



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 364 734**

⑫ Número de solicitud: 201031631

⑬ Int. Cl.:
H01L 31/042 (2006.01)
H01G 9/20 (2006.01)
C07D 213/22 (2006.01)

⑭

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑮ Fecha de presentación: **05.11.2010**

⑯ Prioridad: **05.11.2009 TW 098137543**

⑰ Fecha de publicación de la solicitud: **13.09.2011**

⑱ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
13.09.2011

⑲ Solicitante/s: **EVERLIGHT USA, Inc.**
10570 Southern Loop Blvd.
26134 Pineville, North Carolina US

⑳ Inventor/es: **Lee, Kuan-Wei;**
Chen, Hsin-Yi;
Tang, Wei-Cheng y
Wu, Ming-Si

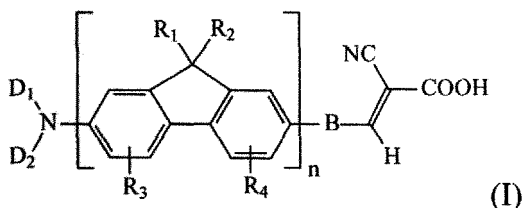
㉑ Agente: **Fábrega Sabaté, Xavier**

㉒ Título: **Célula solar sensibilizada por colorante y fotoánodo del mismo.**

㉓ Resumen:

Célula solar sensibilizada por colorante y fotoánodo del mismo.

Se divulga una célula solar sensibilizada por colorante, un fotoánodo del mismo y un procedimiento para fabricar el mismo. El fotoánodo de la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención se prepara mediante una capa semiconductor porosa que absorbe dos clases de colorantes orgánicos sensibilizados y un colorante orgánico sensibilizado se representa por la fórmula (I) siguiente:



en la que, D₁, D₂, R₁, R₂, R₃, R₄, B y n se definen igual que en la memoria descriptiva.

Estas dos clases de colorantes orgánicos sensibilizados presentan picos de absorción comparables, de forma que el fotoánodo de la presente invención puede absorber el espectro solar en un mayor rango de longitudes de onda. Por lo tanto, la célula solar sensibilizada por colorante que usa el fotoánodo de la presente invención presenta una excelente eficacia de conversión fotoeléctrica.

ES 2 364 734 A1

DESCRIPCIÓN

Célula solar sensibilizada por colorante y fotoánodo del mismo.

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se refiere a un fotoánodo para una célula solar sensibilizada por colorante (DSC), que se prepara mediante una capa semiconductor porosa que absorbe secuencialmente diversos colorantes sensibilizados y, más particularmente, a un fotoánodo para un DSC, que se prepara mediante una capa semiconductor porosa que absorbe secuencialmente diversos colorantes orgánicos sensibilizados.

2. Descripción de la técnica relacionada

Con el avance de la tecnología industrial, todo el planeta se enfrenta actualmente a dos problemas muy graves, la crisis energética y la polución ambiental. Uno de los medios eficaces para resolver la crisis energética mundial y para reducir la polución ambiental es la célula solar, que puede convertir la energía solar en electricidad. Dado que la célula solar sensibilizada por colorante presenta las ventajas de un bajo coste de fabricación, producción a gran escala, gran flexibilidad, transmitancia lumínica y de poder ser incorporado a los edificios, la aplicación de la célula solar sensibilizada por colorante se está haciendo cada vez más atractiva.

Recientemente, Grätzel *et al.* divulgaron una serie de publicaciones (por ejemplo, O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* 1991, 353, 737), que muestran la capacidad práctica de la célula solar sensibilizada por colorante. La estructura general de la célula solar sensibilizada por colorante comprende un ánodo, un cátodo, una capa de dióxido de titanio nanométrica, un colorante y un electrolito, en el que el colorante juega un papel fundamental en la eficacia de conversión de la célula solar sensibilizada por colorante. El colorante adecuado para la célula solar sensibilizada por colorante debe tener características como amplio espectro de absorción, coeficiente alto de absorción molar, estabilidad térmica y fotoestabilidad.

Los complejos de rutenio son los colorantes sensibilizados con la eficacia de conversión más alta actualmente. Sin embargo, el coste de fabricación de los complejos de rutenio es elevado y pueden existir problemas de escasez cuando se extienda el uso de los complejos de rutenio. Los colorantes orgánicos sensibilizados presentan la ventaja de un coeficiente alto de absorción molar. Además, es posible producir diversos colorantes orgánicos sensibilizados mediante diseño molecular. Por lo tanto, pueden fabricarse células solares sensibilizadas por colorante con diferentes colores usando diferentes colorantes orgánicos sensibilizados para mejorar la flexibilidad de las aplicaciones de las células solares sensibilizadas por colorante. Además, también es posible cambiar el color de la célula solar sensibilizada por colorante para que coincida con el color de los objetos. Actualmente, ya se han aplicado derivados de colorantes, como por ejemplo cumarina (Hara, K.; Sayama, K.; Arakawa, H.; Ohga, Y.; Shinpo, A.; Sug, S. *Chem. Commun.*, **2001**, 569), indolina (Horiuchi, T.; Miura, H.; Sumioka, K.; Uchida, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126 (39), 12218) y merocianina (Otaka, H.; Kira, M.; Yano, K.; Ito, S.; Mitekura, H.; Kawata, T.; Matsui, F. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **2004**, 164, 67), en la fabricación de células solares sensibilizadas por colorante.

Sin embargo, el rango de longitud de onda que pueden absorber los colorantes orgánicos sensibilizados es estrecho, de forma que sólo puede usarse una pequeña cantidad de energía del espectro solar. Por lo tanto, la eficacia fotoeléctrica de conversión de la célula solar sensibilizada por colorante preparada con los colorantes orgánicos sensibilizados es limitada y es difícil mejorarla. Recientemente, Grätzel *et al.* publicaron que la eficacia de conversión fotoeléctrica de la célula solar sensibilizada por colorante puede mejorarse mediante un proceso de coabsorción con dos tipos de colorantes orgánicos, frente a la célula solar sensibilizada por colorante preparada con un único colorante orgánico (Kung D.; Walter P.; Nuesch F.; Kim S.; Ko J.; Comte P.; Zakeeruddin S. M.; Zakeeruddin M. K.; Grätzel, M. *Langmuir* **2007**, 10906-10909). Además, Toshiba Co. (Japón) también divulgó que la célula solar sensibilizada por colorante preparada mediante un proceso de coabsorción con un colorante orgánico y un colorante inorgánico presenta una eficacia de conversión fotoeléctrica mejorada (JP 2000-195569).

El proceso de coabsorción con colorantes sensibilizados adecuados influye de forma fundamental sobre la eficacia de conversión fotoeléctrica de la célula solar sensibilizada por colorante. Por lo tanto, es deseable proporcionar una combinación de colorantes sensibilizados coabsorbido, para mejorar la eficacia de conversión fotoeléctrica de la célula solar sensibilizada por colorante.

60 Resumen de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un fotoánodo novedoso para una célula solar sensibilizada por colorante, que se prepara con una capa semiconductor porosa que absorbe secuencialmente más de dos clases de colorantes sensibilizados.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un fotoánodo novedoso para una célula solar sensibilizada por colorante, que se prepara con una capa semiconductor porosa que absorbe secuencialmente más de dos clases de colorantes orgánicos sensibilizados.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar una célula solar sensibilizada por colorante novedosa, que se prepara con una capa semiconductor porosa que absorbe secuencialmente más de dos clases de colorantes sensibilizados.

Otro objetivo adicional de la presente invención es proporcionar una célula solar sensibilizada por colorante novedosa, que se prepara con una capa semiconductor porosa que absorbe secuencialmente más de dos clases de colorantes orgánicos sensibilizados.

Las longitudes de onda de absorción máxima de los compuestos colorantes que se usan en la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención son complementarias entre sí, de forma que los compuestos colorantes pueden absorber un rango mayor de longitudes de onda del espectro solar. Por lo tanto, la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención muestra una excelente propiedad fotoeléctrica.

La presente invención también proporciona un procedimiento para fabricar una célula solar sensibilizada por colorante y la célula solar sensibilizada por colorante fabricada muestra una mejor eficacia de conversión fotoeléctrica.

El fotoánodo de la presente invención comprende: un sustrato transparente, una capa conductora transparente, una capa semiconductor porosa y compuestos colorantes.

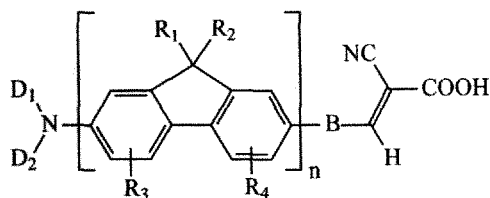
En el fotoánodo de la presente invención, el material del sustrato transparente no está particularmente limitado, siempre que el material del sustrato sea un material transparente. Preferentemente, el material del sustrato transparente es un material transparente con una buena resistencia a la humedad, resistencia a disolventes y resistencia a las condiciones climatológicas. Así, la célula solar sensibilizada por colorante puede resistir a la humedad o gases externos por el sustrato transparente. Los ejemplos específicos del sustrato transparente incluyen, sin limitación, sustratos inorgánicos transparentes, como por ejemplo cuarzo y vidrio; sustratos plásticos transparentes, como por ejemplo poli(etileno tereftalato) (PET), poli(etileno 2,6-naftalato) (PEN), policarbonato (PC), polietileno (PE), polipropileno (PP) y políimida (PI). Además, el grosor del sustrato transparente no tiene limitaciones particulares, y puede cambiarse según la transmitancia y las exigencias en cuanto a propiedades de la célula solar sensibilizada por colorante. Preferentemente, el material del sustrato transparente es vidrio.

Además, en el fotoánodo de la presente invención, el material de la capa conductora transparente puede ser óxido de estaño indio (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, u óxidos con base de estaño.

Además, en el fotoánodo de la presente invención, la capa semiconductor porosa puede estar hecha de partículas semiconductoras. Las partículas semiconductoras adecuadas pueden incluir: Si, TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 , TiSrO_3 y las combinaciones de las mismas. Preferentemente, las partículas semiconductoras son partículas de TiO_2 . El diámetro medio de las partículas semiconductoras puede ser de 5 a 500 nm. Preferentemente, el diámetro medio de las partículas semiconductoras es de 10 a 50 nm. Además, el grosor de la capa semiconductor porosa es de 5-25 μm .

De acuerdo con el fotoánodo de la presente invención, los colorantes comprende:

(a) un primer colorante orgánico sensibilizado representado por la fórmula (I) siguiente, o una sal del mismo,

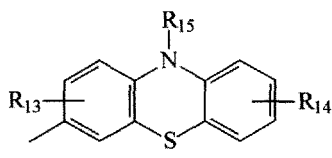
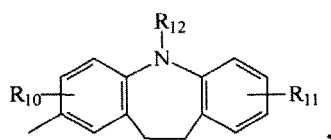
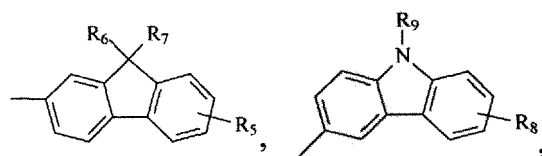


(I)

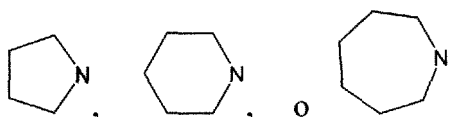
en la que

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente H, alquilo $C_1 \sim C_{12}$, alcoxi $C_1 \sim C_{12}$, o halógeno y n es un número entero de 1, 2 ó 3;

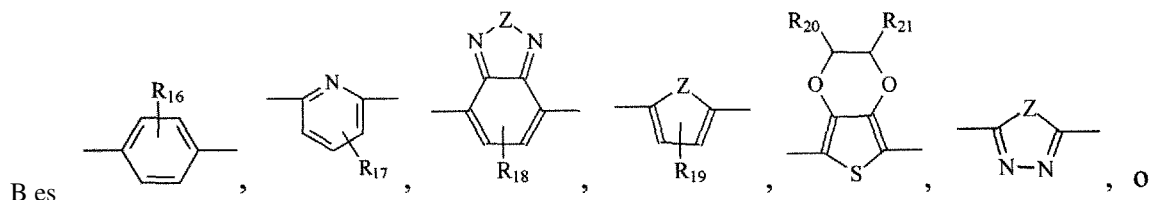
D₁ y D₂ son cada uno independientemente alquilo C₁~C₁₂



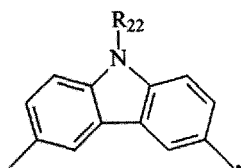
, O D₁, D₂ y N están unidos for-



mando (es decir cicloheteroalquilenos C₄~C₆), en las que, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R₁₃ y R₁₄ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, amino, o halógeno, R₉, R₁₂ y R₁₅ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂;



B es

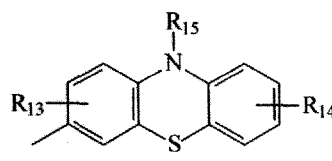
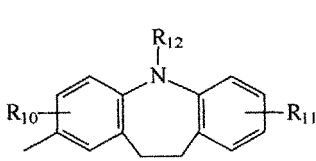
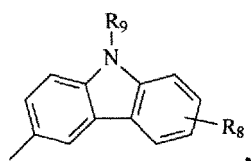
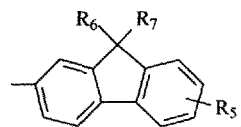


en las que R₁₆, R₁₇ y R₁₈ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, o halógeno, R₁₉, R₂₀, R₂₁ y R₂₂ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂ y Z es O, S, o Se; y

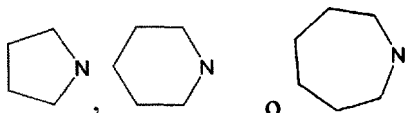
(b) un segundo colorante orgánico sensibilizado, en el que la diferencia de la longitud de onda de absorción máxima entre el primer colorante orgánico sensibilizado y el segundo colorante orgánico sensibilizado es superior a 50 nm.

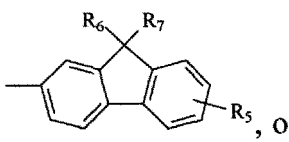
En la fórmula (I) anterior, R₁, R₂, R₃ y R₄ pueden ser cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, o halógeno y n puede ser 1, 2 ó 3. Preferentemente, R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, o halógeno y n es 1 ó 2. Más preferentemente, R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, o alcoxi C₁~C₁₂ y n es 1, ó 2. Todavía más preferentemente, R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, o alcoxi C₁~C₁₂ y n es 1. Lo más preferentemente, R₁, R₂, R₃ y R₄ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂ y n es 1.

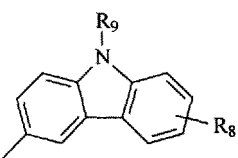
En la fórmula (I) anterior, D₁ y D₂ pueden ser cada uno independientemente alquilo C₁~C₁₂,

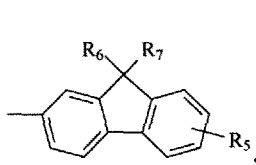
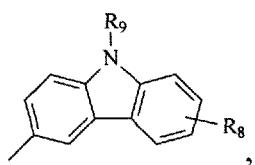


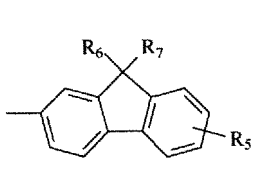
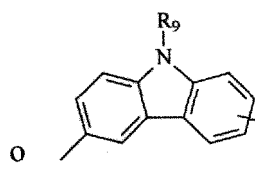
, O D₁, D₂ y N están

unidos formando  (es decir cicloheteroalquileno C₄~C₆), en las que, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁₀, R₁₁, R₁₃ y R₁₄ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, amino, o halógeno, R₉, R₁₂ y R₁₅ son cada uno independientemente H o alquilo C₁~C₁₂. Preferentemente, D₁ y D₂ son cada uno independien-

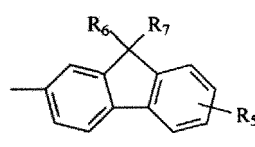
temente alquilo C₁~C₁₂, ,

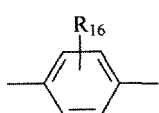
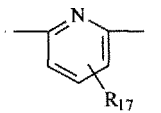
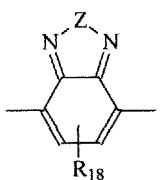
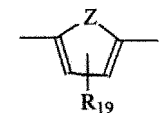
, en las que, R₅, R₆, R₇ y R₈ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, amino, o halógeno y R₉ es H, o alquilo C₁~C₁₂. Más preferentemente, D₁ y D₂ son cada uno independiente-

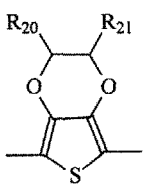
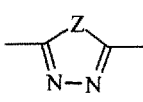
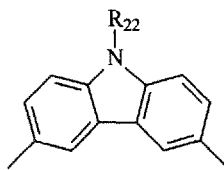
mente alquilo C₁~C₁₂, , , en las que, R₅, R₆, R₇ y R₈ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, o alcoxi C₁~C₁₂ y R₉ es H, o alquilo C₁~C₁₂. Lo más preferentemente, D₁ y

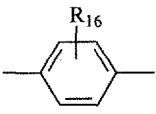
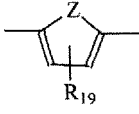
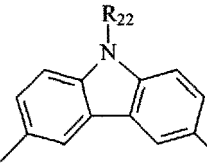
D₂ son cada uno independientemente alquilo C₁~C₁₂, , , en las que, R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂.

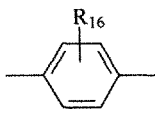
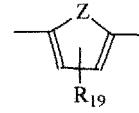
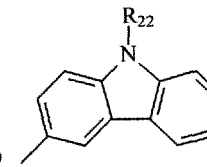
Además, de acuerdo con un aspecto de la presente invención, en la fórmula anterior (I), D₁ y D₂ pueden ser cada

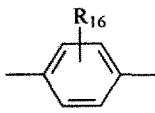
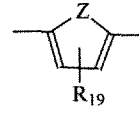
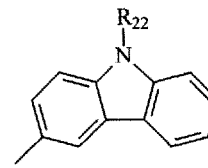
uno independientemente alquilo C₁~C₁₂, o , en las que, R₅, R₆ y R₇ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, amino, o halógeno. Preferentemente, R₅, R₆ y R₇ en D₁ y D₂ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, o alcoxi C₁~C₁₂. Más preferentemente, R₅, R₆ y R₇ en D₁ y D₂ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂. Lo más preferentemente, R₅ en D₁ y D₂ es H y R₆ y R₇ son cada uno independientemente alquilo C₁~C₁₂. Lo más preferentemente, R₅ en D₁ y D₂ es H y R₆ y R₇ son cada uno independientemente alquilo C₁~C₁₂.

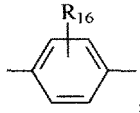
En la fórmula (I) anterior, B puede ser , , , ,

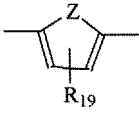
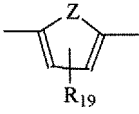
, , , en las que R₁₆, R₁₇ y R₁₈ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, o halógeno, R₁₉, R₂₀, R₂₁ y R₂₂ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂

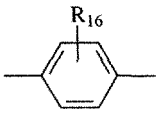
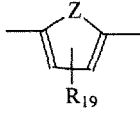
5 y Z es O, S, o Se. Preferentemente, B es , , o , en las que R₁₆, es H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, o halógeno, R₁₉ y R₂₂ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂ y Z es

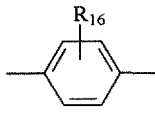
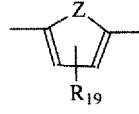
10 , , o , o en las que R₁₆, es H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, o halógeno, R₁₉ y R₂₂ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂ y Z es

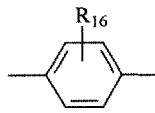
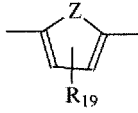
20 , , o , en las que R₁₆, R₁₉ y R₂₂ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂ y Z es S. Lo más preferentemente, B es

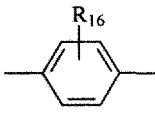
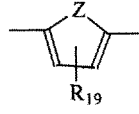
30 Además, de acuerdo con otro aspecto de la presente invención, en la fórmula (I) anterior, B puede ser ,

35 , o , en las que R₁₆ es H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, o halógeno, R₁₉ es H, o alquilo C₁~C₁₂ y Z es O, S, o Se.

40 Preferentemente, B es , o , en las que R₁₆ es H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, o

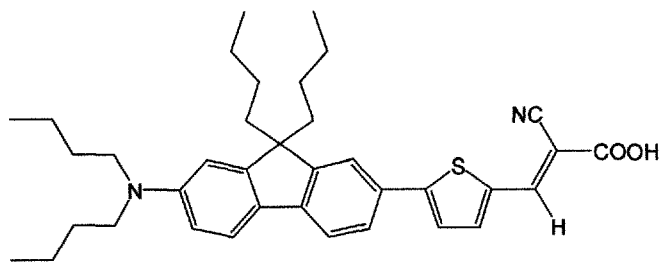
45 , o , en las que R₁₆ es H, alquilo C₁~C₁₂, o alcoxi C₁~C₁₂, R₁₉ es H, o alquilo C₁~C₁₂ y Z es S. Más preferentemente, B es

50 , o , en las que R₁₆ y R₁₉ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂ y Z es

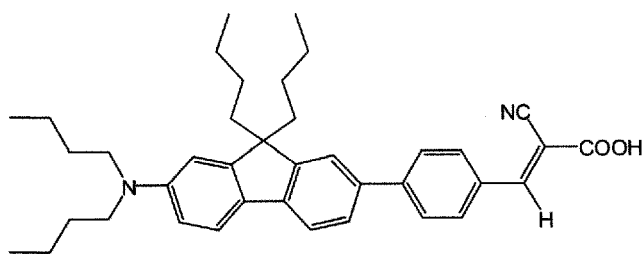
55 , o , en las que R₁₆ y R₁₉ son H y Z es S. Lo más preferentemente, B es

ES 2 364 734 A1

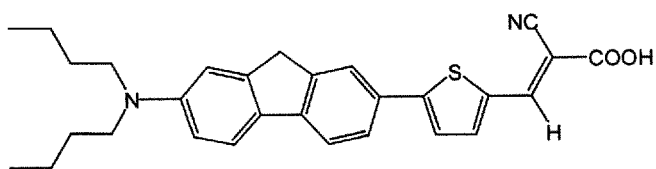
Los ejemplos específicos del primer colorante orgánico sensibilizado representado por la fórmula (I) anterior son:



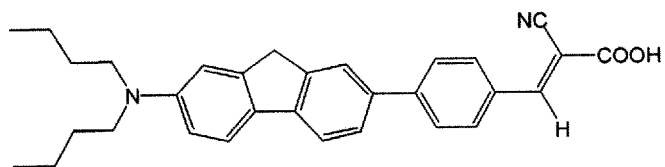
(I-1)



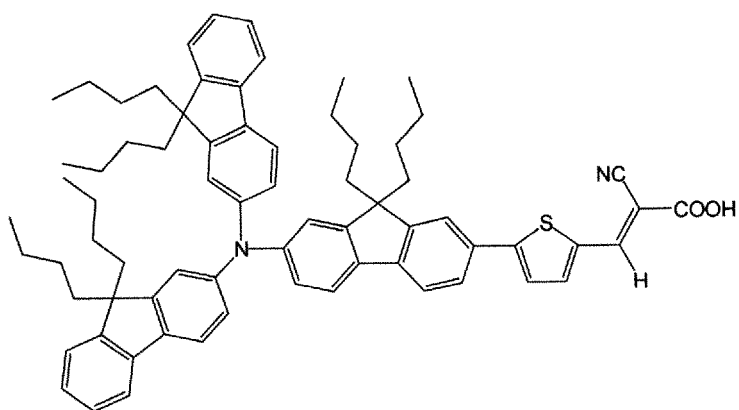
(I-2)



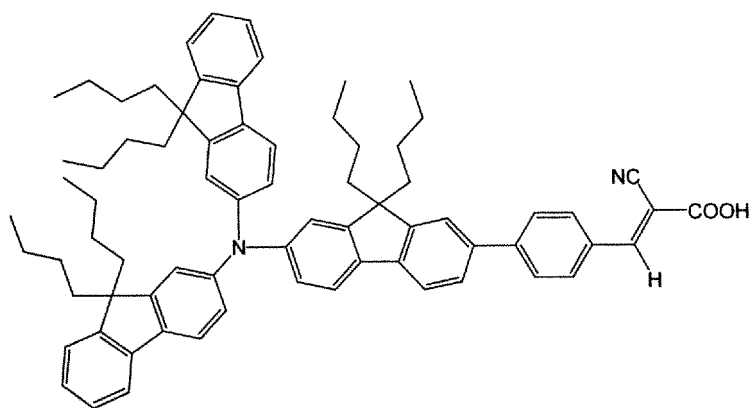
(I-3)



(I-4)

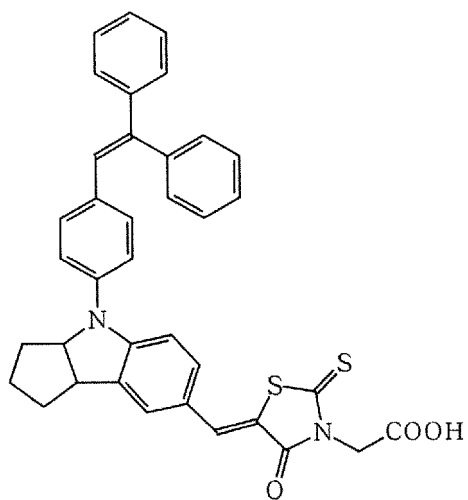


(I-5)

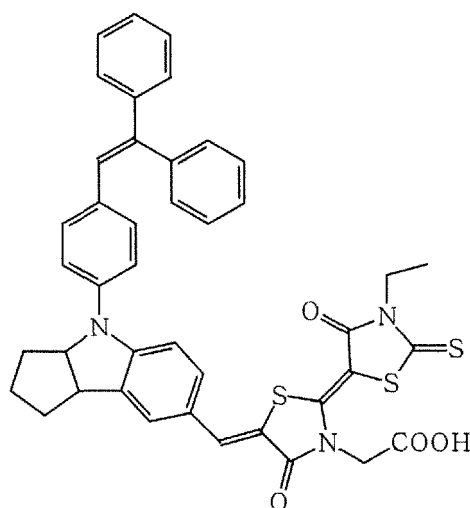


(I-6)

Los ejemplos específicos del segundo colorante orgánico sensibilizado en el componente (b) son:



(II-1)



(II-2)

En la presente invención, las moléculas de los colorantes sensibilizados se presentan en forma de ácido libre. Sin embargo, las formas reales de los colorantes sensibilizados pueden ser sales y, más probablemente, pueden ser sales de metales alcalinos o sales de amonio cuaternario.

La célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención comprende: un fotoánodo; un cátodo; y una capa de electrolito, situada entre el fotoánodo y el cátodo.

De acuerdo con la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención, el fotoánodo es el fotoánodo mencionado anteriormente.

Además, el material del cátodo para la célula solar sensibilizada por colorante no está limitado particularmente y puede incluir cualquier material con conductividad. Por el contrario, el material del cátodo puede ser un material aislante, siempre que haya una capa conductora formada sobre la superficie del cátodo situada frente al fotoánodo. Puede emplearse cualquier material con estabilidad electroquímica como material del cátodo. Los ejemplos no limitativos adecuados para el material del cátodo incluyen: Pt, Au, C, o similares.

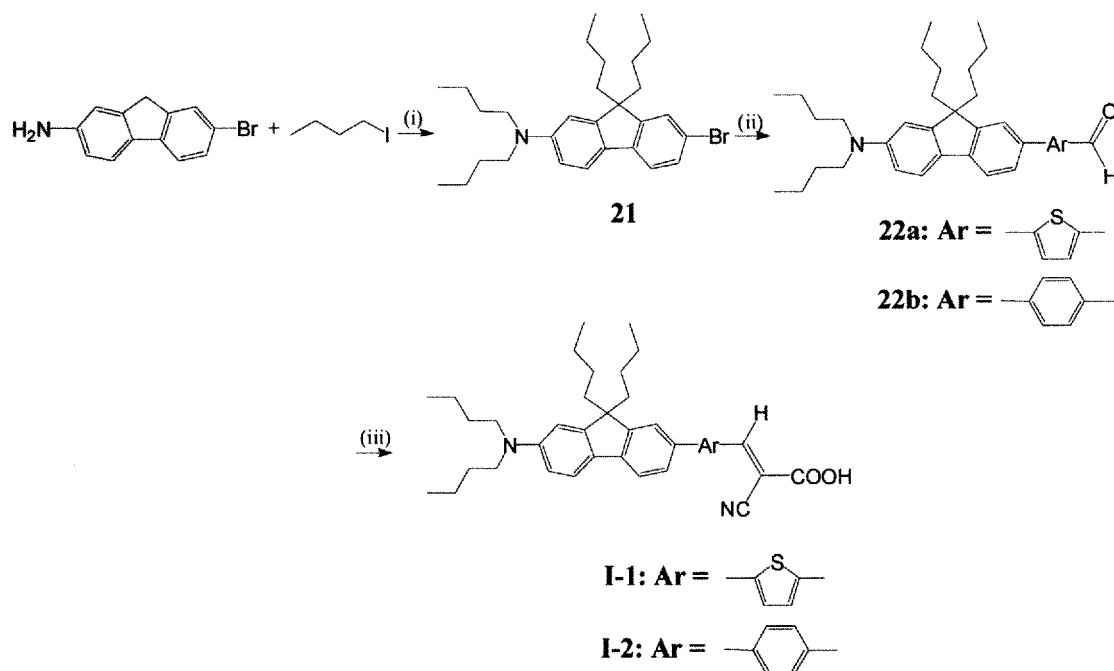
Además, el material que se usa en la capa de electrolito de la célula solar sensibilizada por colorante no está limitado particularmente, y puede ser cualquier material que pueda transferir electrones y/o huecos.

Por otra parte, la presente invención también proporciona un procedimiento para fabricar la célula solar sensibilizada por colorante, que comprende las siguientes etapas: (1) proporcionar el fotoánodo mencionado anteriormente; (2) proporcionar un segundo sustrato; (3) formar una capa metálica sobre el segundo sustrato; (4) montar el fotoánodo y el segundo sustrato, en el que la capa semiconductor está situada frente a la capa metálica formando un espacio de alojamiento entre el fotoánodo y el segundo sustrato; (5) llenar el espacio de alojamiento con un electrolito; y (6) sellar el espacio de alojamiento.

Descripción detallada de la forma de realización preferida

El colorante orgánico sensibilizado representado por la fórmula (I) de la presente invención puede sintetizarse de acuerdo con el siguiente esquema 1.

Esquema 1



(i) K⁺OtBu/K₂CO₃, 1,4-dioxano)/DMF.

(ii) PdCl₂(dppf), ácido 5-formil-2-tiofenoborónico o ácido 4-formilfenilborónico, K₂CO₃, CH₃OH/ tolueno.

(iii) ácido cianoacético, piperidina, CH₃CN.

Como se muestra en el Esquema 1, se hace reaccionar 7-bromo-9H-fluoren-2-ilamina con 1-yodobutano formando (7-bromo-9,9-dibutil-9H-fluoren-2-il)-dibutilamina (21). Después, se lleva a cabo una reacción de acoplamiento de Suzuki haciendo reaccionar (7-bromo-9,9-dibutil-9H-fluoren-2-il)-dibutil-amina (21) con ácido 5-formil-2-tiofenoborónico obteniendo 5-(9,9-dibutil-7-dibutil amino-9H-fluoren-2-il)-tiofeno-2-carbaldehído (22a). Finalmente, en acetonitrilo, se hace reaccionar 5-(9,9-dibutil-7-dibutilamino-9H-fluoren-2-il)-tiofeno-2-carbaldehído (22a) con ácido cianoacético usando piperidina como catalizador, obteniendo ácido 2-ciano-3-[5-(9,9-dibutil-7-dibutilamino-9H-fluoren-2-il)-tiofen-2-il]-acrílico (I-1).

Los colorantes sensibilizados orgánicos representados por las fórmulas (II-1) y (II-2) están disponibles comercialmente.

El procedimiento para fabricar la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención no está limitado particularmente y la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención puede fabricarse mediante los procedimientos convencionales conocidos en la técnica.

El material del sustrato transparente no está limitado particularmente, siempre que el material del sustrato sea un material transparente. Preferentemente, el material del sustrato transparente es un material transparente con una buena resistencia a la humedad, resistencia a disolventes y resistencia a las condiciones climatológicas. Así, la célula solar sensibilizada por colorante puede resistir a la humedad o gases externos por el sustrato transparente. Los ejemplos específicos del sustrato transparente incluyen, sin limitación, sustratos inorgánicos transparentes, como por ejemplo cuarzo y vidrio; sustratos plásticos transparentes, como por ejemplo poli(etilen tereftalato) (PET), poli(etilen 2,6-naftalato) (PEN), policarbonato (PC), polietileno (PE), polipropileno (PP) y poliimida (PI). Además, el grosor del sustrato transparente no tiene limitaciones particulares, y puede cambiarse según la transmitancia y las exigencias en cuanto a propiedades de la célula solar sensibilizada por colorante. En una forma de realización específica, el material del sustrato transparente es un sustrato de vidrio.

Además, el material de la capa conductora transparente puede ser óxido de estaño indio (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, u óxidos con base de estaño. En una forma de realización específica, se usa óxido de estaño dopado con flúor para la capa conductora transparente.

Además, la capa semiconductor porosa está formada por partículas semiconductoras. Las partículas semiconductoras adecuadas pueden incluir: Si, TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 , TiSrO_3 y las combinaciones de las mismas. Primero, las partículas semiconductoras se preparan en forma de una pasta y después el sustrato conductor transparente se recubre con la pasta. El proceso de recubrimiento que se usa en la presente puede ser recubrimiento con paleta, serigrafía, recubrimiento por rotación, recubrimiento por pulverización o recubrimiento humectante. Además, el recubrimiento puede llevarse a cabo una vez o muchas veces, para obtener una capa semiconductor porosa con grosor adecuado. La capa semiconductor puede ser una capa única o capas múltiples, en la que cada capa de las capas múltiples está formada por partículas semiconductoras con diferentes diámetros. Por ejemplo, las partículas semiconductoras con diámetros de 5 a 50 nm se recubren en un grosor de 5 a 20 μm , y entonces las partículas semiconductoras con diámetros de 200 a 400 nm se recubren en un grosor de 3 a 5 μm sobre las anteriores. Después de secar el sustrato recubierto a 50-100°C, el sustrato recubierto se sinteriza a 400-500°C durante 30 min obteniendo una capa semiconductor de capas múltiples.

Los colorantes orgánicos sensibilizados pueden disolverse en un disolvente adecuado para preparar una solución de colorante. Los disolventes adecuados incluyen, sin limitación, acetonitrilo, metanol, etanol, propanol, butanol, dimetilformamida, N-metil-2-pirrolidinona o las combinaciones de los mismos. En el presente documento, el sustrato transparente recubierto con la capa semiconductor se empapa en una solución de colorante para que la capa semiconductor absorba completamente el colorante de la solución de colorante. Después de completar la absorción del colorante, se extrae el sustrato transparente recubierto con la capa semiconductor y se seca para obtener un fotoánodo para una célula solar sensibilizada por colorante.

Además, el material del cátodo para la célula solar sensibilizada por colorante no está limitado particularmente, y puede incluir cualquier material con conductividad. Por el contrario, el material del cátodo puede ser un material aislante, siempre que haya una capa conductora formada sobre la superficie del cátodo situada frente al fotoánodo. El material del cátodo puede ser un material con estabilidad electroquímica. Los ejemplos adecuados para el material del cátodo incluyen sin limitación: Pt, Au, C, o similares.

Además, el material que se usa en la capa de electrolito de la célula solar sensibilizada por colorante no está limitado particularmente, y puede ser cualquier material que pueda transferir electrones y/o huecos. Asimismo, el electrolito líquido puede ser una solución de acetonitrilo que contenga yodo, una solución de N-metil-2-pirrolidinona que contenga yodo, o una solución de 3-metoxi propionitrilo que contenga yodo. En una forma de realización específica, el electrolito líquido puede ser una solución de acetonitrilo que contiene yodo.

A continuación se presenta un procedimiento específico para fabricar la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención.

Primero, un sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) se recubre con una pasta que contiene partículas de TiO_2 con un diámetro de 20~30 nm una vez o varias veces mediante un proceso de serigrafía. Después, el sustrato de vidrio recubierto se sinteriza a 450°C durante 30 min.

El colorante orgánico sensibilizado se disuelve en una mezcla de acetonitrilo y *t*-butanol (1:1 v/v) formando una solución de colorante. Después, el sustrato de vidrio mencionado anteriormente con la capa porosa de TiO_2 se empapa en la solución de colorante. Después de que la capa porosa de TiO_2 absorba el colorante orgánico sensibilizado de la solución de colorante, el sustrato de vidrio resultante se extrae y se seca obteniendo un fotoánodo.

Se taladra un sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor formando un agujero con un diámetro de 0,75 μm , que se usa para inyectar el electrolito. Después, se recubre una solución de H_2PtCl_6 sobre el sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor, y el sustrato de vidrio se calienta a 400°C durante 15 min para obtener un cátodo.

Secuencialmente, se dispone una capa de polímero termoplástico con un grosor de 60 μm entre el fotoánodo y el cátodo. Estos dos electrodos se aprietan a 120 a 140°C para que se adhieran entre sí.

Después, se inyecta un electrolito que es una solución de acetonitrilo que contiene I_2 0,03 M/LiI 0,03 M/*t*-butilpiridina 0,5 M. Después de sellar el agujero con la capa de polímero termoplástico, se obtiene una célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención.

Los siguientes ejemplos tienen la intención de fines ilustrativos de la presente invención. Sin embargo, el alcance de la presente invención debe definirse como las reivindicaciones anexas a este documento, y los siguientes ejemplos no deben interpretarse en modo alguno como limitantes del alcance de la presente invención. En los siguientes ejemplos, los compuestos se representan en forma de ácidos libres, pero las formas exactas de los colorantes sensibilizados pueden ser sales, y más probablemente, pueden ser sales de metales alcalinos o sales de amonio cuaternario. Además, en ausencia de explicaciones específicas, la unidad de las partes y porcentajes que se usan en los ejemplos se calcula en peso y la temperatura se representa en grados centígrados (°C). La relación entre las partes en peso y las partes en volumen es exactamente igual que la relación entre kilogramo y litro.

ES 2 364 734 A1

A continuación, se describen en detalle el procedimiento para sintetizar colorantes orgánicos sensibilizados y el procedimiento para fabricar una célula solar sensibilizada por colorante, y se puede referir al Esquema 1 mencionado anteriormente para el procedimiento para sintetizar los colorantes orgánicos sensibilizados.

5 Ejemplo 1

Síntesis de (7-bromo-9,9-dibutil-9H-fluoren-2-il)-dibutilamina (21)

10 Bajo atmósfera de N₂, se añadieron 0,52 partes de 7-bromo-9H-fluoren-2-ilamina, 2,21 partes de 1-yodobutano, 0,67 partes de *tert*-butoxido potásico y 0,83 partes de carbonato potásico a 10 partes de dimetilformamida seca y 10 partes de 1,4-dioxano, seguido de agitación y mezclado. Después, la mezcla de reacción se calentó a 95°C y se hizo reaccionar durante 24 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción, la reacción se inactiva con agua, el producto se extrae con éter dietílico, y se llevó a cabo un proceso de deshidratación con sulfato de magnesio. Después de eliminar el disolvente, el residuo se purificó en una columna de gel de sílice usando diclorometano/hexano como eluyente, obteniendo un compuesto (21) del presente ejemplo. Este compuesto estaba en forma de un sólido de color amarillo claro, y el rendimiento de este compuesto era 83%.

20 Ejemplo 2

Síntesis de 5-(9,9-dibutil-7-dibutilamino-9H-fluoren-2-il)-tiofeno-2-carbaldehído (22a)

25 Bajo atmósfera de N₂, se añadieron 0,49 partes de (7-bromo-9,9-dibutil-9H-fluoren-2-il)-dibutilamina (21), 0,19 partes de ácido 5-formil-2-tiofenoborónico, 0,41 partes de carbonato potásico y 0,16 partes de PdCl₂(dppf) a 5 partes de tolueno y 5 partes de CH₃OH, seguido de agitación y mezclado. Después, la mezcla de reacción se calentó a 60°C y se hizo reaccionar durante 18 horas. La reacción se inactiva con agua, el producto se extrae con éter dietílico, y se llevó a cabo un proceso de deshidratación con sulfato de magnesio. Después de eliminar el disolvente, el residuo se purificó en una columna de gel de sílice usando diclorometano/hexano como eluyente, obteniendo un compuesto (22a) del presente ejemplo. Este compuesto estaba en forma de un sólido de color mandarina, y el rendimiento de este compuesto era 52%.

Ejemplo 3

Síntesis de 4-(9,9-dibutil-7-dibutilamino-9H-fluoren-2-il)benzaldehído (22b)

35 El proceso para preparar el compuesto del presente ejemplo es igual que el descrito en el Ejemplo 2, a excepción de que el ácido 5-formil-2-tiofenoborónico se sustituye por 0,18 partes de ácido 4-formilfenilborónico, obteniendo un compuesto (22b) del presente ejemplo. Este compuesto estaba en forma de un sólido de color amarillo y el rendimiento de este compuesto era 61%.

Ejemplo 4

Síntesis de ácido 2-ciano-3-[5-(9,9-dibutil-7-dibutilamino-9H-fluoren-2-il)-tiofen-2-il]acrílico (I-1)

45 Bajo atmósfera de N₂, se añadieron 0,23 partes de 5-(9,9-dibutil-7-dibutilamino-9H-fluoren-2-il)-tiofeno-2-carbaldehído (22a), 0,05 partes de ácido cianoacético y 0,017 partes de piperidina a 10 partes de acetonitrilo, seguido de mezclado y agitación. Después, la mezcla de reacción se calentó a 90°C y se hizo reaccionar durante 6 horas. Después de enfriar la mezcla de reacción a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtró obteniendo un sólido. Después, el sólido se lavó secuencialmente con agua, éter y acetonitrilo obteniendo un sólido de color rojo oscuro. Finalmente, este sólido de color rojo oscuro se purificó en una columna de gel de sílice usando diclorometano/metano como eluyente, obteniendo un compuesto (I-1) del presente ejemplo. Este compuesto estaba en forma de un sólido de color rojo oscuro y el rendimiento de este compuesto era 86%.

Ejemplo 5

Síntesis de ácido 2-ciano-3-[4-(9,9-dibutil-7-dibutilamino-9H-fluoren-2-il)-fenil]-acrílico (I-2)

60 El proceso para preparar el compuesto del presente ejemplo es igual que el descrito en el Ejemplo 4, a excepción de que se sustituye 5-(9,9-dibutil-7-dibutilamino-9H-fluoren-2-il)-tiofeno-2-carbaldehído (22a) por 4-(9,9-dibutil-7-dibutilamino-9H-fluoren-2-il)-benzaldehído (22b) en el presente ejemplo. Este compuesto estaba en forma de un sólido de color mandarina, y el rendimiento de este compuesto era 68%.

Ejemplos comparativos 1~10

Preparación de una célula solar sensibilizada por colorante

5 Un sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) se recubrió con una pasta que contenía partículas de TiO_2 con un diámetro de 20~30 nm una vez o varias veces, en el que el grosor del sustrato de vidrio era de 4 mm y la resistencia eléctrica del sustrato de vidrio es 10 Ω . Después, el sustrato de vidrio recubierto se sinterizó a 450°C durante 30 min, y el grosor de la capa porosa sinterizada de TiO_2 era 10 a 12 μm .

10 Se formularon los segundos colorantes orgánicos sensibilizados de las fórmulas (II-1) y (II-2) en una concentración de 1×10^{-4} M, y los primeros colorantes orgánicos sensibilizados de las fórmulas (I-1) y (I-2) se formularon en una concentración 5×10^{-4} M de, respectivamente. Entonces, los ánodos recubiertos con la capa de TiO_2 se empaparon en las soluciones de colorante de la fórmula (I-1), (I-2), (II-1), y (II-2) durante 2, 5, 7 y 24, respectivamente. Las condiciones de empapamiento se recogen en la Tabla 1 siguiente.

15 Se taladró un sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor formando un agujero con un diámetro de 0,75 μm , que se usó para inyectar el electrolito. Después, se recubrió una solución de H_2PtCl_6 (2 mg de Pt en 1 ml de etanol) sobre el sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor, y el sustrato de vidrio resultante se calentó a 400°C durante 15 min obteniendo un cátodo.

20 Secuencialmente, se dispuso una capa de polímero termoplástico con un grosor de 60 μm entre el fotoánodo y el cátodo. Estos dos electrodos se apretaron a 120 a 140°C para que se adhirieran entre sí.

25 Entonces, se inyectó un electrolito que era una solución de acetonitrilo que contenía I_2 0,03 M/LiI 0,03 M/*t*-butil-piridina 0,5 M. Después de sellar el agujero con la capa de polímero termoplástico, se obtuvo una célula solar sensibilizada por colorante del presente ejemplo comparativo.

TABLA 1

30

35

40

45

50

55

60

	Tiempo de empapamiento	Colorante orgánico sensibilizado
Ejemplo comparativo 1	2 H	I-2
Ejemplo comparativo 2	5 H	I-2
Ejemplo comparativo 3	8 H	I-2
Ejemplo comparativo 4	24 H	I-2
Ejemplo comparativo 5	8 H	I-1
Ejemplo comparativo 6	2 H	II-2
Ejemplo comparativo 7	5 H	II-2
Ejemplo comparativo 8	8 H	II-2
Ejemplo comparativo 9	24 H	II-2
Ejemplo comparativo 10	8 H	II-1

Ejemplos 6~12

65 *Preparación de una célula solar sensibilizada por colorante*

Un sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) se recubrió con una pasta que contenía partículas de TiO_2 con un diámetro de 20~30 nm una vez o varias veces, en el que el grosor del sustrato de vidrio era

de 4 mm y la resistencia eléctrica del sustrato de vidrio es 10 Ω . Entonces, el sustrato de vidrio recubierto se sinterizó a 450°C durante 30 min, y el grosor de la capa porosa sintetizada de TiO₂ era 10 a 12 μ m.

Secuencialmente, se llevó a cabo un proceso de coabsorción con dos clases de colorantes orgánicos sensibilizados. Primero, se formularon los segundos colorantes orgánicos sensibilizados de las fórmulas (II-1) y (II-2) en una concentración de 1×10^{-4} M, y los primeros colorantes orgánicos sensibilizados de las fórmulas (I-1) y (I-2) se formularon en una concentración 5×10^{-4} M de, respectivamente. Los ánodos recubiertos con la capa de TiO₂ se empaparon en la solución de colorante del segundo colorante orgánico sensibilizado durante 4 horas, y después se empaparon en la solución de colorante del primer colorante orgánico sensibilizado durante 1, 2, 4 y 6 horas. Las condiciones de empapamiento se recogen en la Tabla 2 siguiente.

Se taladró un sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor formando un agujero con un diámetro de 0,75 μ m, que se usó para inyectar el electrolito. Entonces, se recubrió una solución de H₂PtCl₆ (2 mg de Pt en 1 ml de etanol) sobre el sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor, y el sustrato de vidrio resultante se calentó a 400°C durante 15 min obteniendo un cátodo.

Secuencialmente, se dispuso una capa de polímero termoplástico con un grosor de 60 μ m entre el fotoánodo y el cátodo. Estos dos electrodos se apretaron a 120 a 140°C para que se adhirieran entre sí.

Entonces, se inyectó un electrolito que era una solución de acetonitrilo que contenía I₂ 0,03 M/LiI 0,03 M/*t*-butilpiridina 0,5 M. Después de sellar el agujero con la capa de polímero termoplástico, se obtuvo una célula solar sensibilizada por colorante del presente ejemplo.

TABLA 2

	Tiempo de empapamiento	Segundo colorante orgánico sensibilizado	Tiempo de empapamiento	Primer colorante orgánico sensibilizado
Ejemplo 6	4 H	II-2	1 H	I-2
Ejemplo 7	4 H	II-2	2 H	I-2
Ejemplo 8	4 H	II-2	4 H	I-2
Ejemplo 9	4 H	II-2	6 H	I-2
Ejemplo 10	4 H	II-2	4 H	I-1
Ejemplo 11	4 H	II-1	4 H	I-1
Ejemplo 12	4 H	II-1	4 H	I-2

Procedimientos de ensayo y resultados

Espectro UV-Vis

Los colorantes orgánicos sensibilizados de las fórmulas (I-1), (I-2), (II-1) y (II-2) se formularon con cloruro de metileno como disolvente, obteniendo soluciones de colorante. Después, se midió el espectro UV-Vis de cada solución de colorante.

La $\lambda_{\max}$ del colorante orgánico sensibilizado de la fórmula (I-1) es 427 nm, la $\lambda_{\max}$ del colorante orgánico sensibilizado de la fórmula (I-2) es 380 nm, la $\lambda_{\max}$ del colorante orgánico sensibilizado de la fórmula (II-1) es 491 nm, y la $\lambda_{\max}$ del colorante orgánico sensibilizado de la fórmula (II-2) es 526 nm.

ES 2 364 734 A1

Prueba para las características fotoeléctricas

Se midió la corriente de cortocircuito (J_{CC}), el voltaje a circuito abierto (V_{CA}), el factor de carga (FC) y la eficacia de conversión fotoeléctrica (η) de las células solares sensibilizadas por colorante preparados mediante los Ejemplos comparativos 1-4 y 6-9, y los Ejemplos 6-9 bajo una iluminación de 1,5 AM de luz estimulada. Los resultados de ensayo se muestran en las siguientes Tablas 3 y 4.

TABLA 3

Resultados de ensayo de las células solares sensibilizadas por colorante

	J_{CC} (mA/cm ²)	V_{CA} (V)	FC	η (%)
Ejemplo comparativo 1	7,51	0,69	0,62	3,23
Ejemplo comparativo 2	7,54	0,68	0,61	3,11
Ejemplo comparativo 3	5,46	0,63	0,64	2,20
Ejemplo comparativo 4	5,64	0,67	0,61	2,24
Ejemplo comparativo 6	11,10	0,67	0,55	4,09
Ejemplo comparativo 7	11,33	0,66	0,57	4,30
Ejemplo comparativo 8	10,61	0,65	0,53	3,67
Ejemplo comparativo 9	9,93	0,65	0,56	3,67
Ejemplo 6	11,70	0,70	0,58	4,80
Ejemplo 7	11,96	0,69	0,59	4,86
Ejemplo 8	11,93	0,70	0,59	5,00
Ejemplo 9	12,81	0,70	0,61	5,56

De acuerdo con los resultados de ensayo que se muestran en la Tabla 3, las características fotoeléctricas de las células solares sensibilizadas por colorante (Ejemplos 6-9), que se prepararon tanto con el primer colorante orgánico sensibilizado (a) como el segundo colorante orgánico sensibilizado (b) mediante un proceso de coabsorción, son mejores que aquellas preparadas con un único colorante orgánico sensibilizado primero (a) (es decir los Ejemplos comparativos 1-4) o con un único colorante orgánico sensibilizado segundo (b) (es decir los Ejemplos comparativos 6-9).

TABLA 4

Resultados de ensayo de las células solares sensibilizadas por colorante

	J_{CC} (mA/cm ²)	V_{CA} (V)	FC	η (%)
Ejemplo comparativo 3	5,46	0,63	0,64	2,20
Ejemplo comparativo 5	8,15	0,68	0,64	3,55
Ejemplo comparativo 8	10,61	0,65	0,53	3,67
Ejemplo comparativo 10	6,76	0,64	0,60	2,65
Ejemplo 8	11,93	0,70	0,59	5,00
Ejemplo 10	10,62	0,69	0,65	4,75
Ejemplo 11	9,34	0,66	0,62	3,81
Ejemplo 12	9,85	0,73	0,66	4,80

De acuerdo con los resultados de ensayo que se muestran en la Tabla 4, las características fotoeléctricas de las células solares sensibilizadas por colorante (Ejemplos 8, 10 y 11), que se preparan tanto con el primer colorante orgánico sensibilizado (fórmula (I-1) y (I-2)) como el segundo colorante orgánico sensibilizado (fórmula (II-1) y (II-2)) mediante un proceso de coabsorción, son mejores que aquellas preparadas con un único colorante orgánico sensibilizado primero (a) (es decir los Ejemplos comparativos 3-5) o con un único colorante orgánico sensibilizado segundo (b) (es decir los Ejemplos comparativos 8-10).

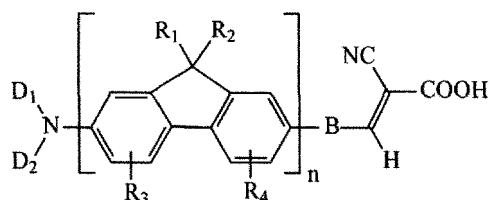
En otras palabras, la estructura del primer colorante orgánico sensibilizado es diferente de la del segundo colorante orgánico sensibilizado, de forma que la longitud de onda de absorción máxima entre el primer colorante orgánico sensibilizado y el segundo colorante orgánico sensibilizado es diferente en el espectro UV-vis. Por lo tanto, cuando dos colorantes orgánicos sensibilizados con diferentes longitudes de onda de absorción se coabsorben para preparar la célula solar sensibilizada por colorante, es posible aumentar la utilización del espectro en la región visible. Además, el procedimiento para llevar a cabo el proceso de coabsorción puede ajustarse de acuerdo con los tipos de los colorantes orgánicos sensibilizados, para aumentar la eficacia fotoeléctrica de la célula solar.

En conclusión, la presente invención es diferente de las técnicas anteriores en varios aspectos, como por ejemplo en los fines, procedimientos y eficacia, e incluso en tecnología e investigación y diseño. Aunque la presente invención se ha explicado haciendo referencia a su forma de realización preferida, debe entenderse que pueden practicarse muchas otras modificaciones y variaciones posibles sin alejarse del alcance de la invención tal y como se reivindica a continuación. Por lo tanto, el alcance de la presente invención debe definirse como las reivindicaciones anexas a este documento, y los anteriores ejemplos no deben interpretarse en modo alguno como limitantes del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un fotoánodo, que es un sustrato con una capa semiconductor que absorbe colorantes, en el que los colorantes comprenden:

(a) un primer colorante orgánico sensibilizado representado por la fórmula (I) siguiente, o una sal del mismo,

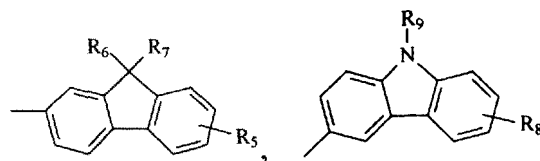


(I)

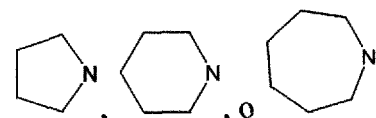
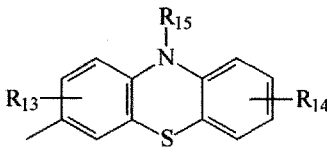
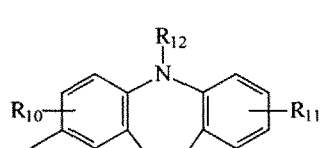
en la que

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente H, alquilo $C_1 \sim C_{12}$, alcoxi $C_1 \sim C_{12}$, o halógeno, y n es un número entero de 1, 2 ó 3;

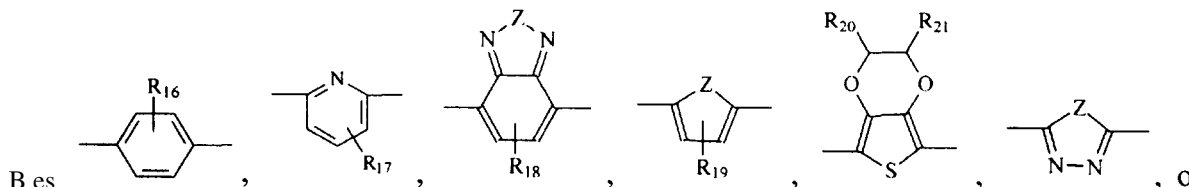
D_1 y D_2 son cada uno independientemente alquilo $C_1 \sim C_{12}$,



D_1 , D_2 y N están unidos formando



en las que, R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} , R_{11} , R_{13} y R_{14} son cada uno independientemente H, alquilo $C_1 \sim C_{12}$, alcoxi $C_1 \sim C_{12}$, amino, o halógeno, R_9 , R_{12} y R_{15} son cada uno independientemente H, o alquilo $C_1 \sim C_{12}$;

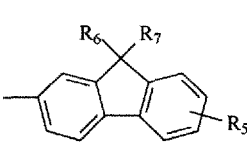
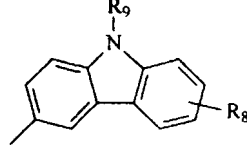


en las que R_{16} , R_{17} y R_{18} son cada uno independientemente H, alquilo $C_1 \sim C_{12}$, alcoxi $C_1 \sim C_{12}$, o halógeno, R_{19} , R_{20} , R_{21} y R_{22} son cada uno independientemente H, o alquilo $C_1 \sim C_{12}$ y Z es O, S, o Se; y

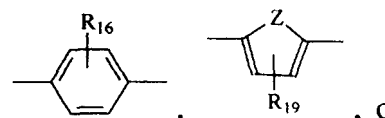
(b) un segundo colorante orgánico sensibilizado, en el que la diferencia de la longitud de onda de absorción máxima entre el primer colorante orgánico sensibilizado y el segundo colorante orgánico sensibilizado es superior a 50 nm.

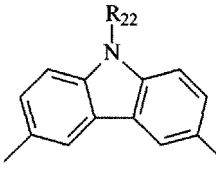
2. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 1, en el que n es 1.

3. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 1, en el que D₁ y D₂ son cada uno independientemente al-

quilo C₁~C₁₂, , o , en las que, R₅, R₆, R₇ y R₈ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, amino, o halógeno, R₉ es H, o alquilo C₁~C₁₂.

4. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 3, en el que B es

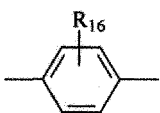
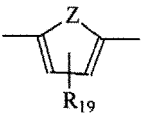


, en las que R₁₆ es H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, o halógeno, R₁₉ y R₂₂ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂ y Z es O, S, o Se.

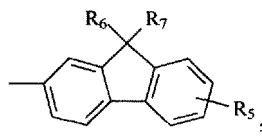
5. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 4, en el que Z es S y n es 1.

6. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 5, en el que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ y R₁₆ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, o alcoxi C₁~C₁₂.

7. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 6, en el que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ y R₁₆ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂.

8. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 1, en el que B es , o , en las que R₁₆ es H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, o halógeno, R₁₉ es H, o alquilo C₁~C₁₂ y Z es O, S, o Se.

9. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 8, en el que D₁ y D₂ son cada uno independientemente

alquilo C₁~C₁₂, o , en las que, R₅, R₆ y R₇ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, alcoxi C₁~C₁₂, amino, o halógeno.

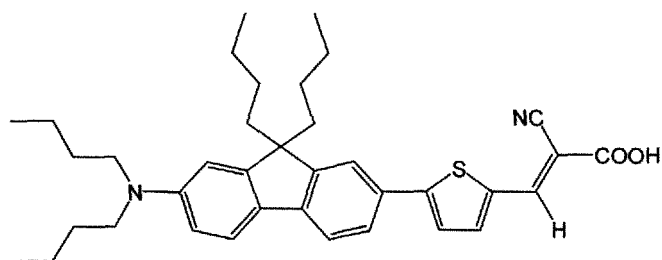
10. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 9, en el que Z es S y n es 1.

11. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 10, en el que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₁₆ son cada uno independientemente H, alquilo C₁~C₁₂, o alcoxi C₁~C₁₂.

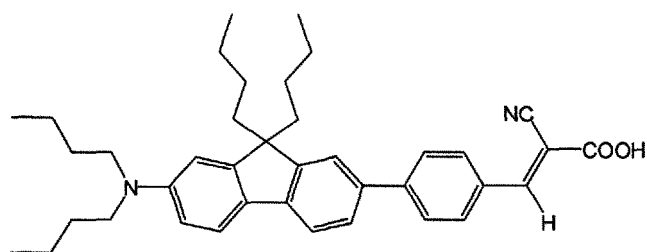
12. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 11, en el que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₁₆ son cada uno independientemente H, o alquilo C₁~C₁₂.

13. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 12, en el que, R₁₆ y R₁₉ es H.

14. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el primer colorante orgánico sensibilizado en el componente (a) es un compuesto representado por la fórmula (I-1), o (I-2) siguiente, o una sal del mismo:

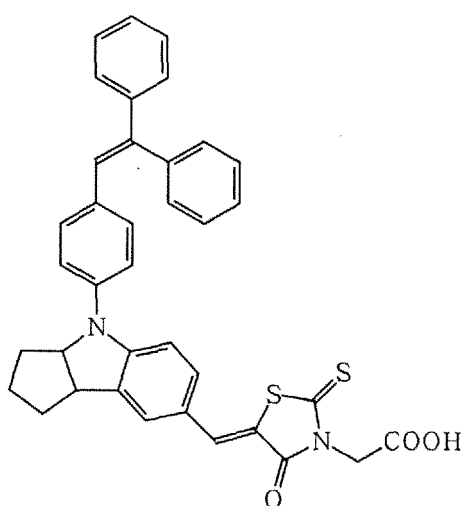


(I-1)

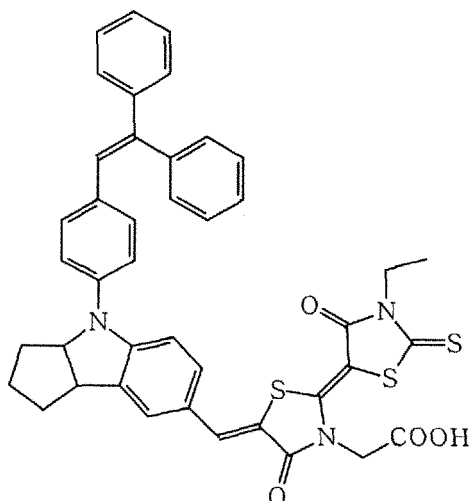


(I-2).

15. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el segundo colorante orgánico sensibilizado en el componente (b) es un compuesto representado por la fórmula (II-1), o (II-2) siguiente, o una sal del mismo:



(II-1)

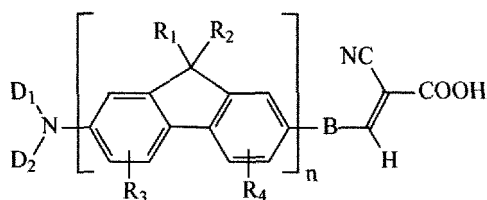


(II-2).

16. El fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 14, en el que el segundo colorante orgánico sensibilizado en el componente (b) es un compuesto representado por la fórmula (II-1) o (II-2), o una sal del mismo.

17. Una célula solar sensibilizada por colorante, que comprende:

(A) un fotoánodo, que es un sustrato con una capa semiconductor que absorbe colorantes, en el que los colorantes comprende: (a) un primer colorante orgánico sensibilizado representado por la fórmula (I) siguiente, o una sal del mismo,

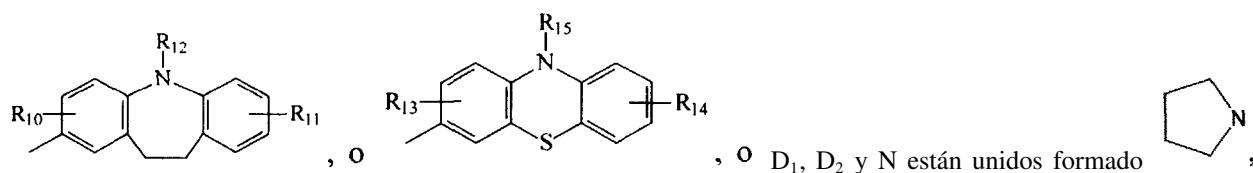
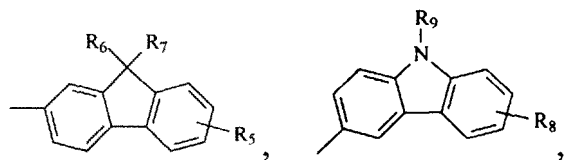


(I)

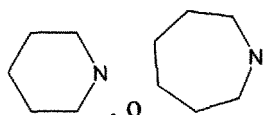
en la que

R_1 , R_2 , R_3 y R_4 son cada uno independientemente H, alquilo $C_1 \sim C_{12}$, alcoxi $C_1 \sim C_{12}$, o halógeno y n es un número entero de 1, 2 ó 3;

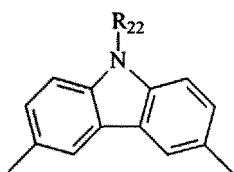
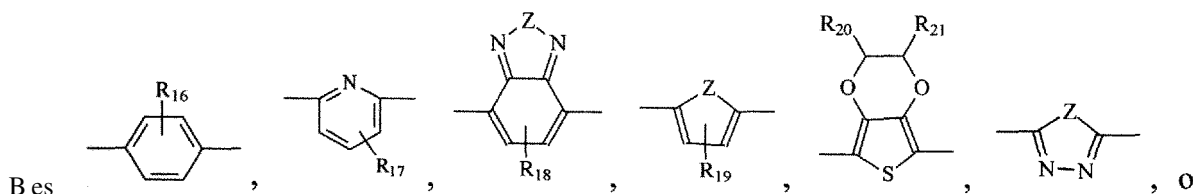
D_1 y D_2 son cada uno independientemente alquilo $C_1 \sim C_{12}$,



, o D_1 , D_2 y N están unidos formando



5 en las que, R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_{10} , R_{11} , R_{13} y R_{14} son cada uno independientemente H, alquilo $C_1 \sim C_{12}$, alcoxi $C_1 \sim C_{12}$, amino, o halógeno, R_9 , R_{12} y R_{15} son cada uno independientemente H, o alquilo $C_1 \sim C_{12}$;



20 en las que R_{16} , R_{17} y R_{18} son cada uno independientemente H, alquilo $C_1 \sim C_{12}$, alcoxi $C_1 \sim C_{12}$, o halógeno, R_{19} , R_{20} , R_{21} y R_{22} son cada uno independientemente H, o alquilo $C_1 \sim C_{12}$ y Z es O, S, o Se; y (b) un
25 segundo colorante orgánico sensibilizado, en el que la diferencia de la longitud de onda de absorción máxima entre el primer colorante orgánico sensibilizado y el segundo colorante orgánico sensibilizado es superior a 50 nm;

(B) un cátodo; y

(C) una capa de electrolito, situada entre el fotoánodo y el cátodo.

18. Un procedimiento para fabricar la célula solar sensibilizada por colorante, que comprende las siguientes etapas:

- 35 (1) proporcionar un fotoánodo como se reivindica en la reivindicación 1;
- (2) proporcionar un segundo sustrato;
- (3) formar una capa metálica sobre el segundo sustrato;
- 40 (4) montar el fotoánodo y el segundo sustrato, en el que la capa semiconductor está situada frente a la capa metálica y se forma un espacio de alojamiento entre el fotoánodo y el segundo sustrato;
- (5) llenar el espacio de alojamiento con un electrolito; y
- 45 (6) sellar el espacio de alojamiento.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031631

②② Fecha de presentación de la solicitud: 05.11.2010

③② Fecha de prioridad: **05-11-2009**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
Y	US 20070073052 A1 (VELUSAMY, M.) 29.03.2007, párrafos 14-24; página 3, compuesto 3; párrafo 37; reivindicaciones 1-4,10,12-14,16.	1-13,15,17,18
Y	EP 1981118 A1 (SONY CORPORATION) 15.10.2008, página 3, compuesto 3; páginas 9-11, reivindicaciones 1-4,10-16; página 7, párrafo 37.	1-13,15,17,18
A	KONNO, A. et al. "Metal free organic dye-sensitized solid-state solar cell". Abstract 262, 214th ECS meeting, Octubre 12-Octubre 17 2008. Available on line from http://www.electrochem.org/meeting/scheduler7abstracts/214/0262.pdf . Ver página 1, columna, párrafo 3, figura 1.	1-18
A	HORIUCHI et al. "High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes". Journal American Chemical Society, 2004, Vol. 126, páginas 12218-12219. Ver página 12218, columna 1, figura 1.	1-18
A	LEE, K. et al. "Effects of co-adsorbate and additive on the performance of dye-sensitized solar cells: A photophysical study". Solar Energy materials & Solar Cells, 2007, Vol. 91, páginas 1426-1431. Ver página 1426, resumen: página 1427, figura 1.	1-18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
08.07.2011

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

H01L31/042 (2006.01)**H01G9/20** (2006.01)**C07D213/22** (2006.01)

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

H01L, H01G, C07D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, CAS.

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.07.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-18	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 14 y 16	SI
	Reivindicaciones 1-13, 15, 17 y 18.	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 20070073052 A1 (VELUSAMY, M.)	29.03.2007
D02	EP 1981118 A1 (SONY CORPORATION)	15.10.2008

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un fotoánodo que incorpora como colorantes un fluoreno de formula general I junto a un segundo colorante cuya longitud de onda de absorción máxima difiere del primer colorantes en al menos 50 nm, a una célula solar sensibilizada por colorante que incorpora dicho fotoánodo y al procedimiento de preparación de la célula solar.

El documento D01 divulga un fotoánodo que incorpora como colorantes fluorenos de formula general D-Sp1-Ch-Sp2-Acc-Y que coinciden con los de la solicitud cuando D es un grupo dialquilo o diario, Ch es un grupo tienil-fluoreno, Sp1 y Sh2 son enlaces simples, Acc es un grupo cianovinil e Y es un grupo carboxílico (página 3, compuesto 3; páginas 9-11, reivindicaciones 1-4, 10-16,). El fotoánodo se utiliza para la fabricación de células solares sensibilizadas por colorantes. Las células se construyen incorporando un segundo sustrato al fotoánodo que contiene los colorantes depositados sobre dióxido de titanio y añadiendo un electrolito formado por I₂, LiI y t-butil piridina (página 7, párrafo 37).

La diferencia que existe entre la invención recogida en las reivindicaciones 1-13, 15, 17 y 18 de la solicitud y el documento D01 radica en la utilización en el fotoánodo de otro colorante además del fluoreno, cuya longitud de onda de absorción máxima difiere de la del fluoreno en más de 50 nm.

El problema técnico planteado en la solicitud es la provisión de una composición colorante que posea un rango de absorción longitud de onda ancho.

Esto se consigue en la solicitud utilizando una composición colorante que incorpora a un colorante fluorénico, de formula general I, un segundo colorante cuya longitud de onda de absorción máxima difiere del primero en al menos 50 nm, como puede ser un colorante indolínico de formula general II.

Este problema y su correspondiente solución ya han sido divulgados en D02, donde se divulga la utilización de una composición colorante para células solares con un rango de absorción de longitud de onda ancho, mediante la adición al colorante que posee una región de longitud de onda de absorción estrecha (colorante A) de un colorante con una región de longitud de onda de absorción ancha y con una longitud de onda de absorción máxima que difiere en más 50 nm del colorante anterior A (colorante indolínico B, coincidente con el compuesto II-2 de la solicitud) (párrafos 14-24; página 3, compuesto 3; párrafo 37; reivindicaciones 1-4, 10, 12-14 y 16).

Un experto en la materia podría incorporar las características divulgadas en D02 a la invención recogida en D01, dando como resultado el objeto técnico de las reivindicaciones 1-13, 15, 17 y 18 de la solicitud.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1-13, 15, 17 y 18 carece de actividad inventiva a la luz de lo divulgado en los documentos D01 y D02.

Las reivindicaciones 14 y 16 de la solicitud se refieren a un fotoánodo que incorpora como colorantes fluorenos de formula I-1 o I-2 funcionalizados con un grupo dibutilamino en posición 9 del fluoreno, junto a otro colorante cuya longitud de onda de absorción máxima difiere del primero en al menos 50 nm.

Dado que no se han encontrado divulgados en el estado de la técnica ejemplos concretos de fotoánodos que incorporen fluorenos funcionalizados en posición 9 por grupos dialquilamino, se considera que a la luz del estado de la técnica no sería evidente para un experto en la materia la preparación de un fotoánodo que incorpora como colorantes los fluorenos I-1 o I-2 funcionalizados con un grupo dibutilamino junto a otro colorante cuya longitud de onda de absorción máxima difiere del primero en al menos 50 nm.

Por lo tanto, la invención definida en las reivindicaciones 14 y 16 es nueva y posee actividad inventiva (Art. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).