la capa de perovskita; y un procedimiento para formar un segundo electrodo sobre la segunda capa de transporte de carga; en la que el segundo electrodo se forma combinando una fuente radiactiva con un material conductor eléctrico mediante un proceso seleccionado de al menos uno de entre deposición en baño químico, deposición electroquímica, deposición química en fase de vapor, crecimiento epitaxial físico, coevaporación por evaporación térmica, deposición de capas atómicas, pulverización catódica con magnetrón, recubrimiento por centrifugación de solución precursora, recubrimiento por hendidura de solución precursora, recubrimiento por cuchilla de solución precursora y prensado mecánico.

En algunas realizaciones, el segundo electrodo se forma combinando una fuente radiactiva con un material conductor eléctrico mediante al menos un proceso de coevaporación por evaporación térmica, pulverización catódica con magnetrón y recubrimiento por centrifugación de solución precursora.

Efectos de la invención

Según la presente invención, se puede proporcionar una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita que tiene un primer electrodo, una primera capa de transporte de carga, una capa de perovskita, una segunda capa de transporte de carga y un segundo electrodo en secuencia; en la que el segundo electrodo es un electrodo radiante formado mediante la combinación de un material conductor eléctrico con una fuente radiactiva, y por lo tanto la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención puede convertir tanto partículas de desintegración isotópica u otras partículas de energía como energía solar en energía eléctrica y puede mejorar la eficiencia de conversión de energía. Además, en la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención, el segundo electrodo se forma mediante la combinación de un material conductor eléctrico con una fuente radiactiva, lo

que puede reducir el número de heterointerfaces en la estructura de la batería, mejorando así el rendimiento de la batería.

- 5 En el procedimiento para fabricar una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita según la presente invención, el segundo electrodo se forma mediante la combinación de una fuente radiactiva con un material conductor eléctrico, lo que puede reducir los procedimientos para la fabricación de la batería y mejorar la eficiencia de producción.

Breve descripción de los dibujos

- 10 La figura 1 es un diagrama esquemático que muestra la estructura de la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención.

Descripción detallada de realizaciones

- 15 A continuación, se dan a conocer específicamente realizaciones de una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención y un procedimiento para fabricar la misma en la descripción detallada con referencia al dibujo adjunto según corresponda. Sin embargo, en algunos casos se pueden omitir ilustraciones detalladas innecesarias. Por ejemplo, hay situaciones en las que se omite la descripción detallada de elementos bien conocidos y la descripción repetida de estructuras realmente idénticas. Esto es para evitar que la siguiente descripción sea innecesariamente
- 20 verbosa y facilita la comprensión por parte de los expertos en la materia. Además, el dibujo adjunto y las descripciones a continuación se proporcionan para permitir que los expertos en la materia comprendan completamente la presente solicitud, en lugar de limitar la materia objeto dada a conocer en las reivindicaciones.

- 25 En la descripción de las realizaciones de la presente invención, los términos técnicos "primero", "segundo", etc., se utilizan simplemente para distinguir diferentes objetos y no deben interpretarse como que indican o implican importancia relativa o indican implícitamente el número, el orden particular o la relación primaria-secundaria de las características técnicas modificadas por ellos.

- 30 En una realización de la presente invención, se da a conocer una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita. La batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita es como se muestra en la figura 1, que tiene un primer electrodo, una primera capa de transporte de carga, una capa de perovskita, una segunda capa de transporte de carga y un segundo electrodo en secuencia.

- 35 El primer electrodo es un electrodo transparente, que puede permitir que la luz solar entre desde el primer electrodo, y la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención puede utilizar la luz solar incidente del primer electrodo para convertir la energía luminosa en energía eléctrica.

- 40 La primera capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones y la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de huecos, o la primera capa de transporte de carga es una capa de transporte de huecos y la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones. La primera capa de transporte de carga, la capa de perovskita y la segunda capa de transporte de carga forman juntas una capa funcional con estructura PIN de la batería.

- 45 En la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención, el segundo electrodo es un electrodo radiante formado mediante la combinación de una fuente radiactiva con un material conductor eléctrico. Al hacer que el segundo electrodo sea radiactivo, las partículas de alta energía generadas a partir de la fuente radiactiva pueden ser absorbidas por la capa de perovskita para la conversión de energía en la capa funcional con estructura PIN de la batería.

- 50 El segundo electrodo se forma combinando una fuente radiactiva con un material conductor eléctrico y, por lo tanto, se puede reducir el número de heterointerfaces en la estructura de la batería, de modo que se reduce la coincidencia de interfaces redundantes y la aparición de defectos de interfaz, también se puede reducir la resistencia en serie redundante y se mejora la eficiencia de transporte de carga en el dispositivo, mejorando así el rendimiento de la batería. Además, el segundo electrodo formado combinando una fuente radiactiva con un material conductor eléctrico
- 55 puede reducir el volumen estructural del segundo electrodo, lo que es beneficioso para la conexión en cascada de la batería y permite su aplicación flexible en la producción; además, no se afecta el proceso para otras estructuras en la batería.

- 60 La fuente radiactiva puede seleccionarse de al menos una de una fuente radiactiva de tipo α , una fuente radiactiva de tipo β , una fuente radiactiva de rayos X y una fuente radiactiva de rayos γ .

- Específicamente, la fuente radiactiva de tipo α se puede seleccionar de al menos uno de ^{210}Po o un compuesto del mismo, ^{228}Th o un compuesto del mismo, ^{235}U o un compuesto del mismo, ^{238}Pu o un compuesto del mismo, microesferas de $^{238}\text{PuO}_2$, ^{241}Am o un compuesto del mismo, ^{242}Cm o un compuesto del mismo, y ^{244}Cm o un compuesto del mismo; y la fuente radiactiva de tipo β puede seleccionarse de al menos uno de $(\text{C}_4\text{H}_3^3\text{H}_5)_n$, $^3\text{H}_2$, Ti^3H_4 , ^{14}C o un compuesto del mismo, ^{35}S o un compuesto del mismo, ^{63}Ni o un compuesto del mismo, ^{90}Sr o un compuesto del
- 65

mismo, $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{99}Tc o un compuesto del mismo, ^{106}Ru o un compuesto del mismo, ^{137}Cs o un compuesto del mismo, ^{144}Ce o un compuesto del mismo, ^{147}Pm o un compuesto del mismo, ^{151}Sm o un compuesto del mismo, y ^{226}Ra o un compuesto del mismo.

- 5 La fuente radiactiva es preferentemente una fuente radiactiva de tipo β , y más preferentemente se selecciona de al menos uno de Ti^3H_4 , ^{63}Ni o un compuesto de los mismos, y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

10 Puesto que la fuente radiactiva de tipo β tiene una energía de partículas de radiación relativamente baja y una alta seguridad, tiene un pequeño efecto de radiación sobre la perovskita y otras estructuras en la batería. Cuando la fuente radiactiva se selecciona de al menos uno de Ti^3H_4 , ^{63}Ni o un compuesto de los mismos, y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, el proceso de preparación que utiliza la misma muestra una alta compatibilidad y una buena capacidad de control.

15 Respecto al contenido de la fuente radiactiva, el contenido de la fuente radiactiva en el electrodo radiante no es más del 90 % en peso, y preferentemente del 5-30 % en peso.

20 La sustancia de perovskita en la capa de perovskita de la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención tiene una fórmula química de ABX_3 , donde A se selecciona de al menos uno de un catión de metilamina de MA^+ , un catión de formamida de FA^+ , y un catión de cesio de Cs^+ , B se selecciona de al menos uno de un catión de Pb^{2+} y un catión de estaño de Sn^{2+} , y X se selecciona de al menos uno de un anión haluro (F^- , Cl^- , Br^- , y I^-), y COO^- . La perovskita se utiliza como material absorbente para adsorber la luz solar y las partículas de radiación de la fuente radiactiva.

25 En la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención, el material semiconductor de las capas de transporte de carga es un material semiconductor de tipo n o un material semiconductor de tipo p; la primera capa de transporte de carga comprende un material semiconductor de tipo n y la segunda capa de transporte de carga comprende un material semiconductor de tipo p, o la primera capa de transporte de carga comprende un material semiconductor de tipo p y la segunda capa de transporte de carga comprende un material semiconductor de tipo n.

30 Como el material semiconductor mencionado anteriormente, los ejemplos pueden ser al menos uno de los siguientes materiales y derivados de los mismos: un compuesto de imida, un compuesto de quinona, fulereno (C_{60}) y un derivado del mismo, poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amina] (PTAA), 2,2',7,7'-tetra(N,N-p-metoxianilino)-9,9'-espirobifluoreno (Spiro-OMeTAD), metoxitriphenilamina-fluoroformamida (OMeTPA-FA), poli(3,4-etilendioxitiofeno):ácido poliestirenosulfónico (PE DOT: PSS), poli-3-hexiltiofeno (P3HT), triphenilamina con núcleo de triptíceno (H101), 3,4-etilendioxitiofeno-metoxitriphenilamina (EDOT-OMeTPA), N-(4-anilina)carbazol-espirobifluoreno (CzPAF-SBF), politiofeno, un óxido metálico (seleccionándose el elemento metálico entre Mg, Ni, Cd, Zn, In, Pb, Mo, W, Sb, Bi, Cu, Hg, Ti, Ag, Mn, Fe, V, Sn, Zr, Sr, Ga o Cr), óxido de silicio (SiO_2), titanato de estroncio (SrTiO_3), titanato de calcio (CaTiO_3), fluoruro de litio (LiF), fluoruro de calcio (CaF_2), tiocianato cuproso (CuSCN), metil[6,6]-fenil-C61-butirato (PC60BM) o metil[6,6]-fenil-C71-butirato (PC70BM).

40 El material semiconductor de tipo n es preferentemente dióxido de estaño, dióxido de titanio, óxido de cinc, C_{60} , metil[6,6]-fenil-C61-butirato o metil[6,6]-fenil-C71-butirato, y el material semiconductor de tipo p es preferentemente 2,2',7,7'-tetra(N,N-p-metoxianilino)-9,9'-espirobifluoreno, óxido de níquel, poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amina] y poli-3-hexiltiofeno.

45 En la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención, el material conductor eléctrico del primer electrodo y del segundo electrodo es un material orgánico eléctricamente conductor, un material inorgánico eléctricamente conductor o un material eléctricamente conductor obtenido mezclando un material orgánico eléctricamente conductor y un material inorgánico eléctricamente conductor; en la que el material orgánico eléctricamente conductor se selecciona entre al menos uno de un polímero de (monómero de 3,4-etilendioxitiofeno), politiofeno, poliacetileno, polipirrol, polifenileno, polifenilacetileno, polianilina, una resina epoxi, una resina fenólica y polipropileno, y el material inorgánico eléctricamente conductor se selecciona entre al menos uno de un óxido conductor transparente (FTO, ITO, AZO, etc.), un metal y un derivado de carbono.

50 En lo que respecta al espesor de las diversas capas de la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención, por ejemplo, el primer electrodo tiene un espesor de 50 nm - 1000 nm; la primera capa de transporte de carga tiene un espesor de 10 nm - 1000 nm; la capa de perovskita tiene un espesor de 50 nm - 2000 nm; la segunda capa de transporte de carga tiene un espesor de 10 nm - 1000 nm; y el segundo electrodo tiene un espesor de 10 nm - 500 nm.

60 En la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención, cuando la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones, la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía inferior de la banda de conducción de la segunda capa de transporte de carga es -1,0-1,0 eV, y la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía superior de la banda de valencia de la segunda capa de transporte de carga es $\geq 1,0$ eV; cuando la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de huecos, la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía superior de la banda de valencia de la segunda capa de transporte de carga es de -1,0-1,0 eV, y la diferencia entre el nivel de Fermi del

segundo electrodo y el nivel de energía inferior de la banda de conducción de la segunda capa de transporte de carga es $\leq -1,0$ eV.

La diferencia entre el nivel de Fermi del material del electrodo y los niveles de energía inferior de la banda de conducción entre los materiales de la capa de transporte de electrones afecta la transferencia de electrones de alta eficiencia. Cuando la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones, al establecer la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía inferior de la banda de conducción de la segunda capa de transporte de carga en $-1,0$ - $1,0$ eV, se puede promover la captación de electrones por el electrodo, aumentando así el voltaje de circuito abierto y la corriente eléctrica; y establecer la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía superior de la banda de valencia de la segunda capa de transporte de carga en un valor mayor (por ejemplo, no menos de $1,0$ eV), puede evitar que los huecos entren en el electrodo y se recombinen con electrones para afectar el rendimiento de generación de energía de la batería. Cuando la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de huecos, la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía superior de la banda de valencia de la segunda capa de transporte de carga se puede establecer en $-1,0$ - $1,0$ eV, y la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía inferior de la banda de conducción de la segunda capa de transporte de carga se establece en un valor mayor, por ejemplo, no menos de $-1,0$ eV.

En la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención, se puede proporcionar una capa reflectante en una posición apropiada. Por ejemplo, se puede proporcionar una capa reflectante en el segundo electrodo en el lado opuesto a la segunda capa de transporte de carga. La provisión de la capa reflectante puede mejorar aún más la utilización de energía en la batería.

En otra realización de la presente invención, se da a conocer un procedimiento para fabricar una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita. El procedimiento para fabricar una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención se utiliza para fabricar la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita de la presente invención, y el procedimiento incluye: un procedimiento de formación de una primera capa de transporte de carga sobre un primer electrodo; un procedimiento de formación de una capa de perovskita sobre la primera capa de transporte de carga; un procedimiento de formación de una segunda capa de transporte de carga sobre la capa de perovskita; y un procedimiento de formación de un segundo electrodo sobre la segunda capa de transporte de carga; en la que el segundo electrodo se forma combinando una fuente radiactiva con un material conductor eléctrico por medio de un proceso seleccionado de al menos uno de deposición en baño químico, deposición electroquímica, deposición química en fase de vapor, crecimiento epitaxial físico, coevaporación por evaporación térmica, deposición de capa atómica, pulverización catódica con magnetrón, recubrimiento por centrifugación con solución precursora, recubrimiento por ranuras con solución precursora, recubrimiento por cuchillas con solución precursora y prensado mecánico.

El segundo electrodo se forma preferentemente mediante la combinación mediante al menos un proceso de proceso de coevaporación por evaporación térmica, proceso de pulverización catódica con magnetrón y proceso de recubrimiento por centrifugación de solución precursora.

Mediante el proceso mencionado anteriormente, el segundo electrodo se forma combinando una fuente radiactiva con un material conductor eléctrico, lo que puede reducir los procedimientos para la fabricación de baterías y mejorar la eficiencia de producción.

Ejemplos

A continuación, se explicarán los ejemplos de la presente solicitud. Los ejemplos descritos a continuación son a modo de ejemplo y son simplemente para explicar la presente solicitud, y no deben interpretarse como limitativos de la presente solicitud. Los ejemplos en los que no se especifican técnicas o condiciones se basan en las técnicas o condiciones descritas en documentos de la técnica o de acuerdo con la presentación del producto. Los reactivos o instrumentos utilizados en el mismo para los que no se especifican fabricantes son todos productos convencionales que están disponibles comercialmente.

Ejemplo 1

Se proporciona un sustrato de vidrio con una especificación de $2,0$ cm \times $2,0$ cm que está cubierto con una capa eléctricamente conductora de FTO de 550 nm. La superficie del vidrio eléctricamente conductor de FTO se lava secuencialmente con acetona e isopropanol dos veces, respectivamente; y luego el sustrato se sumerge en agua desionizada para un tratamiento ultrasónico durante 10 min, se seca en un horno de secado por chorro de aire y se coloca en una caja de guantes (en una atmósfera de N_2), para obtener un primer electrodo.

La capa eléctricamente conductora de FTO se recubre por centrifugación con una solución acuosa al 3% en peso de nanocoloide SnO_2 mediante un recubridor por centrifugación (LEBO EZ6-S, el mismo a continuación) a una velocidad de rotación de 5000 rpm, y luego se calienta en una mesa de calentamiento a temperatura constante a $150^\circ C$ durante 15 min para obtener una primera capa de transporte de carga con un espesor de 30 nm.

La primera capa de transporte de carga resultante se recubre por centrifugación con una solución de FAPbI_3 -DMF a una concentración de 1,5 mol/L mediante un recubridor por centrifugación a una velocidad de 4500 rpm, y luego se traslada a una mesa de calentamiento de temperatura constante y se calienta a 100 °C durante 30 min, y se enfría a temperatura ambiente para formar una capa de perovskita con un espesor de 500 nm.

La capa de perovskita resultante se recubre por centrifugación con una solución de clorobenceno de Spiro-OMeTAD a una concentración de 73 mg/mL mediante un recubridor por centrifugación a una velocidad de 4000 rpm, y se deja reposar durante 10-30 minutos a una temperatura normal en una atmósfera de N_2 para obtener una segunda capa de transporte de carga con un espesor de 200 nm. La segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de huecos.

La muestra formada con el primer electrodo, la primera capa de transporte de carga, la capa de perovskita y la segunda capa de transporte de carga se coloca en una máquina de recubrimiento al vacío y, en condiciones de vacío de 5×10^{-4} Pa, se coevaporan $^{63}\text{NiCl}_x$ y Ag sobre la superficie de la segunda capa de transporte de carga resultante a una relación de velocidad de evaporación de $^{63}\text{NiCl}_x$ a Ag de 0,1: 1, de manera que se obtiene un electrodo de Ag radiactivo con un espesor de 80 nm como segundo electrodo.

De este modo, se obtiene la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita del ejemplo 1.

Ejemplo 2

Una muestra formada, de la misma manera que en el ejemplo 1, con el primer electrodo, la primera capa de transporte de carga, la capa de perovskita y la segunda capa de transporte de carga se coloca en una máquina de recubrimiento al vacío y, en condiciones de vacío de 5×10^{-4} Pa, Ti^3H_4 y Ag se coevaporan sobre la superficie de la segunda capa de transporte de carga resultante a una relación de velocidad de evaporación de Ti^3H_4 a Ag de 0,1: 1, de manera que se obtiene un electrodo radiante de Ag con un espesor de 80 nm como segundo electrodo.

De esta manera, se obtiene la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita del ejemplo 2.

Ejemplo 3

Se forma un primer electrodo de la misma manera que en el ejemplo 1.

La capa eléctricamente conductora de FTO resultante se recubre por centrifugación con una solución acuosa de nanocoloide de NiO_x a una concentración del 3 % en peso mediante un recubridor por centrifugación a una velocidad de 4000 rpm, y luego se calienta en una mesa de calentamiento a temperatura constante a 300 °C durante 60 min para obtener una primera capa de transporte de carga con un espesor de 15 nm.

A continuación, se forma una capa de perovskita sobre la primera capa de transporte de carga de la misma manera que en el ejemplo 1.

La capa de perovskita resultante se recubre por centrifugación con una solución de PC60BM-clorobenceno a una concentración de 20 mg/ml mediante un recubridor por centrifugación a una velocidad de 1500 rpm, y luego se calienta en una mesa de calentamiento a temperatura constante a 100 °C durante 10 min para obtener una segunda capa de transporte de carga con un espesor de 60 nm. La segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones.

Una muestra que se ha formado con el primer electrodo, la primera capa de transporte de carga, la capa de perovskita y la segunda capa de transporte de carga se coloca en una máquina de recubrimiento al vacío y, en condiciones de vacío de 5×10^{-4} Pa, $^{63}\text{NiCl}_x$ y Au se coevaporan sobre la superficie de la segunda capa de transporte de carga resultante a una relación de velocidad de evaporación de $^{63}\text{NiCl}_x$ a Au de 0,1: 1, de manera que se obtenga un electrodo radiante de Au con un espesor de 80 nm como segundo electrodo.

De esta manera, se obtiene la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita del ejemplo 3.

Ejemplo 4

Una muestra que se forma, de la misma manera que en el ejemplo 1, con el primer electrodo, la primera capa de transporte de carga, la capa de perovskita y la segunda capa de transporte de carga se coloca en una máquina de recubrimiento al vacío, y en condiciones de vacío de 5×10^{-4} Pa, Hg^{35}S y Ag se coevaporan sobre la superficie de la segunda capa de transporte de carga resultante a una relación de velocidad de evaporación de Hg^{35}S a Ag de 0,1: 1, de manera que se obtiene un electrodo radiante de Ag con un espesor de 80 nm como segundo electrodo.

De esta manera, se obtiene la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita del ejemplo 4.

Ejemplo comparativo 1

Una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita del ejemplo comparativo 1 se forma en las mismas operaciones que en el ejemplo 1, excepto que una muestra que se forma, de la misma manera que en el ejemplo 1, con el primer electrodo, la primera capa de transporte de carga, la capa de perovskita y la segunda capa de transporte de carga se coloca en una máquina de recubrimiento al vacío, y un electrodo de Ag con un espesor de 80 nm se evapora sobre la superficie de la segunda capa de transporte de carga resultante en condiciones de vacío de 5×10^{-4} Pa.

Ejemplo comparativo 2

Una muestra que se forma, de la misma manera que en el ejemplo 1, con el primer electrodo, la primera capa de transporte de carga, la capa de perovskita y la segunda capa de transporte de carga se coloca en una máquina de recubrimiento al vacío, y en condiciones de vacío de 5×10^{-4} Pa, una capa de electrodo de Ag con un espesor de 80 nm se evapora como el segundo electrodo. A continuación, la fuente de evaporación se reemplaza con $^{63}\text{NiCl}_x$, y una capa de fuente radiactiva con un espesor de 10 nm se evapora sobre la superficie del segundo electrodo, formando así la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita del ejemplo comparativo 2.

Pruebas de rendimiento de la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita

Se prueba el rendimiento de las baterías radiovoltaicas-fotovoltaicas de perovskita en los ejemplos y ejemplos comparativos.

Específicamente, en un entorno atmosférico, se utiliza una fuente de luz estándar AM1.5G como fuente de luz de simulación de la luz solar, y la curva característica de voltio-amperio de la batería bajo la iluminación de la fuente de luz se mide mediante un medidor de fuente digital de cuatro canales (Keithley 2440) para obtener el voltaje de circuito abierto Voc, la densidad de corriente de cortocircuito Jsc y el factor de llenado FF (Fill Factor) de la batería; de esta forma, se puede calcular la eficiencia de conversión de energía Eff (Eficiencia) de la batería. La eficiencia de conversión de energía de la batería se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{Eff} = \text{Pout}/\text{Popt}$$

$$= \text{Voc} \times \text{Jsc} \times (\text{Vmpp} \times \text{Jmpp})/(\text{Voc} \times \text{Jsc})$$

$$= \text{Voc} \times \text{Jsc} \times \text{FF}$$

donde Pout, Popt, Vmpp y Jmpp representan respectivamente la potencia de salida de trabajo de la batería, la potencia de la luz incidente, el voltaje en el punto de mayor potencia de la batería y la corriente en el punto de mayor potencia de la batería.

A temperatura y presión normales, se prueba la distribución de la banda de energía de las capas de transporte de carga y los electrodos utilizando un espectrómetro de fotoelectrones de rayos X (XPS) con un modelo de Escalab 250Xi (de Thermo Scientific).

Los resultados se muestran en la Tabla 1.

[Tabla 1]

	Voltaje de circuito abierto (V)	Densidad de corriente de cortocircuito (mA/cm ²)	Factor de llenado (%)	Nivel de energía superior de la banda de valencia de la segunda capa de transporte de carga (eV)	Nivel de energía inferior de la banda de conducción de la segunda capa de transporte de carga (eV)	Nivel de Fermi del electrodo radiante (eV)	Eficiencia de conversión de energía de la batería (%)
Ejemplo 1	1,16	24,2	77,0	-5,2	-2,3	-4,8	21,6
Ejemplo 2	1,16	24,0	76,5	-5,2	-2,3	-4,5	21,3
Ejemplo 3	1,15	23,7	76,3	-6,0	-4,3	-4,9	20,8
Ejemplo 4	1,13	23,6	75,8	-5,2	-2,3	-4,0	20,2
Ejemplo comparativo 1	1,10	23,4	75,8	-5,2	-2,3	-	19,5
Ejemplo comparativo 2	1,14	23,4	75,5	-5,2	-2,3	-	20,1

De la comparación entre los ejemplos 1-4 y el ejemplo comparativo 1 se puede ver que la eficiencia de conversión de energía de la batería se puede mejorar formando un segundo electrodo radiante.

5 De la comparación entre el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 2 se puede ver que la formación de un electrodo radiante no sólo puede mejorar la eficiencia de conversión de energía de la batería, sino que también puede formar el electrodo y la fuente radiactiva de manera integral, lo que reduce los procedimientos y el espesor de la capa de electrodo y la fuente radiactiva y realiza la miniaturización de la batería, en comparación con la formación de una capa de electrodo y una capa de fuente radiactiva respectivamente.

10 De la comparación entre los ejemplos 1-3 y el ejemplo 4 se puede ver que la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía inferior de la banda de conducción de la segunda capa de transporte de carga y la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía superior de la banda de valencia de la segunda capa de transporte de carga pueden cumplir un intervalo específico seleccionando los materiales de las diversas capas, lo que hace posible obtener una eficiencia de conversión de energía mucho mejor de la batería.

REIVINDICACIONES

1. Batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, en la que

la batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita tiene un primer electrodo, una primera capa de transporte de carga, una capa de perovskita, una segunda capa de transporte de carga y un segundo electrodo en secuencia, en la que el primer electrodo es un electrodo transparente, la primera capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones y la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de huecos, o la primera capa de transporte de carga es una capa de transporte de huecos y la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones, **caracterizada por que** el segundo electrodo es un electrodo radiante formado mediante la combinación de un material conductor eléctrico con una fuente radiactiva.

2. Batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, según la reivindicación 1, en la que la fuente radiactiva se selecciona de al menos una de una fuente radiactiva de tipo α , una fuente radiactiva de tipo β , una fuente radiactiva de rayos X y una fuente radiactiva de rayos γ .

3. Batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, según la reivindicación 2, en la que

la fuente radiactiva de tipo α se selecciona de entre al menos uno de ^{210}Po o un compuesto del mismo, ^{228}Th o un compuesto del mismo, ^{235}U o un compuesto del mismo, ^{238}Pu o un compuesto del mismo, microesferas de $^{238}\text{PuO}_2$, ^{241}Am o un compuesto del mismo, ^{242}Cm o un compuesto del mismo, y ^{244}Cm o un compuesto del mismo; y la fuente radiactiva de tipo β se selecciona de al menos uno de $(\text{C}_4\text{H}_3\text{H}_5^-)_n$, $^3\text{H}_2$, Ti^3H_4 , ^{14}C o un compuesto del mismo, ^{35}S o un compuesto del mismo, ^{63}Ni o un compuesto del mismo, ^{90}Sr o un compuesto del mismo, $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, ^{99}Tc o un compuesto del mismo, ^{106}Ru o un compuesto del mismo, ^{137}Cs o un compuesto del mismo, ^{144}Ce o un compuesto del mismo, ^{147}Pm o un compuesto del mismo, ^{151}Sm o un compuesto del mismo, y ^{226}Ra o un compuesto del mismo.

4. Batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, según la reivindicación 2, en la que

la fuente radiactiva se selecciona de al menos uno de Ti^3H_4 , ^{63}Ni o un compuesto de los mismos, y $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

5. Batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el contenido de la fuente radiactiva en el electrodo radiante no es más del 90 % en peso, y preferentemente del 5 al 30 % en peso.

6. Batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la primera capa de transporte de carga y la segunda capa de transporte de carga tienen un material semiconductor de al menos uno de los siguientes materiales y derivados de los mismos: un compuesto de imida, un compuesto de quinona, fulereno y un derivado del mismo, poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amina], 2,2',7,7'-tetra(N,N-p-metoxianilino)-9,9'-espirobifluoreno, metoxitriifenilamina-fluoroformamidina, poli(3,4-etilendioxitiofeno): ácido poliestirenosulfónico, poli-3-hexiltiofeno, triifenilamina con núcleo de tripticeno, 3,4-etilendioxitiofeno-metoxitriifenilamina, N-(4-anilina)carbazol-espirobifluoreno, politiofeno, un óxido metálico, seleccionándose el elemento metálico entre Mg, Ni, Cd, Zn, In, Pb, Mo, W, Sb, Bi, Cu, Hg, Ti, Ag, Mn, Fe, V, Sn, Zr, Sr, Ga o Cr, óxido de silicio, titanato de estroncio, titanato de calcio, fluoruro de litio, fluoruro de calcio, tiocianato cuproso, metil[6,6]-fenil-C61-butirato o metil[6,6]-fenil-C71-butirato.

7. Batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que

el material conductor eléctrico del primer electrodo y del segundo electrodo es un material orgánico eléctricamente conductor, un material inorgánico eléctricamente conductor o un material eléctricamente conductor obtenido mezclando un material orgánico eléctricamente conductor y un material inorgánico eléctricamente conductor, el material orgánico eléctricamente conductor se selecciona de entre al menos uno de un polímero de (monómero de 3,4-etilendioxitiofeno), politiofeno, poliacetileno, polipirrol, polifenileno, polifenilacetileno, polianilina, una resina epoxi, una resina fenólica y polipropileno, y el material inorgánico eléctricamente conductor se selecciona de entre al menos uno de un óxido conductor transparente, un metal y un derivado de carbono.

8. Batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la perovskita en la capa de perovskita tiene una fórmula química de ABX_3 , donde A se selecciona de al menos uno de un catión de metilamina de MA^+ , un catión de formamidina de FA^+ , y un catión de cesio de Cs^+ , B se selecciona de al menos uno de un catión de plomo de Pb^{2+} y un catión de estaño de Sn^{2+} , y X se selecciona de al menos uno de un anión de haluro y COO^- .

9. Batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que

el primer electrodo tiene un espesor de 50 nm a 1000 nm; y/o

la primera capa de transporte de carga tiene un espesor de 10 nm a 1000 nm; y/o
la capa de perovskita tiene un espesor de 50 nm a 2000 nm; y/o
la segunda capa de transporte de carga tiene un espesor de 10 nm a 1000 nm; y/o
el segundo electrodo tiene un espesor de 10 nm a 500 nm.

5 10. Batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que
cuando la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones, la diferencia entre el nivel
de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía inferior de la banda de conducción de la segunda capa de
transporte de carga es de -1,0-1,0 eV, y la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía
superior de la banda de valencia de la segunda capa de transporte de carga es $\geq 1,0$ eV.

15 11. Batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que
cuando la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de huecos, la diferencia entre el nivel de
Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía superior de la banda de valencia de la segunda capa de transporte
de carga es de -1,0-1,0 eV, y la diferencia entre el nivel de Fermi del segundo electrodo y el nivel de energía inferior
de la banda de conducción de la segunda capa de transporte de carga es $\leq -1,0$ eV.

20 12. Procedimiento para fabricar una batería radiovoltaica-fotovoltaica de perovskita que tiene un primer electrodo, una
primera capa de transporte de carga, una capa de perovskita, una segunda capa de transporte de carga y un segundo
electrodo en secuencia,
el procedimiento incluye:

25 un procedimiento de formación de una primera capa de transporte de carga sobre un primer electrodo,
un procedimiento de formación de una capa de perovskita sobre la primera capa de transporte de carga,
un procedimiento de formación de una segunda capa de transporte de carga sobre la capa de perovskita, y
un procedimiento de formación de un segundo electrodo sobre la segunda capa de transporte de carga,
en la que el primer electrodo es un electrodo transparente,
la primera capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones y la segunda capa de transporte de
carga es una capa de transporte de huecos, o la primera capa de transporte de carga es una capa de transporte de
huecos y la segunda capa de transporte de carga es una capa de transporte de electrones,
30 el segundo electrodo es un electrodo radiante formado mediante la combinación de un material conductor eléctrico
con una fuente radiactiva, y
el segundo electrodo se forma mediante la combinación de un material conductor eléctrico con una fuente radiactiva
por medio de un proceso seleccionado de al menos uno de deposición en baño químico, deposición electroquímica,
deposición química en fase de vapor, crecimiento epitaxial físico, coevaporación por evaporación térmica, deposición
35 de capas atómicas, pulverización catódica con magnetrón, recubrimiento por centrifugación de solución precursora,
recubrimiento por hendidura de solución precursora, recubrimiento por cuchilla de solución precursora y prensado
mecánico.

40 13. Procedimiento, según la reivindicación 12, en el que
el segundo electrodo se forma combinando un material conductor eléctrico con una fuente radiactiva mediante al
menos un proceso de coevaporación por evaporación térmica, pulverización catódica con magnetrón y recubrimiento
por centrifugación con solución precursora.

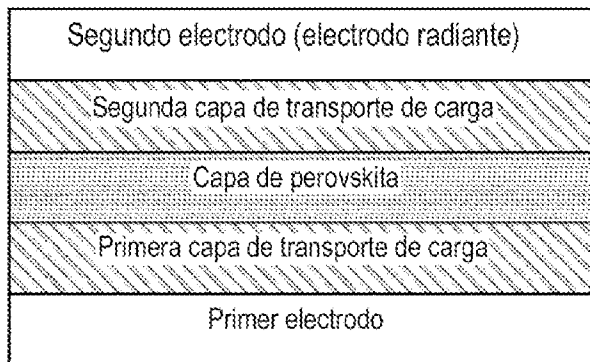


FIG. 1