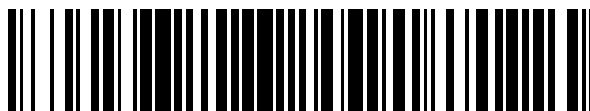


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 191**

21 Número de solicitud: 201130667

51 Int. Cl.:

H01L 51/42 (2006.01)

H01L 31/042 (2006.01)

C09B 47/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **28.04.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **22.11.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
22.11.2012

71 Solicitante/s:
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (50.0%)
C/ Einstein, 3
28049 Madrid, ES y
IMEC INTERUNIVERSITY MICROELECTRONICS
CENTER (50.0%)

72 Inventor/es:
TORRES CEBADA, Tomás;
CLAESSENS, Christian G.;
MEDINA MARTÍN, Anais;
VERREET, Bregt Gerard Dirk Bea y
AERNOOTS, Tom

74 Agente/Representante:
ARIAS SANZ, Juan

54 Título: **USO DE DíMEROS FUSIONADOS DE SUBFTALOCIANINAS FLUORADAS COMO ACEPTORES ELECTRÓNICOS PARA CÉLULAS SOLARES**

57 Resumen:

La presente invención se relaciona con el uso de dímeros de subftalocianinas fluoradas como compuestos foto y electro activos para la preparación de dispositivos fotovoltaicos, en particular, de células solares orgánicas e híbridas, así como a los propios dispositivos y células solares que comprenden dichos dímeros.

ES 2 391 191 A1

DESCRIPCIÓN

Uso de dímeros fusionados de subftalocianinas fluoradas como aceptores electrónicos para células solares

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere al uso de dímeros fusionados de subftalocianinas fluoradas como aceptores electrónicos en la fabricación de células solares orgánicas ó híbridas como colorantes fotoactivos para dispositivos fotovoltaicos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Las Subftalocianinas (SubPcs) son los homólogos inferiores de las ftalocianinas, sistemas aromáticos bidimensionales bien conocidos, cuyos 18 electrones π y su estructura plana les otorga propiedades ópticas y eléctricas inusuales. [*Chem. Rev.* **2002**, 102, 835; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 2834; *Chem. Commun.*, **2007**, 2000]. Las Subftalocianinas están compuestas por tres anillos de diiminoisindol unidos a través de los átomos de nitrógeno a un núcleo de boro. Los 14 electrones π deslocalizados en su estructura óptica, tal y como se pone de manifiesto en las estructuras de rayos-X, les hace compuestos muy atractivos tanto por sus propiedades físicas como químicas.

15 Las suftalocianinas están suponiendo un fuerte impacto en muchos campos tecnológicos tales como el almacenamiento óptico de datos o el de la óptica no lineal. También son muy interesantes sus propiedades fotofísicas y optoelectrónicas para su empleo como nuevos componentes en materiales fotovoltaicos.

20 El desarrollo y optimización de nuevas metodologías sintéticas para la preparación de SubPcs ha conducido a la síntesis eficaz de dímeros fusionados de subftalocianina, y la separación de sus topoisómeros *syn* y *anti* [*Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2561].

25 El sistema aromático curvo que presenta estos macrociclos hace que sean unas estructuras singulares. Se ha descubierto que los dímeros de SubPcs presentan comportamientos muy diferentes a los propios de los correspondientes monómeros de SubPc en términos de propiedades ópticas. Estos dímeros fusionados normalmente presentan picos de absorción característicos entre 550 y 700 nm con un coeficiente de absorción de entre 5 a $10 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Estos valores se pueden modular al introducir diferentes sustituyentes periféricos.

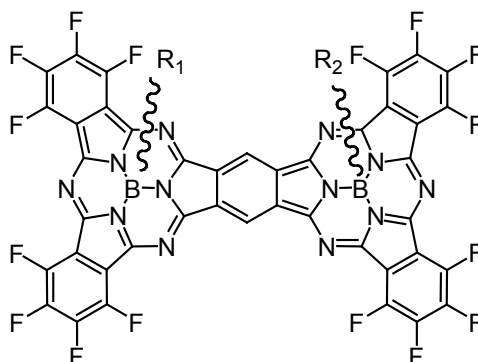
30 Los recientes avances en eficiencia de conversión fotovoltaica [*Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2010**; 18, 346] han convertido a las células solares orgánicas (OPVCs) en prometedores candidatos como generadores de energía renovable a bajo coste. Este progreso se debe parcialmente a la optimización de la arquitectura de estos dispositivos con la incorporación de interfases donador/aceptor (D/A), heterouniones masivas o de bloque, y estructuras de tipo tándem. Estas mejoras, aunque preliminares, se deben a su vez, al desarrollo de materiales donadores optimizados, que absorben en un amplio rango del espectro de radiación solar con niveles de energía que permiten voltajes de circuito abierto mayores (V_{oc}). Por el contrario, a pesar de la gran variedad de materiales donadores, los materiales aceptores que se utilizan de manera preferente pertenecen a la familia de los fullerenos. En comparación con muchas otras moléculas orgánicas, los fullerenos presentan, por un lado, una alta movilidad electrónica, y por otro, una gran longitud de difusión electrónica. Sin embargo, como los fullerenos absorben sólo a longitudes de onda por debajo de los 560 nm, su contribución a la corriente fotoinducida es limitada. La contribución de otros materiales aceptores alternativos, como perilenos, CdSe, ZnO o TiO_2 , también es limitada. Las ftalocianinas metaladas (MPcs) son materiales donadores bien conocidos en el campo de células solares orgánicas. Además, metaloftalocianinas fluoradas en las posiciones periféricas han mostrado la habilidad de actuar como moléculas aceptoras. La incorporación de átomos de flúor aumenta el potencial de ionización con cambios mínimos en el hueco entre bandas (band gap) óptico. Las subftalocianinas (SubPc) también han mostrado eficiencias de conversión fotovoltaicas mayores del 3%, en combinación con C_{60} como material aceptor, debido al alto V_{oc} de al menos 0.9 V. Recientemente, se han conseguido V_{oc} comparables al combinar SubPc con su homólogo fluorado FSubPc [*Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2653; *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3435]. Sin embargo, el solapamiento de las bandas de absorción en el espectro de absorción de SubPc y FSubPc limita en última instancia la densidad de corriente electrónica (J_{sc}) de este par D/A.

A partir de éstas, y de otras fuentes bibliográficas, y, especialmente, a partir de los inconvenientes propios de la aplicación de subftalocianinas en la preparación de células fotovoltaicas, se puede deducir la importancia e interés en la preparación de análogos que presenten propiedades más adecuadas.

50 BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

55 La presente invención trata de mejorar las propiedades ópticas y estabilidad de moléculas aceptoras, así como su procesabilidad, para ser aplicadas como elementos activos en dispositivos fotovoltaicos, y más concretamente en células solares orgánicas e híbridas. Los inventores han encontrado que los dímeros fusionados de subftalocianinas reúnen muchas de las características deseadas, tales como estabilidad óptica y química, eficiente absorción de la luz solar, baja agregación, y capacidad de evaporación y de anclaje a sustratos poliméricos o inorgánicos, lo que permite su aplicación en la fabricación de estos dispositivos fotovoltaicos.

Así, en un primer aspecto la presente invención se refiere al uso de al menos un dímero fusionado de subftalocianina de fórmula estructural I:



I

5 donde

R_1 y R_2 , iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo; un grupo ciano; un grupo azido; un grupo carboxílico; un grupo éster; un grupo CHO; un grupo nitro; un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_3 ; un grupo SR_3 o un grupo $N(R_3)_2$, donde R_3 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos en cualquiera de sus posiciones por uno o dos átomos de halógeno seleccionados entre flúor, cloro, bromo y yodo, , uno o dos grupos alquilo R_3 , uno o dos grupos OR_3 , uno o dos grupos SR_3 , o uno o dos grupos $N(R_3)_2$, donde R_3 tiene el mismo significado anterior,

10

como compuesto foto y electro activo para la preparación de dispositivos fotovoltaicos.

Un segundo aspecto de la presente invención se relaciona con un dispositivo fotovoltaico que comprende al menos un dímero fusionado de subftalocianina de fórmula I tal como se ha definido previamente.

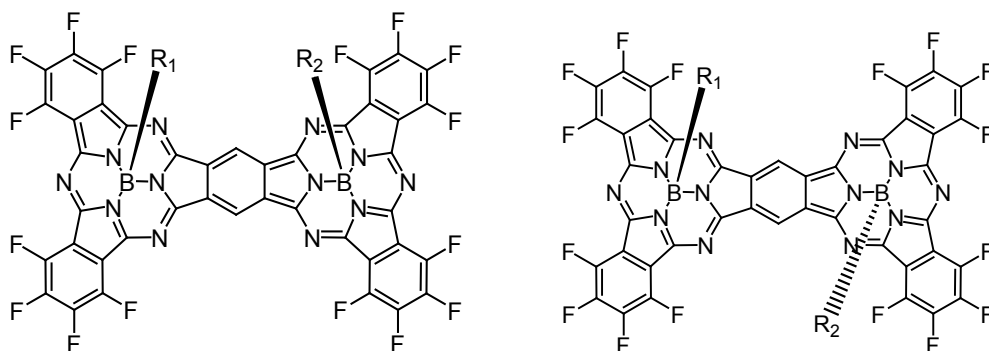
15

Asimismo, la invención se relaciona con una célula solar orgánica o híbrida que comprende al menos un dímero fusionado de subftalocianina de fórmula I tal como se ha definido previamente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCÓN

Los compuestos empleados en la presente invención corresponden con dímeros fusionados de subftalocianinas fluoradas. La estereoquímica de estos dímeros proporciona dos tipos de topoisómeros, el topoisómero *syn* de fórmula Ia y el topoisómero *anti* de fórmula Ib:

20

Ia (topoisomero *syn*)Ib (topoisomero *anti*)

25

Tal como puede apreciarse, el topoisómero *syn* representa la estructura en la que los dos sustituyentes (R_1 y R_2) del átomo de boro en la posición axial se encuentran ubicados apuntando hacia el mismo lado con respecto al esqueleto aromático de la molécula. Por su parte, el topoisómero *anti* representa la estructura en la que los dos sustituyentes (R_1 y R_2) del átomo de boro en la posición axial se encuentran ubicados apuntando hacia lados opuestos con respecto al esqueleto aromático de la molécula.

La siguiente nomenclatura será utilizada de ahora en adelante para designar a los compuestos de fórmula general la:

Dímero *syn* [R₁,R₂] [hexadecafluoro] subftalocianina

5 La siguiente nomenclatura será utilizada de ahora en adelante para designar a los compuestos de fórmula general lb:

Dímero *anti* [R₁,R₂] [hexadecafluoro] subftalocianina

En una realización particular de la presente invención, el compuesto de fórmula I es una combinación de dos o más topoisómeros cualesquiera con estereoquímica *syn* o *anti*, en cualquier proporción entre ellos.

10 De forma preferente, el compuesto de fórmula I es una combinación de al menos un topoisómero *syn* de fórmula la y al menos un topoisómero *anti* de fórmula lb. Más preferiblemente, ambos topoisómeros tiene la misma composición química.

En una forma de realización preferente, R₁ y R₂, iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo. Más preferentemente, R₁ y R₂, iguales o diferentes, representan un átomo de flúor o cloro.

15 De forma aún más preferente, el dímero se selecciona entre:

-Dímero *syn*-[Cl,Cl][hexadecafluoro]subftalocianina

-Dímero *anti*-[Cl,Cl][hexadecafluoro]subftalocianina

-Dímero *syn*-[F,F][hexadecafluoro]subftalocianina

-Dímero *anti*-[F,F][hexadecafluoro]subftalocianina

20 y mezclas de los mismos.

En una forma de realización preferente, el dímero de fórmula (I) es una combinación del dímero *syn*-[Cl,Cl][hexadecafluoro] subftalocianina y del dímero *anti*-[Cl, Cl][hexadecafluoro]subftalocianina en cualquier proporción entre ellos.

25 En otra forma de realización preferente, el dímero de fórmula (I) es una combinación del dímero *syn*-[F,F][hexadecafluoro] subftalocianina y del dímero *anti*-[F,F][hexadecafluoro]subftalocianina en cualquier proporción entre ellos.

Los dímeros *syn*-[Cl,Cl][hexadecafluoro] subftalocianina y *anti*-[Cl,Cl][hexadecafluoro] subftalocianina empleados en la presente invención pueden obtenerse mediante separación cromatográfica partiendo de una mezcla de ambos, tal como se describe en *Angew. Chem. Int.*, Ed., 2002, 41, 2561.

30 Los topoisómeros de fórmula general la y lb se pueden obtener a partir del dímero *syn*-[Cl,Cl][hexadecafluoro] subftalocianina o *anti*-[F,F][hexadecafluoro]subftalocianina respectivamente, o a partir de la mezcla de ambos, mediante un procedimiento de sustitución en posición axial bien conocido en el estado de la técnica, descrito en la bibliografía científica tanto para dímeros de subftalocianina como para subftalocianinas sencillas [*Chem. Rev.* 2002, 102, 835; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 2561; *Chem. Commun.* 2005, 2113; C. R. *Chimie* 2006, 9, 1094; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 3506].

La deslocalización de los electrones π en la estructura aromática de estos compuestos, así como la disposición espacial de ésta, confieren a estos dímeros unas propiedades fotofísicas y optoelectrónicas que los hacen ser muy adecuados para su incorporación en dispositivos fotovoltaicos.

40 Por "dispositivo fotovoltaico" debe entenderse un dispositivo capaz de generar electricidad a partir de la luz que incide sobre él.

Estos dispositivos fotovoltaicos suelen incorporar, además de un cátodo y un ánodo, una región fotoactiva dispuesta entre ambos electrodos, que incluye un material dador de electrones y un material aceptor de electrones. Esta región fotoactiva absorbe la radiación electromagnética procedente de la luz provocando la transferencia de electrones del dador al aceptor, generándose así una corriente eléctrica.

45 El dímero empleado en la presente invención puede actuar como material aceptor de electrones y, por tanto, este dímero puede utilizarse en combinación con un material dador de electrones.

En una realización particular, el dímero empleado en la invención se utiliza en combinación con uno o más colorantes o un material orgánico o inorgánico. Como colorante o material orgánico puede emplearse un agente quelante, un polímero, un oligómero o un copolímero orgánico.

En una realización preferente, el material orgánico o inorgánico es un material electrónicamente activo. De forma preferente, el material electrónicamente activo es un material dador de electrones de tipo p seleccionado entre ftalocianina, subftalocianina y pentaceno. También de forma preferente, el material electrónicamente activo es un material dador de electrones de tipo n seleccionado entre fullereno, nanotubos de carbono y grafeno.

- 5 En una realización particular, el dímero empleado en la invención se encuentra unido de forma covalente a la cadena principal de un polímero, oligómero o copolímero. De forma preferente, dicho polímero es polifenilvinileno, politiofeno o derivados de los mismos.

- 10 En una forma de realización preferente, el dispositivo fotovoltaico es una célula solar orgánica o híbrida. De una manera general, se denomina célula solar orgánica aquella donde el material foto y electroactivo está constituido solo por materiales de origen orgánico, y célula híbrida aquella donde también intervienen materiales de tipo inorgánico.

- 15 En particular, los dímeros de la invención son útiles en la fabricación de células solares de molécula pequeña evaporadas o depositadas en disolución, y en este tipo de dispositivos suelen encontrarse en combinación con otros compuestos orgánicos o inorgánicos. De forma preferente, se encuentran en combinación con otros compuestos orgánicos. Más preferentemente estos compuestos orgánicos son compuestos dadores de electrones de tipo p, tal como por ejemplo ftalocianina, subftalocianina o pentaceno. No obstante, también podrían encontrarse en combinación con compuestos dadores de electrones de tipo n, tal como por ejemplo, fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno.

- 20 En un aspecto adicional, la presente invención se relaciona con un dispositivo fotovoltaico que comprende al menos un dímero fusionado de subftalocianina tal como se ha descrito previamente.

Adicionalmente, estos dispositivos fotovoltaicos pueden usarse en combinación con uno o más dispositivos fotovoltaicos, iguales o diferentes, para formar dispositivos fotovoltaicos de tipo tándem. Por tanto, un aspecto adicional de la presente invención lo constituye un dispositivo fotovoltaico tándem que comprende la combinación de dos o más dispositivos fotovoltaicos tal como se han descrito previamente.

- 25 Asimismo, la invención se refiere a una célula solar orgánica o híbrida que comprende al menos un dímero fusionado de subftalocianina tal como se ha descrito previamente.

En una realización particular, dicha célula solar es una célula solar de molécula pequeña obtenible mediante evaporación o deposición en disolución, donde dicha célula comprende al menos un dímero tal como se ha descrito previamente en combinación con un colorante o un material orgánico o inorgánico.

- 30 De forma preferente, el dímero se utiliza en combinación con un material orgánico o inorgánico electrónicamente activo. Más preferentemente, el material electrónicamente activo es un material de tipo p seleccionado entre ftalocianina, subftalocianina y pentaceno. Asimismo, puede emplearse un material de tipo n seleccionado entre fullereno, nanotubos de carbono y grafeno.

- 35 En otra forma de realización preferente, el dímero fusionado de subftalocianina se encuentra unido covalentemente a la cadena principal de un polímero, oligómero o copolímero. Dicho polímero puede ser polifenilvinileno, politiofeno o derivados de los mismos.

En otra forma de realización preferente, el dímero fusionado de subftalocianina se encuentra adsorbido en un semiconductor nanocristalino.

Ejemplos

- 40 Preparación de muestras para dispositivos fotovoltaicos moleculares procesados por evaporación

- Se depositaron capas finas del Dímero [Cl,Cl][hexadecafluoro] subftalocianina (mezcla de los topoisómeros *syn* y *anti*) (espesor de 11 nm) mediante evaporación térmica sobre sustratos de Si/SiO₂. Las medidas de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) (Pico LE de Agilent) en el modo vibración (zapping) revelan que dichas películas presentan una superficie lisa con una rugosidad de raíz cuadrática media 6.1 Å. Esta proximidad de las capas facilita la fabricación de dispositivos multicapa, y evita que se mezcle una capa con otra.

- Se fabricaron dispositivos de heterounión plana con un área de 13.4 mm² mediante evaporación térmica a vacío sobre una capa de óxido de indio y estaño (ITO) de 8.5 nm de grosor depositada sobre un sustrato de vidrio. Como dispositivo de referencia se fijó el formado por óxido de molibdeno (MoO_x, 10nm)/ subftalocianina axialmente funcionalizada con cloro (16 nm)/ C₆₀ (35 nm)/ batocuproína (BCP, 10 nm)/ Ag (150 nm). Este dispositivo presenta una eficiencia de 3.3 %, en la que el rasgo más destacable es el alto V_{oc} de 1090 mV (Tabla 1a).

- En primer lugar se sustituyó el C₆₀ por el Dímero [Cl,Cl][hexadecafluoro] subftalocianina (mezcla del topoisómeros *syn* y *anti*) en un dispositivo similar: MoO_x (2 nm)/ SubPc (13 nm)/ dímero [Cl,Cl][hexadecafluoro]subftalocianina (mezcla del topoisómero *syn* y *anti*) (30 nm)/ C₆₀ (20 nm)/ BCP (10 nm)/ Ag (150 nm). Se observó una corriente similar y sólo se produjo un leve descenso de V_{oc} a 960 mV (Tabla 1b). Sin embargo, el factor de relleno (FF) cayó

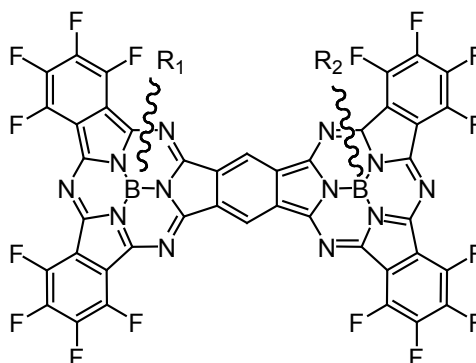
de 0.63 a 0.24. Este FF menor se relaciona con una curva JV con forma de S con resistencia alta, la cual, en un dispositivo de heterounión plana normalmente se puede explicar por una deficiente extracción de carga. Para comprobar cuánto se puede mejorar el FF usando otros cátodos, se fabricó un dispositivo invertido con una estructura de óxido de titanio depositado por spin-coating (TiO_x/ Dímero [Cl,Cl][hexadecafluoro]subftalocianina (mezcla de los dos topoisómeros *syn* y *anti*) (20 nm)/ subftalocianina axialmente sustituida con cloro (20 nm) / MoO_x (5nm)/ Ag (150 nm); (Tabla 1c). El cambio de los electrodos produce un impacto claro en la forma de S, indicando que esta forma de S está relacionada con el contacto (al menos parcialmente). Se consiguió un factor de relleno de 48% y una eficiencia de 2.5% con el contacto optimizado. Se intentó mejorar el comportamiento de estos dispositivos mediante la incorporación de una capa de C₆₀ que actuase como capa transportadora de electrones (ETL) entre el dímero [Cl, Cl] [hexadecafluoro] subftalocianina (mezcla de los dos topoisómeros *syn* y *anti*) y la BCP: MoO_x (2nm)/ subftalocianina axialmente funcionalizada con cloro (13nm) / Dímero [Cl,Cl] [hexadecafluoro] subftalocianina (mezcla del topoisómero *syn* y *anti*) (30 nm)/ C₆₀ (20 nm)/ BCP (10 nm)/ Ag (150 nm); (Tabla 1d). Esta arquitectura mejoró el FF hasta el 54%, mientras que la J_{sc} aumentó a 7.8 mA·cm⁻². La eficiencia, que resultó ser del 4%, mejoró la obtenida en el dispositivo de referencia que contenía la subftalocianina axialmente funcionalizada con cloro.

Estructura	J _{sc} mA cm ⁻²	J _{EQE} mA cm ⁻²	V _{oc} V	FF %	η %
a) MoO _x / subftalocianina axialmente funcionalizada con cloro / C ₆₀ / BCP	4.9	4.7	1.09	61	3.3
b) MoO _x / subftalocianina axialmente funcionalizada con cloro / Dímero [Cl, Cl][hexadecafluoro] subftalocianina / BCP	5.1	4.5	0.96	24	1.2
c) TiO _x / Dímero [Cl, Cl][hexadecafluoro] subftalocianina / subftalocianina axialmente funcionalizada con cloro / MoO _x	5.8	5.6	0.89	48	2.5
d) MoO _x / subftalocianina axialmente funcionalizada con cloro / Dímero [Cl, Cl][hexadecafluoro] subftalocianina / C ₆₀ / BCP	7.8	7.3	0.95	54	4.0

Tabla 1. Medidas de J_{sc}, V_{oc}, FF y eficiencia η para una iluminación solar simulada de 100 mW cm⁻² AM1.5G. J_{EQE} es la densidad de corriente calculada por integración de EQE sobre el espectro solar AM1.5G.

REIVINDICACIONES

1. Uso de al menos un dímero fusionado de subftalocianina de fórmula estructural I:



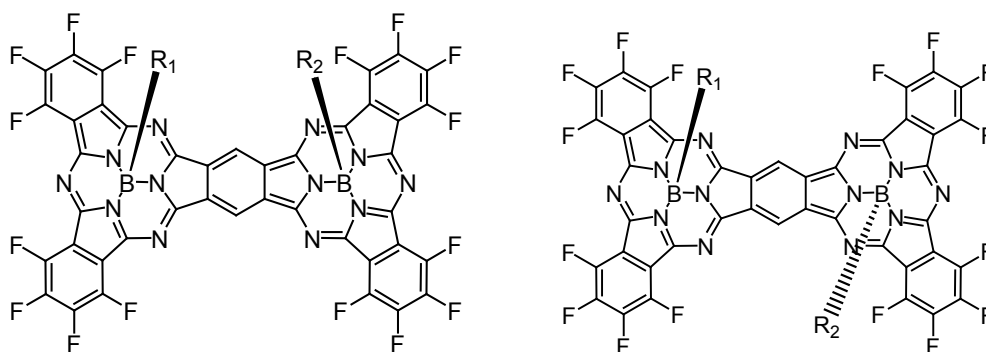
I

donde

- 5 R_1 y R_2 , iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo; un grupo ciano; un grupo azido; un grupo carboxílico; un grupo éster; un grupo CHO; un grupo nitro; un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_3 ; un grupo SR_3 o un grupo $N(R_3)_2$, donde R_3 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos en cualquiera de sus posiciones por uno o dos átomos de halógeno
10 seleccionados entre flúor, cloro, bromo y yodo, uno o dos grupos alquilo R_3 , uno o dos grupos OR_3 , uno o dos grupos SR_3 , o uno o dos grupos $N(R_3)_2$, donde R_3 tiene el mismo significado anterior,

como compuesto foto y electro activo para la preparación de dispositivos fotovoltaicos.

2. Uso según reivindicación 1, donde el dímero de fórmula (I) es una combinación de dos o más topoisómeros cualesquiera con estereoquímica *syn* de fórmula (Ia) o estereoquímica *anti* de fórmula (Ib):



15

(Ia)

(Ib)

donde

- 20 R_1 y R_2 , iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo; un grupo ciano; un grupo azido; un grupo carboxílico; un grupo éster; un grupo CHO; un grupo nitro; un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo OR_3 ; un grupo SR_3 o un grupo $N(R_3)_2$, donde R_3 es un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 16 átomos de carbono; un grupo fenilo, un grupo fenoxi, o un grupo tiofenoxi, opcionalmente sustituidos en cualquiera de sus posiciones por uno o dos átomos de halógeno seleccionados entre flúor, cloro, bromo y yodo, uno o dos grupos alquilo R_3 , uno o dos grupos OR_3 , uno o dos grupos SR_3 , o uno o dos grupos $N(R_3)_2$, donde R_3 tiene el mismo significado anterior.

25 3. Uso según reivindicación 1, que comprende el empleo de una combinación de al menos un topoisómero *syn* de fórmula (Ia) y al menos un topoisómero *anti* de fórmula (Ib) tal como se definen en la reivindicación 2.

4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde R_1 y R_2 , iguales o diferentes, representan un átomo de halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo.

5. Uso según reivindicación 4, donde R_1 y R_2 , iguales o diferentes, representan un átomo de flúor o cloro.

6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el dímero se selecciona entre:

-Dímero *syn*-[Cl,Cl][hexadecafluoro]subftalocianina

-Dímero *anti*-[Cl,Cl][hexadecafluoro]subftalocianina

-Dímero *syn*-[F,F][hexadecafluoro]subftalocianina

5 -Dímero *anti*-[F,F][hexadecafluoro]subftalocianina

o mezclas de los mismos.

7. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende el empleo de una combinación del dímero *syn*-[Cl,Cl][hexadecafluoro] subftalocianina y del dímero *anti*-[Cl, Cl][hexadecafluoro]subftalocianina en cualquier proporción entre ellos.

10 8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende el empleo de una combinación del dímero *syn*-[F,F][hexadecafluoro] subftalocianina y del dímero *anti*-[F,F][hexadecafluoro]subftalocianina en cualquier proporción entre ellos.

9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el dímero de fórmula (I) se utiliza en combinación con uno o más colorantes o un material orgánico o inorgánico.

15 10. Uso según reivindicación 9, donde el colorante o el material orgánico es un agente quelante, un polímero, un oligómero o un copolímero orgánico.

11. Uso según reivindicación 9, donde el material orgánico o inorgánico es un material electrónicamente activo.

12. Uso según reivindicación 11, donde el material electrónicamente activo es un material dador de electrones de tipo p seleccionado entre ftalocianina, subftalocianina y pentaceno.

20 13. Uso según reivindicación 11, donde el material electrónicamente activo es un material dador de electrones de tipo n seleccionado entre fullereno, nanotubos de carbono y grafeno.

14. Uso según reivindicación 9, donde el dímero fusionado de subftalocianina se encuentra unido covalentemente a la cadena principal de un polímero, oligómero o copolímero.

25 15. Uso según reivindicación 14, donde el polímero, oligómero o copolímero es polifenilenvinileno, politiofeno o derivados de los mismos.

16. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde el dispositivo fotovoltaico es una célula solar orgánica o híbrida.

30 17. Uso de al menos un dímero fusionado de subftalocianina tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en la fabricación de células solares de molécula pequeña mediante evaporación o deposición en disolución, donde el dímero se encuentra, opcionalmente, en combinación con uno o más compuestos orgánicos o inorgánicos.

18. Uso según reivindicación 17, donde el compuesto orgánico es un dador de electrones de tipo p.

19. Uso según reivindicación 18, donde el compuesto orgánico dador de tipo p se selecciona entre ftalocianina, subftalocianina, pentaceno y derivados de los mismos.

35 20. Uso según reivindicación 17, donde el dímero se encuentra en combinación con compuestos dadores de electrones de tipo n.

21. Uso según reivindicación 20, donde los compuestos dadores de electrones de tipo n se seleccionan entre fullerenos, nanotubos de carbono y grafeno.

22. Dispositivo fotovoltaico que comprende al menos un dímero fusionado de subftalocianina tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

40 23. Dispositivo fotovoltaico *tándem* que comprende la combinación de dos o más dispositivos fotovoltaicos como se definen en la reivindicación 22.

24. Célula solar orgánica o híbrida que comprende al menos un dímero fusionado de subftalocianina según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

45 25. Célula solar orgánica según reivindicación 24, obtenible mediante evaporación o deposición en disolución, donde dicha célula comprende al menos un dímero según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en combinación con un colorante o material orgánico o inorgánico.

26. Célula solar híbrida según reivindicación 24, que comprende la combinación de un dímero fusionado de subftalocianina como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 con un colorante o material orgánico o inorgánico.
- 5 27. Célula solar según reivindicaciones 25 ó 26, donde el material orgánico o inorgánico es un material electrónicamente activo.
28. Célula solar según reivindicación 27, donde el material electrónicamente activo es un material dador de electrones de tipo p seleccionado entre ftalocianina, subftalocianina y pentaceno.
29. Célula solar según reivindicación 27, donde el material electrónicamente activo es un material dador de electrones de tipo n seleccionado entre fullereno, nanotubos de carbono y grafeno.
- 10 30. Célula solar según reivindicación 24, donde el dímero fusionado de subftalocianina se encuentra unido covalentemente a la cadena principal de un polímero, oligómero o copolímero.
31. Célula solar híbrida según reivindicación 24, donde el dímero fusionado de subftalocianina se encuentra adsorbido en un semiconductor nanocristalino.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201130667

②② Fecha de presentación de la solicitud: 28.04.2011

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	H. GOMMANS et al., "Perfluorinated subphthalocyanine as a new acceptor material in small-molecule bilayer organic solar cell", Advanced Functional Materials, 2009, vol. 19, nº 21, páginas 3435-3439.	1-31
A	H. GOMMANS et al., "Electro-optical study of subphthalocyanine in a bilayer organic solar cell", Advanced Functional Materials, 2007, vol. 17, nº 15, páginas 2653-2658.	1-31
A	WO 2007139704 A2 (THE TRUSTEES OF PRINCETON UNIVERSITY et al.) 06.12.2007, reivindicaciones 1-10,16-22.	1-31
A	Y. J. YANG et al., "Theoretical study on stability and nonlinear optical properties of novel subphthalocyanine dimer and trimer", Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2005, vol. 725, páginas 127-131.	1-31
A	R. S. IGLESIAS et al., "Subphthalocyanine-fused dimers and trimers: Synthetic, electrochemical and theoretical studies", Journal Organic Chemistry, 2007, vol. 72, nº 8, páginas 2967-2977.	1-31
A	R. S. IGLESIAS et al., "Subphthalocyanine fused dimers-C60 dyads: Synthesis, characterization and theoretical study", Tetrahedron, 2007, vol. 63, páginas 12396-12404.	1-31

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
26.09.2012

Examinador
E. Dávila Muro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

H01L51/42 (2006.01)

H01L31/042 (2006.01)

C09B47/04 (2006.01)

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

H01L, C09B

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, CAPLUS, REGISTRY

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 26.09.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-31	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-31	SI
	Reivindicaciones	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	H. GOMMANS et al., Advanced Functional Materials, 2009, vol. 19, nº 21, páginas 3435-3439.	
D02	H. GOMMANS et al., Advanced Functional Materials, 2007, vol. 17, nº 15, páginas 2653-2658.	
D03	WO 2007139704 A2	06.12.2007
D04	Y. J. YANG et al., Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2005, vol. 725, páginas 127-131.	
D05	R. S. IGLESIAS et al., Journal Organic Chemistry, 2007, vol. 72, nº 8, páginas 2967-2977.	

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

La invención se refiere a la utilización de un dímero fusionado de subftalocianina periféricamente fluorada de fórmula estructural I como compuesto foto y electro activo para la preparación de dispositivos fotovoltaicos, en particular células solares. La invención también se refiere al dispositivo fotovoltaico y a la célula solar orgánica o híbrida que contienen el dímero de subftalocianina de fórmula I.

El documento D01 divulga el uso de las subftalocianinas periféricamente fluoradas F₁₂SubPc y F₁₃SubPc (ver Fig. 1) como material aceptor en células solares orgánicas (OPVCs) bicapa en combinación con subftalocianinas sin fluorar SubPc y SubNc. La diferencia con el objeto de la invención es que no se mencionan subftalocianinas dímeros.

El documento D02 divulga la utilización de la subftalocianina SubPc sin estar periféricamente fluorada (ver Fig. 1) como material donador para la fabricación de células solares orgánicas bicapa (OPVCs) bicapa. También la diferencia con el objeto de la invención es que no son subftalocianinas dímeros.

El documento D03 divulga unos dispositivos optoelectrónicos orgánicos en los que se utiliza subftalocianinas, subporfirinas y/o subporpirazinas sustituidas como material fotosensible (ver reivindicaciones 1-10,16-22,35). En este caso, las subftalocianinas que se utilizan tampoco son dímeros.

El documento D04 divulga un estudio teórico de la estabilidad y propiedades ópticas no lineales de oligómeros fusionados de subftalocianinas fluoradas dímeros y trímeros, con sus correspondientes topoisómeros (ver Fig. 1).

El documento D05 también divulga subftalocianinas fusionadas dímeros y trímeros con distintos sustituyentes axiales y periféricos (ver Fig. 2). En el documento se divulga la síntesis y caracterización de estos compuestos.

El documento D06 divulga topoisómeros *syn* de dímeros fusionados de subftalocianinas fluoradas que están doblemente conectados a un fragmento de fullereno C₆₀. Tanto en este caso como en los documentos D04 y D05 no se hace referencia al uso de subftalocianinas dímeros en dispositivos fotovoltaicos.

No se han encontrado en el estado de la técnica documentos en los que se divulga el uso de **dímeros fusionados** de subftalocianinas fluoradas de fórmula I, solos o en combinación con colorantes u otros materiales electrónicamente activos, para la preparación de dispositivos fotovoltaicos. Tampoco se han encontrado documentos que recojan la utilización de las subftalocianinas dímeros I en la fabricación de células solares orgánicas o híbridas.

En consecuencia, las características de las reivindicaciones 1-31 se consideran nuevas y con actividad inventiva y aplicación industrial según los artículos 6.1 y 8.1 LP 11/1986.