

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 616**

51 Int. Cl.:

C08G 73/06 (2006.01)

C07D 409/14 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

C09D 11/10 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2010 E 10795251 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.12.2013 EP 2513198**

54 Título: **Copolímeros para células solares basados en unidades acridónicas**

30 Prioridad:

18.12.2009 IT MI20092232

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

26.02.2014

73 Titular/es:

ENI S.P.A. (100.0%)

Piazzale E. Mattei 1

00144 Rome, IT

72 Inventor/es:

CALDARARO, MARIA;

PELLEGRINO, ANDREA;

SCHIMPERNA, GIULIANA y

PO', RICCARDO

74 Agente/Representante:

MIR PLAJA, Mireia

ES 2 444 616 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

Copolímeros para células solares basados en unidades acridónicas

5 **[0001]** La presente invención se refiere a los copolímeros para células solares basados en unidades acridónicas.

[0002] En particular, la presente invención se refiere a los copolímeros semiconductores que tienen una banda de conducción con una baja diferencia de potencial y son adecuados para la construcción de dispositivos fotovoltaicos activos en la región del espectro visible.

10 **[0003]** Los dispositivos fotovoltaicos son dispositivos que son capaces de convertir la energía de una radiación luminosa en energía eléctrica. En la actualidad, los dispositivos fotovoltaicos que pueden ser usados para aplicaciones prácticas en su mayoría explotan las propiedades fisicoquímicas de materiales fotoactivos de tipo inorgánico, y en particular, del silicio cristalino de alta pureza. Como resultado de los altos costes de fabricación de silicio, la investigación científica ha venido orientando sus esfuerzos hacia el desarrollo de materiales orgánicos alternativos que tengan una estructura oligomérica o polimérica conjugada. A diferencia de lo que sucede en el caso del silicio cristalino de alta pureza, los materiales orgánicos conjugados están de hecho caracterizados por una relativa facilidad de síntesis, un bajo coste de fabricación y un reducido peso del correspondiente dispositivo fotovoltaico, además de permitir el reciclaje de dicho polímero al final del ciclo de vida del dispositivo en el cual el mismo es usado.

20 **[0004]** El funcionamiento de las células fotovoltaicas orgánicas y polímeras está basado en el uso combinado de un compuesto aceptor de electrones y un compuesto dador de electrones. En el estado de la técnica, los compuestos dadores y aceptores de electrones que se usan más extensamente en los dispositivos que están descritos en la literatura científica y de patentes son polímeros π -conjugados que pertenecen a los grupos de los poliparafenileno vinilenos y los politiofenos y los derivados de fullereno, respectivamente.

[0005] El proceso básico de conversión de la luz en corriente eléctrica en una célula fotovoltaica polímera tiene lugar pasando por los pasos siguientes:

1. absorción de un fotón por parte del compuesto dador con formación de un excitón, es decir, de un par de portadores de carga "electrón-hueco";
2. difusión del excitón en una región del compuesto dador en la cual puede tener lugar su disociación;
3. disociación del excitón en los dos transportadores de carga (electrón (-) y hueco (+)) separados;
4. transporte de las cargas así formadas al cátodo (electrón, a través del compuesto aceptor) y al ánodo (hueco, a través del compuesto dador), con generación de una corriente eléctrica en el circuito del dispositivo.

35 **[0006]** El proceso de fotoabsorción con formación del excitón y subsiguiente transferencia del electrón al compuesto aceptor consiste en la transferencia de un electrón del HOMO (Orbital Molecular Ocupado Más Alto) al LUMO (Orbital Molecular Desocupado Más Bajo) del dador y posteriormente en la transferencia de éste al LUMO del aceptor.

40 **[0007]** Puesto que la eficiencia de una célula fotovoltaica orgánica o polímera depende del número de electrones libres que son generados por la disociación de los excitones, una de las características estructurales de los compuestos dadores que más influencia a dicha eficiencia es la diferencia de energía existente entre los orbitales HOMO y LUMO del dador (el así llamado salto de banda). En particular, la longitud de onda de los fotones que el compuesto dador es capaz de recoger y convertir efectivamente en energía eléctrica (el así llamado proceso de "fotocosecha" o "cosecha de luz") depende de esta diferencia.

50 **[0008]** Otra característica importante es la movilidad de los electrones en el aceptor y de los huecos de electrón en el dador, que determina la facilidad con la cual las cargas eléctricas, una vez fotogeneradas, llegan a los electrodos. Esto, además de ser una propiedad intrínseca de las moléculas, se ve también marcadamente influenciado por la morfología de la capa fotoactiva, la cual a su vez depende de la recíproca miscibilidad de los componentes y de su solubilidad. Finalmente, una adicional característica fundamental es la resistencia de los materiales a la degradación termooxidativa y fotooxidativa, que debe ser estable bajo las condiciones de funcionamiento del dispositivo.

55 **[0009]** A fin de obtener corrientes eléctricas aceptables, el salto de banda entre el HOMO y el LUMO no debe ser demasiado alto, pero al mismo tiempo no debe ser demasiado bajo, puesto que un salto excesivamente bajo afectaría negativamente al voltaje obtenido en los electrodos del dispositivo.

60 **[0010]** En la manera más simple de operar, las células se fabrican introduciendo una capa delgada (de aproximadamente 100 nanómetros) de una mezcla del aceptor y del dador entre dos electrodos. Para obtener una capa de este tipo, se prepara una solución de los dos componentes. Entonces se crea una película fotoactiva sobre el primer electrodo partiendo de la solución, usando adecuadas técnicas de deposición tales como las de "recubrimiento rotacional", "recubrimiento por pulverización", "impresión por chorro de tinta", etc. Finalmente se deposita sobre la película secada el contraelectrodo.

[0011] El material dador más comúnmente usado en la fabricación de células solares polímeras es el poli(3-hexiltiofeno) regiorregular. Este polímero tiene adecuadas características electrónicas y ópticas (valores de los orbitales HOMO y LUMO; coeficiente de absorción), una buena solubilidad en los solventes que se usan para fabricar las células y una razonable movilidad de los saltos electrónicos. Las propiedades, sin embargo, no son óptimas. El flujo de fotones de radiación solar que llega a la superficie de la tierra es de hecho máximo para valores de energía de en torno a los 1,8 eV (que corresponden a radiaciones que tienen una longitud de onda de aproximadamente 700 nm). Ello se debe a los altos valores de salto de banda (generalmente de más de 2-3 eV) que caracterizan a muchos de los materiales poliméricos que son actualmente conocidos y usados como compuestos dadores en dispositivos fotovoltaicos. El proceso de cosecha de luz de este campo espectral es en consecuencia no muy eficiente, y tan sólo es convertida en energía eléctrica una fracción de la energía solar total. Como ya se ha mencionado, éste es uno de los principales factores que ocasionan bajos rendimientos de los dispositivos fotovoltaicos.

[0012] De entre los polímeros que se usan más extensamente como compuestos dadores, por ejemplo el polímero MDMO-PPV (poli[2-metoxi-5-(3,7-dimetiloxiloxi)-1,4-fenileno]-*alt*-(vinileno)) y especialmente el polímero P3HT, usados en combinación con compuestos aceptores basados en fullerenos, son capaces de obtener unos máximos rendimientos de conversión de la radiación solar de no más de un 5,4%.

[0013] A fin de mejorar el rendimiento del proceso de cosecha de luz y en consecuencia el rendimiento de los dispositivos fotovoltaicos, es en consecuencia fundamental encontrar nuevos compuestos dadores que sean capaces de capturar y convertir con eficacia las longitudes de onda de las radiaciones solares que tengan una más baja energía, es decir, compuestos dadores que estén caracterizados por unos valores de salto de banda más bajos que los de los polímeros orgánicos que se usan típicamente como dadores.

[0014] La solicitud de patente US2008/0088228 se refiere a copolímeros conjugados alternantes que comprenden unidades acridónicas diversamente sustituidas y unidades derivadas de una serie de distintos comonómeros aromáticos y heteroaromáticos y que pueden ser usados en la preparación de diodos fotoemisores (OLED). El susodicho documento no hace mención alguna del uso de estos copolímeros en el campo de los dispositivos fotovoltaicos.

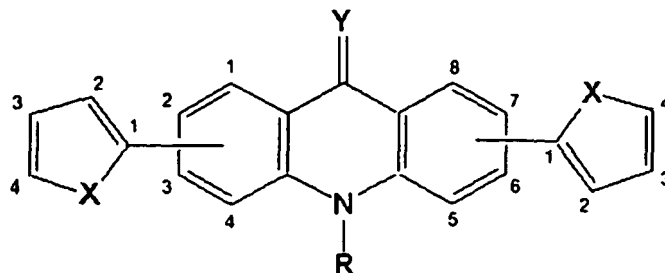
[0015] Es sabido que al identificar materiales electroluminiscentes para la fabricación de OLEDs, no se requieren moléculas caracterizadas por saltos de energía tendenciosamente reducidos por debajo de un umbral determinado, contrariamente a lo que sucede en el caso de los dispositivos fotovoltaicos. Los OLEDs deben ser de hecho capaces de emitir radiación luminosa de muchas longitudes de onda, incluyendo a la luz blanca. Estas longitudes de onda son generadas por compuestos que tienen un amplio espectro de saltos de energía, y cada uno de ellos está optimizado para una específica longitud de onda. En el caso de los dispositivos fotovoltaicos, por el contrario, deben encontrarse compuestos "de bajo salto", a fin de interceptar la parte del espectro con una más alta intensidad de radiación solar. Además, mientras que un material para OLEDs debe tener propiedades adecuadas para establecer eficientes procesos de recombinación del par hueco-electrón a fin de obtener una óptima conversión de electrones en fotones, en los materiales para dispositivos fotovoltaicos deben prevalecer exactamente las condiciones opuestas, puesto que la recombinación del hueco y del electrón recién generado entraría en competición con su separación y su transporte a los electrodos, con una consiguiente e inaceptable reducción del rendimiento de generación de energía eléctrica.

[0016] Un claro ejemplo de lo que se ha descrito anteriormente está representado por el polifluoreno, que es un material extensamente usado en los OLEDs, pero totalmente inadecuado para la fabricación de células solares polímeras eficientes.

[0017] La Solicitante ha descubierto ahora un particular grupo de polímeros fotoconductores con bajo salto electrónico que comprenden unidades acridónicas, no específicamente difundido en la técnica citada anteriormente, que es capaz de superar los inconvenientes que se indican en el estado de la técnica.

Un objeto de la presente invención por consiguiente se refiere a un copolímero para células solares basado en unidades acridónicas que comprende:

- una unidad monomérica (A) que tiene la fórmula general (I)



(I)

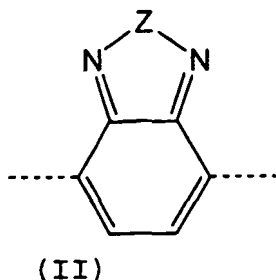
en donde

X es S o Se,

Y es O, S o NR'

y R, R', iguales o distintos, son sustituyentes orgánicos que tienen de 1 a 24 átomos de carbono y son independientemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de grupos alquilo, grupos arilo opcionalmente sustituidos y grupos acilo o tioacilo;

- al menos una unidad monómera (B) que tiene la fórmula general (II)



en donde Z es O, S, Se o N-R'', en donde R'' es un sustituyente orgánico que tiene de 1 a 24 átomos de carbono y es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de grupos alquilo, grupos arilo opcionalmente sustituidos y grupos acilo o tioacilo,

estando dicha unidad monomérica (B) conectada a cualquier posición disponible de un anillo lateral heteroaromático de la unidad (A) a través de una de las dos posiciones indicadas con líneas de trazos en la fórmula general (II).

[0018] La unidad (A) es una unidad acridónica en la cual los anillos de benceno tienen grupos sustituyentes de tipo heteroaromático que tienen un anillo aromático con 5 átomos.

[0019] En la unidad (A), los dos anillos laterales heteroaromáticos pueden estar unidos a través de cualesquiera de sus propias posiciones 1, 2, 3, 4 a cualesquiera de las posiciones 5, 6, 7, 8 de los anillos de benceno de la unidad acridónica. Los anillos de benceno de la unidad acridónica están preferiblemente sustituidos por grupos heteroaromáticos en las posiciones 2 y 7 o 3 y 6.

[0020] Son sustituyentes R, R', R'' preferidos los que tienen de 4 a 20 átomos de carbono. Son ejemplos de estos sustituyentes los grupos butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo, 2-etilhexilo, 2-etiloctilo, 2-etildecilo, 2-etildodecilo, 4-butilhexilo, 4-butiloctilo, 4-butildodecilo, 4-butildodecilo, 2-hexiloctilo, 2-hexildecilo, 4-hexildecilo, isopropilo, 1-etilpropilo, 1-butilpentilo, 1-hexilheptilo, 1-octilnonilo, 1-dodeciltridecilo, 1-hexadecilheptadecilo, 1-octadecilonadecilo, hexanoilo, octanoilo, decanoilo, tiohexanoilo, tio-octanoilo y tiodecanoilo. Se prefieren los grupos butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, 2-etilhexilo, tetradecilo, hexadecilo, 4-hexildecilo y 1-octilnonilo.

[0021] Los copolímeros que constituyen el objeto de la presente invención son copolímeros π -conjugados alternantes que preferiblemente tienen una estructura de la unidad base repetitiva del tipo (A-B)_n, en donde A y B tienen el significado que se ha definido anteriormente y n es un entero que va desde 1 hasta 1.000, y preferiblemente desde 2 hasta 500.

[0022] Cada unidad A está unida a dos unidades B iguales o distintas, excepto cuando la unidad (A) o la unidad (B) representan unidades terminales de la cadena polimérica. En este último caso, la unidad (A) o la unidad (B) terminal está unida a tan sólo una unidad (B) o (A), respectivamente, y la valencia restante queda saturada por un sustituyente terminal cuya estructura depende del método de preparación del polímero y puede ser fácilmente identificada por un experto en la materia. En la mayoría de los casos, este sustituyente es H o Br.

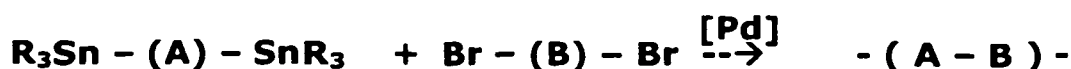
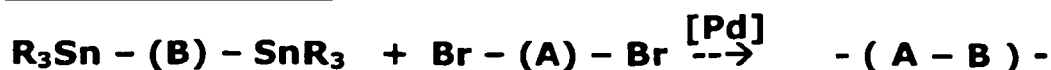
[0023] A fin de incrementar la solubilidad de los copolímeros según la presente invención en solventes orgánicos, preferiblemente la unidad base repetitiva (A-B) del copolímero es sustituida en al menos una, y preferiblemente en al menos dos de las posiciones del esqueleto molecular, con un grupo que tiene una cadena de alquilo lineal con al menos 6, y más preferiblemente con 12 a 24, átomos de carbono. Estos grupos sustituyentes pueden también coincidir con uno o varios de los sustituyentes R, R' o R'' anteriormente definidos.

[0024] Son copolímeros π -conjugados alternantes particularmente preferidos para las propiedades de cosecha de luz indicadas los que tienen las siguientes unidades base repetitivas: 3,7-ditienil-N-hexildecil-acridona-2,1,3-benzotiadiazol (polímero 1), tiofeno-N-hexildecil-acridona-tiofeno-N-2-dodecilbenzotriazol (polímero 2), 3,7-(3'-3''-hexil)ditienil-N-etilhexil-acridona-2,1,3-benzotiadiazol (polímero 3), 3,7-ditienil-N-hexildecil-tioacridona-2,1,3-benzotiadiazol (polímero 4) y 3,7-(3'-3''-hexil)ditienil-N-hexildecil-acridona-2,1,3-benzotiadiazol (polímero 5).

[0025] Los copolímeros que son objeto de la presente invención pueden ser sintetizados por medio de procesos que son perfectamente conocidos para los expertos en la materia. Son particularmente preferidos los procesos de preparación de copolímeros basados en las reacciones de Stille y Suzuki.

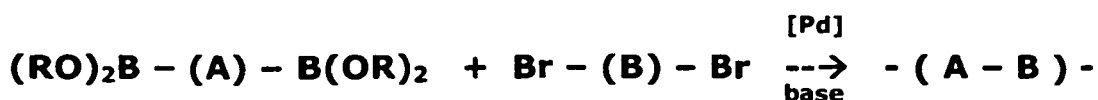
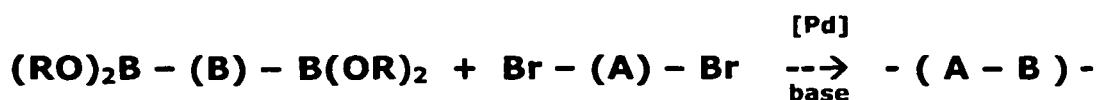
[0026] El proceso de preparación según la reacción de Stille está basado en una reacción entre un dibromuro de arilo y un compuesto organoestánnico en presencia de un catalizador basado en Pd, que puede representarse en general mediante el esquema siguiente:

Reacción de Stille



El proceso de preparación según la reacción de Suzuki está basado en una reacción entre un ácido arildiborónico o un derivado del mismo, como por ejemplo un éster, y un dibromuro de arilo a temperatura ambiente en presencia de un catalizador basado en un complejo de Pd(0), que puede representarse en general mediante el esquema siguiente:

Reacción de Suzuki



[0027] En los esquemas anteriores, las unidades (A) y (B) del copolímero están representadas entre paréntesis, para distinguirlas del átomo de boro B en el ácido arildiborónico usado en la reacción de Suzuki. Queda a criterio del experto en la materia elegir si usar una u otra de las reacciones indicadas para cada uno de los dos esquemas.

[0028] Los copolímeros alternantes basados en unidades acridónicas que constituyen el objeto de la presente invención están caracterizados por valores de salto de banda de poco más o menos 2,0 eV o más bajos, y pueden por consiguiente ser ventajosamente usados como materiales fotoactivos, y en particular como compuestos dadores de electrones en dispositivos fotovoltaicos.

[0029] Gracias al bajo valor de salto de banda que les caracteriza, estos copolímeros son capaces de también recoger y convertir con eficacia en energía eléctrica radiación solar con una más alta longitud de onda, y en particular la que cae dentro de la región del espectro visible. En esta región tienen una limitada eficacia los compuestos dadores que son conocidos y usados en el estado de la técnica.

[0030] Un adicional objeto de la presente invención por consiguiente se refiere a un dispositivo fotovoltaico que comprende a cualquiera de los copolímeros de la presente invención.

[0031] Otro objeto de la presente invención también se refiere a una célula solar que comprende un dispositivo fotovoltaico según la presente invención.

[0032] Los copolímeros que son objeto de la presente invención pueden ser usados como compuestos dadores de electrones para producir heterouniones planares y heterouniones masivas en dispositivos fotovoltaicos tales como células solares.

[0033] Los copolímeros conjugados alternantes pueden ser usados, por ejemplo, en forma de películas delgadas (películas fotoactivas) para producir heterouniones planares acopladas con películas de compuestos aceptores de electrones. Las dos películas acopladas son puestas en contacto entre los dos electrodos de una célula fotovoltaica según técnicas que son conocidas en el ramo.

[0034] Más preferiblemente, los copolímeros conjugados alternantes que son objeto de la presente invención son usados como compuestos dadores de electrones en heterouniones masivas.

[0035] Con esta finalidad, la célula fotovoltaica se fabrica introduciendo entre dos electrodos una capa delgada (de aproximadamente 100 nanómetros) de una mezcla de uno o varios copolímeros objeto de la presente invención con al menos un compuesto dador de electrones.

[0036] A fin de producir una capa de la clase anteriormente descrita, se prepara en un solvente adecuado una solución de los dos componentes que con ayuda de técnicas de deposición que son conocidas para los expertos en la materia (como por ejemplo las de "recubrimiento rotacional", "recubrimiento por pulverización" e "impresión por chorro de tinta") es distribuida en forma de una delgada película fotoactiva sobre un primer electrodo. Una vez secada, se deposita un contraelectrodo sobre la película, obteniéndose así un dispositivo fotovoltaico.

[0037] Son compuestos aceptores de electrones que pueden ser usados en combinación con los copolímeros de la presente invención, tanto en heterouniones planares como en heterouniones masivas, compuestos aceptores de electrones conocidos en el estado de la técnica, como por ejemplo compuestos derivados de fullereno o derivados de tetracarboxiperilenodiimidas o tetracarboxinaftalenodiimidas. Los dispositivos fotovoltaicos que comprenden las heterouniones que pueden ser obtenidas con los copolímeros que son objeto de la presente invención tienen excelentes rendimientos de cosecha de luz dentro de la gama de frecuencias del espectro solar que cae dentro de la región visible, es decir, dentro de la gama de longitudes de onda de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 700 nm.

[0038] Como mejor se ilustrará en los ejemplos siguientes, los copolímeros pueden ser fácilmente sintetizados según los esquemas de proceso anteriormente ilustrados.

EJEMPLOS

Caracterización de los copolímeros

Determinación del peso molecular

[0039] El peso molecular de los copolímeros obtenidos según los ejemplos siguientes fue determinado por medio de cromatografía de permeación en gel en un aparato de medida WATERS 150C, usando columnas HT5432, con el eluyente triclorobenceno a 80°C.

[0040] Se indican el peso molecular medio en peso M_w y el índice de polidispersión (PDI), que corresponde a la relación M_w/M_n .

Determinación del salto de banda óptico

[0041] Los polímeros π -conjugados alternantes basados en unidades acridónicas según la presente invención fueron caracterizados por medio de espectroscopia UV-Vis-NIR para determinar la entidad energética del salto de banda óptico en película delgada según el procedimiento siguiente.

[0042] Se disuelve el polímero en tolueno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno u otro solvente adecuado, obteniendo una solución con una concentración de aproximadamente 10 mg/ml, la cual es depositada mediante recubrimiento rotacional sobre una Suprasil de cuarzo. La película delgada así obtenida es analizada en transmisión por medio de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR de doble haz y de un monocromador doble Perkin Elmer λ 950, dentro de la gama de longitudes de onda de 200-850 nm con una banda de paso de 2,0 nm, una velocidad de barrido de 220 nm/min. y un intervalo de 1 nm, usando como referencia una idéntica placa Suprasil de cuarzo tal cual.

[0043] El salto de banda se calcula a partir de los espectros de reflectancia difusa midiendo el borde de absorción que corresponde a la transición de la banda de valencia (VB) a la banda de conducción (CB). Para determinar el borde se consideró la intersección con el eje de la abscisa de la tangente a la banda de absorción en el punto de inflexión.

[0044] El punto de inflexión (λ_F , y_F) se determina sobre la base de las coordenadas del mínimo del espectro en primera derivada, indicada con $\lambda'_{\min}$, $y'_{\min}$.

[0045] La ecuación de la tangente al espectro UV-Vis en el punto de inflexión (λ_F , y_F) es:

$$Y = Y'_{\min} \lambda + Y_F - Y'_{\min} \lambda'_{\min}$$

5

[0046] Finalmente, de la condición de intersección con el eje de la abscisa $\psi = 0$, se obtiene lo siguiente:

10

$$\lambda_{\text{BORDE}} = (Y'_{\min} \lambda'_{\min} - Y_F) / Y'_{\min}$$

15 [0047] Por consiguiente, midiendo las coordenadas del mínimo del espectro en primera derivada y el correspondiente valor de absorbancia y_F a partir del espectro UV-Vis, λ_{BORDE} se obtiene directamente por sustitución.

[0048] La correspondiente energía es:

20

$$E_{\text{BORDE}} = h\nu_{\text{BORDE}} = h c / \lambda_{\text{BORDE}}$$

25 en donde $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J seg.
 $c = 2,998 \cdot 10^8$ m seg.⁻¹
 es decir, $E_{\text{BORDE}} = 1,998 \cdot 10^{-16}$ J/ λ_{BORDE} (nm).
 Finalmente, recordando que $1 \text{ J} = 6,24 \cdot 10^{18}$ eV, se obtiene lo siguiente:
 $E_{\text{BORDE}} = 1240 \text{ eV} / \lambda_{\text{BORDE}}$ (nm)

30

Determinación del HOMO y del LUMO

[0049] La determinación de los valores del HOMO y del LUMO de los copolímeros de la presente invención se efectúa por medio de la técnica de voltametría cíclica (CV). Con esta técnica es posible medir los valores de los potenciales de formación del radical catión y del radical anión de la muestra bajo examen. Estos valores, al ser introducidos en una ecuación específica, permiten obtener los valores del HOMO y del LUMO del copolímero. La diferencia entre el LUMO y el HOMO da el valor del salto de banda electroquímico.

40 [0050] Los valores del salto de banda electroquímico son generalmente más altos que el valor del salto de banda óptico, puesto que, durante la medición por voltametría cíclica (CV) el polímero neutro es cargado y experimenta reorganización conformacional, con un incremento del salto de energía, mientras que la medición óptica no conduce a la formación de especies cargadas.

45 [0051] Las mediciones por voltametría cíclica (CV) se efectúan con un potenciómetro Autolab PGSTAT12 (con software GPES Ecochemie) en una celda de tres electrodos. En los análisis efectuados, se usó un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, un alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de grafito vítreo como electrodo de trabajo. La muestra se deposita como solución con un capilar calibrado sobre el electrodo de trabajo, para así formar una película polimérica. Los electrodos se sumergen en una solución electrolítica 0,1M de tetrafluoroborato de tetrabutylamonio al 95% en acetonitrilo. La muestra bajo examen se somete a un potencial cíclico de onda triangular. Simultáneamente, en relación con la diferencia de potencial aplicada se supervisa la intensidad, la cual indica reacciones de oxidación o una reducción de la especie presente.

50 [0052] El proceso de oxidación corresponde a la eliminación de un electrón del HOMO, mientras que el ciclo de reducción corresponde a la introducción de un electrón en el LUMO. Los potenciales de formación del radical catión y del radical anión se obtienen a partir del valor del inicio de pico (E_{inicio}), que es determinado por moléculas y/o segmentos de cadena con niveles de HOMO-LUMO más cercanos a los bordes de las bandas. Los potenciales electroquímicos con respecto a los relativos a los niveles electrónicos pueden ser correlacionados si ambos se refieren al salto. Con esta finalidad se toma como referencia en el salto el potencial de ferroceno, que es conocido en la literatura y es igual a -4,8 eV. Se selecciona el par redox ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc^+) intersolvencial puesto que tiene una energía de transferencia electrónica independiente del solvente de trabajo.

60 [0053] La fórmula general para calcular las energías de los niveles HOMO-LUMO viene por consiguiente dada por la ecuación siguiente:

$$E \text{ (eV)} = -4,8 + [E_{1/2} \text{ Ag/AgCl} (Fc/Fc^+) - E_{\text{inicio Ag/AgCl}} (\text{polímero})]$$

5

en donde:

E = HOMO o LUMO en dependencia del valor de E_{inicio} introducido.

10 $E_{1/2} \text{ Ag/AgCl}$ = potencial de semionda del pico que corresponde al par redox ferroceno/ferrocinio medido bajo las mismas condiciones de análisis como la muestra y con la misma terna de electrodos usada para la muestra.

$E_{\text{inicio Ag/AgCl}}$ = medida del potencial de inicio para el polímero en la zona anódica cuando debe calcularse el HOMO y en la zona catódica cuando debe calcularse el LUMO.

Método para determinar la fluorescencia

15

[0054] Para determinar la fluorescencia de una película delgada, se prepara una solución de aproximadamente 10 mg/ml de polímero tal cual en tolueno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno o cualquier otro solvente adecuado. Se deposita la solución sobre una Suprasil de cuarzo mediante recubrimiento rotacional, obteniéndose así una película delgada. La muestra así obtenida es analizada con un espectrofluorómetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3, excitando en los máximos de absorción del polímero. Si hay emisión, ésta es recogida a 22° con respecto al ángulo de incidencia del haz de excitación. La fluorescencia se revela siempre a energías más bajas con respecto a la banda de absorción con más baja energía del polímero.

20

Método para determinar la extinción de la fluorescencia

25

[0055] La fluorescencia es una propiedad que, cuando está presente en polímeros dadores para aplicaciones fotovoltaicas, es consecuencia de la falta de vías de desexcitación no radiativa, con una prolongación del tiempo de vida del excitón hasta conducir a la transferencia de la carga del dador al aceptor, con formación de una banda de conducción. Para permitir que esto tenga lugar, sin embargo, la fluorescencia debe ser extinguida en presencia del aceptor (como por ejemplo fullereno). La determinación de la extinción de la fluorescencia por consiguiente representa la evidencia de que la energía de excitación derivada a la absorción de luz ha sido usada para transferir el electrón y producir energía eléctrica.

30

[0056] A fin de determinar la extinción de la fluorescencia de una película delgada, se prepara una mezcla en una solución que contiene aproximadamente 10 mg/ml del polímero y aproximadamente 20 mg/ml de fullereno éster metílico del ácido (6,6)fenilC₆₁butírico (N° CAS 160848-21-5; indicado de aquí en adelante con la abreviatura PCBM) en tolueno, cloroformo, clorobenceno, diclorobenceno o cualquier otro solvente adecuado. La muestra así obtenida es analizada con un espectrofluorómetro Horiba Jobin-Yvon Fluorolog 3 efectuando la excitación, en correspondencia con los máximos de absorción del copolímero, con la misma potencia luminosa incidente con la cual fue determinada la fluorescencia del polímero tal cual. Si la extinción de la fluorescencia por parte del PCBM es efectiva, la fluorescencia del polímero es considerablemente extinguida.

35

40

EJEMPLO 1

Síntesis del copolímero alternante 3,7-dietienil-N-hexildecil-acridona-2,1,3-benzotiadiazol

45

[0057] Se cargan en una atmósfera inerte en el interior de un matraz de dos cuellos de 250 ml equipado con un agitador magnético y condensador de reflujo los productos siguientes:

- 764,8 mg (1,031 mmoles) de 3,7-(2',2''-dibromo)-dietienil-N-hexildecil-acridona,
- 405,70 mg (1,04 mmoles) de éster de ácido 4,7-bis pinacolborónico y 2,1,3-benzotiadiazol,
- 3 ml de n-propanol anhidro,
- 1,5 ml de una solución acuosa 4M de K₂CO₃,
- 100 ml de tolueno desaireado.

50

[0058] La mezcla de reacción es calentada a 70°C por espacio de 15 minutos, y a esta temperatura - se añaden 122 mg (0,105 mmoles) de tetraquis (trifenilfosfina) Pd (0).

55

[0059] Se deja la mezcla de reacción a esta temperatura por espacio de 40 horas.

[0060] Al final del periodo indicado, se concentra la mezcla hasta un octavo del volumen inicial, y luego se la vierte al interior de 150 ml de metanol.

60

[0061] El precipitado obtenido se filtra y se pone en suspensión en una solución que consta de 100 ml de metanol y 100 ml de agua. Después de 2 horas de agitación vigorosa, el sólido se filtra, se disuelve de nuevo en cloroformo y luego se filtra de nuevo a través de un septum poroso.

5 [0062] La solución se concentra hasta 15 ml y se precipita en 150 ml de metanol. El polímero así obtenido se filtra y se deja secar en un horno a 55°C por espacio de 3 días.

[0063] Con este procedimiento fueron obtenidos 133,9 mg de un sólido negro.

10 [0064] El salto de banda óptico medido en una película de este copolímero es igual a 1,71 eV.

[0065] Otras características del copolímero que fueron determinadas son las siguientes:

Energía del HOMO = -5,17 eV,

Energía del LUMO = -3,08 eV,

15 Peso molecular (Mw) = 2.350 Da

PDI = 1,549

[0066] El polímero tiene una banda de emisión a 734 nm completamente extinguida al estar en una mezcla 1:2 en peso con PCBM.

20

EJEMPLO 2

Copolímero alternante tiofeno-N-hexildecil-acridona-tiofeno-N-2-dodecil-benzotriazol

25 [0067] Se cargan en una atmósfera inerte en el interior de un matraz de dos cuellos de 250 ml equipado con un agitador magnético y condensador de reflujo los productos siguientes:

- 71,7 mg (0,13 mmoles) de éster de ácido 5,8-dimetildiborónico y N-2-dodecilbenzotriazol,

- 71,7 mg (0,19 mmoles) de ácido 5,8-diborónico-N-2-dodecilbenzotriazol,

30 - 238,1 mg (0,32 mmoles) de 3,7-(2',2'')-dibromo)-bitiofeno-N-hexildecil-acridona,

- 150 ml de tolueno desaireado,

- 1 ml de n-propanol anhidro,

- 0,5 ml de una solución 4M de K₂CO₃.

[0068] La mezcla de reacción se calienta hasta 70°C por espacio de 15 minutos, y a esta temperatura

35 - se añaden 50,0 mg (0,04 mmoles) de tetraquis (trifenilfosfina) Pd (0).

[0069] La mezcla de reacción se deja a esta temperatura por espacio de 40 horas.

[0070] Al final del periodo indicado, la mezcla es concentrada hasta un octavo del volumen inicial y es luego vertida al interior de 150 ml de metanol.

40

[0071] El precipitado obtenido se filtra y se pone en suspensión en una solución que consta de 100 ml de metanol y 100 ml de agua. Después de 2 horas de agitación vigorosa, el sólido es filtrado, es disuelto de nuevo en cloroformo y es luego filtrado de nuevo a través de un septum poroso.

45

[0072] La solución se concentra hasta 15 ml y se precipita en 150 ml de metanol. El polímero así obtenido se filtra y se deja secar en un horno a 55°C por espacio de 3 días.

[0073] Con este procedimiento fueron obtenidos 228,6 mg de un sólido rojo.

50

[0074] El salto de banda óptico medido en una película de este copolímero es igual a 2,11 eV.

[0075] Otras características del copolímero que fueron determinadas son las siguientes:

Energía del HOMO = -5,30 eV,

55 Energía del LUMO = -2,75 eV,

Peso molecular (Mw) = 6.287 Da

PDI = 2,263

[0076] El polímero tiene una banda de emisión a 588 nm que es extinguida en un 95% al estar en una mezcla 1:2 en peso con PCBM.

60

EJEMPLO 3

Copolímero alternante 3,7-(3'-3'')-hexil)ditiénil-N-etilhexil-acridona-2,1,3-benzotiadiazol

- [0077]** Se cargan en una atmósfera inerte en el interior de un matraz de tres cuellos de 25 ml equipado con un agitador magnético y condensador de reflujo los productos siguientes:
- 716,8 mg (0,898 mmoles) de 3,7-(2',2''-dibromo)-(4'-4''-hexil)ditenil-N-etilhexil-acridona-2,1,3-benzotiadiazol,
 - 350,3 mg (1,04 mmoles) de éster de ácido 4,7-bis pinacolborónico y 2,1,3-benzotiadiazol,
 - 2 ml de n-propanol anhidro,
 - 1 ml de una solución 4M de K₂CO₃,
 - 10 ml de tolueno destilado.
- [0078]** La mezcla de reacción se calienta hasta 70°C por espacio de 15 minutos, y a esta temperatura se añaden 15 mg (0,013 mmoles) de tetraquis (trifenilfosfina) Pd (0).
- [0079]** La mezcla de reacción se deja a esta temperatura por espacio de 40 horas.
- [0080]** Al final del periodo indicado, la mezcla es sometida a destilación hasta la completa eliminación del solvente. El sólido es disuelto de nuevo en 20 ml de cloroformo y es precipitado en 250 ml de metanol.
- [0081]** El precipitado obtenido es filtrado y puesto en suspensión en una solución que consta de 100 ml de metanol y 100 ml de agua. Después de 2 horas de agitación vigorosa, el sólido es filtrado, disuelto de nuevo en cloroformo y luego filtrado de nuevo a través de un septum poroso.
- [0082]** La solución se concentra hasta 15 ml y se precipita en 150 ml de metanol. El polímero así obtenido se filtra y se deja secar en un horno a 55°C por espacio de 3 días. La fracción insoluble en cloroformo se disuelve en 20 ml de diclorobenceno a 100°C, se filtra a través de un septum poroso y luego se precipita en 200 ml de metanol. El sólido así obtenido se filtra y se seca en un horno a 55°C por espacio de 3 días.
- [0083]** Se obtiene un total de 131,5 mg de un sólido de color púrpura oscuro.
- [0084]** El salto de banda óptico medido en una película de este copolímero es igual a 1,89 eV.
- [0085]** Otras características del copolímero que se determinaron son las siguientes:
Energía del HOMO = -5,18 eV,
Energía del LUMO = -3,21 eV,
Peso molecular (Mw) = 60.321 Da
PDI = 7,323
- [0086]** El polímero tiene una banda de emisión a 670 nm que es completamente extinguida al estar en una mezcla 1:2 en peso con PCBM.
- EJEMPLO 4**
- Copolímero alternante 3,7-ditienil-n-hexildecil-tioacridona-2,1,3-benzotiadiazol**
- [0087]** Se cargan en una atmósfera inerte en el interior de un matraz de tres cuellos de 25 ml equipado con un agitador magnético y condensador de reflujo los productos siguientes:
- 377,6 mg (0,498 mmoles) de 3,7-(2',2''-dibromo)-dietienil-N-hexildecil-acridona,
 - 194,5 mg (0,501 mmoles) de éster de ácido 4,7-bis pinacolborónico y 2,1,3-benzotiadiazol,
 - 1 ml de n-propanol anhidro,
 - 0,5 ml de una solución acuosa 4M de K₂CO₃,
 - 5 ml de tolueno destilado.
- [0088]** La mezcla de reacción se calienta hasta 70°C por espacio de 15 minutos, y a esta temperatura se añaden 6 mg (0,005 mmoles) de tetraquis (trifenilfosfina) Pd (0).
- [0089]** La mezcla de reacción se deja a esta temperatura por espacio de 40 horas.
- [0090]** Al final del periodo indicado, la mezcla se somete a destilación hasta la completa eliminación del solvente. El sólido se disuelve de nuevo en 20 ml de cloroformo y se precipita en 250 ml de metanol. El sólido obtenido se filtra y se seca en un horno a 55°C por espacio de 3 días.
- [0091]** Con este procedimiento se obtiene un total de 341,1 mg de un sólido rojizo.
- [0092]** El salto de banda óptico medido en una película de este copolímero es igual a 1,71 eV.

[0093] Otras características del copolímero que se determinaron son las siguientes:

Energía del HOMO = -5,13 eV,

Energía del LUMO = -3,21 eV.

5 EJEMPLO 5

Copolímero alternante 3,7-(3'-3''-hexil)ditienil-N-hexildecil-acridona-2,1,3-benzotiadiazol

10 [0094] Se cargan en una atmósfera inerte en el interior de un matraz de tres cuellos de 25 ml equipado con un agitador magnético y condensador de reflujo los productos siguientes:

- 1.053,3 mg (1,157 mmoles) de 3,7-(2',2''-dibromo)-(4'-4''-hexil)ditienil-N-hexildecil-acridona-2,1,3-benzotiadiazol,
- 449,4 mg (1,157 mmoles) de éster de ácido 4,7-bis pinacolborónico y 2,1,3-benzotiadiazol,
- 3 ml de n-propanol anhidro,
- 1,5 ml de una solución 4M de K₂CO₃,
- 15 - 10 ml de tolueno destilado,
- unas pocas gotas de aliquat.

20 [0095] La mezcla de reacción se calienta hasta 70°C por espacio de 15 minutos, y a esta temperatura - se añaden 13 mg (0,011 mmoles) de tetraquis (trifenilfosfina) Pd (0).

[0096] La mezcla de reacción se deja a esta temperatura por espacio de 40 horas.

25 [0097] Al final del periodo indicado, la mezcla se somete a destilación hasta la completa eliminación del solvente. El sólido es disuelto de nuevo en 20 ml de cloroformo y es precipitado en 250 ml de metanol. El sólido obtenido se filtra y se pone en suspensión en una solución que consta de 100 ml de metanol y 100 ml de agua. Después de 2 horas de agitación vigorosa, el sólido se filtra, se disuelve de nuevo en cloroformo y luego se filtra de nuevo a través de un septum poroso.

30 [0098] La solución se concentra hasta 15 ml y se precipita en 150 ml de metanol. El polímero así obtenido se filtra y se deja secar en un horno a 55°C por espacio de 3 días.

[0099] Con este procedimiento se obtiene un total de 572,5 mg de un sólido de color púrpura oscuro.

35 [0100] El salto de banda óptico medido en una película de este copolímero es igual a 1,94 eV.

[0101] Otras características del copolímero que se determinaron son las siguientes:

Energía del HOMO = -5,31 eV,

Energía del LUMO = -3,06 eV,

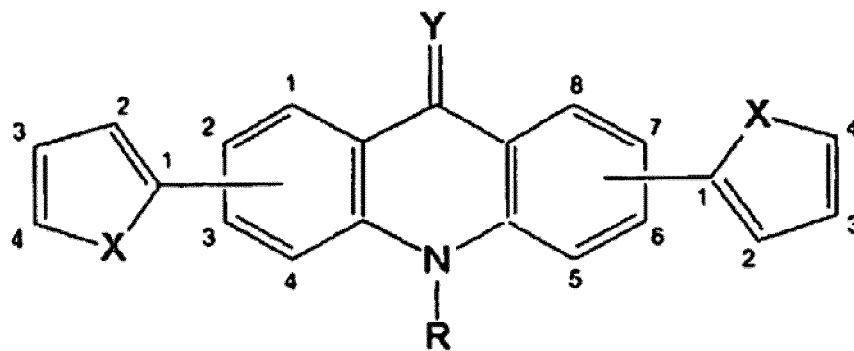
Peso molecular (Mw) = 21.605 Da

40 PDI = 2,8

[0102] El polímero tiene una banda de emisión a 670 nm que es completamente extinguida al estar en una mezcla 1:2 en peso con PCBM.

REIVINDICACIONES

1. Copolímero para células solares basado en unidades acridónicas que comprende:
- una unidad monomérica (A) que tiene la fórmula general (I)



(I)

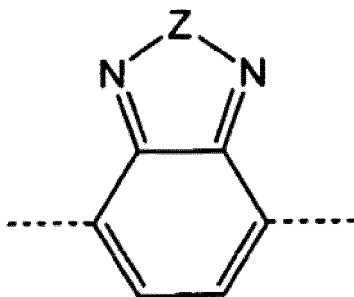
en donde

X es S o Se,

Y es O, S o NR'

y R, R', iguales o distintos, son sustituyentes orgánicos que tienen de 1 a 24 átomos de carbono y son independientemente seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de grupos alquilo, grupos arilo opcionalmente sustituidos y grupos acilo o tioacilo;

- al menos una unidad monómera (B) que tiene la fórmula general (II)



(II)

en donde Z es O, S, Se o N-R'', en donde R'' es un sustituyente orgánico que tiene de 1 a 24 átomos de carbono y es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de grupos alquilo, grupos arilo opcionalmente sustituidos y grupos acilo o tioacilo,

estando dicha unidad monomérica (B) conectada a cualquier posición disponible de un anillo lateral heteroaromático de la unidad (A) a través de una de las dos posiciones indicadas con líneas de trazos en la fórmula general (II).

2. Copolímero según la reivindicación 1, en donde en la unidad (A) que tiene la fórmula (I) X es S e Y es N-R', en donde R' es un grupo sustituyente que tiene de 4 a 20 átomos de carbono.
3. Copolímero según la reivindicación 1 o 2, en donde los grupos alquilo R, R', R'' son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo, 2-etilhexilo, 2-etiloctilo, 2-etildecilo, 2-etildodecilo, 4-butilhexilo, 4-butiloctilo, 4-butildécilo, 4-butildodecilo, 2-hexiloctilo, 2-hexildecilo, 4-hexildecilo, isopropilo, 1-etilpropilo, 1-butilpentilo, 1-hexilheptilo, 1-octilnonilo, 1-dodeciltridecilo, 1-hexadecilheptadecilo y 1-octadecilnonadecilo.
4. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde los anillos benceno de la unidad monómera (A) están sustituidos en las posiciones 2 y 7 o 3 y 6 de la fórmula general (I).

5. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la estructura de la unidad base que se repite está representada por la fórmula $(A-B)_n$, en donde (A) y (B) tienen el significado que se ha definido anteriormente y n es un entero que va desde 1 hasta 1.000, y preferiblemente desde 2 hasta 1.000.
- 5 6. Copolímero según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la unidad base que se repite (A-B) está sustituida en al menos una, y preferiblemente en al menos dos de las posiciones del esqueleto molecular, con un grupo que tiene una cadena de alquilo lineal con al menos 6, y preferiblemente con 12 a 24, átomos de carbono.
- 10 7. Copolímero según la reivindicación 1, en donde la unidad base repetitiva es 3,7-ditienil-N-hexildecil-acridona-2,1,3-benzotiadiazol.
8. Copolímero según la reivindicación 1, en donde la unidad base repetitiva es tiofeno-N-hexildecil-acridona-tiofeno-N-2-dodecilbenzotriazol.
- 15 9. Copolímero según la reivindicación 1, en donde la unidad base repetitiva es 3,7-(3'-3''-hexil)ditienil-N-etilhexil-acridona-2,1,3-benzotiadiazol.
- 20 10. Copolímero según la reivindicación 1, en donde la unidad base repetitiva es 3,7-ditienil-N-hexildecil-tioacridona-2,1,3-benzotiadiazol.
11. Copolímero según la reivindicación 1, en donde la unidad base repetitiva es 3,7-(3'-3''-hexil)ditienil-N-hexildecil-acridona-2,1,3-benzotiadiazol.
- 25 12. Heterounión planar o dispersa que comprende un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
13. Heterounión según la reivindicación 12, **caracterizada por el hecho de que** comprende un compuesto aceptor de electrones seleccionado de entre los grupos de compuestos de fullerenos, tetracarboxiperilenodiimidas o tetracarboxinaftalenodiimidas.
- 30 14. Dispositivo fotovoltaico que comprende un copolímero según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
15. Célula solar que comprende un dispositivo fotovoltaico según la reivindicación 14.