

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 650**

51 Int. Cl.:
C09B 23/10 (2006.01)
H01L 51/05 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10150586 .5**
96 Fecha de presentación: **12.01.2010**
97 Número de publicación de la solicitud: **2333017**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **15.06.2011**

54 Título: **Un nuevo colorante dopante, una composición que lo comprende y un dispositivo fotovoltaico que incluye dicha composición**

30 Prioridad:
26.10.2009 TW 98136209

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.11.2012

73 Titular/es:
**TAIWAN TEXTILE RESEARCH INSTITUTE
(100.0%)
No. 6, Chen-Tian Rd.
Tu-Chen City, Taipei Hsien, Taiwan, CN**

72 Inventor/es:
**WANG, RUI-REN;
WANG, LEE-YIH y
LIANG, CHI-WEI**

74 Agente/Representante:
PONTI SALES, Adelaida

ES 2 390 650 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

Un nuevo colorante dopante, una composición que lo comprende y un dispositivo fotovoltaico que incluye dicha composición

5

SOLICITUDES RELACIONADAS

[0001] Esta solicitud reivindica prioridad respecto a la solicitud de Taiwán nº 98136209, presentada el 26 de octubre de 2009, la cual se incorpora entera en el presente documento por referencia.

10

ANTECEDENTES

Campo de la invención

15 **[0002]** La presente descripción se refiere en general a un nuevo colorante dopante, a una composición que comprende al mismo y a un dispositivo fotovoltaico (p. ej., una célula solar orgánica) que incluye dicha composición.

Descripción de la técnica relacionada

20 **[0003]** Los dispositivos portátiles tales como teléfonos móviles, asistentes personales digitales (PDA), reproductores de música, dispositivos de navegación por satélites etc., se han convertido en los productos más populares, con una cuota de mercado que ha crecido significativamente a lo largo de los años. Sin embargo, estos productos comparten todas las limitaciones comunes, que incluyen, pero sin limitar, duración de la batería corta y dificultad para la recarga. La técnica relacionada ha intentado encontrar una solución o desarrollar una técnica que
25 usara la fuente de luz aparentemente inagotable, la luz solar, como la fuente de energía para dichos dispositivos.

[0004] Las células solares ahora se clasifican en general basándose en los materiales que se usan en las células, tales como silicio, semiconductores inorgánicos, materiales sensibles a colorantes y semiconductores orgánicos que incluyen material polimérico orgánico y moléculas orgánicas pequeñas.

30

[0005] Esta descripción se dirige a la mejora del material polimérico orgánico para usar en las células solares. Se han desarrollado nuevos compuestos colorantes para el propósito mencionado. Estos nuevos compuestos pueden actuar como dopantes de las capas activas de las células solares para potenciar la eficacia de la transferencia electrónica en las células y de esta forma aumentar la eficacia de conversión fotovoltaica de los
35 dispositivos.

[0006] El documento WO 2009/026097 A1 se refiere a una célula solar que comprende una capa orgánica activa que tiene un material orgánico donador de electrones y un material orgánico aceptor de electrones. El documento CA 2625306 A1 se refiere a un dispositivo electrónico orgánico tal como una célula solar que incluye una serie de aceptores de electrones de núcleo de oligotiofenos regioregulares. El documento EP 2 072 557 A1 se refiere a un dispositivo fotovoltaico, cuyo material orgánico donador de electrones contiene un polímero conjugado particular representado por la fórmula (1) de dicho documento.

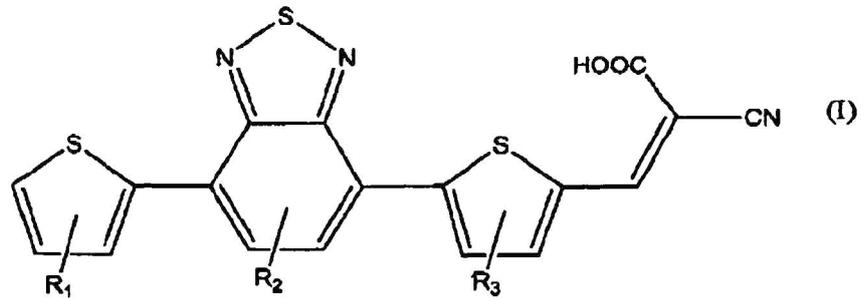
40

RESUMEN

45

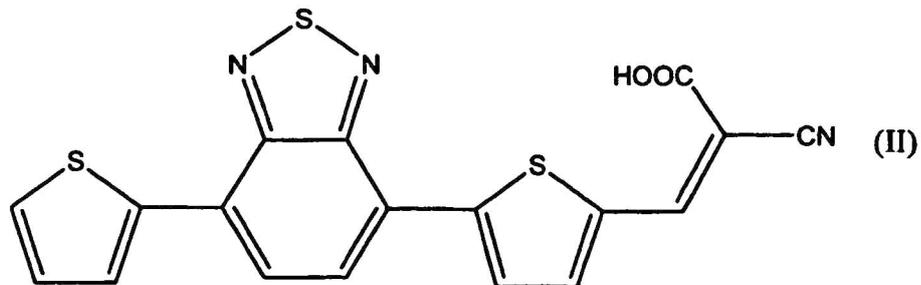
[0007] En vista de lo anterior, un objetivo de esta descripción se dirige a proporcionar un nuevo compuesto colorante, que actúa como un dopante para dopar una capa activa de una célula solar orgánica para así potenciar la eficacia de la conversión fotovoltaica de la célula solar. El nuevo colorante dopante de esta descripción se caracteriza por tener la estructura de la fórmula (I) :

50



en la que R_1 , R_2 y R_3 son independientemente hidrógeno o alquilo C_{1-8} .

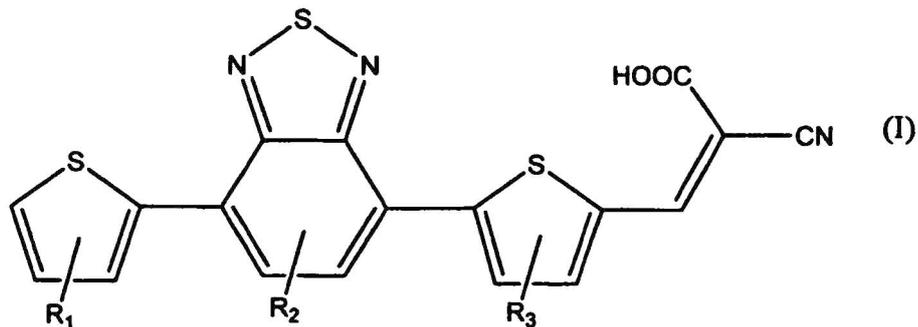
- 5 **[0008]** En un ejemplo específico, R_1 , R_2 y R_3 del colorante dopante de fórmula (I) son independientemente átomos de hidrógeno, es decir, el colorante dopante es el compuesto que tiene la fórmula (II) :



- 10 **[0009]** En el segundo aspecto, la descripción se refiere a una composición para fabricar una capa activa de una célula solar orgánica. La composición incluye :

poli-(3-hexiltiofeno) (P3HT);
un colorante dopante que tiene la fórmula (I),

15



en la que R_1 , R_2 y R_3 son independientemente hidrógeno o alquilo C_{1-8} ; y éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PCBM); en la que el P3HT, el colorante dopante y el PCBM existen en la composición en una relación en peso en el intervalo de aproximadamente 3 : 1 : 3 a aproximadamente 10 : 1 : 10.

20

[0010] En una realización, el P3HT, el colorante dopante y el PCBM existen en la composición en una relación en peso de aproximadamente 15 : 2 : 15.

[0011] En el tercer aspecto, la descripción se refiere a un procedimiento de fabricación de una célula solar orgánica. El procedimiento incluye las etapas de :

- (a) proporcionar un sustrato en una cámara de procesamiento;
- 5 (b) formar una disolución de recubrimiento disolviendo la composición descrita antes en un disolvente;
- (c) recubrir el sustrato con la disolución de recubrimiento y formar así una capa orgánica sobre el sustrato; y
- (d) formar una capa de electrodo sobre la capa orgánica por deposición en fase de vapor.

[0012] En algunas realizaciones, el sustrato está hecho de plástico o vidrio, y puede comprender además una
10 capa de óxido de indio y estaño sobre el mismo.

[0013] En la etapa (b), la composición se disuelve en un disolvente seleccionado del grupo que consiste en tolueno, cloroformo, xileno, diclorobenceno (DCB) o dimetilsulfóxido (DMSO). En un ejemplo, la composición se
15 disuelve en DCB.

[0014] En una realización, el procedimiento comprende además una etapa de recubrimiento por rotación del sustrato con una capa conductora antes de realizar la etapa (c). En un ejemplo, la capa conductora es una película hecha de poli(3,4etilendioxitiofeno) : poli(estirenosulfonato) (PEDOT : PSS).

20 **[0015]** En la etapa (d), la deposición en fase de vapor puede ser cualquier deposición térmica, deposición en fase de vapor mediante haz de electrones, deposición mediante pulverización catódica o deposición por láser pulsado. En un ejemplo, la deposición en fase de vapor es deposición por láser pulsado.

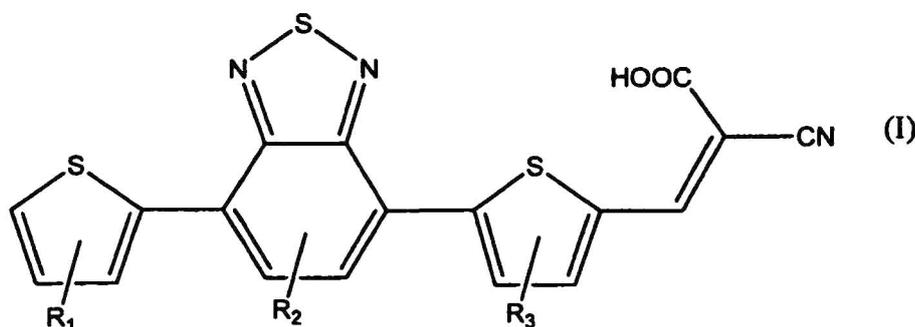
[0016] En una realización, el procedimiento comprende además una etapa (e) opcional de irradiación del sustrato
25 con una luz UV, esta etapa (e) opcional se realiza después de la etapa (d).

[0017] En otra realización, el procedimiento comprende además una etapa (f) de recocido del sustrato a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 120 °C a 160 °C, durante aproximadamente 10 – 60 minutos, y la etapa (f) se realiza después de la etapa (e). En un ejemplo, la etapa (f) comprende el recocido del sustrato a
30 aproximadamente 160 °C durante un periodo de aproximadamente 30 minutos.

[0018] De acuerdo con el cuarto aspecto de esta descripción, se proporciona una célula solar orgánica. La célula solar orgánica incluye un sustrato, que comprende en orden, de abajo a arriba,

- 35 una capa de óxido de indio y estaño (ITO) dispuesta sobre el sustrato;
- una capa de PEDOT : PSS dispuesta sobre la capa de ITO;
- una capa orgánica formada a partir de una composición que comprende:
- P3HT;
- un colorante dopante que tiene la fórmula (I):

40



en la que R₁, R₂ y R₃ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁₋₈; y éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C61-
45 butírico (PCBM);

en la que la composición comprende el P3HT, el colorante dopante de fórmula (I) y el PCBM en una relación en peso en el intervalo de aproximadamente 3 : 1 : 3 a aproximadamente 10 : 1 : 10; y

una capa de electrodo;

en la que el sustrato se ha recocido o no.

5

[0019] De acuerdo con una realización específica, el compuesto de fórmula (I) se caracteriza porque tiene R_1 , R_2 y R_3 que son independientemente hidrógeno; la capa de electrodo comprende aluminio; el sustrato no se ha recocido y la célula solar así fabricada tiene una eficacia de conversión fotovoltaica de aproximadamente 2,47 %.

10 **[0020]** De acuerdo con otra realización específica, el compuesto de fórmula (I) se caracteriza porque tiene R_1 , R_2 y R_3 que son independientemente hidrógeno; la capa de electrodo comprende aluminio; el sustrato se ha recocido a una temperatura de aproximadamente 160 °C durante un periodo de aproximadamente 30 minutos; y la célula solar así fabricada tiene una eficacia de conversión fotovoltaica de aproximadamente 3,42 %.

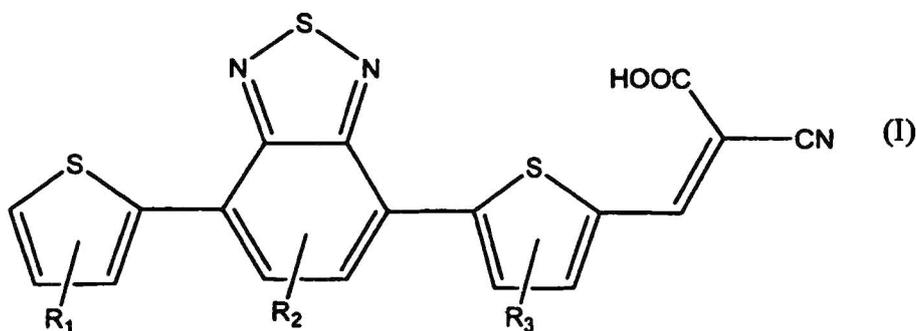
15 **[0021]** Estas y otras características, aspectos y ventajas de la presente descripción se entenderán mejor con referencia a la siguiente descripción y reivindicaciones adjuntas.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES ILUSTRADAS

20 **[0022]** Ahora se hará referencia en detalle a las realizaciones preferidas de la descripción.

[0023] Las realizaciones de la presente descripción se dirigen a un colorante dopante nuevo para dopar una capa activa de una célula solar y de esta forma aumentar la eficacia de conversión fotovoltaica del dispositivo solar.

25 **[0024]** El nuevo colorante dopante de esta descripción es un compuesto que tiene la fórmula (I) :



en la que R_1 , R_2 y R_3 son independientemente hidrógeno o alquilo C_{1-8} .

30

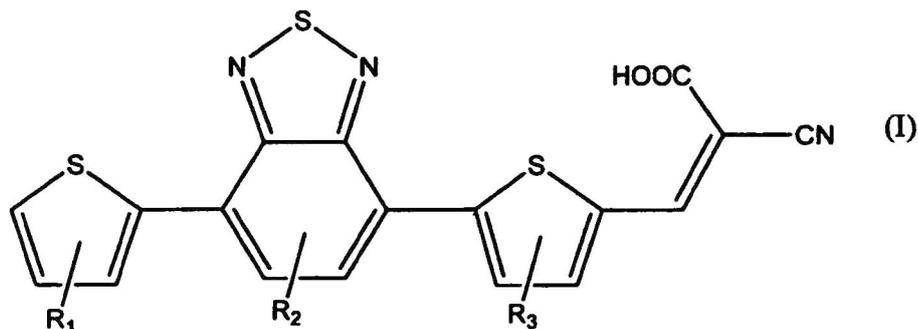
[0025] El alquilo C_{1-8} del compuesto de fórmula (I) incluye, pero sin limitar metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, n-pentilo, isopentilo, neopentilo, n-hexilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, n-heptilo, 2-metilhexilo, 3-metilhexilo, 2,2-dimetilpentilo, 2,3-dimetilpentilo, 3,3-dimetilpentilo, 2,4-dimetilpentilo, n-octilo, 2-metilheptilo, 3-metilheptilo, 4-metilheptilo, 2,2-dimetilhexilo, 2,3-dimetilhexilo, 2,4-dimetilhexilo, 2,5-dimetilhexilo, 2,3,4-trimetilpentilo, 2,2,3-trimetilpentilo y 2,3,3-trimetilpentilo.

35

[0026] En un ejemplo, el compuesto de fórmula (I) se caracteriza porque tiene R_1 , R_2 y R_3 que son independientemente hidrógeno, en cuyo caso, el nuevo colorante dopante es el compuesto de fórmula (II) :

[0034] De acuerdo con otro aspecto de esta descripción, se proporciona una composición para fabricar una capa activa de una célula solar orgánica. La composición comprende :

- 5 poli-(3-hexiltiofeno) (P3HT);
un colorante dopante que tiene la fórmula (I),



- 10 en la que R₁, R₂ y R₃ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁₋₈; y éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PCBM);

en el que el P3HT, el colorante dopante y el PCBM existen en la composición en un intervalo de relación en peso de aproximadamente 3 : 1 : 3 a aproximadamente 10 : 1 : 10.

15

[0035] En una realización, el P3HT, el colorante dopante de fórmula (I) y el PCBM existen en la composición en un intervalo de relación en peso de aproximadamente 3 : 1 : 3 a aproximadamente 10 : 1 : 10.

- [0036]** En una realización específica, el P3HT, el colorante dopante de fórmula (I) y el PCBM existen en la composición en una relación en peso de aproximadamente 15 : 2 : 15. En un ejemplo, el colorante dopante de fórmula (I) se caracteriza porque R₁, R₂ y R₃ son independientemente hidrógeno.

[0037] La composición se puede disolver en un disolvente para formar una disolución de recubrimiento, que es adecuada para formar una película orgánica fina sobre una superficie de un sustrato. Por consiguiente, de acuerdo con un aspecto de esta descripción, se proporciona un procedimiento de fabricación de una célula solar orgánica. El procedimiento se caracteriza porque tiene las etapas de:

- (a) proporcionar un sustrato en una cámara de procesamiento;
(b) formar una disolución de recubrimiento disolviendo la composición descrita antes en un disolvente;
30 (c) recubrir el sustrato con la disolución de recubrimiento y formar así una capa orgánica sobre el sustrato; y
(d) formar una capa de electrodo sobre la capa orgánica por deposición en fase de vapor.

[0038] El material adecuado para el sustrato incluye, pero sin limitar, plástico o vidrio. En un ejemplo, el sustrato es un sustrato de plástico flexible formado por un material tal como poliimida. Además, el sustrato puede comprender además una capa de óxido de indio y estaño.

[0039] En la etapa (b), el disolvente se disuelve en un disolvente seleccionado del grupo que consiste en : tolueno, cloroformo, xileno, diclorobenceno (DCB) o dimetilsulfóxido (DMSO). En un ejemplo, la composición se disuelve en DCB. En un ejemplo, la composición se disuelve en DCB.

40

[0040] En una realización, el procedimiento comprende además una etapa de recubrimiento por rotación del sustrato con una capa conductora antes de realizar la etapa (c). En un ejemplo, la capa conductora es una película hecha de un material que incluye, pero sin limitar, poliacetileno, polifenilacetileno, polidifenilacetileno, polianilina, politiofeno, poli(3,4-etilendioxitiofeno) : poli(estirenosulfonato) (PEDOT : PSS), etc. En un ejemplo, la capa conductora está hecha de PEDOT : PSS.

45

[0041] En la etapa (c) la disolución de recubrimiento formada en la etapa (b) se aplica por recubrimiento por

rotación sobre una superficie del sustrato, como la capa conductora del sustrato, y formando así una película fina de material orgánico sobre el mismo, dicha capa orgánica puede actuar como una capa activa de la célula solar orgánica.

5 **[0042]** Después, en la etapa (d), se forma una capa de electrodo por deposición en fase de vapor, que puede ser cualquiera de deposición térmica, deposición en fase de vapor mediante haz de electrones, deposición mediante pulverización catódica o deposición por láser pulsado. En un ejemplo, la deposición en fase de vapor es deposición por láser pulsado. El material adecuado para producir la capa de electrodo comprende aluminio. En un ejemplo específico, la capa de electrodo tiene una estructura de bicapa, en la que una capa en el mismo es de calcio y la otra
10 capa es de aluminio. En otro ejemplo, la capa de electrodo está hecha de aluminio.

[0043] De acuerdo con una realización, el procedimiento comprende además una etapa (e) de irradiación del sustrato con una luz UV, durante un periodo de aproximadamente 5 a 10 minutos para completar el procedimiento de empaquetamiento. Por ejemplo, el sustrato se irradia con luz UV durante aproximadamente 5, 6, 7, 8, 9 ó 10
15 minutos. En un ejemplo, el sustrato se irradia con la luz UV durante aproximadamente 8 minutos.

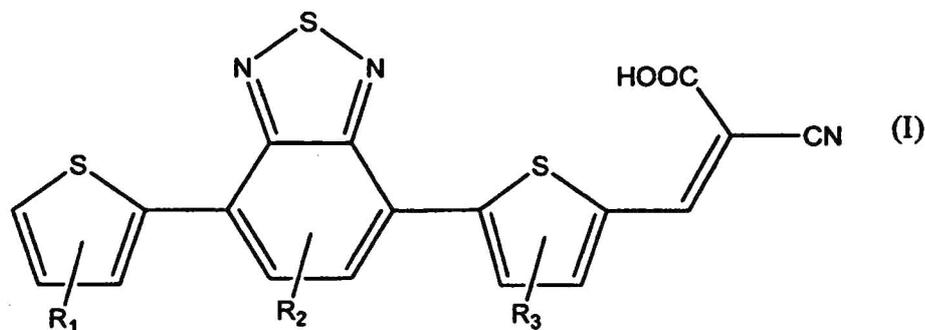
[0044] En otra realización, el procedimiento comprende además una etapa (f) de recocido del sustrato a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 120 °C a 160 °C, durante un periodo de aproximadamente 10 – 60 minutos. Hay que indicar que la etapa (f) es opcional, y normalmente se realiza después de la etapa (e). Un experto en la materia puede determinar si la etapa (e) es necesaria o no, y depende del producto deseado y el procedimiento usado para producir dicho producto. En un ejemplo, la etapa (f) comprende el recocido del sustrato a aproximadamente 160 °C durante un periodo de aproximadamente 30 minutos.

[0045] Por consiguiente, otro aspecto de esta descripción es proporcionar una célula solar orgánica. La célula
25 solar orgánica incluye un sustrato, que comprende en orden, de abajo a arriba,

una capa de óxido de indio y estaño (ITO) dispuesta sobre el sustrato;
una capa de PEDOT : PSS dispuesta sobre la capa de ITO;
una capa orgánica formada a partir de una composición que comprende :

30 P3HT;

un colorante dopante que tiene la fórmula (I):



35 en la que R₁, R₂ y R₃ son independientemente hidrógeno o alquilo C₁₋₈; y éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PCBM);

en la que la composición comprende el P3HT, el colorante dopante de fórmula (I) y el PCBM en un intervalo de relación en peso de aproximadamente 3 : 1 : 3 a aproximadamente 10 : 1 : 10; y

40

una capa de electrodo;

en el que el sustrato se ha recocido o no.

45 **[0046]** En una realización, el material adecuado para producir la capa de electrodo comprende aluminio. En un ejemplo específico, la capa de electrodo tiene una estructura de bicapa, en la que una capa es de calcio y la otra capa es de aluminio. En otro ejemplo, la capa de electrodo está hecha de aluminio.

[0047] Las condiciones adecuadas para el recocido del sustrato incluyen el tratamiento térmico del sustrato en un intervalo de temperatura de aproximadamente 120 °C a 160 °C, por ejemplo, la temperatura es de aproximadamente 120°C, 130°C, 140°C, 150°C o 160°C; y el tratamiento térmico continua durante un periodo de aproximadamente 10 a 60 minutos, tal como aproximadamente 10, 20, 30, 40, 50 ó 60 minutos.

[0048] En una realización específica, el sustrato de la célula solar orgánica no se ha recocido y la célula solar así fabricada tiene una eficacia de conversión fotovoltaica de aproximadamente 2,47 %.

10 **[0049]** De acuerdo con otra realización, el sustrato de la célula solar orgánica se ha recocido a una temperatura de aproximadamente 160 °C durante un periodo de aproximadamente 30 minutos; y la célula solar así fabricada tiene una eficacia de conversión fotovoltaica de aproximadamente 3,42 %.

[0050] Salvo que se defina de otra forma, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen los mismos significados que entiende habitualmente el experto en la materia a la que pertenece esta invención. Aunque también se pueden usar cualesquiera procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento en la práctica de la presente invención, los procedimientos y materiales de ejemplo se describen con el propósito de ilustrar.

20 **[0051]** Hay que indicar que como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un”, “una” y “el/la” incluyen las referencias plurales salvo que el contexto indique claramente otra cosa.

[0052] Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar determinados aspectos de la presente invención y para ayudar a los expertos en la materia a la práctica de esta invención. Estos ejemplos no deben considerarse de ninguna forma que limitan el alcance de la invención.

EJEMPLOS

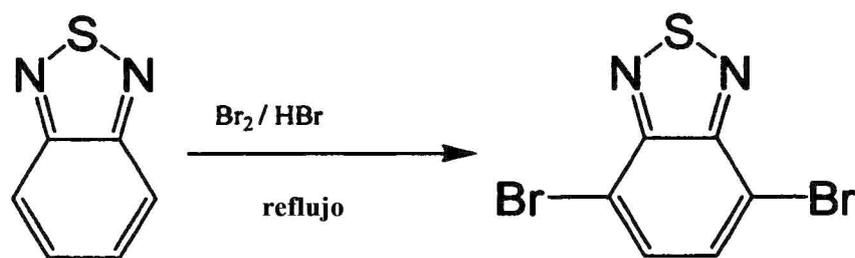
EJEMPLO 1

30 **Síntesis del ácido 2-ciano-3-(5-(7-(tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazol-4-il)tiofen-2-il)acrílico (compuesto de fórmula II)**

1.1 Síntesis del 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol

35

[0053]



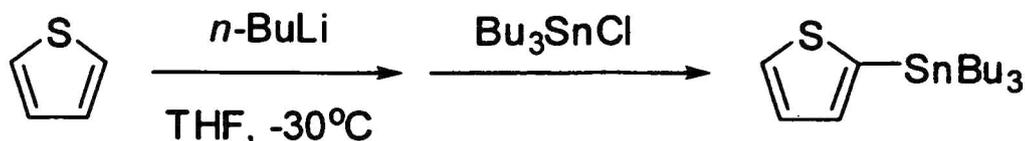
40 **[0054]** Se mezcló 2,1,3-benzotiadiazol (0,9992 g, 7,34 mmol) con HBr (2 ml) en un matraz de 3 bocas, y la mezcla se calentó a reflujo a 130 °C en un baño de hielo. Se añadieron lentamente aproximadamente 1,5 ml de Br₂ en el matraz mediante un embudo de adición con agitación enérgica. Tras la formación de un sólido, se añadió una cantidad adicional de HBr (1 ml) para ayudar al mezclamiento. La reacción se llevó a cabo durante aproximadamente 3 h, después se quitó el baño de aceite, y el sólido resultante se lavó con agua destilada varias veces. El sólido se recristalizó en MeOH/H₂O, y se obtuvo un polvo blanco (1,942 g, rendimiento: 90 %).

RMN ¹H (ppm, CDCl₃) δ 7,60 (s, 2H)

RMN ¹³C (ppm, CDCl₃) δ 113,89, 132,34, 152,94

50 1.2 Síntesis de tributil(2-tienil)-estannato

[0055]



5

[0056] Los instrumentos para realizar esta reacción se limpiaron y se secaron durante al menos 4 h en un horno a aproximadamente 100 °C. Después de secar, los instrumentos se ensamblaron inmediatamente y se hizo vacío y posteriormente se relleno con nitrógeno seco. El procedimiento se repitió durante al menos 3 veces para eliminar cualquier traza de oxígeno o agua en el mismo.

10

[0057] Se mezclaron tiofeno (10,0911 g, 120 mmol) y tetrahidrofurano anhidro (THF) (100 ml) en un matraz de tres bocas en presencia de nitrógeno, y se añadió n-butil-litio (1,6 M, 41,25 ml, 66 mmol) mediante un embudo de adición. Específicamente, la presión de un reactor se mantuvo a un nivel positivo mediante la ayuda de nitrógeno, después el matraz de tres bocas se puso dentro de este reactor a baja temperatura (aproximadamente -30 °C), y la mezcla en el matraz de tres bocas se agitó continuamente durante aproximadamente 10 minutos, después se añadió gota a gota n-butil-litio en el matraz mediante el embudo de adición. La temperatura del reactor se mantuvo a -30 °C y la reacción se dejó que continuara durante al menos 1,5 h. Se inyectó Bu₃SnCl (20,11 g, 61,8 mmol) en el matraz de tres bocas usando una jeringa de doble cabezal, la temperatura del reactor se mantuvo a -30 °C durante otros 30 minutos, después se dejó que volviera lentamente a temperatura ambiente. La reacción se terminó entonces por adición de disolución de NaHCO₃ (100 ml) en el matraz. La mezcla resultante se extrajo 3 veces con hexano (100 ml cada vez), y se lavó con disoluciones saturadas de NaCl y NaHCO₃, respectivamente. La capa orgánica se secó con Na₂SO₄, y después se filtró y se concentró, y se purificó mediante una destilación a presión reducida con una temperatura externa de aproximadamente 160 °C y una temperatura interna de aproximadamente 128 °C, se obtuvo un aceite incoloro (17,863 g; rendimiento: 79,8 %).

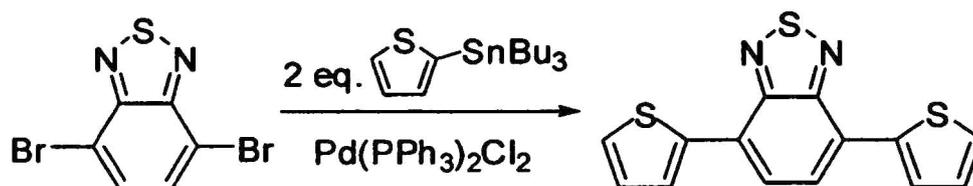
25

[0058] RMN ¹H (ppm, CDCl₃) δ 0,88 (t, 9H), 1,09 (m, 6H), 1,32 (m, 6H), 1,54 (t, 6H), 7,18 (d, 1H), 7,25 (dd, 1H), 7,63 (d, 1H)

1.3 Síntesis del 4,7-di(tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazol

30

[0059]

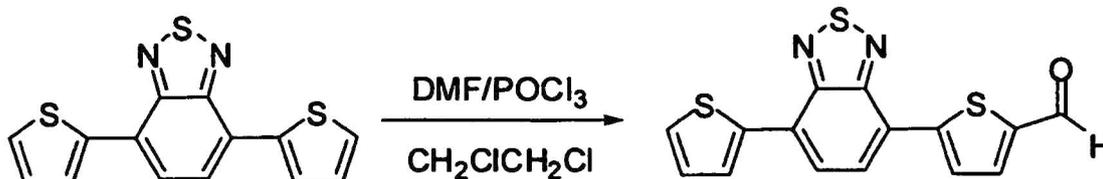


35 Se puso el 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol del ejemplo 1.1 (2,026 g; 6,89 mmol) en un matraz de tres bocas y el matraz posteriormente se llenó con nitrógeno seco, después se añadieron tetrahidrofurano anhidro (50 ml) y tributil(2-tienil)-estannato del ejemplo 1.2 (6,7358 g; 20,7 mmol). Se preparó una disolución de catalizador dispersando Pd(PPh₃)Cl₂ (107 ml, 0,15 mmol) en THF (5 ml) con ayuda de tratamiento con ultrasonidos. Después la disolución de catalizador se inyectó en el matraz de tres bocas, y la reacción se dejó avanzar mediante calentamiento a reflujo de la mezcla durante la noche a aproximadamente 70 °C. Después de completarse la reacción, se separó el disolvente por evaporación a presión reducida, y los productos se purificaron por cromatografía en columna (fase móvil : hexano/CH₂Cl₂ = 1/1). Después, el sólido concentrado se recristalizó con tolueno/metanol, y se obtuvo un cristal naranja. (1,5732 g; rendimiento : 76 %)

45 [0060] RMN ¹H (ppm, CDCl₃) δ 7,20 (dd, 1H), 7,44 (d, 1H), 7,86 (s, 1H), 8,10 (d, 1H)

1.4 Síntesis del 5-(7-(tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazol-4-il)tiofen-2-carbaldehído

[0061]



5

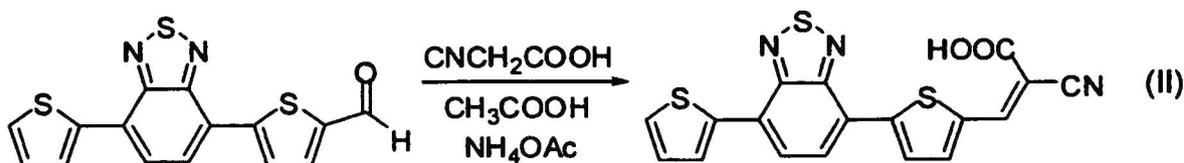
Se puso el 4,7-di(tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazol del ejemplo 1.3 (1,9998 g; 6,66 mmol) en un matraz de fondo redondo, que se había cargado previamente con nitrógeno seco, después se añadió 1,2-dicloroetano (30 ml) para disolver el 4,7-di(tiofen- 2-il)-2,1,3-benzotiadiazol del ejemplo 1.3 en el mismo. Posteriormente se añadieron POCl₃ (0,71 ml, 7,62 mmol) y DMF anhidra (0,56 ml, 7,21 mmol) en un baño de hielo, la mezcla se agitó durante 10 minutos antes de retirar el baño de hielo. Después de devolver la temperatura de la mezcla a temperatura ambiente, se puso en un baño de aceite y se calentó a reflujo continuamente a 85 °C durante la noche, después se añadió una disolución saturada de acetato sódico (150 ml) y se agitó durante al menos 6 h antes de extraerla con diclorometano al menos 3 veces (70 ml cada vez). Las capas orgánicas se mezclaron y se secaron con MgSO₄ anhidro. La capa orgánica seca se filtró y el disolvente se separó con un ciclón condensador. El producto obtenido después se purificó por cromatografía en columna (fase móvil: hexano/CH₂Cl₂ = 4/1). Se obtuvo un sólido naranja (1,725 g; rendimiento: 78,8 %).

[0062] RMN ¹H (ppm, CDCl₃) δ 7,21, (dd, 1H), 7,49 (d, 1H), 7,82 (d, 1H), 7,88 (d, 1H), 7,97 (d, 1H), 8,15 (dd, 1H), 8,17 (d, 1H)

1.5 Síntesis del ácido 2-ciano-3-(5-(7-(tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazol-4-il)tiofen-2-il)acrílico

[0063]

25



El 5-(7-(tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazol-4-il)tiofen-2-carbaldehído del ejemplo 1.4 (0,9983 g, 3,04 mmol) se puso en un matraz de fondo redondo, se añadieron ácido cianoacético (0,26 g, 3,06 mmol), acetato amónico (62 mg, 0,8 mmol) y ácido acético (20 ml). La mezcla se calentó a reflujo en un baño de aceite a aproximadamente 120 °C durante al menos 5 horas. Después de completarse la reacción, se retiró el baño de aceite y la disolución se dejó enfriar hasta que la temperatura había vuelto a temperatura ambiente. El sólido resultante se recogió por filtración a vacío y se lavó varias veces con agua desionizada, metanol y éster, respectivamente. El sólido se secó en un horno a aproximadamente 50 °C y el sólido de color rojo oscuro era el compuesto de fórmula (II). (0,933 g, rendimiento : 77,6 %). RMN ¹H (ppm, DMSO-d₆) δ 7,28 (dd, 1H), 7,81 (d, 1H), 8,08 (d, 1H), 8,14 (d, 1H), 8,21 (d, 1H), 8,26 (d, 1H), 8,29 (d, 1H), 8,52 (s, 1H). RMN ¹³C (ppm, DMSO-d₆) δ 98,83, 116,45, 123,30, 125,46, 126,95, 127,81, 127,83, 128,19, 128,21, 129,23, 136,68, 138,05, 139,84, 146,41, 147,24, 151,47, 151,52, 163,52 .

EJEMPLO 2. FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LA CÉLULA SOLAR

40

2.1 Fabricación de la célula solar orgánica A

[0064] El P3HT y PCBM (12 mg, adquiridos en Nano-C Inc. Southwest Park, Westwood, MA. EE.UU.) se disolvieron en diclorobenceno (DCB) (1,0 ml) y la disolución resultante se denominó "Disolución 1".

45

- [0065]** Un sustrato de vidrio conductor de óxido de indio y estaño (ITO) se limpió previamente con agua desionizada y disolventes adecuados incluyendo, pero sin limitar, metanol y propanol. Después, el sustrato se secó al aire y se le aplicó por recubrimiento por rotación una capa de película de PEDOT : PSS en una superficie. El sustrato se puso en un horno y se coció a 140 °C durante aproximadamente 10 minutos, después el dispositivo se transfirió a una caja-manguito en presencia de nitrógeno, y después se aplicó por recubrimiento por rotación la "Disolución 1" para formar una película orgánica sobre la capa de PEDOT : PSS. Después, se depositó una capa de electrodo sobre la capa orgánica formada a partir de la "Disolución 1" por deposición térmica, formando así una célula solar orgánica.
- 10 **[0066]** Específicamente, la capa de electrodo (Ca/Al) se formó por las etapas de: deposición térmica en el orden de una película fina de Ca (aproximadamente 20 nm de grosor) y una película fina de aluminio (aproximadamente 80 nm de grosor) sobre la capa orgánica a una presión reducida menor de 10^{-6} torr; y el dispositivo se empaquetó en presencia de nitrógeno. El área eficaz del dispositivo así fabricado era aproximadamente 6 mm².
- 15 2.2 Fabricación de la célula solar orgánica B
- [0067]** La célula solar se fabricó de acuerdo con las etapas descritas en el ejemplo 2.1, excepto que la capa orgánica formada a partir de la "Disolución 1" se recoció a 160 °C durante 30 minutos antes de formar la capa de electrodo sobre la misma.
- 20 2.3 Fabricación de la célula solar orgánica C
- [0068]** El compuesto del ejemplo 1 (2 mg) se añadió a la "Disolución 1", y la mezcla se agitó a 40 °C durante 12 horas para formar la "Disolución 2".
- 25 **[0069]** La célula solar se fabricó de acuerdo con las etapas descritas en el Ejemplo 2.1, excepto que se usó la "Disolución 2" para formar la capa orgánica.
- 30 2.4 Fabricación de la célula solar orgánica D
- [0070]** La célula solar se fabricó de acuerdo con las etapas descritas en el ejemplo 2.3, excepto que la capa orgánica formada a partir de la "Disolución 2" se recoció a 160 °C durante 30 minutos antes de formar la capa de electrodo sobre la misma.
- 35 2.5 Caracterización de las células solares orgánicas de los ejemplos 2.1 a 2.4
- [0071]** Las células solares hechas en los ejemplos 2.1 a 2.4, es decir las células solares A a D, se fijaron en una platina de medición de la curva I-V, respectivamente, y se midió la respuesta I-V de cada célula solar en las condiciones solares globales de masa de aire (A.M.) 1,5, usando una fuente de luz de 500 W Oriel. Los resultados se proporcionan en la tabla 1.
- 40

	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	Factor de llenado (%)	Eficacia de conversión fotovoltaica (%)	Temp. de recocido (°C)	Tiempo de recocido (min)
Ejemplo de comparación*	0,6 V	3,83	30	0,82		
Ejemplo 2.1 Célula solar A que incluye una capa orgánica formada a partir de la “Disolución 1” sin recocido	0,64	5,06	52,6	1,70	-	-
Ejemplo 2.2 Célula solar B que incluye una capa orgánica formada a partir de la “Disolución 1” con recocido a 160 °C, 30 min	0,60	7,17	65,0	2,81	160	30
Ejemplo 2.3 Célula solar C que incluye una capa orgánica formada a partir de la “Disolución 2” sin recocido	0,57	7,78	56,0	2,47	-	-
Ejemplo 2.4 Célula solar D que incluye una capa orgánica formada a partir de la “Disolución 2” con recocido a 160 °C, 30 min	0,63	8,72	62,3	3,42	160	30

*Los datos de este ejemplo se tomaron directamente de *Adv. Funct. Mater.* (2005), 15 : 1617

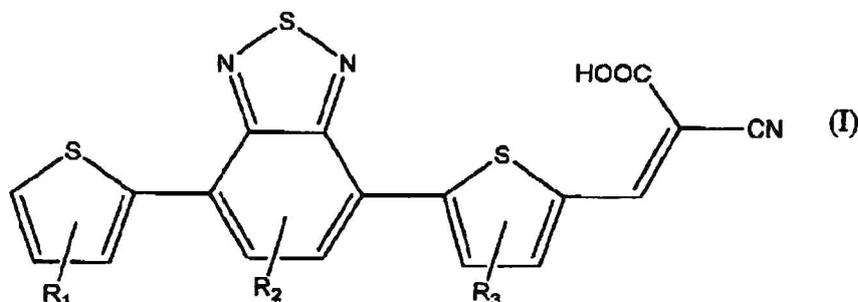
[0072] Está claro a partir de la tabla 1 que la célula solar formada con la disolución de recubrimiento que incluye el colorante dopante de fórmula (II) (p. ej. el compuesto del ejemplo 1) tiene un factor de llenado más alto, y por lo tanto una eficacia de conversión fotovoltaica más alta con o sin un tratamiento térmico (p. ej., siendo recocido a 160 °C durante 30 min). Este resultado inesperado se debía principalmente al nuevo colorante dopante de esta descripción que se incluye en la capa activa del dispositivo solar, que aumentaba la corriente de cortocircuito y así la eficacia de conversión fotovoltaica del dispositivo. La eficacia de conversión fotovoltaica era de aproximadamente 2,47 % cuando el sustrato no era sometido a tratamiento térmico, y era de aproximadamente 3,42 % cuando se aplicaba el tratamiento térmico. En resumen, la eficacia de conversión fotovoltaica aumenta aproximadamente 1,45 veces cuando se aplica el tratamiento térmico.

Aplicabilidad industrial

[0073] Esta descripción proporciona un nuevo colorante dopante para usar en una capa activa de una célula solar. El nuevo colorante dopante puede potenciar la eficacia de conversión fotovoltaica del dispositivo solar, y puede reducir más o eliminar la etapa de tratamiento térmico necesaria para el empaquetamiento del dispositivo solar, en particular un dispositivo solar hecho de un sustrato flexible. La eficacia de conversión fotovoltaica del dispositivo solar es aproximadamente 2,47 % y 3,42 %, respectivamente, con o sin la etapa de recocido térmico.

REIVINDICACIONES

1. Un colorante dopante que tiene la fórmula (I):



5

en la que R_1 , R_2 y R_3 son independientemente hidrógeno o alquilo C_{1-8} .

2. El colorante dopante de la reivindicación 1, en el que R_1 , R_2 y R_3 son independientemente átomos de hidrógeno.

3. Una composición para fabricar una célula solar orgánica, que comprende:

poli-(3-hexiltiofeno) (P3HT);

15

un colorante dopante de la reivindicación 1 ó 2; y

éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C61-butírico (PCBM);

- 20 en la que el P3HT, el colorante dopante de la reivindicación 1 y el PCBM existen en la composición en un intervalo de relación en peso de aproximadamente 3 : 1 : 3 a aproximadamente 10 : 1 : 10.

4. La composición de la reivindicación 3, en la que la relación en peso del P3HT, el colorante dopante de la reivindicación 1 y el PCBM en la composición es 7,5 : 1 : 7,5.

25

5. Una célula solar orgánica que comprende un sustrato, que comprende en orden:

una capa de óxido de indio y estaño (ITO) dispuesta sobre el sustrato;

30 una capa de PEDOT : PSS dispuesta sobre la capa de ITO;

una capa orgánica formada a partir de la composición de la reivindicación 3 ó 4 sobre la capa de ITO, y

un electrodo dispuesto sobre la capa orgánica; en la que el electrodo no se ha recocido.

35

6. La célula solar de la reivindicación 5, en la que el electrodo comprende aluminio.

7. La célula solar de la reivindicación 5, en la que la célula solar tiene una eficacia de conversión fotovoltaica de aproximadamente 2,47 %.

40

8. Una célula solar orgánica que comprende un sustrato, que comprende en orden:

una capa de óxido de indio y estaño (ITO) dispuesta sobre el sustrato;

45 una capa de PEDOT : PSS dispuesta sobre la capa de ITO;

una capa orgánica formada a partir de la composición de la reivindicación 3 ó 4 sobre la capa de ITO, y

un electrodo dispuesto sobre la capa orgánica; en la que el electrodo se recuece a una temperatura de aproximadamente 120 – 180 °C durante aproximadamente 10 – 60 minutos.

9. La célula solar de la reivindicación 8, en la que el electrodo comprende aluminio.
- 5 10. La célula solar de la reivindicación 9, en la que la célula solar tiene una eficacia de conversión fotovoltaica de aproximadamente 3,42 %.