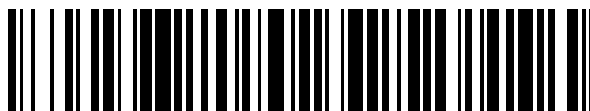


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 585 574**

51 Int. Cl.:

C09B 57/00 (2006.01)

H01G 9/20 (2006.01)

H01L 31/042 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.04.2013 E 13717505 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2841507**

54 Título: **Colorante orgánico para una célula solar sensibilizada a colorantes**

30 Prioridad:

23.04.2012 IT MI20120674

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

06.10.2016

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (50.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Roma, IT y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BIAGINI, PAOLO;
DEMETER, DORA;
LERICHE, PHILIPPE;
PELLEGRINO, ANDREA;
RONCALI, JEAN y
SCHIMPERNA, GIULIANA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 585 574 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

Colorante orgánico para una célula solar sensibilizada a colorantes

La presente invención se refiere a un colorante orgánico para una célula solar sensibilizada a colorantes (DSSC)-

5 Más particularmente, la presente invención se refiere a un colorante orgánico para una célula solar sensibilizada a colorantes (DSSC) que comprende por lo menos una unidad aceptora de electrones y por lo menos una unidad conjugada π .

El citado colorante orgánico es particularmente útil en un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado a colorantes que, a su vez, se puede usar en una célula solar sensibilizada a colorantes (DSSC).

10 En consecuencia, otro objeto de la presente invención es un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado a colorantes que comprende el colorante orgánico antes mencionado, así como una célula solar sensibilizada a colorantes (DSSC) que comprende el citado elemento de transformación fotoeléctrica.

Gratzel et al. han desarrollado células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC), que han atraído considerable atención en los últimos años debido a su alta eficiencia y coste de fabricación notablemente bajo en comparación con los de células solares existentes de silicio.

15 Las células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC) son células solares fotoelectroquímicas que comprenden principalmente moléculas de colorantes orgánicos capaces de absorber luz visible generando pares huecos de electrones, y un óxido de un metal de transición para transmitir los electrones generados.

20 Como colorantes orgánicos para células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC) se han usado ampliamente complejos metálicos de rutenio que muestran una alta eficiencia de transformación fotoeléctrica. Sin embargo, los complejos metálicos de rutenio contienen metal rutenio costoso y requieren usualmente etapas de síntesis cuidadosa y purificación complicada.

25 Recientemente, se ha encontrado que, para células solares sensibilizadas a colorantes, como alternativa a complejos metálicos costosos de rutenio se pueden usar colorantes orgánicos exentos de metales, que muestran excelentes propiedades en cuanto a eficiencia de absorción, estabilidad frente a la oxidación-reducción y absorción intramolecular por transferencia de carga (CT).

30 Los colorantes orgánicos exentos de metales comprenden generalmente una unidad donante de electrones-unidad aceptora de electrones conectadas por una unidad conjugada π . En la mayoría de colorantes orgánicos exentos de metales, como unidad donante de electrones funcionan derivados de acrilaminas y como unidad aceptora de electrones funcionan ácido cianoacrilico y un resto de rodamina, conectados por una unidad conjugada π , como por ejemplo una unidad de metanina o una cadena de tiofeno.

Se han realizado muchos estudios relativos a los citados colorantes orgánicos exentos de metales.

35 Por ejemplo, S. Tan et al. describen en el artículo "Novel Carboxylated Oligothiophenes as Sensitizers in Photoelectric Conversion Systems", *Chemistry European Journal* (2005), vol. II, nº 21, pág. 6.272-6.276, nuevos oligotiofenos carboxilados con diferentes unidades de tiofeno como fotosensibilizadores en células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC). Se dice que la introducción del grupo $-\text{COOH}$ en moléculas de tiofeno origina un desplazamiento al rojo de la absorción UV visible, incrementa la eficiencia de captación de luz y aumenta el transporte fotoinducido de carga por formar enlaces covalentes eficientes sobre la superficie del sustrato. También se dice que las células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC) basadas en los citados oligotiofenos tienen excelentes características funcionales: en particular, bajo una irradiación de 100 mW.cm^{-2} se consigue una corriente de cortocircuito de $10,57 \text{ mA.cm}^{-2}$ y una eficiencia total de transformación fotoeléctrica (η) de 3,36% cuando se usa como sensibilizador un ácido dicarboxilado de pentatieno.

45 K. Tanaka et al. describen en el artículo "Development and Photovoltaic Performance of Oligothiophene-sensitized TiO_2 Solar Cells", *Chemistry Letters* (2006), vol. 35, nº 6, pág. 592-593, células solares de TiO_2 sensibilizadas a colorantes que usan una diversidad de ácidos oligotiofenocarboxílicos. Se dice que las citadas células solares muestran características funcionales fotovoltaicas relativamente altas, esto es, una eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) en el intervalo de 0,41 a 1,29%, que depende mucho de las longitudes de las cadenas de los oligotiofenos y del número de los grupos carboxílicos.

50 A. Mishra et al. describen en el artículo "Metal-Free Organic Dyes for Dye-sensitized Solar Cells: From Structure : Property Relationships to Design Rules", *Angewandte Chemie* (2009), vol. 48, pág. 2.474-2.499, avances recientes en aspectos tecnológicos y de diseño molecular de colorantes orgánicos exentos de metales a aplicar en células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC). Se ha prestado especial atención a los principios de diseño de estos colorantes orgánicos y sobre el efecto de diversos sistemas electrolíticos. También se ha discutido la cosensibilización, una técnica emergente para ampliar el intervalo de absorción, como manera de mejorar las características funcionales del dispositivo. Además, se describen colorantes orgánicos invertidos para fotocátodos,

que constituyen un enfoque relativamente nuevo para la producción de células en serie. Además, se ha prestado especial atención a la relación entre la estructura molecular y las propiedades físicas de los colorantes orgánicos exentos de metales en cuanto a su comportamiento en células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC).

5 H. Yang et al. describen en el artículo "Organic Dyes Incorporating the Dithiene[3,2-b:2',3'-d]thiophene Moiety for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells", *Organic Letters* (2010), vol. 12, nº 1, pág. 16-19, nuevos compuestos dipolares que incorporan una unidad de ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno como donante de electrones, un oligotiofeno como espaciador conjugado y ácido 2-cianoacrílico como aceptor de electrones. Se dice que estos colorantes orgánicos exentos de metales y de tipo distinto a las arilaminas se usan con éxito como sensibilizadores de células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC); en particular, bajo irradiación AM 1,5 G la eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) varía de 3,54 a 5,15%.

10 D. Sahu et al. describen en el artículo "Synthesis and applications of novel acceptor-donor-acceptor organic dyes with dithienopyrrole- and fluorene-cores for dye-sensitized solar cells", *Tetrahedron* (2011), vol. 67, nº 2, pág. 303-311, nuevos colorantes orgánicos simétricos que incluyen una unidad de fluoreno o de ditienopirrol como donante de electrones, un oligotiofeno como espaciador conjugado y dos grupos ácidos cianoacrílicos como aceptor de electrones. Se dice que las células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC) que comprenden los citados ácidos orgánicos, en particular en el caso de colorantes que incluyen una unidad de fluoreno, tienen una eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) de 4,73% bajo irradiación de 100 mW.cm⁻² y una eficiencia máxima de conversión de fotones incidentes (IPCE) de aproximadamente 76% bajo irradiación solar simulada AM 1,5.

15 J. Warnan et al. describen en el artículo "Applications of Poly(3-hexylthiophene) functionalized with an Anchoring Group in Dye-sensitized Solar Cells", *Macromolecular Rapid Communication* (2010), vol. 32, DOI 10.1002/marc.201100214, una serie de tres poli(3-hexiltiofeno) funcionalizados con un ácido cianoacético (CA) o con grupos de anclaje de ácido rodamina-3-acético, que se sintetizaron y caracterizaron. Se han fabricado células solares sensibilizadas a colorantes basadas en dióxido de titanio (TiO₂) y se ensayaron sus características funcionales. Se dice que las células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC) que comprenden el citado poli(3-hexiltiofeno) muestran una eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) de 3,02% bajo irradiación de 100 mW.cm⁻² y una eficiencia máxima de conversión de fotones incidentes (IPCE) de aproximadamente 50% bajo irradiación solar simulada AM 1,5.

20 El documento WO2010/147425 A2 describe colorantes orgánicos con una unidad central basada en antraceno-2,3-benzoquinolina, adecuada para dispositivos de conversión fotoeléctrica sensibilizados a colorantes, que muestran buenas absorbancia molar, densidad de fotocorriente de cortocircuito y eficiencia de conversión fotoeléctrica en células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC).

25 Sin embargo, la mayoría de los colorantes orgánicos ya conocidos exhiben baja eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) comparados con la de colorantes del tipo de complejos metálicos de rutenio. Por lo tanto, ha habido intentos continuos de desarrollar nuevos colorantes orgánicos capaces de dar células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC) que tengan mejor eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) comparados con los colorantes orgánicos existentes.

30 El autor de la presente invención se ha enfrentado al problema de encontrar un colorante orgánico capaz de dar células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC) que tengan mayor eficiencia de transformación fotoeléctrica (η), es decir, una eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) igual o mayor que 7,5%.

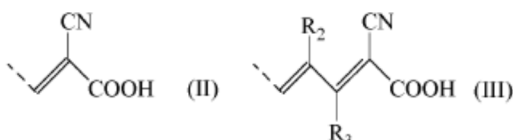
35 El autor de la presente invención ha encontrado un colorante orgánico que comprende por lo menos un grupo aceptor de electrones y por lo menos una unidad conjugada π , que es capaz de dar una célula solar sensibilizada a colorantes (DSSC) que tiene una mayor eficiencia de transformación fotoeléctrica (η), es decir, una eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) igual o mayor que 7,5%. Además, las citadas células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC) tienen también mejores fotovoltaje de circuito abierto (VOC), factor de carga (FF) y densidad de fotocorriente de cortocircuito (JSC).

40 Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a un colorante orgánico que tiene la fórmula general (I):



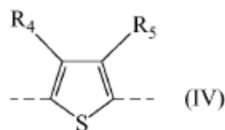
en la que:

45 X y Z, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o se seleccionan de un grupo -COOH y de un grupo carboxianovinileno que tiene la fórmula (II) o (III):



en las que R_2 y R_3 , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{16} , preferiblemente C_2-C_8 , lineales o ramificados, con la condición de que por lo menos uno de X y Z no sea un átomo de hidrógeno,

T representa un grupo 2,5-tienileno que tiene la fórmula general (IV):



5

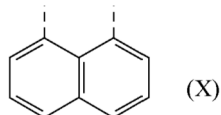
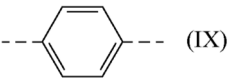
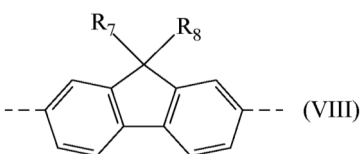
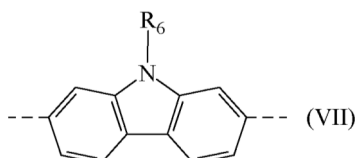
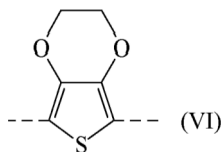
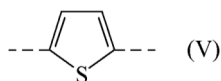
en la que R_4 y R_5 , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o se seleccionan de grupos alquilo C_4-C_{20} , preferiblemente C_5-C_{12} , lineales o ramificados, saturados o insaturados, que contienen opcionalmente heteroátomos; grupos cicloalquilo C_4-C_{12} , preferiblemente C_5-C_8 , sustituidos opcionalmente, grupos heterocíclicos C_4-C_{11} , preferiblemente C_5-C_7 , sustituidos opcionalmente y grupos (trialquil C_3-C_{12})sililo, preferiblemente (trialquil C_3-C_{12})sililo, con la condición de que por lo menos uno de R_4 y R_5 no sea un átomo de hidrógeno,

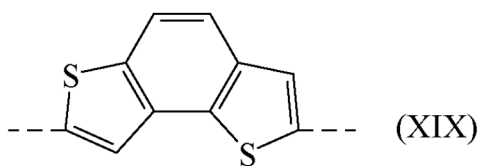
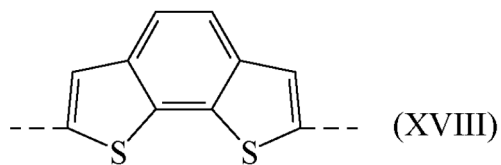
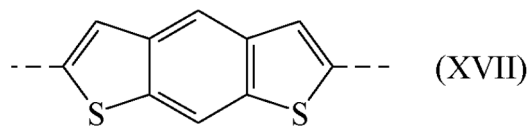
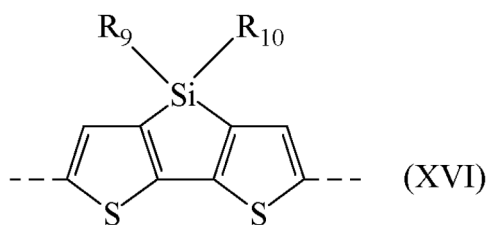
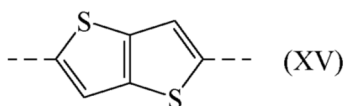
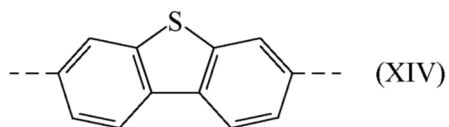
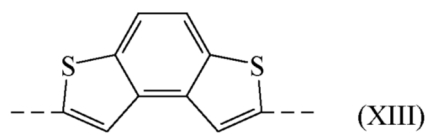
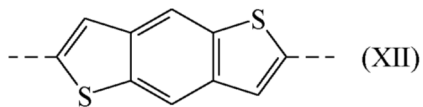
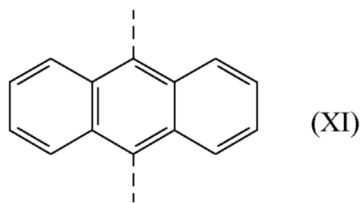
10

n representa un número entero en el intervalo de 2 a 7,

Y representa un grupo orgánico aromático o heteroaromático divalente que tiene propiedades donantes de electrones, seleccionado de los grupos que tienen las fórmulas generales (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV), (XVI), (XVII), (XVIII) y (XIX):

15





5 en las que R_6 , R_7 , R_8 , R_9 y R_{10} , que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{30} , preferiblemente C_1-C_{20} , lineales o ramificados, saturados o insaturados, y grupos cicloalquilo C_4-C_{12} , preferiblemente C_5-C_8 , sustituidos opcionalmente, teniendo los citados grupos Y las fórmulas generales (V)-(XIX) que están sustituidas opcionalmente con uno o más grupos seleccionados de grupos alquilo C_1-C_{30} , preferiblemente C_1-C_{20} , lineales o ramificados, saturados o insaturados, y grupos cicloalquilo C_4-C_{12} , preferiblemente C_5-C_8 , sustituidos opcionalmente.

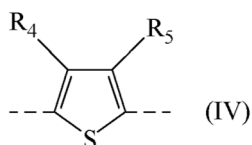
De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en la citada fórmula general (I):

X es un átomo de hidrógeno,

Z es un grupo carboxicianovinileno que tiene la fórmula general (II):

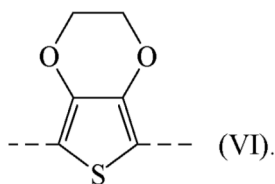
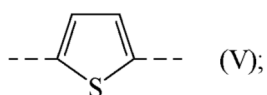


T representa un grupo 2,5-tienileno que tiene la fórmula general (IV):



en la que R_4 es un átomo de hidrógeno y R_5 es un grupo n-hexilo o un grupo n-octilo,
n es 3.

15 Y es un grupo heteroaromático divalente que tiene la fórmula general (V) o (VI):



20 El colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) se puede preparar mediante procesos conocidos en la técnica, por ejemplo, mediante el acoplamiento cruzado, catalizado por níquel, del reactivo de Grignard alquilbromotiofeno con α - α' -dibromooligotiofenos, como se describe, por ejemplo, en el artículo de J. Krömer et al. "Homologous series of regioregular alkylsubstituted oligothiophenes up to an 11-mer", *Tetrahedron* (2001), vol. 57, pág. 3.785-3.794, o mediante formilación de Vilsmaier-Heck de grupos tiofeno, como se describe, por ejemplo, en el artículo de S. Roquet et al. "Triphenylamine-Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells", *Journal of American Chemical Society*(2006), vol. 128, n° 10, pág. 3.459-3.466, o
25 mediante reacción de derivados de formilo con ácido cianoacético, como se describe, por ejemplo, en el artículo de J. A. Mikroyannidis et al. "Triphenylamine and benzothiazole-based dyes with multiple acceptors for application in dye-sensitized solar cells", *Journal of Power Sources* (2010), vol. 195, n° 9, pág. 3002-3.010.

30 De acuerdo con otro aspecto, la presente invención se refiere a un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado a colorantes, que comprende por lo menos un colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) estando soportado el citado elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado a colorantes sobre partículas semiconductoras de óxido.

35 El elemento de transformación fotoeléctrica de acuerdo con la presente invención se puede preparar mediante un proceso para preparar un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado a colorantes para células solares sensibilizadas a colorantes (DSSC) de la técnica anterior, con la excepción de usar el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I).

Preferiblemente, el elemento de transformación fotoeléctrica de acuerdo con la presente invención se prepara formando sobre un sustrato una película fina semiconductoras de óxido y soportando posteriormente sobre la citada película fina el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I).

5 El sustrato sobre el que se forma la película fina semiconductoras de óxido tiene preferiblemente una superficie conductora y se puede adquirir comercialmente. Preferiblemente el citado sustrato se puede seleccionar, por ejemplo, de poli(tereftalato de etileno), poli(étersulfona) o mezclas de estos polímeros. Preferiblemente, el citado sustrato puede tener una conductividad igual o menor que 1.000 Ω , más preferiblemente igual o menor que 100 Ω .

10 Como partículas semiconductoras de óxido, se prefieren partículas de un óxido metálico. Preferiblemente, el citado óxido semiconductor se puede seleccionar, por ejemplo, de dióxido de titanio, óxido de estaño, óxido de cinc, óxido de tungsteno, óxido de circonio, óxido de galio, óxido de indio, óxido de ytrio, óxido de niobio, óxido de tántalo, óxido de vanadio o mezclas de estos óxidos. Más preferiblemente, se pueden usar dióxido de titanio, óxido de estaño, óxido de cinc, óxido de niobio, óxido de indio o mezclas de estos óxidos, lo más preferiblemente se pueden usar dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de estaño o mezclas de estos óxidos, y el más preferible puede ser el dióxido de titanio.

15 Las partículas semiconductoras de óxido pueden tener preferiblemente un diámetro medio en el intervalo de 1 a 500 nm, más preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 nm, y se pueden mezclar las que tienen un diámetro mayor y las que tienen un diámetro menor, o se pueden usar en combinaciones de varias capas.

20 La película fina semiconductoras de óxido se puede preparar por medio de diferentes técnicas conocidas como, por ejemplo, rociando partículas semiconductoras de óxido para formar una película fina de estas sobre un sustrato, depositando eléctricamente una película fina de partículas semiconductoras usando un sustrato como electrodo, aplicando sobre un sustrato una suspensión o pasta de partículas semiconductoras que contiene partículas obtenidas por hidrólisis de precursores adecuados, como un haluro metálico o un alcóxido (técnica de "rasqueta de cuchilla") y secando, curando o sinterizando. Preferiblemente se puede aplicar la pasta sobre un sustrato y, en este caso, se puede obtener la suspensión dispersando partículas semiconductoras de óxido, con un diámetro de
25 partículas en el intervalo de 1 a 200 nm, en un medio de dispersión mediante un método conocido en la técnica.

30 Como medio de dispersión, se pueden usar sin limitación los que sean capaces de dispersar partículas semiconductoras. Preferiblemente el citado medio de dispersión se puede seleccionar, por ejemplo, de agua, alcoholes (como, por ejemplo, etanol), cetonas (como, por ejemplo, acetona o acetilacetona), hidrocarburos (como, por ejemplo, hexano) o mezclas de estos compuestos. Puede ser preferible usar agua porque minimiza cualquier cambio posible de la viscosidad de la suspensión. Opcionalmente se puede usar un estabilizador de la dispersión para estabilizar la dispersión de las partículas semiconductoras de óxido. Preferiblemente el citado estabilizador de la dispersión se puede seleccionar, por ejemplo, de ácidos (como, por ejemplo, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido acrílico), cetonas (como, por ejemplo, acetilacetona), glicoles (como, por ejemplo, polietilenglicol), alcoholes [como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico)] o mezclas de estos compuestos.

35 El sustrato sobre el que se aplica la suspensión se puede sinterizar y la temperatura de sinterización puede ser igual o mayor que 100°C, preferiblemente igual o mayor que 200°C. En cualquier caso, el límite superior de la temperatura de sinterización puede ser el punto de fusión o el punto de reblandecimiento del sustrato, comúnmente 900°C, preferiblemente 600°C. El tiempo de sinterización no está limitado específicamente, pero preferiblemente está dentro de las 4 horas.

40 El espesor de la película fina depositada sobre el sustrato está en el intervalo de 1 a 200 μm , preferiblemente en el intervalo de 1 a 50 μm . La película fina semiconductoras de óxido se puede someter a un tratamiento secundario. Por ejemplo, se puede sumergir la película fina en una solución de alcóxido, cloruro, nitruro o sulfuro de un metal idéntico al semiconductor y secar o volver a sinterizar, con lo que se mejoran las propiedades de la película fina. El alcóxido metálico se puede seleccionar, por ejemplo, de etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, t-butóxido de titanio, (di-n-butil)diacetilestaño o mezclas de estos compuestos. Preferiblemente se puede usar una solución
45 alcohólica del citado alcóxido metálico. El cloruro metálico se puede seleccionar, por ejemplo, de tetracloruro de titanio, tetracloruro de estaño, cloruro de cinc o mezclas de estos compuestos. Preferiblemente se puede usar una solución acuosa del citado cloruro metálico. Así, la película fina semiconductoras de óxido puede estar compuesta de partículas semiconductoras de óxido.

50 El método de soportar un colorante orgánico sobre partículas semiconductoras de óxido en forma de una película fina no está limitado específicamente y, por ejemplo, se puede sumergir un sustrato sobre el que se ha formado la película fina semiconductoras de óxido en una solución obtenida disolviendo el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) en un disolvente capaz de disolverlo, o en una dispersión obtenida dispersando el citado colorante orgánico que tiene la fórmula general (I). Se puede determinar aproximadamente la concentración de la solución o dispersión. La temperatura de inmersión puede estar en el intervalo de -60 a 100°C, preferiblemente de 0 a 50°C, lo más preferiblemente la temperatura ambiente (25°C), y el tiempo de inmersión puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 48 horas, preferiblemente de 1 a 26 horas. El disolvente usado para disolver el colorante orgánico se puede seleccionar, por ejemplo, de metanol, etanol, acetonitrilo, diclorometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, acetona, t-butanol o mezclas de estos compuestos. Usualmente la
55

concentración de la solución puede estar en el intervalo de 1×10^{-6} M a 1M, preferiblemente de 1×10^{-5} M a 1×10^{-1} M. Así, se puede obtener un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado a colorantes que comprende partículas semiconductoras de óxido depositadas sobre una película fina sensibilizada a colorantes.

5 Opcionalmente se puede mezclar el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) con otros colorantes orgánicos o con colorantes del tipo de complejos metálicos. Los colorantes del tipo de complejos metálicos que se pueden mezclar pueden incluir, aunque sin carácter limitativo, un complejo de rutenio o una sal cuaternaria de éste, ftalocianina y porfirina; y los otros colorantes orgánicos que se pueden mezclar incluyen ftalocianina exenta de metales, porfirina, cianina, merocianina, oxonol, colorante de trifenilmetano, colorante de metino como los colorantes acrilatos descritos en la solicitud de patente europea EP 1.311.001, xantenos, colorantes azoicos, antraquinona, colorante perileno (como el descrito, por ejemplo, por M. K. Nazeeruddin en *Journal of the American Chemical Society*(1993), vol. 115, pág. 6.382-6.390). En el caso de usar combinados dos o más tipos de colorantes, estos pueden ser absorbidos secuencialmente en una capa fina semiconductoras o se pueden mezclar, disolver y absorber.

10 Para evitar agregación del colorante orgánico sobre la capa fina semiconductoras de óxido, se puede mezclar el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) con un compuesto de inclusión y se puede adsorber la mezcla obtenida sobre la capa fina semiconductoras. El compuesto de inclusión se puede seleccionar, por ejemplo, de ácidos cólicos, como ácido desoxicólico, ácido deshidrodesoxicólico, ácido quenodesoxicólico, éster metílico del ácido cólico y sal sódica del ácido cólico, poli(óxidos de etileno), éteres corona, ciclodextrinas, calixarenos, poli(óxidos de etileno) o mezclas de estos compuestos.

20 Después de haber sido soportado el colorante orgánico, se puede tratar la superficie de un electrodo semiconductor con un compuesto que se puede seleccionar de aminas (como, por ejemplo, 4-t-butilpiridina), alcoholes (como, por ejemplo, metanol, etanol o mezcla de ambos) y ácidos orgánicos (como, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico o mezcla de ambos). Por ejemplo, se puede sumergir en una solución alcohólica de amina un sustrato que tenga formada sobre él una capa fina de partículas semiconductoras con el colorante soportado.

25 De acuerdo con otro aspecto, la presente invención también se refiere a una célula solar sensibilizada a colorantes (DSSC) que comprende el elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado a colorantes antes descrito.

30 La citada célula solar sensibilizada a colorantes (DSSC) se puede preparar mediante métodos conocidos en la técnica de preparar una célula solar de la técnica anterior, con la excepción de usar un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado a colorantes que comprende partículas semiconductoras de óxido en el que está soportado el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I). La célula solar sensibilizada a colorantes (DSSC) puede comprender un electrodo del tipo de elemento de transformación fotoeléctrica (electrodo negativo) en el que el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) está soportado sobre las partículas semiconductoras de óxido, un contraelectrodo (electrodo positivo), un electrolito redox, un material hueco de transporte o un semiconductor del tipo p.

35 Preferiblemente la célula solar sensibilizada a colorantes (DSSC) de acuerdo con la presente invención se puede preparar recubriendo pasta de dióxido de titanio sobre un sustrato conductor transparente, sinterizando el sustrato recubierto para formar una película fina de dióxido de titanio, sumergiendo el sustrato que tiene formada sobre él la película fina de dióxido de titanio en una solución mixta en la que está disuelto el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I), para formar un electrodo de película de dióxido de titanio con el colorante absorbido; proporcionando un segundo sustrato conductor transparente que tiene un contraelectrodo formado sobre él; formando un orificio que penetra al segundo sustrato conductor transparente y al contraelectrodo; colocando una película de polímero termoplástico entre el contraelectrodo y el electrodo de película de dióxido de titanio con colorante absorbido; y prensándolos para unir el contraelectrodo y el electrodo de película de dióxido de titanio; inyectando a través del orificio un electrolito en la película de polímero termoplástico colocada entre el contraelectrodo y el electrodo de película de dióxido de titanio; y cerrando herméticamente el orificio con materiales adecuados que se pueden seleccionar, por ejemplo, de polímeros termoplásticos.

45 El electrolito redox, el material hueco de transporte o el semiconductor del tipo p pueden ser líquidos, estar en forma coagulada (gel y fase de gel) o ser sólidos. El líquido se puede seleccionar, por ejemplo, de los obtenidos disolviendo el electrolito redox, sal disuelta, material hueco de transporte o semiconductor del tipo p en un disolvente y en una sal disuelta a temperatura ambiente. La forma coagulada (gel y fase de gel) se puede seleccionar, por ejemplo, de las obtenidas incluyendo el electrolito redox, sal disuelta, material hueco de transporte o semiconductor del tipo p en una matriz polimérica o gelificante de peso molecular bajo. El sólido se puede seleccionar, por ejemplo, de un electrolito redox, sal disuelta, material hueco de transporte o semiconductor del tipo p.

55 El material hueco de transporte se puede seleccionar, por ejemplo, de derivados de aminas, polímeros conductores como, por ejemplo, poliacetileno, polianilina, politiofeno o líquidos discóticos de fase cristalina como, por ejemplo, trifenileno. El semiconductor del tipo p se puede seleccionar, por ejemplo, de CuI o CuSCN. Como contraelectrodo, se pueden usar preferiblemente los que tengan conductividad y función catalítica en la reducción del electrolito redox y, por ejemplo, los obtenidos depositando platino, carbono, rodio o rutenio sobre una película de vidrio o polímero, o aplicando partículas conductoras sobre dicha película.

5 El electrolito redox usado en la célula solar sensibilizada a colorantes (DSSC) de acuerdo con la presente invención puede incluir electrolitos redox halogenados, que comprenden un ion halógeno como contraion y una molécula de halógeno; electrolitos redox metálicos, como ferrocianuro-ferrocianuro o ferroceno-ion ferricinio; complejos de metales, como complejos de cobalto; electrolitos redox orgánicos como, por ejemplo, alquiltio-disulfuro de alquilo, colorante viologeno, hidroquinona-quinona. Los preferidos son electrolitos redox halogenados. Como compuestos halogenados que comprenden un ion halógeno como contraion se pueden usar un haluro metálico como, por ejemplo, LiI, NaI, KI, CaI₂, MgI₂ o CuI, un haluro de amonio orgánico como, por ejemplo, yoduro de tetraalquilamonio, yoduro de imidazolio o yoduro de piridinio, o I₂.

10 En el caso del electrolito redox en forma de solución que lo comprenda, se puede usar un disolvente inerte electroquímicamente. Por ejemplo, se puede usar acetonitrilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, 3-metoxipropionitrilo, metoxiacetonitrilo, valeronitrilo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, butirolactona, dimetoxietano, carbonato de dimetilo, 1,3-dioxolano, formiato de metilo, 2-metiltetrahidrofurano, 3-metoxioxazolidin-2-ona, sulforano, tetrahidrofurano y agua. Se puede preferir usar acetonitrilo, valeronitrilo, carbonato de propileno, carbonato de etileno, 3-metoxipropionitrilo, etilenglicol, 3-metoxioxazolidin-3-ona o butirolactona. Los citados disolventes se pueden usar solos o combinados.

15 Como electrolito positivo en fase de gel, se pueden usar los obtenidos incluyendo el electrolito o una solución del electrolito en una matriz oligomérica o polimérica o incluyendo el electrolito o una solución del electrolito en almidón como gelificante.

20 La concentración del electrolito redox puede estar preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 90% en peso, más preferiblemente en el intervalo de 0,1 a 30% en peso, referido al peso total de la solución.

La célula solar sensibilizada a colorantes (DSSC) de acuerdo con la presente invención se puede obtener disponiendo un elemento de transformación fotoeléctrica (electrodo negativo) en el que el colorante orgánico está soportado sobre partículas semiconductoras de óxido depositadas sobre un sustrato y un contraelectrodo (electrodo positivo) opuesto a aquél, y rellenando entre ellos una solución que contiene al electrolito.

25 A continuación se ilustrará más la presente invención por medio de los siguientes ejemplos que se proporcionan sólo con fines puramente indicativos y sin limitación alguna de esta invención.

EJEMPLOS

Reactivos y materiales

A continuación se relacionan los reactivos y materiales usados en los siguientes ejemplos, así como sus fabricantes:

- 30
- virutas de magnesio (Aldrich), usadas tal cual
 - dietil éter anhidro (Aldrich), usado tal cual
 - 2-bromo-3-octiltiofeno (Aldrich), usado tal cual
 - dibromoetano (Aldrich), usado tal cual
 - dibromotiofeno (Aldrich), usado tal cual
- 35
- [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloroníquel(II) (Aldrich), usado tal cual
 - ácido clorhídrico (Carlo Erba), usado tal cual
 - dietil éter (Aldrich), usado tal cual
 - éter de petróleo (Aldrich), usado tal cual
 - cloroformo (Aldrich), usado tal cual
- 40
- ácido acético (Aldrich), usado tal cual
 - N-bromosuccinimida (Aldrich), usada tal cual
 - diclorometano (Aldrich), usado tal cual
 - bicarbonato sódico (Aldrich), usado tal cual
 - sulfato sódico anhidro (Aldrich), usado tal cual
- 45
- sulfato magnésico anhidro (Aldrich), usado tal cual

- oxiclorigeno de f3sforo (Aldrich), usado tal cual
- dimetilformamida (Aldrich), usada tal cual
- 3cido cianoac3tico (Aldrich), usado tal cual
- acetato am3nico (Aldrich), usado tal cual
- 5 • 3cido ac3tico glacial (Aldrich), usado tal cual
- metanol (Carlo Erba), usado tal cual
- etanol (Carlo Erba), usado tal cual
- tetraclorigeno de titanio (Aldrich), usado tal cual
- yoduro de N-metil-N-butylimidazolio (Aldrich), usado tal cual
- 10 • yodo (Carlo Erba), usado tal cual
- yoduro de litio (Aldrich), usado tal cual
- tiocianato de guanidinio (Aldrich), usado tal cual
- terc-butilpiridina (Aldrich), usada tal cual
- valeroneitrilo (Aldrich), usado tal cual
- 15 • acetoneitrilo (Carlo Erba), usado tal cual

En los siguientes ejemplos se usaron los m3todos de caracterizaci3n indicados.

Espectros de resonancia magn3tica nuclear (RMN)

Los espectros de RMN de los compuestos obtenidos se realizaron con un espectr3metro RMN Bruker Avance 400.

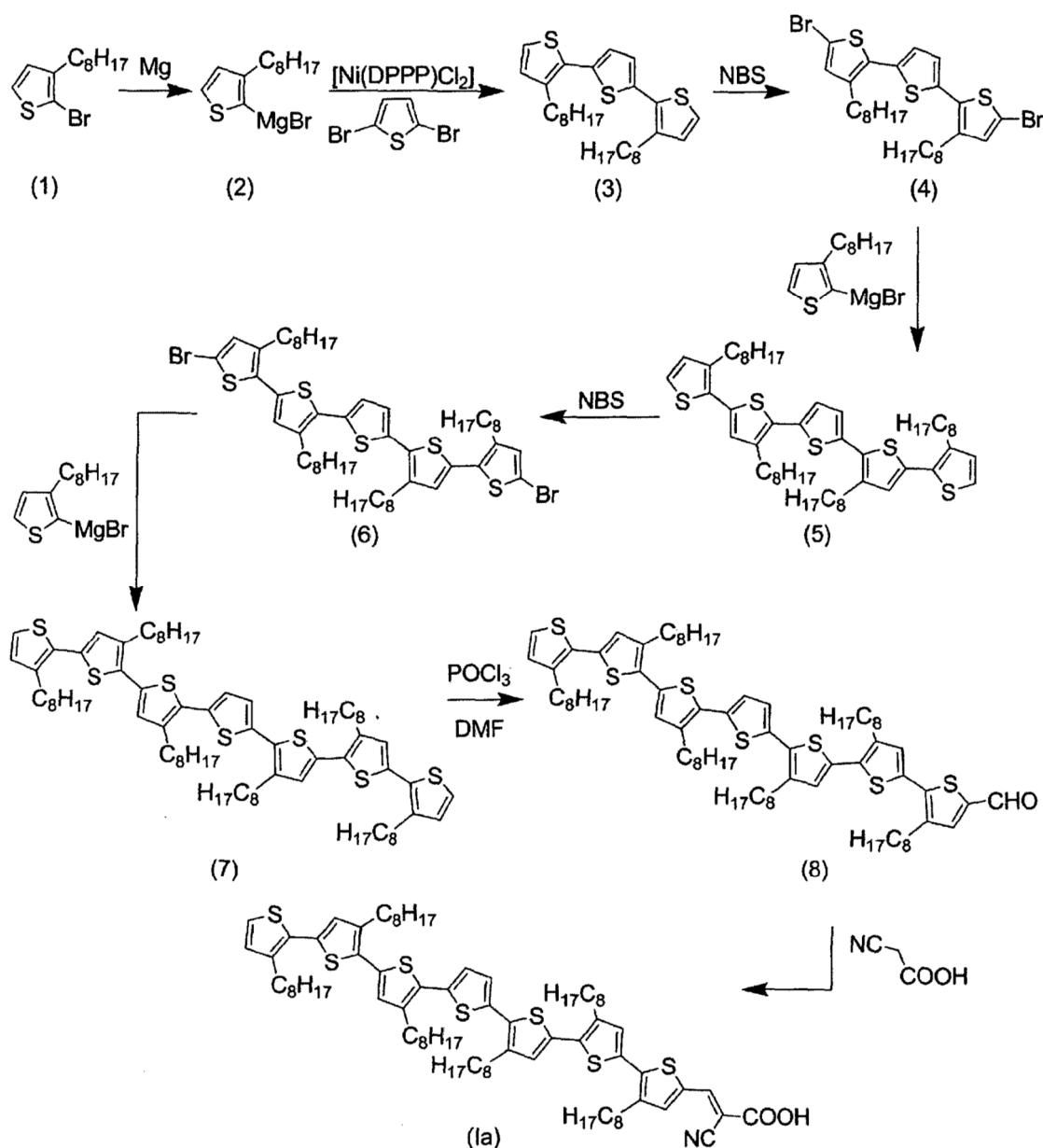
- 20 Para este fin, se disolvieron aproximadamente 10 mg de la muestra a examinar en aproximadamente 0,8 ml de un disolvente deuterizado adecuado, directamente en la tuber3a usada para la medici3n. La escala de desplazamientos qu3micos se calibr3 con respecto a la se3al de tetrametilsilano fijada en 0 ppm.

Espectros de masas

- 25 Los espectros de masas de los compuestos obtenidos se realizaron con un espectr3metro de enfoque doble y geometr3a inversa AT 95S DCI ("ionizaci3n qu3mica de desorc3n") con isobutano como gas reactivo en modo de iones positivos. La corriente de emisi3n del filamento se calibr3 a 0,1 mA con una energ3a del haz de electrones igual a 100 eV y con una temperatura de la fuente de iones mantenida a 90°C.

Ejemplo 1

S3ntesis de carboxicianovinilen(3,3',3'',3''',3''''',3''''''-hexaoctil-2,5':2',5'',2'''.2''':5''',2''''':5''''',2''''''':5''''''',2''''''''-heptatofeno, que tiene la f3rmula general (Ia)



Se introdujeron 0,53 g (21,8 mmol) de virutas de magnesio en un matraz de 100 ml y se suspendieron en 30 ml de dietil éter anhidro. A la suspensión resultante, mantenida bajo una atmósfera de argón (Ar), se añadió lentamente una solución de 3,0 g (3,9 mmol) de 2-bromo-3-octiltiofeno que tenía la fórmula (1) y 0,93 ml (10,9 mmol) de dibromoetano en 20 ml de dietil éter anhidro. La mezcla de reacción obtenida se sometió a sonicación durante 30 minutos y posteriormente se calentó a la temperatura de ebullición del disolvente durante 1,5 horas. Después de eliminar por filtración el exceso de virutas de magnesio, se añadió lentamente a 0°C la solución que contenía bromuro de 2-(3-octiltienil)magnesio que tenía la fórmula (2) a una mezcla de 0,4 ml (3,6 mmol) de 2,5-dibromotiofeno y 0,18 g (0,3 mmol) de [1,3-bis(difenilfosino)propano]dicloroniquel(II) $[\text{Ni}(\text{DPPP})\text{Cl}_2]$ en 30 ml de dietil éter anhidro. Se calentó la mezcla de reacción resultante al punto de ebullición del disolvente durante 18 horas y se vertió en una mezcla de hielo molido y ácido clorhídrico (HCl) 2M, obteniéndose una fase orgánica y una fase acuosa que se separaron. Se extrajo después la fase acuosa con dietil éter (3x20 ml). Se secó la fase orgánica total (obtenida reuniendo las fases orgánicas obtenidas como se ha descrito antes) sobre sulfato magnésico anhidro (MgSO_4) a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas. Posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando éter de petróleo como eluyente obteniéndose 1,24 g (rendimiento 67%) de 3,3'-dioctil-2,2':5',2''-tertiofeno que tenía la fórmula (3) en forma de un líquido amarillo, que se caracterizó por RMN-¹H (300 MHz, CDCl_3) obteniéndose el siguiente espectro: 7,18 (d, 2H), 7,05 (s, 2H), 6,94 (d, 2H), 2,77 (t, 4H), 1,65-1,59 (m, 4H), 1,39-1,26 (m, 20H), 0,87 (t, 6H).

En un matraz de 100 ml se introdujeron 1,24 g (2,6 mmol) de 3,3'-dioctil-2,2':5',2''-tertiofeno que tenía la fórmula (3) obtenido como se ha indicado antes y 60 ml de una mezcla de cloroformo y ácido acético (1:1 en volumen).

Posteriormente, a la solución resultante se añadieron a 0°C en pequeñas porciones 0,98 g (5,6 mmol) de N-bromosuccinimida (NBS). La mezcla de reacción resultante se agitó a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas y posteriormente se vertió en agua y se extrajo con diclorometano (CH₂Cl₂) (3x20 ml). La fase orgánica total (obtenida reuniendo las fases orgánicas obtenidas como se ha descrito antes) se lavó a fondo con agua, solución acuosa de bicarbonato sódico, salmuera y de nuevo con agua y posteriormente se secó sobre sulfato sódico anhidro (Na₂SO₄). Posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando éter de petróleo como eluyente, obteniéndose 1,6 g (rendimiento 97%) de 5,5''-dibromo-3,3''-dioctil-2,2':5',2''-tertiofeno que tenía la fórmula (4) en forma de un aceite amarillo, que se caracterizó por RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃), obteniéndose el siguiente espectro: 6,97 (s, 2H), 6,89 (s, 2H), 2,69 (t, 4H), 1,65-1,57 (m, 20H), 0,87 (t, 6,8 Hz, 6H).

En un matraz de 100 ml se introdujeron 1,34 g (2,12 mmol) de 5,5''-dibromo-3,3''-dioctil-2,2':5',2''-tertiofeno que tenía la fórmula (4) obtenido como se ha indicado antes, 0,08 g (0,15 mmol) de [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloroníquel(II) [Ni(DPPP)Cl₂] y 30 ml de dietil éter anhidro. A la solución resultante se añadieron gota a gota 30 ml de una solución de dietil éter que contenía 6,4 mmol de bromuro de 2-(3-octiltienil)magnesio que tenía la fórmula 2 obtenido como se ha indicado antes. Se calentó la mezcla de reacción resultante al punto de ebullición del disolvente durante 20 horas y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y se apagó con 10 ml de ácido clorhídrico (HCl) 1M, seguido de la adición de 50 ml de agua. La mezcla obtenida se extrajo con diclorometano (CH₂Cl₂) (3x20 ml) y la fase orgánica total (obtenida reuniendo las fases orgánicas obtenidas como se ha descrito antes) se lavó con agua y salmuera y se secó sobre sulfato magnésico anhidro (MgSO₄). Posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando éter de petróleo como eluyente, obteniéndose 1,47 g (rendimiento 82%) de 3,3',3'',3''''-tetraoctil-2,5':2,5'':2'',2''':5''',2''''-pentatiofeno que tenía la fórmula (5) en forma de un aceite de color dorado, que se caracterizó por RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃), obteniéndose el siguiente espectro: 7,17 (d, 2H), 7,08 (s, 2H), 6,95 (s, 2H), 2,78 (t, 8H), 1,17-1,59 (m, 8H), 1,33-1,28 (m, 40H), 0,88 (m, 12H).

En un matraz de 100 ml se introdujeron 1,47 g (1,7 mmol) de 3,3',3'',3''''-tetraoctil-2,5':2,5'':2'',2''':5''',2''''-pentatiofeno que tenía la fórmula (5) obtenido como se ha indicado antes y 60 ml de una mezcla de cloroformo y ácido acético (1:1 en volumen). A la solución resultante se añadieron a 0°C en pequeñas porciones 0,63 g (3,6 mmol) de N-bromosuccinimida (NBS). La mezcla de reacción resultante se agitó a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas y posteriormente se vertió en agua y se extrajo con diclorometano (CH₂Cl₂) (3x20 ml). La fase orgánica total (obtenida reuniendo las fases orgánicas obtenidas como se ha descrito antes) se lavó a fondo con agua, solución acuosa de bicarbonato sódico, salmuera y de nuevo con agua y se secó sobre sulfato magnésico anhidro (MgSO₄). Posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando éter de petróleo como eluyente, obteniéndose 1,61 g (rendimiento 93%) de 5,5''-dibromo-3,3',3'',3''''-tetraoctil-2,5':2,5'':2'',2''':5''',2''''-pentatiofeno que tenía la fórmula (6) en forma de un aceite amarillo, que se caracterizó por RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃), obteniéndose el siguiente espectro: 7,07 (s, 2H), 6,88 (s, 4H), 2,77 (t, 4H), 2,71 (t, 4H), 1,66-1,58 (m, 8H), 1,29-1,26 (m, 40H), 0,90 (m, 12H).

En un matraz de 100 ml se introdujeron 1,61 g (167 mmol) de 5,5''-dibromo-3,3',3'',3''''-tetraoctil-2,5':2,5'':2'',2''':5''',2''''-pentatiofeno que tenía la fórmula (6) obtenido como se ha indicado antes, 0,09 g (0,16 mmol) de [1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloroníquel(II) [Ni(DPPP)Cl₂] y 30 ml de dietil éter anhidro. A la solución resultante se añadieron gota a gota 30 ml de una solución de dietil éter que contenía 4,7 mmol de bromuro de 2-(3-octiltienil)magnesio que tenía la fórmula (2) obtenido como se ha indicado antes. La mezcla de reacción resultante se calentó al punto de ebullición del disolvente durante 20 horas y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se apagó con 10 ml de ácido clorhídrico (HCl) 1M, seguido de la adición de 50 ml de agua. La mezcla obtenida se extrajo con diclorometano (CH₂Cl₂) (3x20 ml) y la fase orgánica total (obtenida reuniendo las fases orgánicas obtenidas como se ha descrito antes) se lavó con agua y salmuera y se secó sobre sulfato magnésico anhidro (MgSO₄). Posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando éter de petróleo como eluyente, obteniéndose 1,5 g (rendimiento 75%) de 3,3',3'',3''''-hexaocil-2,5':2,5'':2'',2''':5''',2''''-heptatiofeno que tenía la fórmula (7) en forma de un sólido de color rojo ladrillo, que se caracterizó por RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃), obteniéndose el siguiente espectro: 7,17 (d, 2H), 7,09 (s, 2H), 6,97 (s, 2H), 6,94 (s, 2H), 6,94 (d, 2H), 2,81-2,76 (m, 12H), 1,69-1,67 (m, 12H), 1,30-1,28 (m, 60H), 0,90-0,83 (m, 18H).

En un matraz de 100 ml se introdujeron 1,04 g (0,83 mmol) de 3,3',3'',3''''-hexaocil-2,5':2,5'':2'',2''':5''',2''''-heptatiofeno que tenía la fórmula (7) obtenido como se ha indicado antes y 15 ml de 1,2-dicloroetano. La solución resultante se enfrió a 0°C y posteriormente se añadió bajo una atmósfera de argón (Ar) un reactivo de Vilsmeier, que se había preparado añadiendo 0,09 ml (0,99 mmol) de oxocloruro de fósforo (POCl₃) en 0,07 ml (0,99 mmol) de dimetilformamida (DMF) seca. La mezcla de reacción obtenida se agitó a 60°C durante 12 horas y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y se diluyó con 25 ml de diclorometano (CH₂Cl₂). La mezcla de reacción obtenida se trató con 50 ml de una solución acuosa de acetato sódico y se agitó durante 2 horas a temperatura ambiente (25°C), obteniéndose una fase orgánica y una fase acuosa que se separaron. La fase orgánica se lavó con agua y salmuera y se secó sobre sulfato magnésico anhidro (MgSO₄). Posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando una mezcla (1:1) de diclorometano (CH₂Cl₂) y éter de petróleo como eluyente, obteniéndose 0,61 g (rendimiento 50%) de 5-formil-3,3',3'',3''''-hexaocil-2,5':2,5'':2'',2''':5''',2''''-heptatiofeno que tenía la fórmula (8).

heptatiofeno que tenía la fórmula (8) en forma de un sólido de color rojizo, que se caracterizó por RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃), obteniéndose el siguiente espectro: 9,82 (s, 1H), 7,58 (s, 1H), 7,17 (d, 1H), 7,11 (s, 2H), 7,01 (s, 1H), 6,98 (s, 1H), 6,94 (s, 1H), 6,92 (d, 1H), 2,85-2,76 (m, 12H), 1,72-1,68 (m, 12H), 1,39-1,28 (m, 60H), 0,90-0,86 (m, 18H).

5 En un matraz de 100 ml se introdujeron 0,04 g (0,47 mmol) de ácido cianoacético, 0,05 g (0,71 mmol) de acetato amónico y 50 ml de ácido acético glacial. A la solución resultante se añadieron 0,61 g (0,49 mmol) de 5-formil-3,3',3'',3''',3''''-hexaoctil-2,5':2'',2''':5''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''':5'''''-heptatiofeno que tenía la fórmula (8) obtenido como se ha indicado antes y la mezcla de reacción se calentó al punto de ebullición del disolvente durante 12 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), la mezcla de reacción se vertió en 100 ml de agua, se extrajo con diclorometano (CH₂Cl₂) (3x30 ml) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato magnésico anhidro (MgSO₄). Posteriormente se evaporó el disolvente a presión reducida y el residuo obtenido de color rojo oscuro se disolvió en 2 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) y se precipitó añadiendo 20 ml de metanol (MeOH). El precipitado oscuro obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando primero diclorometano (CH₂Cl₂) y posteriormente metanol (MeOH) como eluyentes, obteniéndose 0,35 g (rendimiento 53%) de 5-carboxicianovinileno-3,3',3'',3''',3''''-hexaoctil-2,5':2'',2''':5''',2''''':5''''',2''''':5''''',2''''':5'''''-heptatiofeno que tenía la fórmula (1a) en forma un aceite de color rojizo, que se caracterizó por RMN-¹H (300 MHz, CDCl₃), obteniéndose el siguiente espectro: 8,09 (s, 1H), 7,43 (s, 1H), 7,16 (d, 1H), 7,09 (s, 2H), 6,99 (m, 2H), 6,93 (m, 2H), 2,87-2,80 (m, 12H), 1,68-1,65 (m, 12H), 1,37-1,27 (m, 60H), 0,89-0,85 (m, 18H).

El citado compuesto de fórmula (1a) también se caracterizó por espectros de masa HRMS (ESI) obteniéndose: [M-H]: 1342.6742, y MALDI obteniéndose: [M]: 1343.6; calculado para C₈₀H₁₁₃NO₇S₇: 1343.6816.

20 Ejemplo 2

Preparación de célula solar sensibilizada a colorantes (DSSM)

Se prepararon electrodos de dióxido de titanio (TiO₂) rociando (técnica de "rasqueta de cuchilla") una pasta coloidal que contenía partículas de dióxido de titanio (TiO₂) de 20 nm de tamaño (pasta de TiO₂ DSL 18NR-T-Dyesol) sobre un vidrio FTO conductor (Hartford Glass Co., TEC 8, que tenía un espesor de 2,3 mm y una resistencia laminar de 6-9 Ω/cm², que se había limpiado previamente con agua y etanol, sumergido durante 30 minutos en una solución acuosa recién preparada de tetracloruro de titanio (TiCl₄) 4,5x10⁻² M a 70°C y lavada finalmente con etanol.

Después de un primer secado a 125°C durante 15 minutos, sobre la primera capa de dióxido de titanio (TiO₂) se roció (técnica de "rasqueta de cuchilla") una capa reflectante de recubrimiento que contenía partículas de dióxido de titanio (TiO₂) de tamaño mayor que 100 nm y se sinterizó hasta 500°C durante 30 minutos. El vidrio recubierto con la película de dióxido de titanio (TiO₂) se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y se sumergió de nuevo durante 30 minutos en una solución acuosa recién preparada de tetracloruro de titanio (TiCl₄) 4,5x10⁻² M a 70°C y finalmente se lavó con etanol y se sinterizó a 500°C durante 30 minutos, obteniéndose un espesor final del electrodo de 12 μm.

Después de la sinterización, el vidrio recubierto con la película de dióxido de titanio (TiO₂) se enfrió a aproximadamente 80-100°C y se sumergió inmediatamente en una solución 5x10⁻⁴ M del compuesto que tenía la fórmula (1a) obtenido en el ejemplo 1 en diclorometano (CH₂Cl₂), a temperatura ambiente (25°C) durante 24 horas. El vidrio seco de titanio se lavó con etanol y se secó a temperatura ambiente (25°C) bajo una corriente de nitrógeno (N₂).

Se usó un distanciador Surlyn de 50 μm de espesor (TPS 065093-50-Dyesol) para cerrar herméticamente el fotoánodo obtenido como se ha descrito antes y el contraelectrodo constituido por un vidrio FTO platinizado (Hartford Glass Co., TEC 8, que tenía un espesor de 2,3 mm y una resistencia laminar de 6-9 Ω/cm², y posteriormente la célula se llenó con la solución del electrolito que tenía la siguiente composición: yoduro de N-metil-N-butilimidazolio (0,6 M), yodo (0,04 M), yoduro de litio (LiI) (0,025 M), tiocianato de guanidinio (0,05 M) y terc-butilpiridina (0,28 M) en una mezcla 15:85 (volumen/volumen) de valerónitrilo y acetonitrilo.

La superficie activa de la célula, calculada por medio de una microfotografía, fue 0,1435 cm².

45 Se midió el comportamiento fotovoltaico de la célula con un simulador solar (Abet 2000) equipado con una fuente de luz Xenon de 300 W, se ajustó la intensidad luminosa con una célula solar Si calibrada estándar ("VLSI Standard" SRC-1000-RTD-KGS), se adquirieron las características del voltaje de la corriente aplicando a la célula un voltaje externo y midiendo la fotocorriente generada con un medidor de fuente digital "Keithley-2602A" (corriente continua de 3 A; impulso de 10 A). Se obtuvieron los siguientes resultados:

50 VOC (fotovoltaje de circuito abierto) = 723 mV

FF (factor de carga) = 69,3%

JSC (densidad de la corriente de cortocircuito) = 18,33 mA/cm²

η (eficiencia de transformación fotoeléctrica) = 9,18%

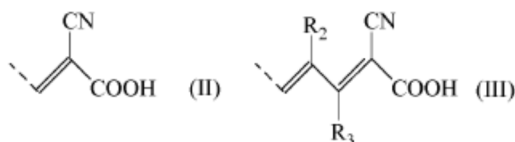
REIVINDICACIONES

1. Colorante orgánico que tiene la fórmula general (I):



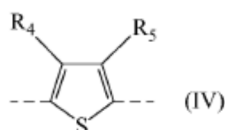
en la que:

5 X y Z, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o se seleccionan de los siguientes grupos: un grupo -COOH y un grupo carboxianovinileno que tiene la fórmula (II) o (III):



10 en las que R₂ y R₃, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o se seleccionan de grupos C₁- C₁₆ lineales o ramificados, con la condición de que por lo menos uno de X y Z no sea un átomo de hidrógeno,

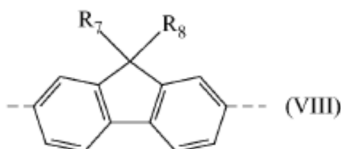
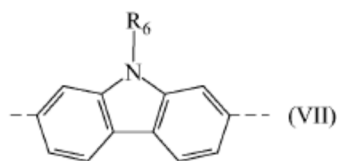
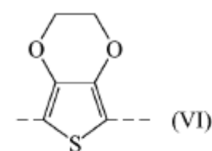
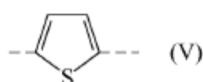
T representa un grupo 2,5-tienileno que tiene la fórmula general (IV):

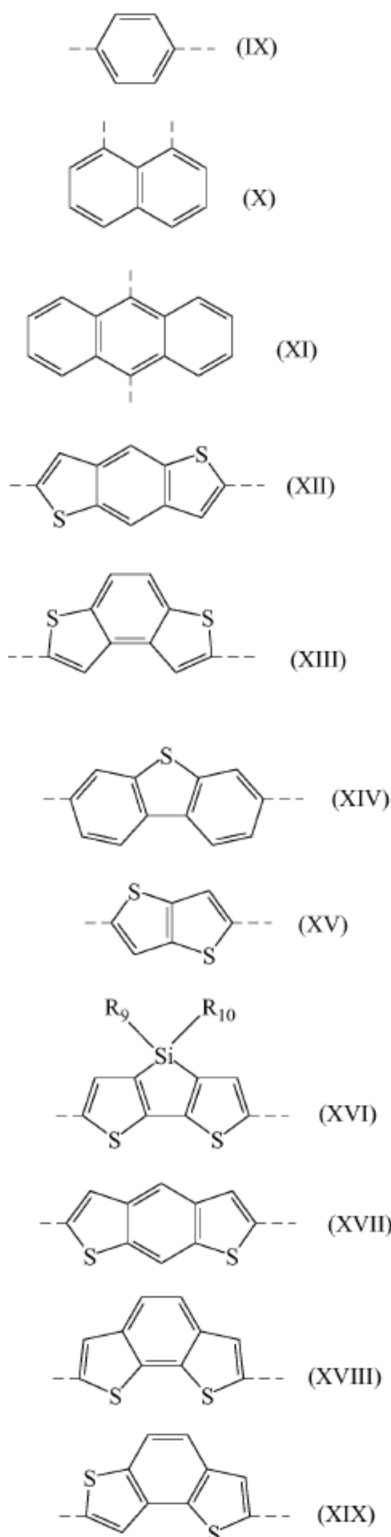


15 en la que R₄ y R₅, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o se seleccionan de grupos alquilo C₄-C₂₀ lineales o ramificados, saturados o insaturados, que contienen opcionalmente heteroátomos grupos cicloalquilo C₄-C₁₂ sustituidos opcionalmente, grupos heterocíclicos C₄-C₁₁ sustituidos opcionalmente y grupos (trialquil C₃-C₂₀)sililo, con la condición de que por lo menos uno de R₄ y R₅ no sea un átomo de hidrógeno,

n es un número entero en el intervalo de 2 a 7,

20 Y representa un grupo orgánico aromático o heteroaromático divalente que tiene propiedades donantes de electrones, seleccionado de los grupos que tienen las fórmulas generales (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV), (XVI), (XVII), (XVIII) y (XIX):



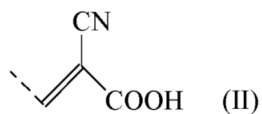


5 en las que R₆, R₇, R₈, R₉ y R₁₀, que pueden ser iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₃₀ lineales o ramificados, saturados o insaturados, y grupos cicloalquilo C₄-C₁₂ sustituidos opcionalmente, teniendo los citados grupos Y las fórmulas generales (V)-(XIX) que están sustituidas opcionalmente con uno o más grupos seleccionados de grupos alquilo C₁-C₃₀ lineales o ramificados, saturados o insaturados, y grupos cicloalquilo sustituidos opcionalmente.

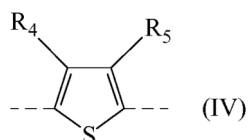
2. Colorante orgánico de acuerdo con la reivindicación 1, en el que en la citada fórmula general (I):

X es un átomo de hidrógeno,

Z es un grupo carboxianovinileno que tiene la fórmula (II):

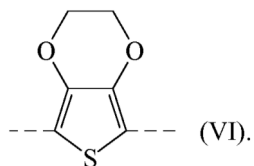
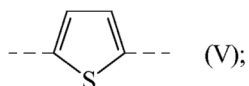


T representa un grupo 2,5-tienileno que tiene la fórmula general (IV):



- 5 en la que R₄ es un átomo de hidrógeno y R₅ es un grupo n-hexilo o un grupo n-octilo, n es 3,

Y es un grupo heteroaromático divalente que tiene la fórmula general (V) o (VI):



- 10 3. Elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado a colorantes, que comprende por lo menos un colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, estando soportado el citado elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado a colorantes sobre partículas semiconductoras de óxido.
- 15 4. Célula solar sensibilizada a colorantes, que comprende el elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado a colorantes de acuerdo con la reivindicación 3.