



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



① Número de publicación: **2 370 856**

② Número de solicitud: 201031590

⑤ Int. Cl.:
H01L 31/042 (2006.01)
H01G 9/20 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **29.10.2010**

⑩ Prioridad: **30.10.2009 TW 098136876**

④ Fecha de publicación de la solicitud: **23.12.2011**

④ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
23.12.2011

⑦ Solicitante/s: **EVERLIGHT USA, Inc.**
10570 Southern Loop Blvd.
Pineville, North Carolina 26134, US

⑦ Inventor/es: **Lee, Kuan-Wei y**
Chen, Hsin-Yi

⑦ Agente: **Fàbrega Sabaté, Xavier**

⑤ Título: **Composición electrolítica y célula solar sensibilizada por colorante usando la misma.**

⑤ Resumen:

Composición electrolítica y célula solar sensibilizada por colorante usando la misma.

La presente invención se refiere a una composición electrolítica que incluye: (a) un hidrioduro de amina orgánica, un ioduro metálico, una sal de imidazolio o una combinación de los mismos; (b) iodo; (c) tiocianato de guanidina; (d) un derivado de benzimidazol, un derivado de piridina o una combinación de los mismos; y (e) polietilenglicol y carbonato de propileno. Por consiguiente, la composición electrolítica proporcionada por la presente invención exhibe una eficacia excelente de conversión fotoeléctrica y estabilidad prolongada y es adecuada para una célula solar sensibilizada por colorante. La presente invención proporciona además una célula solar sensibilizada por colorante que usa la composición electrolítica anteriormente mencionada.

ES 2 370 856 A1

DESCRIPCIÓN

Composición electrolítica y célula solar sensibilizada por colorante usando la misma.

5 Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

La presente invención se refiere a una composición electrolítica y, más particularmente, a una composición electrolítica adecuada para una célula solar sensibilizada por colorante.

2. Descripción de la técnica relacionada

Con el desarrollo de la civilización humana, el mundo se enfrenta a algunos problemas graves con respecto a la crisis energética y contaminación medio ambiental. Para resolver la crisis energética global y reducir la contaminación medio ambiental se han sugerido células solares fotoeléctricas capaces de transformar energía solar en energía eléctrica como alternativas. Entre las células solares una célula solar sensibilizada por colorante muestra resultados prometedores. Por ejemplo, se puede diseñar para una producción a gran escala y tiene un bajo coste de fabricación, flexibilidad, transparencia óptica y por tanto se puede aplicar a edificios.

Grätzel *et al.* han presentado una serie de informes con respecto a las células solares sensibilizadas por colorante para confirmar su practicabilidad (p. ej., O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, 353, 737). En general, una célula solar sensibilizada por colorante comprende: un cátodo, un ánodo, nano óxido de titanio, colorantes y un electrolito, en el que el electrolito juega una función crítica en la eficacia de las células. En una célula solar sensibilizada por colorante un electrolito ideal debería ser no volátil y capaz de ser empaquetado fácilmente y no tener ni escapes ni efectos malos sobre los colorantes y otros componentes.

Basado en el conocimiento disponible, los electrolitos líquidos tienen una eficacia mayor de conversión fotoeléctrica. Sin embargo, los electrolitos líquidos son típicamente volátiles e incapaces de ser empaquetado fácilmente, y escapes de electrolito líquido ocurren fácilmente. Para obviar los problemas anteriormente mencionados, los investigadores sugirieron, por ejemplo, líquidos iónicos (N. Papageorgiou *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, 3099) y electrolitos de gel que consisten en polímeros y sales orgánicas fundidas (Patente U.S. n° 6245847).

Ya que un electrolito juega una función crítica en la eficacia de una célula solar sensibilizada por colorante, uno de los procedimientos para mejorar la eficacia de células solares sensibilizadas por colorante es proporcionar un electrolito capaz de aumentar la eficacia de células solares sensibilizadas por colorante.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona una novedosa composición electrolítica de gel adecuada para una célula solar sensibilizada por colorante. Debido a la eficacia excelente de conversión fotoeléctrica y estabilidad prolongada de la composición electrolítica de acuerdo con la presente invención, la célula solar sensibilizada por colorante con la composición electrolítica de gel de acuerdo con la presente invención usada en la presente exhibe unas características fotoeléctricas excelentes.

La presente invención proporciona además una célula solar sensibilizada por colorante, que tiene una eficacia mejorada de conversión fotoeléctrica.

La presente invención proporciona una composición electrolítica que incluye: (a) el 2-30% en peso de un hidrioduro de amina orgánica, un ioduro metálico, una sal de imidazolio o una combinación de los mismos; (b) el 1-5% en peso de yodo; (c) el 0,5-3% en peso de tiocianato de guanidina (GuNCS); (d) el 2-10% en peso de un derivado de benzimidazol, un derivado de piridina o una combinación de los mismos; y (e) el 52-94,5% en peso de polietilenglicol (PEG) y carbonato de propileno (PC). Preferentemente, el componente (a) es del 5-20% en peso; el componente (b) es del 1-3% en peso; el componente (c) es del 0,5-2% en peso; el componente (d) es del 5-10% en peso; y el componente (e) es del 65-88,5% en peso. Lo más preferentemente, el componente (a) es de 13,9% en peso; el componente (b) es de 2,1% en peso; el componente (c) es de 1% en peso; el componente (d) es de 7,2% en peso; y el componente (e) es de 75,8% en peso.

El hidrioduro de amina orgánica del componente (a) anteriormente mencionado puede ser hidrioduro de trietilamina (THI), hidrioduro de tripropilamina, hidrioduro de tributilamina, hidrioduro de tripentilamina, hidrioduro de trihexilamina o una mezcla de los mismos. Preferentemente, es hidrioduro de trietilamina, hidrioduro de tripropilamina, hidrioduro de tributilamina o una mezcla de los mismos. Lo más preferentemente, es hidrioduro de trietilamina.

El yodo metálico del componente (a) anteriormente mencionado puede ser ioduro de potasio, ioduro de litio, ioduro de sodio o una mezcla de los mismos, y preferentemente es ioduro de litio, ioduro de sodio o una mezcla de los mismos.

ES 2 370 856 A1

La sal de imidazolio del componente (a) anteriormente mencionado puede ser yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio (PMII); yoduro de 1,3-dimetilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-etilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-butilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-pentilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-hexilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-heptilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-octilimidazolio; yoduro de 1,3-dietilimidazolio; yoduro de 1-etil-3-propilimidazolio; yoduro de 1-etil-3-butilimidazolio; yoduro de 1,3-propilimidazolio; yoduro de 1-propil-3-butilimidazolio o una mezcla de los mismos. Preferentemente, es yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-etilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-butilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-pentilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-hexilimidazolio; yoduro de 1,3-dietilimidazolio; yoduro de 1-etil-3-propilimidazolio; yoduro de 1-etil-3-butilimidazolio; yoduro de 1,3-propilimidazolio; yoduro de 1-propil-3-butilimidazolio o una mezcla de los mismos. Más preferentemente, es yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-etilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-butilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-pentilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-hexilimidazolio; yoduro de 1,3-dietilimidazolio; yoduro de 1-etil-3-propilimidazolio; yoduro de 1-etil-3-butilimidazolio o una mezcla de los mismos. Lo más preferentemente, es yoduro de 1-metil-3-propilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-etilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-butilimidazolio; yoduro de 1-metil-3-pentilimidazolio; yoduro de 1,3-dietilimidazolio; yoduro de 1-etil-3-propilimidazolio o una mezcla de los mismos.

El anteriormente mencionado (d) el derivado de benzimidazol, el derivado de piridina o la combinación de los mismos puede ser *N*-metilbenzimidazol (NMBI), *N*-butilbenzimidazol (NBB), 4-*terc*-butilpiridina (4-TBP) o una mezcla de los mismos.

La relación en peso del polietilenglicol al carbonato de propileno del componente (e) anteriormente mencionado puede ser de 20/80 a 40/60, y preferentemente es de 25/75 a 35/65.

Aparte, la presente invención proporciona además una célula solar sensibilizada por colorante que incluye la composición electrolítica anteriormente mencionada. La célula solar sensibilizada por colorante de acuerdo con la presente invención incluye: un fotoánodo que incluye un compuesto de colorante; un cátodo; y una capa electrolítica dispuesta entre el fotoánodo y el cátodo y que incluye la composición electrolítica anteriormente mencionada.

El fotoánodo en la célula solar sensibilizada por colorante de acuerdo con la presente invención incluye: un sustrato transparente, una película conductiva transparente, una película semiconductora porosa y un compuesto de colorante.

El material del sustrato transparente del fotoánodo en la célula solar sensibilizada por colorante de acuerdo con la presente invención no se limita particularmente y se puede usar cualquier material transparente. Preferentemente, el material del sustrato transparente es un material transparente capaz de bloquear una fuente de gas o humedad desde el exterior de la célula solar sensibilizada por colorante y que tiene resistencia a disolventes y resistencia al clima. Específicamente, el sustrato transparente incluye: sustratos inorgánicos como un sustrato de cuarzo, un sustrato de vidrio; y un sustrato transparente de plástico como un sustrato de polietileno tereftalato (PET), un sustrato de poli(naftaleno-2,6-dicarboxilato de etileno) (PEN), un sustrato de policarbonato (PC), un sustrato de polietileno (PE), un sustrato de polipropileno (PP) y un sustrato de polimida (PI). Sin embargo, el sustrato transparente no se limita a ellos. Además, el espesor del sustrato transparente no está particularmente limitado, y puede diseñarse basado en la transparencia y las características de la célula solar sensibilizada por colorante. Preferentemente, el sustrato transparente se fabrica de vidrio.

En la célula solar sensibilizada por colorante de acuerdo con la presente invención, el material de la película conductora transparente puede ser óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ u óxidos basados en estaño.

En la célula solar sensibilizada por colorante de acuerdo con la presente invención, la película semiconductora porosa puede fabricarse de micropartículas semiconductoras. Las micropartículas adecuadas pueden incluir: micropartículas de silicio, micropartículas de dióxido de titanio, micropartículas de dióxido de estaño, micropartículas de óxido de cinc, micropartículas de trióxido de tungsteno, micropartículas de pentóxido de niobio, micropartículas de trióxido de titanio y estroncio y una combinación de las mismas. Preferentemente, las micropartículas semiconductoras son micropartículas de dióxido de titanio. Las micropartículas semiconductoras pueden ser de 5 a 500 nanómetros de diámetro medio y preferentemente son de 10 a 50 nanómetros. La película semiconductora porosa puede ser de 5 a 25 micrómetros de espesor.

Además, el material del cátodo usado en la célula solar sensibilizada por colorante no está particularmente limitado y puede incluir cualquier material conductor. Alternativamente, el cátodo se fabrica de un material aislante y se forma una capa conductora sobre su superficie que se encuentra frente al fotoánodo. Se puede usar cualquier material electroquímicamente estable en el cátodo, y el material adecuado del cátodo, por ejemplo, incluye: platino, oro, carbono y similares.

En la célula solar sensibilizada por colorante se usa la composición electrolítica de acuerdo con la presente invención como la capa electrolítica.

65 Descripción detallada de la forma de realización preferida

Los yoduros metálicos (como LiI, NaI, KI etcétera), hidroyoduros de amina orgánica (como THI, TEAI etcétera) y sales de imidazolio (como PMII, EMII etcétera) se usan o bien solos o bien mezclados, junto con *N*-butilbenzimidazol

ES 2 370 856 A1

(o *N*-metilbenzimidazol ó 4-*terc*-butilpiridina) y tiocianato de guanidina, y polietilenglicol (PEG) del 20% en peso - 40% en peso y carbonato de propileno (PC) del 80% en peso - 60% en peso se usan como disolvente de gel para preparar una composición electrolítica en una concentración adecuada.

5 El procedimiento para fabricar una célula solar sensibilizada por colorante de acuerdo con la presente invención no se limita particularmente y puede ser cualquier procedimiento convencional.

10 El material del sustrato transparente no se limita particularmente y puede ser cualquier material transparente. Preferentemente, el material del sustrato transparente es un material transparente capaz de bloquear una fuente de gas o humedad desde el exterior de la célula solar sensibilizada por colorante y que tiene resistencia a disolventes y resistencia al clima. Específicamente, el sustrato transparente incluye: sustratos inorgánicos como un sustrato de cuarzo, un sustrato de vidrio; y un sustrato transparente de plástico como un sustrato de polietileno tereftalato (PET), un sustrato de poli(naftaleno-2,6-dicarboxilato de etileno) (PEN), un sustrato de policarbonato (PC), un sustrato de polietileno (PE), un sustrato de polipropileno (PP) y un sustrato de polimida (PI). Sin embargo, el sustrato transparente
15 no se limita a ellos. El espesor del sustrato transparente no está particularmente limitado, y puede diseñarse basado en la transparencia y las características de la célula solar sensibilizada por colorante. En una forma de realización, el sustrato transparente es un sustrato de vidrio.

20 El material de la película conductora transparente puede seleccionarse de entre el grupo que consiste en óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ y óxidos basados en estaño. En una forma de realización, la película conductora transparente se fabrica de óxido de estaño dopado con flúor.

25 La película semiconductor porosa se fabrica de micropartículas semiconductoras. Las micropartículas adecuadas pueden incluir: micropartículas de silicio, micropartículas de dióxido de titanio, micropartículas de dióxido de estaño, micropartículas de óxido de cinc, micropartículas de trióxido de tungsteno, micropartículas de pentóxido de niobio, micropartículas de trióxido de titanio y estroncio, y una combinación de las mismas.

30 Las micropartículas semiconductoras se preparan en primer lugar en una forma de pasta y se recubren sobre el sustrato transparente. En la presente, se puede llevar a cabo un proceso de recubrimiento humectante habitual, como recubrimiento con paleta, serigrafía, recubrimiento por rotación y recubrimiento por pulverización. Además, el proceso de recubrimiento puede llevarse a cabo una o más veces para obtener un espesor adecuado. La película semiconductor puede ser de una sola capa o de múltiples capas. En la presente, el término "de múltiples capas" se refiere a que los diámetros de micropartículas semiconductoras son varios en diferentes capas. Por ejemplo, las micropartículas semiconductoras de 5 a 50 nanómetros se pueden recubrir primero con un espesor de 5 a 20 micrómetros, y después
35 las micropartículas semiconductoras de 200 a 400 nanómetros se recubren con un espesor de 3 a 5 micrómetros. Después del secado a una temperatura en el intervalo de 50 a 100°C, se lleva a cabo la sinterización a una temperatura en el intervalo de 400 a 500°C durante 30 min para obtener así una película semiconductor de múltiples capas.

40 Los colorantes (como N719) pueden disolverse en un disolvente adecuado para preparar una solución colorante. El disolvente adecuado incluye: acetonitrilo, metanol, etanol, propanol, butanol, dimetilformamida, *N*-metil pirrolidona o una mezcla de los mismos. Sin embargo, no se limita a ellos. En la presente, el sustrato transparente recubierto con la película semiconductor se sumerge en una solución colorante hasta que el sustrato transparente absorbe a fondo colorantes en la solución colorante, seguido por el secado. En consecuencia, se obtiene un fotoánodo de una célula solar sensibilizada por colorante.

45 El material del cátodo no está particularmente limitado, y puede incluir cualquier material conductor. Alternativamente, el cátodo se fabrica de un material aislante y se forma una capa conductora sobre su superficie que se encuentra frente al fotoánodo. Además, se puede usar cualquier material electroquímicamente estable en el cátodo y el material adecuado del cátodo, por ejemplo, incluye: platino, oro, carbono y similares.

50 La composición electrolítica de acuerdo con la presente invención se usa en la capa electrolítica.

55 El procedimiento para preparar una célula solar sensibilizada por colorante de acuerdo con la presente invención se describe específicamente como sigue.

Primero, una pasta que contiene micropartículas de dióxido de titanio con 20-30 nanómetros de diámetro se recubre una o varias veces mediante un proceso de serigrafía sobre un sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO), seguido por sinterización a 450°C durante 30 min.

60 Colorantes se disuelven en una mezcla de acetonitrilo y *t*-butanol (1:1 v/v) para preparar una solución colorante. Después, el sustrato de vidrio anterior que contiene la película porosa de dióxido de titanio se sumerge en la solución colorante hasta que los colorantes se absorben a fondo, seguido por secado. En consecuencia, se obtiene un fotoánodo.

65 El sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor se perfora para formar un agujero de 0,75 milímetros de diámetro para que la composición electrolítica se inyecte a través de él. Entonces, se recubre el sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor con la solución de H₂PtCl₆, seguido por calentamiento a 400°C durante 15 min para formar así un cátodo.

ES 2 370 856 A1

Entonces, una película de polímero termoplástico de 60 micrómetros de espesor se dispone entre el fotoánodo y el cátodo. Se aplica una presión sobre los dos electrodos a una temperatura de 120 a 140°C para combinarlos.

La composición electrolítica de acuerdo con la presente invención se inyecta en el agujero y luego el agujero se cierra herméticamente con la película de polímero termoplástico para obtener la célula solar sensibilizada por colorante de acuerdo con la presente invención.

Los siguientes ejemplos se proporcionan para explicar la presente invención. El ámbito de la presente invención no se limita a ellos.

Ejemplos 1-5 y Ejemplos Comparativos 1-4

En los Ejemplos Comparativos 1-4 y los Ejemplos 1-5, los ioduros metálicos (como LiI, NaI, KI, etcétera), hidroiduros de amina orgánica (como THI, TEAI, etcétera) y ioduros de imidazolio (como PMII, EMII, etcétera) se usan o bien solos o bien mezclados, junto con *N*-butilbenzimidazol (o *N*-metilbenzimidazol ó *4-terc*-butilpiridina) y tiocianato de guanidina (GuNCS), y polietilenglicol (PEG) del 20% en peso - 40% en peso y carbonato de propileno (PC) del 80% en peso - 60% en peso se usan como disolvente de gel.

Los componentes de electrolito de los Ejemplos Comparativos 1-4 y los Ejemplos 1-5 figuran en la lista en las Tablas 1 y 3. En ensayos de efecto fotoeléctrico, las composiciones electrolíticas de los Ejemplos Comparativos 1-4 y los Ejemplos 1-5 se usan para preparar una célula solar sensibilizada por colorante y se miden a una iluminación de AM 1,5 (ASTM G-173-03) la corriente de cortocircuito (J_{CC}), voltaje a circuito abierto (V_{CA}), eficacia de conversión fotoeléctrica (η) y factor de carga (FF). Los resultados se muestran en las Tablas 2 y 4.

TABLA 1

| Objeto | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 |
|----------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| PMII | X | 0,65M | 0,65M | 0,65M | 0,65M |
| KI | 0,65M | X | X | 0,15M | X |
| THI | X | X | X | X | 0,15M |
| I ₂ | 0,065M | 0,065M | 0,065M | 0,065M | 0,065M |
| NBB | X | X | 0,5M | 0,5M | 0,5M |
| GuNCS | X | X | 0,1M | 0,1M | 0,1M |
| Disolvente | 40% en peso PEG/60% en peso PC | 40% en peso PEG/60% en peso PC | 40% en peso PEG/60% en peso PC | 40% en peso PEG/60% en peso PC | 40% en peso PEG/60% en peso PC |

TABLA 2

| Objeto | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 |
|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------|-----------|
| V_{CA} (V) | 0,761 | 0,775 | 0,780 | 0,786 | 0,725 |
| J_{CC} (mA/cm ²) | 6,44 | 6,03 | 6,99 | 7,14 | 7,94 |
| FF | 52,81 | 63,48 | 59,40 | 55,01 | 56,76 |
| η (%) | 2,59 | 2,97 | 3,24 | 3,08 | 3,27 |

ES 2 370 856 A1

La composición del Ejemplo Comparativo 1 es convencional la cual consiste en KI e I₂ como componentes principales y PEG/PC como disolvente de gel. La composición del Ejemplo Comparativo 2 consiste en yoduro de imidazolio e I₂ como componentes principales y su eficacia es mayor que la del Ejemplo Comparativo 1. En los Ejemplos 1-3, los yoduros metálicos (como LiI, NaI, KI, etcétera), hidroyoduros de amina orgánica (como THI, TEAI, etcétera) y yoduros de imidazolio (como PMII, EMII, etcétera) se usan o bien solos o bien mezclados junto con *N*-butilbenzimidazol (o *N*-metilbenzimidazol ó 4-*terc*-butilpiridina) y tiocianato de guanidina (GuNCS), y polietilenglicol (PEG) del 20% en peso - 40% en peso y carbonato de propileno (PC) del 80% en peso - 60% en peso se usan como disolvente de gel. La eficacia de los Ejemplos 1-3 es mayor que la de los Ejemplos Comparativos 1-2.

TABLA 3

| Objeto | Ejemplo Comparativo 3 | Ejemplo Comparativo 4 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
|----------------|-----------------------|--|--|--|
| PMII | 0,65M | 0,65M | 0,65M | 0,65M |
| KI | X | X | 0,15M | X |
| THI | X | X | X | 0,15M |
| I ₂ | 0,65M | 0,65M | 0,65M | 0,65M |
| NBB | 0,5M | X | 0,5M | 0,5M |
| GuNCS | 0,1M | X | 0,1M | 0,1M |
| disolvente | 3-MPN | 30% en peso PEG /70% en peso PC | 30% en peso PEG /70% en peso PC | 30% en peso PEG /70% en peso PC |

TABLA 4

| Objeto | Ejemplo Comparativo 3 | Ejemplo Comparativo 4 | Ejemplo 4 | Ejemplo 5 |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------|-----------|
| V _{CA} (V) | 0,74 | 0,72 | 0,80 | 0,75 |
| J _{CC} (mA/cm ²) | 7,62 | 6,19 | 6,95 | 7,56 |
| FF | 65,4 | 63,8 | 63,4 | 60,3 |
| η (%) | 3,69 | 2,85 | 3,50 | 3,40 |

ES 2 370 856 A1

El Ejemplo Comparativo 3 usa un electrolito líquido usado habitualmente donde 3-MPN se usa como disolvente. En los Ejemplos 4-5, los ioduros metálicos (como LiI, NaI, KI, etcétera), hidrioduros de amina orgánica (como THI, TEAI, etcétera) y ioduros de imidazolio (como PMII, EMII, etcétera) se usan o bien solos o bien mezclados junto con *N*-butilbenzimidazol (o *N*-metilbenzimidazol ó 4-*terc*-butilpiridina) y tiocianato de guanidina (GuNCS), y polietilenglicol (PEG) del 30% en peso y carbonato de propileno (PC) del 70% en peso se usan como disolvente de gel. La eficacia de los Ejemplos 4-5 es aproximadamente del 77%-95% del electrolito líquido (Ejemplo Comparativo 3).

En una célula solar sensibilizada por colorante, el electrolito se asocia con una reacción de oxidación-reducción. La eficacia y estabilidad de una célula solar sensibilizada por colorante depende de los componentes electrolíticos. En consecuencia, un electrolito que consiste en componentes para aumentar la corriente y voltaje y disolvente de alto punto de ebullición puede exhibir una estabilidad electroquímica alta. Adicionalmente a los ioduros metálicos habitualmente usados (como LiI, NaI, KI, etcétera), la presente invención usa además tanto hidrioduros de amina orgánica (como THI, TEAI, etcétera) como ioduros de imidazolio (como PMII, EMII, etcétera), *N*-butilbenzimidazol (o *N*-metilbenzimidazol ó 4-*terc*-butilpiridina), tiocianato de guanidina y un disolvente de gel de alto punto de ebullición y viscosidad alta, para que se pueda obtener una composición electrolítica con estabilidad química alta. En consecuencia, se pueden lograr una eficacia alta de conversión fotoeléctrica y estabilidad prolongada.

Aunque la presente invención se ha explicado en relación con su forma de realización preferida, se ha de entender que pueden hacerse otras muchas modificaciones y variaciones sin alejarse del ámbito de la invención según se reivindica más adelante en la presente.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 370 856 A1

REIVINDICACIONES

1. Una composición electrolítica que comprende:

- 5 (a) el 2-30% en peso de un hidrioduro de amina orgánica, un ioduro metálico, una sal de imidazolio o una combinación de los mismos;
- (b) el 1-5 en peso de iodo;
- 10 (c) el 0,5-3% en peso de tiocianato de guanidina;
- (d) el 2-10% en peso de un derivado de benzimidazol, un derivado de piridina o una combinación de los mismos; y
- 15 (e) el 52-94,5% en peso de polietilenglicol y carbonato de propileno.

2. La composición electrolítica como se reivindica en la reivindicación 1, en la que el componente (a) es el hidrioduro de amina orgánica.

20 3. La composición electrolítica como se reivindica en la reivindicación 1, en la que el componente (a) es el ioduro metálico.

25 4. La composición electrolítica como se reivindica en la reivindicación 1, en la que el componente (a) es la sal de imidazolio.

5. La composición electrolítica como se reivindica en la reivindicación 2, en la que (a) el hidrioduro de amina orgánica es hidrioduro de trietilamina, hidrioduro de tripropilamina, hidrioduro de tributilamina, hidrioduro de tripentilamina, hidrioduro de trihexilamina o una mezcla de los mismos.

30 6. La composición electrolítica como se reivindica en la reivindicación 3, en la que (a) el ioduro metálico es ioduro de potasio, ioduro de litio, ioduro de sodio o una mezcla de los mismos.

35 7. La composición electrolítica como se reivindica en la reivindicación 4, en la que (a) la sal de imidazolio es ioduro de 1-metil-3-propilimidazolio; ioduro de 1,3-dimetilimidazolio; ioduro de 1-metil-3-etilimidazolio; ioduro de 1-metil-3-butimidazolio; ioduro de 1-metil-3-pentilimidazolio; ioduro de 1-metil-3-hexilimidazolio; ioduro de 1-metil-3-heptilimidazolio; ioduro de 1-metil-3-octilimidazolio; ioduro de 1,3-dietilimidazolio; ioduro de 1-etil-3-propilimidazolio; ioduro de 1-etil-3-butimidazolio; ioduro de 1,3-propilimidazolio; ioduro de 1-propil-3-butimidazolio o una mezcla de los mismos.

40 8. La composición electrolítica como se reivindica en la reivindicación 5, en la que (d) el derivado de benzimidazol, el derivado de piridina o la combinación de los mismos es *N*-metilbenzimidazol, *N*-butilbenzimidazol, 4-*terc*-butilpiridina o una mezcla de los mismos.

45 9. La composición electrolítica como se reivindica en la reivindicación 1, en la que la relación en peso del polietilenglicol al carbonato de propileno del componente (e) es de 20/80 a 40/60.

10. La composición electrolítica como se reivindica en la reivindicación 5, en la que la relación en peso del polietilenglicol al carbonato de propileno del componente (e) es de 20/80 a 40/60.

50 11. La composición electrolítica como se reivindica en la reivindicación 8, en la que la relación en peso del polietilenglicol al carbonato de propileno del componente (e) es de 20/80 a 40/60.

55 12. La composición electrolítica como se reivindica en la reivindicación 11, en la que el componente (a) es del 13,9% en peso; el componente (b) es del 2,1% en peso; el componente (c) es del 1% en peso; el componente (d) es del 7,2% en peso; y el componente (e) es del 75,8% en peso.

13. Una célula solar sensibilizada por colorante que comprende:

- 60 (A) un fotoánodo;
- (B) un cátodo; y
- (C) una capa electrolítica que comprende: (a) un hidrioduro de amina orgánica, un ioduro metálico, una sal de imidazolio o una combinación de los mismos; (b) iodo; (c) tiocianato de guanidina; (d) un derivado de benzimidazol, un derivado de piridina o una combinación de los mismos; y (e) polietilenglicol y carbonato de propileno.
- 65

ES 2 370 856 A1

14. La célula solar sensibilizada por colorante como se reivindica en la reivindicación 13, en la que el hidrioduro de amina orgánica del componente (a) es hidrioduro de trietilamina, hidrioduro de tripropilamina, hidrioduro de tributilamina, hidrioduro de tripentilamina, hidrioduro de trihexilamina o una mezcla de los mismos.

5 15. La célula solar sensibilizada por colorante como se reivindica en la reivindicación 13, en la que el ioduro metálico del componente (a) es ioduro de potasio, ioduro de litio, ioduro de sodio o una mezcla de los mismos.

10 16. La célula solar sensibilizada por colorante como se reivindica en la reivindicación 13, en la que la sal de imidazolio del componente (a) es ioduro de 1-metil-3-propilimidazolio; ioduro de 1,3-dimetilimidazolio; ioduro de 1-metil-3-etilimidazolio; ioduro de 1-metil-3-butilimidazolio; ioduro de 1-metil-3-pentilimidazolio; ioduro de 1-metil-3-hexilimidazolio; ioduro de 1-metil-3-heptilimidazolio; ioduro de 1-metil-3-octilimidazolio; ioduro de 1,3-dietilimidazolio; ioduro de 1-etil-3-propilimidazolio; ioduro de 1-etil-3-butilimidazolio; ioduro de 1,3-propilimidazolio; ioduro de 1-propil-3-butilimidazolio o una mezcla de los mismos.

15 17. La célula solar sensibilizada por colorante como se reivindica en la reivindicación 13, en la que la relación en peso del polietilenglicol al carbonato de propileno del componente (e) es de 20/80 a 40/60.

20 18. La célula solar sensibilizada por colorante como se reivindica en la reivindicación 14, en la que la relación en peso del polietilenglicol al carbonato de propileno del componente (e) es de 20/80 a 40/60.

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031590

②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.10.2010

③② Fecha de prioridad: **30-10-2009**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **H01L31/042** (2006.01)
H01G9/20 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| X | WO 2008102962 A1 (DONGJIN SEMICHEM CO LTD et al.) 28.08.2008, párrafos [096-102],[141]. | 1-18 |
| X | EP 1865522 A2 (DAI-ICHI KOGYO CO.,LTD.) 12.12.2007, resumen; párrafos [0012-0014],[0043-0050]. | 1-18 |
| X | EP 1134759 A2 (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 19.09.2001, resumen; párrafos [0006-0014],[0017-0064]. | 1-18 |
| A | EP 2028667 A2 (KOREA ELECTRONICS TELECOMM) 25.02.2009, resumen; párrafos [0057-0060]. | 1-18 |
| A | US 2006174936 A1 (DI PALMA VINCENZA et al.) 10.08.2006, resumen; párrafos [0005-0043]. | 1-18 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
22.11.2011

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/5

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01L, H01G

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, HCAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.11.2011

Declaración

| | | |
|---|-----------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 1-18 | SI |
| | Reivindicaciones | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones | SI |
| | Reivindicaciones 1-18 | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|---|-------------------|
| D01 | WO 2008102962 A1 (DONGJIN SEMICHEM CO LTD et al.) | 28.08.2008 |
| D02 | EP 1865522 A2 (DAI-ICHI KOGYO CO., LTD.) | 12.12.2007 |
| D03 | EP 1134759 A2 (FUJI PHOTO FILM CO LTD) | 19.09.2001 |
| D04 | EP 2028667 A2 (KOREA ELECTRONICS TELECOMM) | 25.02.2009 |
| D05 | US 2006174936 A1 (DI PALMA VINCENZA et al.) | 10.08.2006 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es una composición electrolítica y una célula solar sensibilizada por colorante que incorpora dicha composición electrolítica.

- Novedad (Art. 6.1 LP):

No se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica una composición electrolítica que comprenda:

- a) hidroyoduro de una amina orgánica, un yoduro metálico, una sal de imidazolio o una combinación de los mismos;
- b) yodo;
- c) tiocianato de guanidina;
- d) un derivado de benzimidazol, o un derivado de piridina o una combinación de los mismos;
- e) polietilenglicol y carbonato de propileno.

Por lo tanto, a la vista del estado de la técnica, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 12 (relativas a la composición electrolítica) y de las reivindicaciones 13 a 18 (relativas a una célula solar que incluye la composición electrolítica) es nuevo.

- Actividad inventiva (Art. 8.1 LP):

El documento D01 divulga una composición electrolítica líquida que comprende: yoduro de M-metil-N-butil imidazolio (0,6M), I₂ (0,04M), Lil (0,025M), tiocianato de guanidina (0,05M) y tert-butilpiridina (0,28M), en un disolvente de valerónitrilo:acetonitrilo (párrafo [141]). Este documento divulga una célula solar que comprende: un fotoánodo, la capa electrolítica y un cátodo.

Como se puede ver, la composición electrolítica divulgada por D01 difiere de la composición reivindicada en la presente solicitud en el disolvente. La utilización de carbonato de propileno y polietilenglicol en la composición de la invención confieren a misma un estado de gel, haciendo dicha composición más estable.

Sin embargo, en el mismo documento D01, se divulga que la composición electrolítica puede estar en fase gel, incluyendo para ello una matriz polimérica o un agente de gelación de monómeros (párrafo [98]). Pudiendo ser el disolvente, por ejemplo, carbonato de propileno y etilenglicol, o una combinación de los mismos (párrafo [0101]). Un experto en la materia podría utilizar los componentes de la composición electrolítica líquida divulgada en D01 y cambiar el disolvente por la combinación divulgada en párrafos anteriores y así obtener la misma composición en fase gel con expectativas razonables de éxito.

Por lo tanto, no es posible reconocer actividad inventiva a la composición electrolítica tal y como se recoge en la reivindicación 1, ni a la célula solar reivindicada en la reivindicación 13. Las características técnicas adicionales de la composición, recogidas en las reivindicaciones dependientes 2 a 12, y de la célula solar, recogidas en las reivindicaciones dependientes 14 a 18, también carecen de actividad inventiva a la vista de la información divulgada en el documento D01.

El documento D02 divulga una composición electrolítica que comprende: una sal de imidazolio, sal de litio, t-butilpiridina o n-metilbenzimidazol, tiocianato de guanadina, entre otros (párrafos [0058]- [0064]). Además los disolventes se pueden elegir, por ejemplo, entre carbonato de propileno y etilenglicol y se puede elegir un agente gelante adecuado para que tenga fase gel. Esta composición electrolítica forma parte de una célula solar que además comprende un fotoánodo y un cátodo.

El documento D03 divulga una composición electrolítica que puede comprender: sal de yodo (50-95% en peso) y/o yodo (0,5-5% en peso) (párrafos [0037-0039], yoduro metálico (párrafo [0061]), t-butilpiridina (0,05-2M) (párrafo [0061]), grupos ciano y guanidino (párrafo [0021]); siendo el disolvente, por ejemplo, una mezcla de carbonato de propileno y polietilenglicol (0-50% en peso) (párrafos [0049]-[0050]). Esta composición electrolítica forma parte de una célula solar que además comprende un fotoánodo y un cátodo.

Aunque en los documentos D02 y D03 no se divulga la composición electrolítica tal y como se recoge en la reivindicación 1, el experto en la materia, a la vista de todas las opciones de componentes que aparecen divulgadas en dichos documentos y sin realizar esfuerzo inventivo alguno, podría llegar a obtener la composición y la célula reivindicadas. Por lo tanto, se considera, que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 18 carece de actividad inventiva.