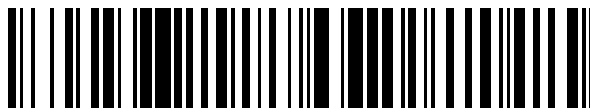


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 929**

21 Número de solicitud: 201131635

51 Int. Cl.:

G01N 21/63 (2006.01)

G01N 1/38 (2006.01)

H01L 31/0256 (2006.01)

C25B 1/00 (2006.01)

H01L 31/04 (2006.01)

B01J 27/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

11.10.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.06.2013

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)**

SERRANO, 117

28006 MADRID ES y

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID (50.0%)

72 Inventor/es:

CONESA CEGARRA, Jose Carlos;

LUCENA GARCÍA, Raquel;

FRESNO GARCÍA, Fernando;

WAHNÓN BENARROCH, Perla y

PALACIOS CLEMENTE, Pablo

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

54 Título: **MÉTODO PARA DETERMINAR LAS PROPIEDADES FOTOVOLTAICAS DE MATERIALES SÓLIDOS SUSCEPTIBLES DE ACTUAR COMO ABSORBENTES DE LUZ EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS.**

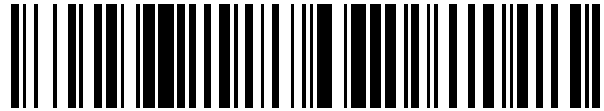
ES 2 407 929 A2

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 407 929**

21 Número de solicitud: 201131635

57 Resúmen:

Método para determinar las propiedades fotovoltaicas de materiales sólidos susceptibles de actuar como absorbentes de luz en dispositivos fotovoltaicos. La presente invención está dirigida a un método para determinar mediante una reacción fotocatalítica las propiedades fotovoltaicas de materiales sólidos susceptibles de actuar como absorbentes de luz en dispositivos fotovoltaicos, que comprende al menos las siguientes etapas: poner en contacto el material con un fluido que contiene al menos una especie química susceptible de reaccionar por transferencia electrónica con dicho material; irradiar el material mientras está en contacto con el fluido al menos una vez con un haz de luz que se compone de al menos una longitud de onda dentro del espectro solar; y determinar mediante análisis químico y/o espectroscópico del fluido la variación de la concentración de la o las especies químicas susceptibles de reaccionar por transferencia electrónica, y/o la presencia y concentración de al menos un producto resultante de la reacción de transferencia electrónica entre el material sólido y la o las especies químicas citadas.

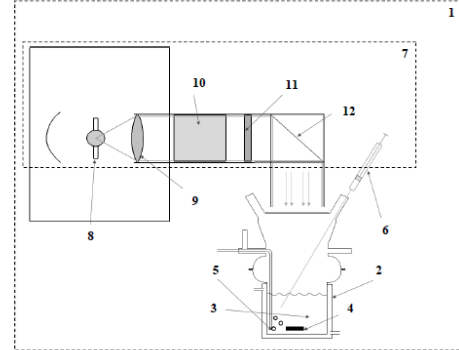


Figura 3

DESCRIPCIÓN

MÉTODO PARA DETERMINAR LAS PROPIEDADES FOTOVOLTAICAS DE MATERIALES SÓLIDOS SUSCEPTIBLES DE ACTUAR COMO ABSORBENTES DE LUZ EN DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS

SECTOR DE LA TÉCNICA

5 La presente invención se refiere a un método para analizar el funcionamiento de materiales que tienen o pueden tener uso en dispositivos fotovoltaicos. Se encuentra pues dentro del sector de nuevos materiales, mientras que su aplicación se ubica principalmente en el
10 sector energético, y más concretamente en el de energías renovables.

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los dispositivos fotovoltaicos para aprovechamiento de energía solar usados en el estado del arte actual se basan
15 generalmente en materiales absorbentes de luz con carácter semiconductor, es decir, que tienen una estructura electrónica con una banda de valencia y una banda de conducción (las cuales, en ausencia de defectos o impurezas, están respectivamente llena y vacía de
20 electrones) separadas por un intervalo de energías prohibidas a los electrones (el "bandgap" en la terminología inglesa habitual). En estos materiales, la absorción de un fotón de radiación electromagnética con energía igual o superior a la anchura del bandgap produce
25 la excitación de un electrón desde la banda de conducción (en la que queda entonces un estado electrónico vacío, llamado hueco) a la banda de valencia, cruzando el bandgap. Dicho electrón y dicho hueco, adecuadamente separados y encaminados, pueden producir corriente y voltaje eléctricos
30 con el resultado final de la conversión de energía luminosa en energía eléctrica.

Tanto para el uso práctico de estos sistemas como para evaluar la eficiencia y otras características del material absorbente de luz, lo habitual es situar sobre éste, que se
35 encuentra en estado más o menos compacto (monocristalino o

no; frecuentemente, en forma de lámina delgada) y con superficie relativamente lisa, contactos eléctricos selectivos de forma que en uno de ellos sólo se transfieren electrones entre éste y la banda de valencia, mientras que en el otro contacto sólo se transfieren electrones entre él y la banda de conducción. Estos dos contactos tienden así a equilibrar sus potenciales eléctricos con los potenciales electrónicos promedio de los electrones y huecos respectivos. Esto requiere diseñar y establecer dichos contactos selectivos, lo que puede ser difícil sobre todo si el material absorbente es de un tipo nuevo (con lo que no se sabe a priori qué materiales de contacto son los más adecuados) o/y se ha de preparar, al menos inicialmente, en forma pulverulenta o con superficie de nanoestructura compleja.

Cabe mencionar que se han propuesto recientemente variantes de célula fotovoltaica en las que los materiales absorbentes realizan su función electrónica de un modo algo distinto al arriba citado, y en las cuales puede aparecer esta dificultad de modo particular. Tal es el caso de la que usa en los materiales absorbentes el principio llamado de banda intermedia (ver A. Luque, A. Martí; *Phys. Rev. Lett.* 78, 1997, 5014), también llamado de banda de impurezas o multibandas (Figura 1). En estos materiales, además de las bandas de valencia y conducción ya mencionadas existe otra que no se superpone en energía con ellas sino que se sitúa energéticamente entre ambas y que puede estar parcialmente ocupada por electrones. Esta banda intermedia permitiría entonces, mediante la absorción de dos fotones con energías inferiores a la anchura del bandgap, llevar un electrón de la banda de valencia a la banda intermedia (produciendo en la banda de valencia un hueco) y luego de la banda intermedia a la de conducción, produciendo el mismo resultado final que el que se puede conseguir, tal como se describe en el primer párrafo de

esta sección, absorbiendo un solo fotón de energía superior a la anchura del bandgap básico. Con tal esquema se puede obtener, en principio, una eficiencia total en el aprovechamiento de la energía solar bastante mayor que la alcanzable con un semiconductor normal. Este tipo de material más complejo es relativamente nuevo, y puede suceder que los materiales que se propongan para ello no se sepan preparar en la forma compacta y lisa necesaria para poner sobre ellos contactos eléctricos selectivos, o/y que se desconozca qué material conductor es adecuado para hacer tales contactos, impidiéndose la evaluación de la propiedad fotovoltaica del modo habitual.

Como ejemplo de otro sistema fotovoltaico avanzado en que se dificulta la realización de contactos cabe mencionar el que intenta usar los llamados portadores calientes, o "hot carriers" en terminología inglesa (ver P. Würfel, A.S. Brown, T.E. Humphrey, M.A. Green; *Prog. Photovolt. Res. Appl.* 13, 2005, 277). Estos portadores son los electrones y huecos que tras ser excitados con fotones de energía superior a la anchura del bandgap tienen inicialmente una energía cinética en exceso, la cual puede aprovecharse si su transmisión al exterior se hace a través de compuestos (por ejemplo, ciertas moléculas o puntos cuánticos), situados en su superficie que permiten extraer y llevar a los contactos eléctricos sólo portadores con cierto valor de energía. Estos sistemas requieren un espesor del material absorbente muy pequeño, típicamente menor que 10 nm (1 nm= una millonésima de milímetro), por lo que para tener suficiente absorción de luz deben depositarse como recubrimiento ultradelgado sobre un sustrato poroso o filiforme, lo que dificulta colocar los contactos.

Conviene pues disponer de métodos que permitan valorar la capacidad de un material de dar un buen rendimiento fotovoltaico, en particular en sistemas más avanzados como los mencionados, sin necesidad de formar sobre ellos

contactos metálicos con los que medir voltaje y corriente. En algunos casos pueden usarse medidas de fotoluminiscencia, pero éstas suelen requerir muy bajas temperaturas, y de todos modos no son aplicables en sistemas como los que usan semiconductores de bandgap indirecto (es decir, aquellos en que los estados electrónicos de los bordes de las bandas de valencia y conducción tienen distinto momento cinético; la transición de luminiscencia entre dichos bordes está prohibida) o los que usan portadores calientes, pues la luminiscencia fácilmente detectable se da cuando la energía cinética en exceso ya se ha perdido. No existe, por lo que estos inventores saben, ningún otro método que pueda servir para ello.

En cuanto a los procesos fotocatalíticos, son conocidos desde hace tiempo (para una revisión de los mismos, ver por ejemplo B. Ohtani; *Inorg. Photochem.* 63, 2011, 395). En ellos, tal como muestra la Figura 2, los electrones excitados y huecos que se producen en un semiconductor cuando éste absorbe fotones con energía mayor que la anchura de su bandgap difunden a la superficie del material, que está en contacto con un fluido que contiene especies químicas capaces de ceder o capturar electrones. Se producen entonces transferencias electrónicas entre el sólido y dichas especies, con cambios químicos en éstas que pueden ser detectados y medidos. Estos procesos fotocatalíticos se usan o proponen habitualmente para la eliminación de sustancias contaminantes, la obtención de combustibles como el hidrógeno (con lo que se aprovecha y almacena químicamente energía solar) o la síntesis de compuestos químicos específicos. Por lo que saben los autores de esta invención, tales procesos no se han usado anteriormente como método para analizar las propiedades de los materiales sólidos en su uso como absorbentes de luz en una aplicación fotovoltaica, aunque sí se han ensayado en

algunas ocasiones con materiales de uso fotovoltaico conocido, con la finalidad de comprobar si éstos tienen además propiedades fotocatalíticas. En particular, nunca se han ensayado en materiales de uso fotovoltaico para los que se sepa o suponga que tienen características de banda intermedia del tipo aquí descrito, ni para comprobar el posible aprovechamiento de portadores calientes en aplicaciones fotovoltaicas.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

Breve descripción de la invención

Un aspecto principal de la invención es un método para determinar las propiedades fotovoltaicas de materiales sólidos susceptibles de actuar como absorbentes de luz en dispositivos fotovoltaicos. Dicho método se caracteriza por que se realiza mediante una reacción fotocatalítica, y comprende al menos las siguientes etapas:

- a) poner en contacto el material sólido absorbente de luz con un fluido que contiene al menos una especie química susceptible de reaccionar por transferencia electrónica con dicho material sólido;
- b) irradiar el material sólido al menos una vez, mientras está en contacto con el fluido, con un haz de luz que contiene al menos una longitud de onda seleccionada dentro del intervalo del espectro solar comprendido entre 350 nm y 2000 nm; y
- c) determinar mediante análisis químico y/o espectroscópico del fluido la variación de la concentración de la o las especies químicas susceptibles de reaccionar por transferencia electrónica con el material sólido, y/o la presencia y concentración de al menos un producto resultante de la reacción de transferencia electrónica entre el material sólido y la o las especies químicas citadas.

La presente invención se basa en la consideración, hecha por los inventores a partir de su experiencia

técnica, de que, al basarse los fenómenos fotovoltaico y fotocatalítico en principios físicos y procesos iniciales similares, el segundo de estos fenómenos puede ser usado para examinar las propiedades que puede tener en el primer
5 fenómeno un material sólido que pueda querer aplicarse como absorbente de luz en un dispositivo fotovoltaico, siendo este uso ventajoso en muchas ocasiones al no requerir el método fotocatalítico que el sólido a examinar esté en forma compacta ni que se establezca sobre éste un contacto
10 eléctrico, con lo que se puede abreviar y facilitar tal evaluación.

La invención consiste pues en un método de examen de las propiedades de interés fotovoltaico de un material (que puede estar constituido por una sola fase o por más de una)
15 mediante la realización de ensayos fotocatalíticos sobre el mismo. El método requiere disponer de un dispositivo de reacción fotocatalítica, con un reactor químico en el que se sitúa el material a estudiar en contacto con un fluido que contenga al menos una especie química cuya
20 transformación química pueda ser desencadenada por la irradiación del conjunto, con la consiguiente formación en el sólido de electrones y huecos, seguida de difusión de éstos a la superficie del material y la realización de transferencias electrónicas entre éste y dicha especie o
25 especies. Al provocar la reacción de transferencia electrónica entre el material sólido absorbente de luz y el fluido con el que está en contacto, mediante la irradiación de un haz de luz, se puede estudiar cómo evoluciona en el tiempo la concentración en dicho fluido de las moléculas
30 reaccionantes o de los productos de dicha reacción. En definitiva, se analiza el fluido químicamente para comprobar en qué medida disminuye o aumenta durante la irradiación (y no en ausencia de ella o/y del sólido) la concentración de alguna sustancia en el fluido, de modo que
35 el proceso sólo pueda asignarse, según los conocimientos

técnicos existentes, a transferencias directas o indirectas de electrones y huecos entre el sólido y especies químicas presentes en el fluido.

Al tener el método como objetivo estudiar el posible
5 uso del material sólido en cuestión como absorbente de luz en un dispositivo fotovoltaico, se entiende que el haz de luz con el que se irradia ha de contener una longitud de onda discreta o un intervalo de longitudes de onda que estén dentro del intervalo del espectro solar que tiene
10 interés en la aplicación fotovoltaica, el cual se sitúa entre unos 350 y 2000 nm, incluidos ambos límites.

La medida de la velocidad a la que transcurre tal cambio de concentración puede usarse como medida de la capacidad del sólido para generar, por absorción de luz,
15 electrones y huecos que sean transferibles al exterior del mismo, y por tanto dará información también sobre su mayor o menor capacidad para actuar eficazmente en una aplicación fotovoltaica como absorbente de luz y generador de electrones y huecos utilizables; todo ello, sin necesidad
20 de establecer un contacto eléctrico con el sólido.

En este sentido, el presente método permite analizar la efectividad de materiales sólidos con capacidad de absorber la luz, no mediante la medida habitual de la relación entre corriente y voltaje eléctricos producidos al
25 irradiar el material con luz, lo cual requiere realizar contactos eléctricos sobre superficies más o menos lisas de dicho material, sino detectando y cuantificando reacciones químicas fotocatalíticas, es decir, producidas sobre la superficie del material cuando éste es irradiado estando en
30 contacto con un fluido que contiene moléculas capaces de reaccionar por transferencia electrónica.

El método es ventajoso porque permite hacer el estudio sin necesidad de construir contactos eléctricos sobre el material ni de tener éste en forma compacta o con
35 superficie lisa, siendo posible aplicarlo, en particular y

preferentemente, a material pulverulento o altamente poroso. La invención es preferible y especialmente útil para analizar el comportamiento de materiales o sistemas que realizan la función fotovoltaica según esquemas
5 avanzados de aprovechamiento fotónico y que pueden ser difíciles de preparar en formas apropiadas para la formación de tales contactos, como son los materiales de banda intermedia o los sistemas que aprovechan la energía en exceso que tienen los huecos y electrones recién
10 excitados en un material (los llamados portadores calientes o "hot carriers").

Un segundo aspecto de la presente invención lo constituye el uso de un dispositivo de medida de actividad fotocatalítica para determinar las propiedades
15 fotovoltaicas de un material sólido susceptible de actuar como absorbente de luz en dispositivos fotovoltaicos de acuerdo con el método descrito anteriormente, en cualquiera de las variantes y alternativas que se plantean en la presente memoria. Dicho dispositivo de medida de actividad
20 fotocatalítica es del tipo de los conocidos en el campo de la técnica fotocatalítica, y comprende al menos los siguientes elementos en una forma esencial para poder llevar a cabo el método objeto de protección:

- a) un reactor químico donde se alojan el material sólido
25 y el fluido con el que está en contacto, y donde tiene lugar la reacción fotocatalítica;
- b) medios de irradiación, que comprenden al menos una fuente de luz para irradiar el material sólido mientras está en contacto con el fluido;
- 30 c) medios para determinar química y/o espectroscópicamente la variación y concentración de la o las especies susceptibles de reaccionar con el material sólido, y/o la presencia y concentración de productos resultantes de la reacción del material

sólido con la o las especies químicas durante la irradiación.

El método consiste en situar el sólido a estudiar dentro del reactor fotocatalítico, en contacto con el fluido escogido, irradiarlo con luz y analizar químicamente el fluido mediante los medios de análisis químico o espectroscópico.

Descripción detallada de la invención

En general, el material sólido al que se aplica el presente método es cualquiera de los de tipo semiconductor, o semiconductor mejorado para potenciar su absorción de luz o su capacidad de transferir electrones y huecos en su superficie, que se quiera aplicar como elemento absorbente de luz en un dispositivo fotovoltaico. Aunque, como se ha dicho, en una realización preferida el método antes descrito se emplea para determinar las propiedades fotovoltaicas de materiales de banda intermedia; y, en otra realización preferente de la invención, el método antes descrito se emplea para determinar el funcionamiento de un material (combinación de un absorbente de luz y de uno o más compuestos superficiales transmisores de portadores con energía determinada) que se quiera usar en un dispositivo fotovoltaico basado en el aprovechamiento de portadores calientes.

En una realización preferida, el material sólido está en forma de polvo; de forma general, el polvo puede presentar un tamaño de grano inferior a 1 mm, aunque este aspecto no es determinante para la presente invención. Debe tenerse en cuenta que el material sólido puede estar en forma de polvo cuando es, entre otros, un material de banda intermedia, pero no cuando es un material susceptible de emplearse en un dispositivo fotovoltaico basado en el aprovechamiento de portadores calientes. En otra de las realizaciones preferidas, el material sólido absorbente de luz es un material poroso.

En cuanto al fluido, éste puede ser un líquido, como por ejemplo una solución acuosa o basada en un disolvente orgánico como el etanol o la acetona, o un gas tal como aire o un gas inerte que contenga otro gas o un vapor capaz de ser oxidado o descompuesto por la reacción fotocatalítica.

En una de las realizaciones preferidas el material sólido a estudiar se encuentra depositado, por ejemplo como capa porosa o polvo compactado, sobre la superficie de un sustrato sólido que sirve de base y que no reacciona con el material sólido a estudiar o con el fluido, y es irradiado con el haz de luz mientras se encuentra en contacto con el líquido o el gas que contiene la especie o especies químicas susceptibles de reaccionar mediante transferencia electrónica con el material.

En otra realización particular de la invención, el fluido es un líquido y el material sólido es irradiado con el haz de luz mientras se encuentra en suspensión, agitada o no, dentro de una disolución líquida (fluido líquido) que contiene la especie o especies químicas susceptibles de reaccionar mediante transferencia electrónica con el material; en este caso particular, el material sólido está preferiblemente preparado en forma de polvo de modo que pueda ser mantenido en suspensión. Es en este líquido o disolución donde se determina, mediante análisis químico y/o espectroscópico, cómo evoluciona en el tiempo la concentración de las especies reaccionantes o de los productos de dicha reacción entre la disolución y el material sólido al irradiarse con luz.

La fuente de luz dentro del espectro solar puede ser natural, pero más frecuente y preferiblemente es una fuente artificial, que proporcione fotones cuya longitud o longitudes de onda estén en el rango de interés de la aplicación fotovoltaica (típicamente entre 350 nm y 2000 nm, incluidos ambos límites). Como fuente de luz artificial

puede emplearse cualquier dispositivo conocido en el campo de fotocatalisis. La irradiación se lleva a cabo durante el tiempo suficiente (generalmente no superior a pocas horas si se usan dispositivos apropiados del campo de la fotocatalisis, como el descrito en la memoria) para
5 comprobar si tiene lugar la reacción fotocatalítica.

En una realización preferida, el haz de luz se compone de un intervalo continuo y variable de longitudes de onda (luz policromática). Así, puede variar desde el intervalo
10 correspondiente a la luz solar misma (que en términos de esta invención, está comprendido entre 350 nm y 2000 nm, incluidos ambos límites) a otro que, proporcionado por dispositivos artificiales, abarque también varios centenares de nanómetros como el de la luz solar; como
15 puede ser el de una lámpara de arco de Xenon, que incluye el citado intervalo entre 350 nm y 2000 nm, incluidos ambos límites, si bien comprende además otras longitudes de onda más largas que no son de interés para esta invención. Preferiblemente, el intervalo continuo de longitudes de
20 onda del haz de irradiación comprenderá al menos el intervalo entre 400 nm y 1500 nm, incluidos ambos límites.

En otra realización preferida, el haz de luz con el que se irradia el material se compone de un intervalo de longitudes de onda más reducido, de no más de 100 nm de
25 anchura, más preferiblemente de no más de 50 nm de anchura (luz monocromática), dentro del rango de interés de la aplicación fotovoltaica final (entre 350 nm y 2000 nm, incluidos ambos límites). En otra realización preferida, el haz de luz con el que se irradia el material se compone de
30 una única longitud de onda discreta. Estas dos realizaciones preferidas se pueden conseguir mediante el empleo de unos medios de selección de longitud de onda, como pueden ser filtros, monocromadores, diodos emisores de luz u otros dispositivos que permiten seleccionar a
35 voluntad la longitud de onda de la radiación utilizada.

Esta irradiación con un haz de luz de una única longitud de onda, o monocromático, es ventajosa porque permite determinar cómo varía el aprovechamiento de fotones en el material sólido con dicha longitud de onda, con lo que se
5 consigue clarificar la naturaleza y eficacia de los procesos electrónicos inducidos por dichos fotones en tal material.

Por eso, preferiblemente, se usan elementos seleccionadores de la longitud de onda de la luz, de modo
10 que el material sólido en contacto con el fluido sea irradiado más de una vez con un haz de luz que se compone de una única longitud de onda discreta, o de un intervalo reducido de longitudes de onda que no excede la anchura de 100 nm, más preferiblemente de 50 nm, siendo diferente en
15 cada irradiación dicha longitud de onda discreta o el valor medio del intervalo reducido de longitudes de onda que componen el haz. Entonces se podrá medir la velocidad a la que transcurre el cambio de concentración de las especies químicas susceptibles de reaccionar y/o, alternativamente,
20 de los compuestos que se forman en la reacción, y por tanto la capacidad fotovoltaica, en función de cada longitud de onda a la que se irradia; la relación entre ambas magnitudes constituye la respuesta espectral del fenómeno fotocatalítico. Ello permite comprobar la efectividad y
25 potencial fotovoltaicos del material para diferentes longitudes de onda de la luz.

En el caso en que el material es de banda intermedia, la obtención de la respuesta espectral mediante irradiación con diferentes haces de luz monocromáticos permitirá además
30 comprobar la acción efectiva de tal banda intermedia, si se encuentra que se produce acción fotocatalítica con fotones cuya energía es inferior a la anchura del bandgap del semiconductor de base. Por otra parte, la comparación entre la velocidad de reacción encontrada para materiales con y
35 sin banda intermedia pero con el mismo semiconductor de

base, cuando se usan fotones que tienen energía superior a la anchura del bandgap de éste, permitirá apreciar si la banda intermedia provoca recombinación entre los electrones y los huecos, con la pérdida consiguiente de capacidad
5 fotovoltáica, obteniéndose así información adicional.

Si el método se aplica a materiales que constituyen un sistema designado para aprovechar portadores calientes, situándose en la superficie del material absorbente determinadas moléculas (no necesariamente las que
10 finalmente se transformen) o puntos cuánticos que por la situación de sus niveles electrónicos discretos sólo podrían capturar electrones o huecos del material si éstos tienen energía cinética en exceso, y si ninguna otra especie capaz de capturar portadores puede interaccionar
15 con el material, la observación de actividad fotocatalítica, incluso con radiación policromática, demostrará que se produce efectivamente captura de portadores calientes. Si la radiación es monocromática y sólo se encuentra actividad fotocatalítica con fotones que
20 tengan energía significativamente mayor que la anchura del bandgap, ello dará demostración adicional de la utilización específica de portadores calientes, e informará además de la energía cinética adicional necesaria en éstos.

En lo que se refiere al uso del dispositivo
25 fotocatalítico empleado para llevar a cabo el método de la presente invención, el reactor químico que forma parte de dicho dispositivo de reacción catalítica puede ser, por ejemplo, un reactor de vidrio pyrex.

Los medios de irradiación que se emplean son los
30 habituales en el campo de la fotocatalisis. Así la fuente de luz, cuando no es natural, puede ser cualquier sistema conocido en este campo, por ejemplo una lámpara de Xe de 450 W. Se pueden incluir opcionalmente otros elementos además de la fuente de luz, como una lente colimadora, un
35 filtro de agua, y un espejo.

Como se ha comentado al describir el método, es preferible que, para obtener unos resultados más completos, el dispositivo, concretamente los medios de irradiación, incluyan medios seleccionadores de longitud de onda de dicha luz incidente sobre el sólido a estudiar, tales como monocromadores, filtros o diodos emisores de luz, o cualquier otro elemento conocido en el campo y utilizado habitualmente.

Los medios de análisis químico y/o espectroscópico del material y el fluido pueden ser cualesquiera de los habituales en la técnica, que sirvan para determinar química y/o espectroscópicamente la variación de la concentración de las especies reaccionantes o de los productos de la reacción en el fluido.

15 BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1. Esquema explicativo de la operación de un material de banda intermedia en un dispositivo fotovoltaico que utilice dicha banda (estado de la técnica). Se representan las bandas de valencia BV (ocupada por electrones), la de conducción BC (vacía de ellos) y la intermedia BI (parcialmente ocupada); los contactos eléctricos situados sobre el material y comunicándose selectivamente con la BV y la BC respectivamente; y las tres transiciones electrónicas que pueden inducirse por la absorción de fotones de distinta energía.

Figura 2. Esquema explicativo del principio de la fotocatalisis. Se muestra una partícula de semiconductor en la que se produce, por absorción de un fotón, la excitación (E) de electrones (e^-) desde la banda de valencia (BV) a la de conducción (BC), quedando en la primera huecos (h^+). Tras su difusión hasta la superficie, los electrones son transferidos a una especie química aceptora A (que puede ser una molécula de oxígeno) y los huecos reciben electrones de una especie dadora D (que puede ser, en disoluciones acuosas, un grupo OH^-); Alternativamente se

puede producir la recombinación (R) de electrones y huecos perdiéndose la capacidad de acción de estos.

Figura 3. Esquema del equipo utilizado en el ejemplo de la invención.

- 5 (1) Dispositivo de medida de actividad o reacción fotocatalítica (los medios de análisis químico y/o espectroscópico no están representados);
- (2) reactor (de vidrio pyrex);
- (3) suspensión del material sólido (en el ejemplo, V:In₂S₃) en una disolución de la sustancia
- 10 reaccionante (que en el ejemplo es HCOOH);
- (4) agitador magnético;
- (5) dispositivo de burbujeo de aire en la suspensión;
- (6) jeringa de muestreo;
- 15 (7) medios de irradiación;
- (8) fuente de luz: lámpara de Xe de 450 W;
- (9) lente colimadora;
- (10) filtro de agua;
- (11) filtro selector de longitud de onda;
- 20 (12) espejo.

El equipo se completa con un espectrómetro comercial (no representado en el dibujo) capaz de medir en el rango ultravioleta la absorbancia óptica de la disolución en alícuotas de ésta extraídas con la jeringa.

- 25 **Figura 4.** Resultados de los ensayos de degradación fotocatalítica de ácido fórmico sobre In₂S₃ con o sin sustitución parcial de In por V (gráficas inferior y superior, respectivamente). Cada curva muestra cómo decrece la concentración relativa de ácido fórmico (C), expresada
- 30 como fracción de la inicial (C₀), a partir del momento en que se empieza a irradiar la suspensión con luz seleccionada por un filtro de longitud de onda nominal λ_F .
- Figura 5.** Gráfica de la constante de velocidad k (en curvas continuas con símbolos de puntos o cuadrados incluidos en ellas) de la degradación fotocatalítica de ácido fórmico
- 35

sobre In_2S_3 con o sin sustitución parcial de In por V, obtenida a partir de los datos representados en la Figura 4, representada en función de la longitud de onda nominal del filtro. Se representa también, en forma de línea discontinua de trazos, el espectro de absorción medido para cada uno de los dos sólidos.

EJEMPLOS DE LA REALIZACIÓN DE LA INVENCIÓN

A continuación se aportan detalles experimentales más concretos sobre el método y el dispositivo usados para determinar las propiedades fotovoltaicas de un material sólido absorbente de luz mediante reacción fotocatalítica, y establecer así su capacidad para ser empleado en dispositivos fotovoltaicos, de acuerdo con la presente invención.

Ejemplo 1. Método basado en una reacción fotocatalítica de acuerdo con la presente invención, para determinar la capacidad de un sulfuro de indio parcialmente sustituido con vanadio para actuar según el principio de banda intermedia en procesos de absorción de fotones, y por tanto en aplicaciones fotovoltaicas.

En trabajos anteriores (ver P. Palacios, I. Aguilera, K. Sánchez, J.C. Conesa, P. Wahnón; *Phys. Rev. Lett.* 101, 2008, 046403, y la solicitud de patente ES 200702008) se mostró usando cálculos teóricos mecanocuánticos que sustituyendo por iones vanadio parte de los iones de indio con coordinación octaédrica existentes en un sulfuro de indio con estructura tipo espinela debe resultar un material con características de banda intermedia adecuadas para realizar una célula fotovoltaica de alta eficiencia.

En trabajos subsiguientes (ver R. Lucena, I. Aguilera, P. Palacios, P. Wahnón, J. C. Conesa; *Chem. Maters.* 20, 2008, 5125, y la solicitud de patente antes citada) se sintetizó en el laboratorio un compuesto de este tipo, y se mostró que sus características de absorción óptica concordaban con la estructura de banda intermedia predicha por los cálculos

anteriores. Tal material sólo ha podido sintetizarse hasta ahora en forma de polvo. En el presente ejemplo se muestra cómo el método de la presente invención permite verificar para dicho compuesto, sin necesidad de depositar sobre él un contacto metálico, la participación de la banda intermedia en la generación adicional de electrones y huecos que pueden ser aprovechados mediante su transferencia al exterior del material, lo que por tanto contribuye a mejorar el rendimiento fotovoltaico del material.

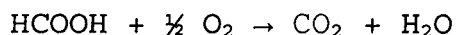
5
10
15
20
25
30
35

Para ello se ha puesto a punto un equipo de reacción fotocatalítica de laboratorio cuya configuración se muestra en la Figura 3. El equipo usa como fuente de luz (8) una lámpara de Xenon de 450 W de potencia (marca Spectratech), que emite luz en el rango entre el ultravioleta próximo y el infrarrojo medio. Tras ser colimada en forma de haz paralelo horizontal con una lente de cuarzo (9), la luz pasa a través de una cubeta de agua (10) con ventanas de cuarzo, que actúa como filtro de radiación térmica infrarroja; luego a través de un filtro (11) seleccionador de longitud de onda (marca Andover) que sólo deja pasar luz con longitud de onda comprendida en un intervalo de unos 70 nm de anchura en torno a un valor nominal λ_F de esa longitud de onda, pudiendo escogerse el valor de λ_F entre 400 y 900 nm; y finalmente la luz es desviada hacia abajo con un espejo (12). Bajo éste se sitúa el reactor (2), un recipiente de unos 150 mL de capacidad hecho de vidrio pyrex provisto de tapa hermética y termostatzado con agua, de modo que la luz entra en él por su cara superior.

En el reactor se introducen 80 mg de polvo de sulfuro de indio In_2S_3 , o del mismo material parcialmente sustituido por vanadio en una relación catiónica $V:In \approx 1:9$ (materiales ambos preparados en el laboratorio por el método descrito en el ya citado trabajo de Lucena et al.), junto con 80 mL de una disolución (3) acuosa de ácido fórmico $HCOOH$ en concentración 1.5 mM, con pH ajustado a

2.5 mediante un tampón de fosfato sódico. El polvo se mantiene en suspensión en la disolución acuosa mediante un agitador magnético (4). La disolución puede ser saturada con aire o con gas inerte mediante burbujeo del mismo (5).
5 El sistema incluye una jeringa (6) con la que puede tomarse cuando se desee una muestra de la suspensión (típicamente 1-1.5 mL cada vez) que es filtrada para separar el polvo, midiéndose a continuación en el líquido la concentración de HCOOH por espectrometría UV a una longitud de onda de 205
10 nm, en la cual absorbe luz sólo el HCOOH. Todo el conjunto se rodea de una envoltura opaca que asegura que el reactor no recibe luz ambiente del laboratorio durante el experimento.

En un experimento típico del método, tras mantener la
15 suspensión en la oscuridad, agitada y saturada con aire, durante el tiempo necesario para asegurar que la concentración de HCOOH se mantiene estable (en este caso media hora), se inicia la irradiación de la suspensión con la luz de la lámpara pasada por los filtros. En el momento
20 inicial, y en otros posteriores, se toma con la jeringa una muestra de la suspensión y se analiza en ésta por el método ya dicho la concentración de HCOOH. La irradiación se mantiene durante un intervalo de varias horas, suficiente en este caso para que se transforme la mayor parte del
25 HCOOH presente cuando hay reacción fotocatalítica. Los resultados de este experimento, realizado tanto para In_2S_3 como para ese sulfuro en que se ha sustituido parcialmente indio por vanadio, se resumen en la Figura 4. Como puede verse, la concentración de HCOOH disminuye con el tiempo a
30 distinto ritmo según sea el valor de λ_F del filtro utilizado, y es diferente para ambos sólidos. Puede asumirse, como en la generalidad de los procesos fotocatalíticos de degradación de sustancias orgánicas en presencia de aire, que el proceso químico neto que se
35 produce es el de la oxidación total:



siendo el proceso desencadenado por la transferencia de electrones fotogenerados a moléculas de oxígeno adsorbidas, para dar radicales O_2^- muy reactivos, y por la
5 transferencia al sólido de electrones desde moléculas de HCOOH, o desde iones OH^- de la disolución, generando de nuevo radicales reactivos. Ulteriores reacciones de estos radicales acaban dando como productos finales las citadas moléculas de CO_2 y H_2O . El mecanismo exacto del proceso, de
10 todas formas, es poco relevante para la validez y uso del método.

A partir de cada una de esas curvas puede obtenerse, midiendo su pendiente inicial, la constante de velocidad de la reacción, supuesto que sigue una ley cinética de pseudo-
15 primer orden en la concentración de la molécula oxidada (HCOOH) tal como es habitual en las reacciones fotocatalíticas. Dicha constante k , que mide la actividad fotocatalítica observada en el experimento, se representa en función del valor de λ_F del filtro utilizado; tal
20 representación se recoge en la Figura 5, que también incluye los espectros de absorción de luz de los dos sólidos estudiados, determinados por técnicas de reflectancia difusa en el trabajo de Lucena et al. citado más arriba.

Puede verse cómo para la muestra de In_2S_3 se tiene actividad fotocatalítica, y por tanto formación de pares de electrón y hueco utilizables en su superficie, para todo el intervalo de longitudes de onda que pueden ser absorbidas por el material (cuya anchura de bandgap, según el trabajo
30 de K. Kambas, A. Anagnostopoulos, S. Ves, B. Ploss, J. Spyridelis; *Phys. Stat. Sol. (b)* 127, 1985, 201, es de unos 2.0 eV, correspondiente a una longitud de onda de 620 nm). Eso serviría para mostrar que este material es capaz de actuar como absorbente de luz en células fotovoltaicas que
35 usen luz de ese rango de longitudes de onda, si bien en el

caso del In_2S_3 , el estado de la técnica ya permite conocer esa capacidad por otros medios.

En la misma figura puede verse que en el caso del In_2S_3 , parcialmente sustituido con vanadio el intervalo de longitudes de onda en que se produce reacción fotocatalítica se extiende hasta los 750 nm, en consonancia con el mayor intervalo de absorción de luz que muestra el espectro de este material, y que es debido a la característica de banda intermedia introducida en él por la sustitución con vanadio. El método permite comprobar pues que con este material es posible obtener electrones y huecos utilizables en procesos de transferencia electrónica interfacial, y por tanto eficiencia fotovoltaica, incluso cuando los fotones incidentes no tienen energía suficiente para producir el salto electrónico completo desde la banda de valencia a la banda de conducción. Se consigue inferir así la eficacia de la banda intermedia en este material para absorber eficazmente fotones en un rango mayor de longitudes de onda, y obtener así una eficiencia mejorada si se le usa como absorbente en un dispositivo fotovoltaico.

Los mismos resultados muestran además que la actividad fotocatalítica que se tiene cuando se usan fotones con longitud de onda menor que 600 nm, es decir con energía mayor que la anchura del bandgap, es muy semejante en los dos materiales. Esto indica que la introducción de vanadio no da lugar a una recombinación adicional importante de los electrones con los huecos, por lo que no se produce una disminución de la fotoactividad por esa vía. Se obtiene así una información interesante sobre un aspecto importante del comportamiento que puede tener este nuevo material en una aplicación fotovoltaica.

Por tanto, utilizando el método de esta invención se consigue demostrar, sin necesidad de obtener el material en forma compacta y con superficie lisa ni de depositar sobre

él contacto eléctrico metálico alguno, que el sulfuro de indio sustituido con vanadio es un absorbente de radiación idóneo para la construcción de un dispositivo fotovoltaico de banda intermedia con eficiencia mejorada.

REIVINDICACIONES

1. Un método para determinar las propiedades fotovoltaicas de materiales sólidos susceptibles de actuar como absorbentes de luz en dispositivos fotovoltaicos,

5 caracterizado por que se realiza mediante una reacción fotocatalítica y comprende al menos las siguientes etapas:

a) poner en contacto el material sólido absorbente de luz con un fluido que contiene al menos una especie química susceptible de reaccionar por transferencia electrónica con dicho material sólido;

10 b) irradiar el material sólido al menos una vez, mientras está en contacto con el fluido, con un haz de luz que contiene al menos una longitud de onda seleccionada dentro del intervalo del espectro solar comprendido entre 350 y 2000 nm; y

15 c) determinar mediante análisis químico y/o espectroscópico del fluido la variación de la concentración de la o las especies químicas susceptibles de reaccionar por transferencia electrónica con el material sólido, y/o la presencia y concentración de al menos un producto resultante de la reacción de transferencia electrónica entre el material sólido y la o las especies químicas citadas.

2. El método según la reivindicación 1, donde el material sólido es un material de banda intermedia.

3. El método según la reivindicación 1, donde el material sólido es a su vez una combinación de un material absorbente de luz y de uno o más compuestos superficiales transmisores de portadores con energía determinada, donde dicha combinación es susceptible de emplearse en un dispositivo fotovoltaico que aprovecha portadores calientes.

4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el material se encuentra en forma de polvo.

5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el material sólido es un material poroso.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el fluido es un gas que contiene la o las especies químicas a reaccionar con el material sólido.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el fluido es un líquido que contiene la o las especies químicas a reaccionar con el material sólido.
8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el material sólido se encuentra depositado sobre la superficie de un sustrato sólido, y es irradiado con el haz de luz mientras se encuentra en contacto con el fluido que contiene la especie o especies químicas susceptibles de reaccionar mediante transferencia electrónica.
9. El método según la reivindicación 7, donde el material sólido es irradiado con el haz de luz mientras se encuentra en suspensión dentro de una disolución líquida que contiene la especie o especies químicas susceptibles de reaccionar mediante transferencia electrónica con el material.
10. El método según una cualquiera de las 1 a 9, donde el haz de luz se compone de un intervalo continuo de longitudes de onda comprendido entre 350 nm y 2000 nm, incluidos ambos límites.
11. El método según la reivindicación 10, donde el intervalo continuo de longitudes de onda está comprendido entre 400 nm y 1500 nm, incluidos ambos límites.
12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el haz de luz se compone de un intervalo de longitudes de onda con una anchura igual o inferior a 50 nm.
13. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el haz de luz se compone de una única longitud de onda discreta.
14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13, donde el material sólido y el fluido son

irradiados más de una vez, siendo diferente en cada irradiación la longitud de onda discreta o el valor medio del intervalo de longitudes de onda que componen el haz de luz.

5 **15. Uso de un dispositivo de medida de actividad fotocatalítica para la medición de propiedades fotovoltaicas de un material sólido susceptible de actuar como absorbente de luz en dispositivos fotovoltaicos** de acuerdo con el método descrito en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

16. Uso según la reivindicación anterior, donde el dispositivo de reacciones fotocatalíticas comprende:

15 a) un reactor químico donde se alojan el material sólido y el fluido con el que está en contacto, y donde tiene lugar la reacción fotocatalítica;

b) medios de irradiación, que comprenden al menos una fuente de luz para irradiar el material sólido mientras está en contacto con el fluido;

20 c) medios para determinar química y/o espectroscópicamente la variación y concentración de la o las especies susceptibles de reaccionar con el material sólido, y/o la presencia y concentración de productos resultantes de la reacción del material sólido con la o las especies químicas durante la irradiación.

25 **17.** Uso según la reivindicación anterior, donde los medios de irradiación comprenden medios seleccionadores de longitud de onda del haz de luz.

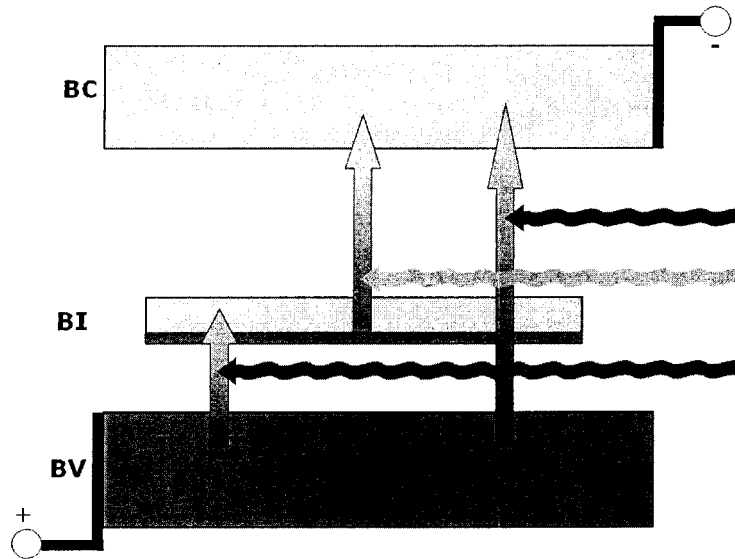


Figura 1

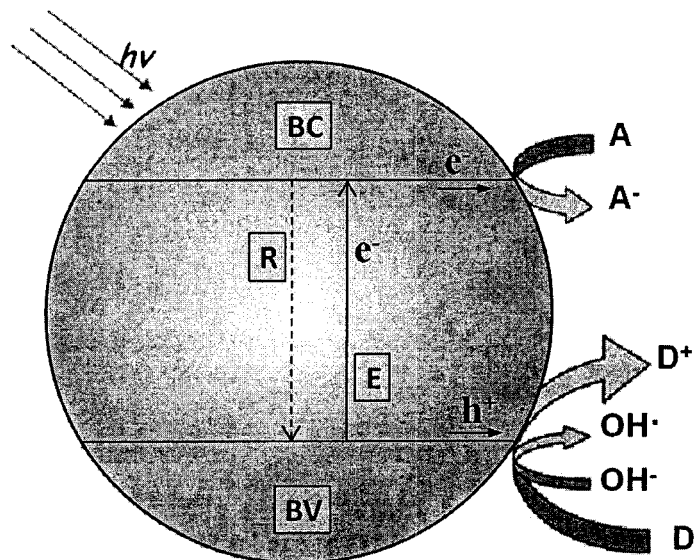


Figura 2

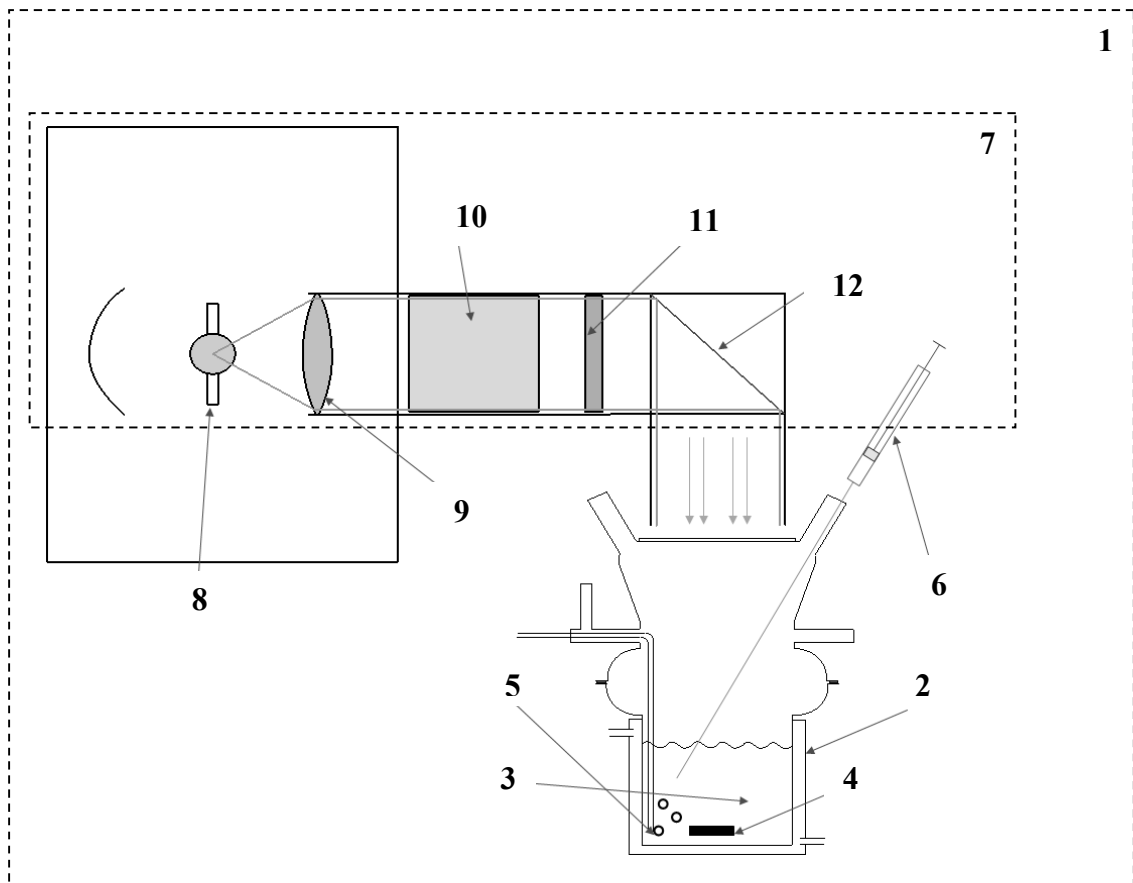


Figura 3

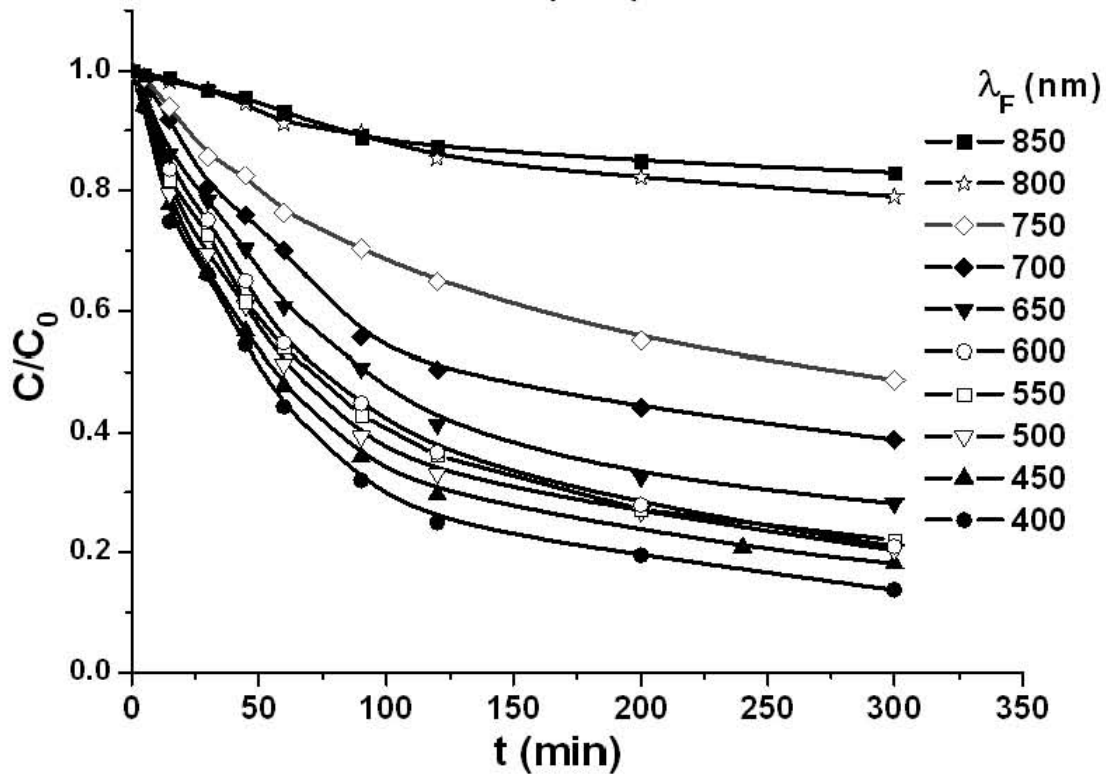
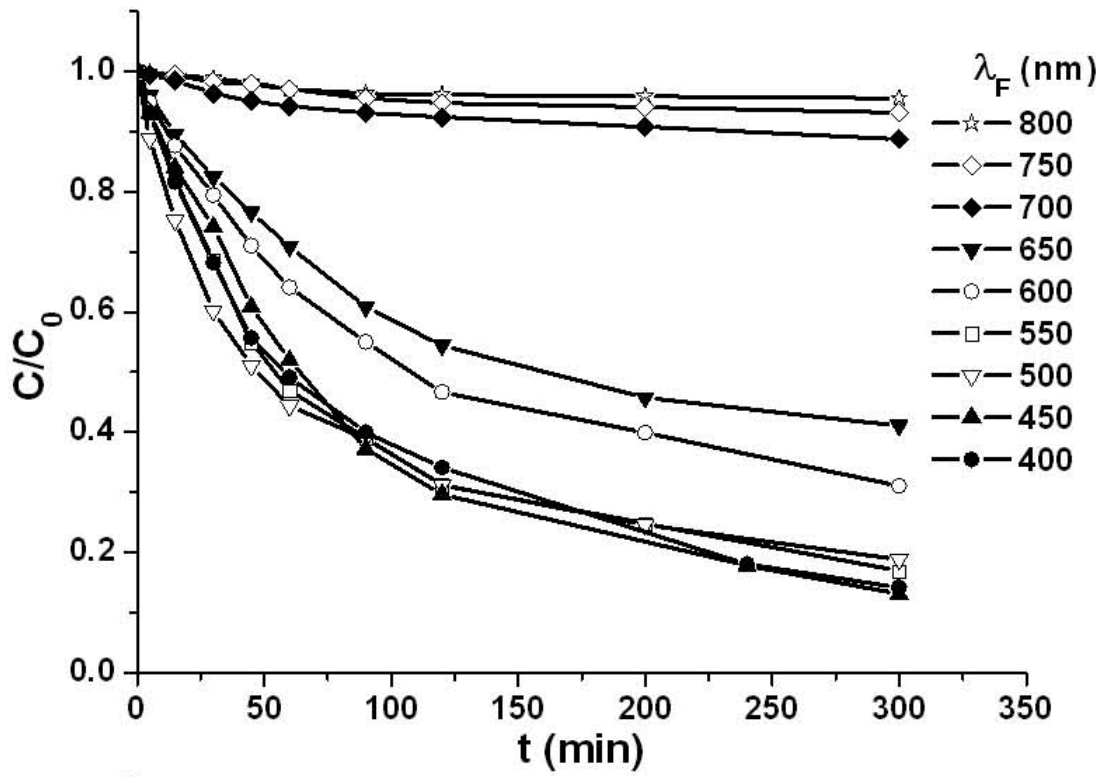


Figura 4

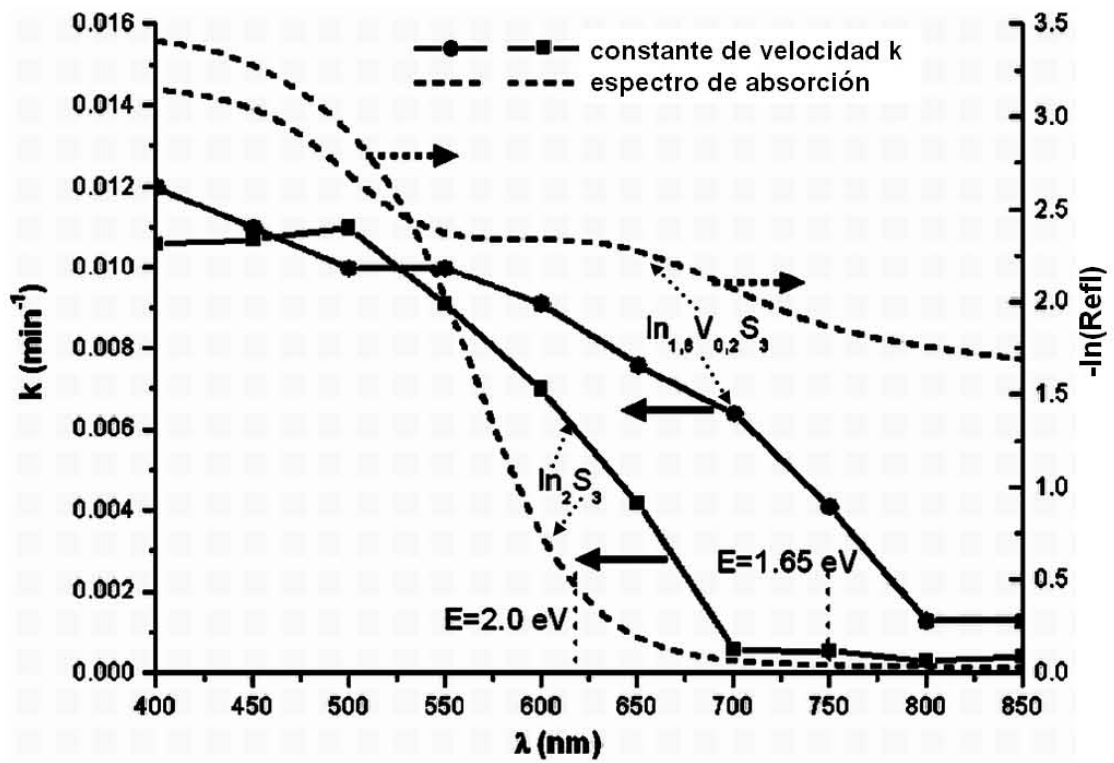


Figura 5