



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 357 717**

⑫ Número de solicitud: 201001336

⑬ Int. Cl.:

C07F 15/00 (2006.01)

C07D 213/79 (2006.01)

C09B 57/00 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

H01G 9/20 (2006.01)

⑭

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

⑮ Fecha de presentación: **08.10.2010**

⑯ Prioridad: **08.10.2009 TW 098134108**

⑰ Fecha de publicación de la solicitud: **29.04.2011**

Fecha de la concesión: **30.11.2011**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:
19.08.2011

⑲ Fecha de anuncio de la concesión: **14.12.2011**

⑳ Fecha de publicación del folleto de la patente:
14.12.2011

㉑ Titular/es: **EVERLIGHT USA, Inc.**
10570 Southern Loop Blvd.
Pineville, North Carolina 26134, US

㉒ Inventor/es: **Huang, Li-Ya y**
Hung, Chiu-Ming

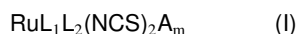
㉓ Agente: **Fàbrega Sabaté, Xavier**

㉔ Título: **Complejo de rutenio novedoso y componente fotoeléctrico usando el mismo.**

㉕ Resumen:

Complejo de rutenio novedoso y componente fotoeléctrico usando el mismo.

La presente invención se refiere a un complejo de rutenio y un componente fotoeléctrico usando el mismo, y el complejo de rutenio se representa por la fórmula (I) siguiente:



en la que L_1 , L_2 , A y X se definen igual que en la memoria descriptiva. El complejo de rutenio de la presente invención es adecuado para una Célula Solar Sensibilizada por Colorante (CSSC). Por lo tanto, constituyen una mejora las características fotoeléctricas de la CSSC fabricada con el complejo de rutenio de la presente invención.

ES 2 357 717 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 40.2.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Complejo de rutenio novedoso y componente fotoeléctrico usando el mismo.

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

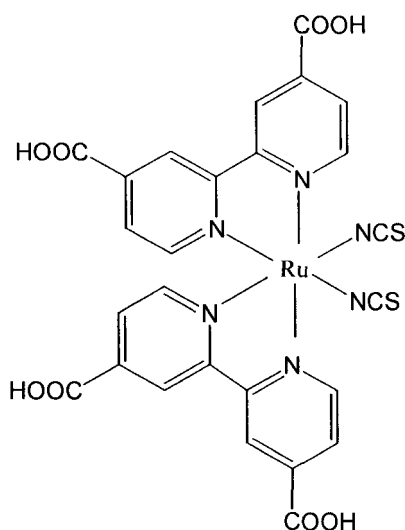
La presente invención se refiere a un complejo de rutenio y un componente fotoeléctrico usando el mismo y, más particularmente, a un complejo de rutenio que se usa para las células solares sensibilizadas por colorante (CSSC), y un componente fotoeléctrico usando el mismo.

2. Descripción de la técnica relacionada

Con el avance de la tecnología industrial, el mundo entero se enfrenta a dos problemas muy serios, la crisis energética y la contaminación medio ambiental. Uno de los medios eficaces para resolver la crisis energética global y para reducir la contaminación medio ambiental es la célula solar, que puede convertir la energía solar en electricidad. Ya que la célula solar sensibilizada por colorante tiene las ventajas de tener un bajo coste de fabricación, producción a gran escala, mayor flexibilidad, transmitancia de la luz y es capaz de incorporarse en edificios, la aplicación de la célula solar sensibilizada por colorante ha llegado a ser cada vez más atractiva.

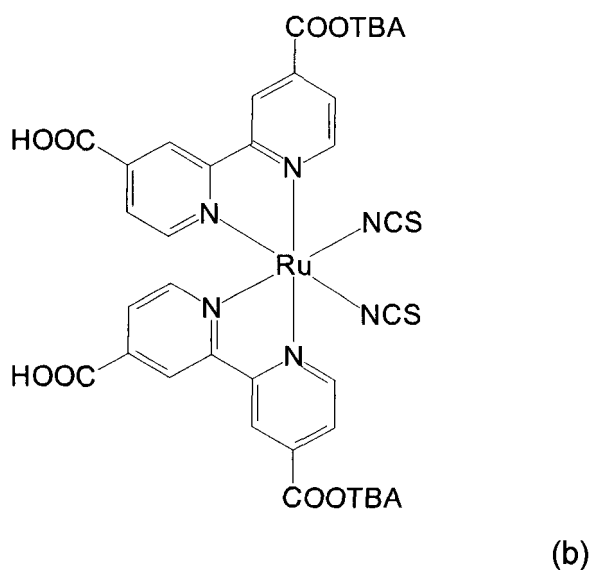
Recientemente, Grätzel *et al.* divulgaron una serie de publicaciones (por ejemplo, O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* 1991, 353, 737), que muestran la viabilidad de la célula solar sensibilizada por colorante. La estructura general de la célula solar sensibilizada por colorante comprende un ánodo, un cátodo, una capa de dióxido de titanio nanoporoso, un colorante y un electrolito, en el que el colorante juega una función crítica 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 de un espectro ancho de absorción, coeficiente alto de absorción molar, estabilidad térmica y estabilidad a la luz.

El laboratorio de Grätzel ha publicado una serie de complejos de rutenio como los colorantes para la célula solar sensibilizada por colorante. En 1993, el laboratorio de Grätzel publicó una célula solar sensibilizada por colorante preparada con un colorante de N3, y la eficacia de conversión de la célula solar sensibilizada por colorante era del 10,0% bajo la iluminación de una luz estimulada de AM 1,5. El valor de la eficacia de conversión de fotón incidente a corriente (IPCE) del colorante N3 es del 80% en el intervalo de 400 a 600 nm. Aunque se han desarrollado cientos de complejos de rutenio, la eficacia de conversión de los complejos colorantes no es tan buena como la del colorante N3. La estructura del colorante N3 se representa por la siguiente fórmula (a).

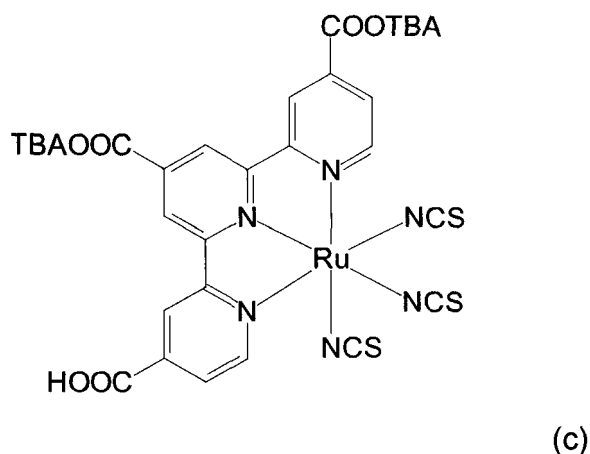


(a)

En 2003, el laboratorio de Grätzel publicó detalles de una célula solar sensibilizada por colorante preparada con un colorante N719, y la eficacia de conversión de la célula solar sensibilizada por colorante mejoró en un 10,85% bajo la iluminación de luz estimulada de AM 1,5, en la que la estructura del colorante N719 se representa por la siguiente fórmula (b).



25 El laboratorio de Grätzel también publicó una célula solar sensibilizada por colorante preparada con un colorante de color negro en 2004, y la eficacia de conversión de la célula solar sensibilizada por colorante era del 11,04% bajo la iluminación de luz estimulada de AM 1,5. El colorante de color negro puede aumentar la respuesta espectral en una región roja e IR cercano, por lo que la eficacia de conversión de la célula solar sensibilizada por colorante puede mejorar. La estructura del colorante de color negro se representa por la siguiente fórmula (c).



50 Con la excepción de los complejos de rutenio, tales como el colorante N3, el colorante N719 y el colorante negro, otros complejos que pueden usarse en la célula solar sensibilizada por colorante son complejos de platino, complejos de osmio, complejos de hierro y complejos de cobre. Sin embargo, los resultados de diversos estudios muestran que la eficacia de conversión de los complejos de rutenio es todavía mejor que otros tipos de compuestos colorantes.

55 Los colorantes para la célula solar sensibilizada por colorante influyen enormemente la eficacia de conversión. Por lo tanto, es deseable proporcionar un compuesto colorante que pueda mejorar la eficacia de conversión de la célula solar sensibilizada por colorante.

Sumario de la invención

60 La presente invención sirve para proporcionar un complejo de rutenio novedoso, que se usa para una célula solar sensibilizada por colorante para mejorar la eficacia fotoeléctrica de la célula solar sensibilizada por colorante.

65 La presente invención sirve también para proporcionar una célula solar sensibilizada por colorante, que tiene una propiedad fotoeléctrica excelente.

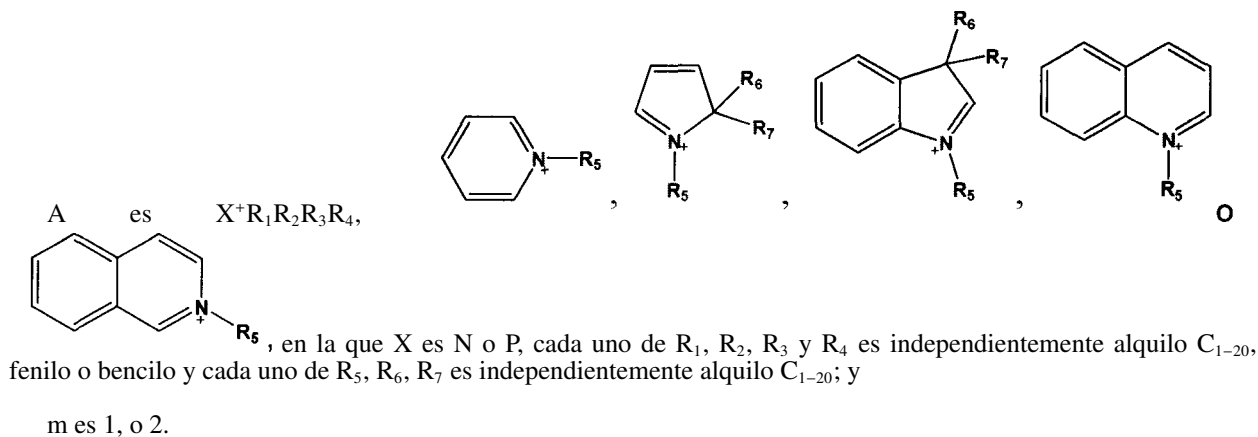
Por lo tanto, la presente invención proporciona un complejo de rutenio, que se representa por la siguiente fórmula (I):



en la que

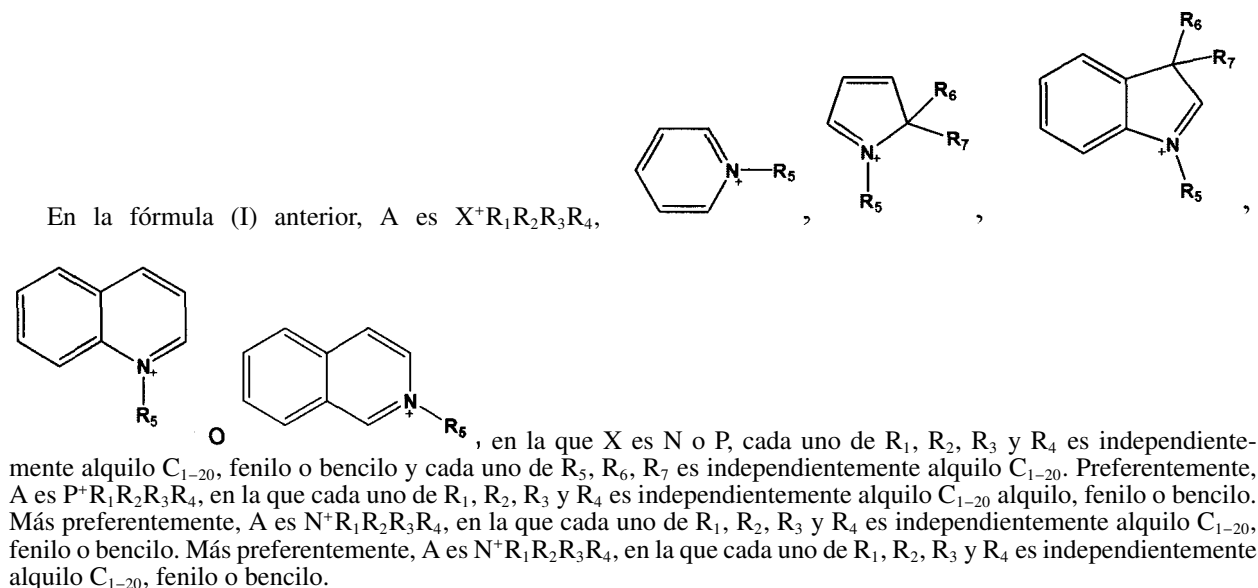
L_1 es ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico, ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-disulfónico o ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-difosfónico;

L_2 es 2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo ó 2,2'-bipiridin-4,4'-ditridecilo;



En la fórmula (I) anterior, L_1 puede ser ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico, ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-disulfónico o ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-difosfónico. Preferentemente, L_1 es ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico.

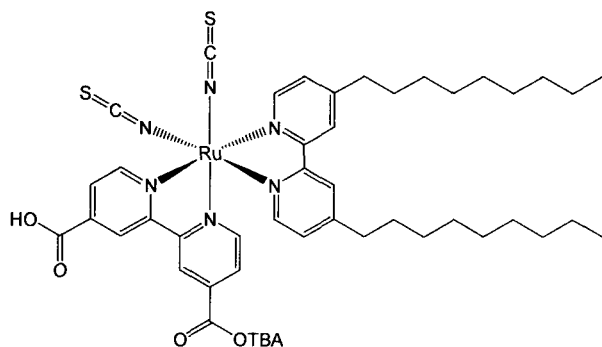
En la fórmula (I) anterior, L_2 puede ser 2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo ó 2,2'-bipiridin-4,4'-ditridecilo. Preferentemente, L_2 es 2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo.



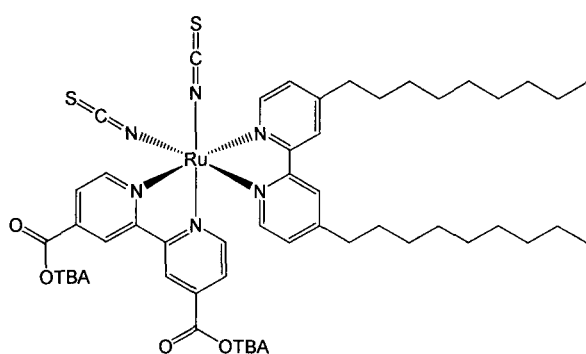
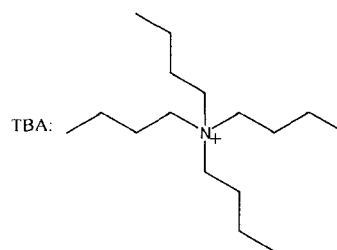
En la fórmula (I) anterior, m puede ser 1 ó 2. Preferentemente, m es 1.

ES 2 357 717 B2

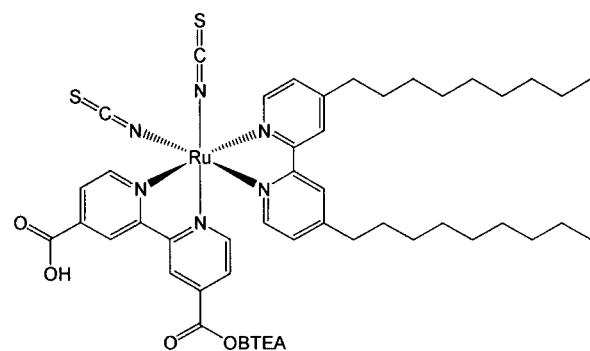
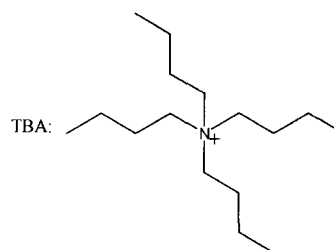
Los ejemplos específicos de complejo de rutenio representado por la fórmula (I) anterior son:



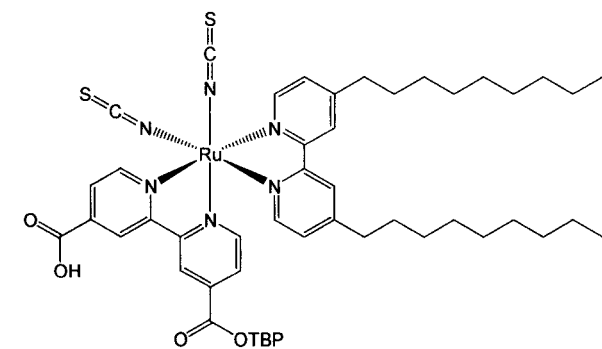
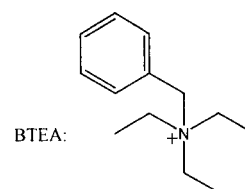
(I-1)



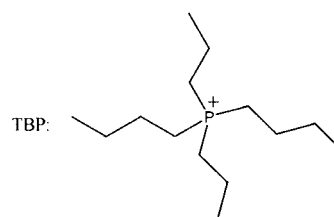
(I-2)

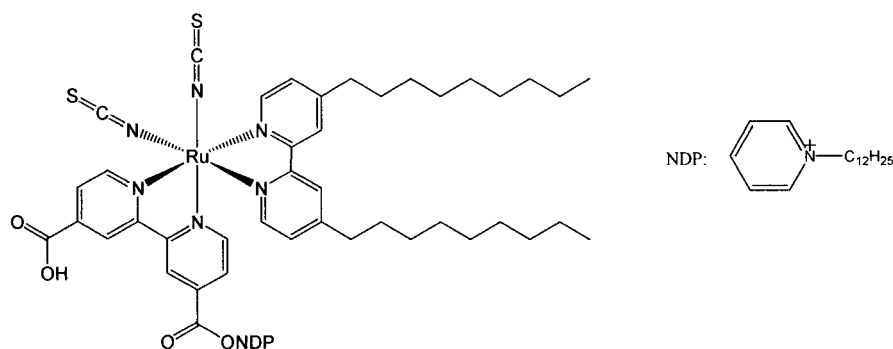


(I-3)

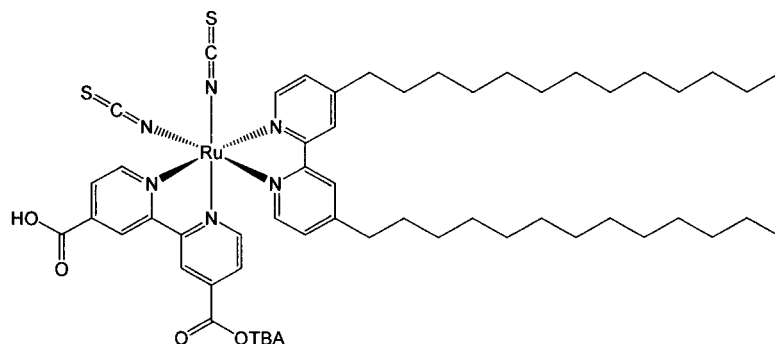


(I-4)





(I-5)



(I-6)

La presente invención también proporciona una célula solar sensibilizada por colorante, que comprende el complejo de rutenio que se ha mencionado anteriormente.

Además, la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención comprende: (a) un fotoánodo que comprende el complejo de rutenio que se ha mencionado anteriormente; (b) un cátodo; y (c) una capa de electrolito dispuesta entre el fotoánodo y el cátodo.

En la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención, el fotoánodo comprende: un sustrato transparente, una capa conductora transparente, una capa semiconductor porosa y un colorante del complejo de rutenio.

En la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención, el material del sustrato transparente para el fotoánodo 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 buena resistencia a la humedad, resistencia a disolventes y resistencia al clima. Por lo tanto, la célula solar sensibilizada por colorante puede resistir la humedad o los gases del exterior gracias al sustrato transparente. Los ejemplos específicos del sustrato transparente incluyen, pero sin limitarse a, sustratos inorgánicos transparentes, tales como cuarzo y vidrio; sustratos plásticos transparentes, tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(2,6-naftalato de etileno) (PEN), policarbonato (PC), polietileno (PE), polipropileno (PP) y polimida (PI). Además, el espesor del sustrato transparente no está particularmente limitado, y puede cambiarse de acuerdo con la transmitancia y las exigencias para las propiedades de la célula solar sensibilizada por colorante. Preferentemente, el material del sustrato transparente es vidrio.

Además, en la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención, el material de la capa conductora transparente puede ser óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ u óxidos basados en estaño.

Además, en la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención, la capa semiconductor porosa puede fabricarse de partículas semiconductoras. Las partículas semiconductoras adecuadas incluyen Si, TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅, TiSrO₃ y la combinación de las mismas. Preferentemente, las partículas semiconductoras son partículas de TiO₂. 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 espesor de la capa semiconductor porosa es de 5-25 μm .

En la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención, el complejo de rutenio puede ser el complejo de rutenio que se ha mencionado anteriormente.

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

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

Además, la presente invención proporciona adicionalmente una solución colorante que comprende el complejo de rutenio que se ha mencionado anteriormente.

La solución de colorante de la presente invención comprende: (A) el 0,01-1% en peso del complejo de rutenio que se ha mencionado anteriormente; y (B) el 99-99,99% en peso de disolvente orgánico, que se selecciona entre el grupo que consiste en acetonitrilo, metanol, etanol, propanol, butanol, dimetil formamida y N-metil-2-pirrolidinona.

Otros objetos, ventajas y características novedosas de la invención serán más evidentes a partir de la siguiente descripción detallada.

Descripción detallada de la forma de realización preferida

El complejo de rutenio de la presente invención puede sintetizarse por los siguientes métodos.

Se sintetiza *cis*-di(tiocianato)(ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico)(2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo)rutenio (II) (colorante Z907) de acuerdo con el método descrito en *Nature Material*, **2003**, 2, 402-407.

Se dispersa *cis*-di(tiocianato)(ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico)(2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo)rutenio (II) en agua destilada, y se añade una solución acuosa al 10% de hidróxido de tetrabutilamonio al mismo para ajustar el valor de pH de la solución de reacción a 11. Después, la solución de reacción se agita hasta que el complejo de rutenio se disuelve en agua completamente. Finalmente, el valor de pH de la solución de reacción se ajusta a 4,6 con ácido nítrico_(ac.) 0,1 M para obtener el complejo de rutenio representado por la fórmula (I-1).

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

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 buena resistencia a la humedad, resistencia a disolventes y resistencia al clima. Por lo tanto, la célula solar sensibilizada por colorante puede resistir la humedad o los gases del exterior gracias al sustrato transparente. Los ejemplos específicos de sustrato transparente incluyen, pero sin limitarse a, sustratos inorgánicos transparentes, tales como cuarzo o vidrio; sustratos plásticos transparentes, tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(2,6-naftalato de etileno) (PEN), policarbonato (PC), polietileno (PE), polipropileno (PP) y polimida (PI). Además, el espesor del sustrato transparente no está particularmente limitado, y puede cambiarse de acuerdo con la transmitancia y las exigencias de las propiedades de la célula solar sensibilizada por colorante. En una forma de realización específica, el material del sustrato transparente es sustrato de vidrio.

Además, el material de la capa conductora transparente puede ser óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ u óxidos basados en 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 fabricada de partículas semiconductoras. Las partículas semiconductoras adecuadas pueden incluir Si, TiO₂, SnO₂, ZnO, WO₃, Nb₂O₅, TiSrO₃ y la combinación de las mismas. En primer lugar, las partículas semiconductoras se preparan en forma de pasta, y después el sustrato conductor transparente se recubre con la pasta. El método de recubrimiento usado en el presente documento puede ser recubrimiento con paleta, serigrafía, recubrimiento por rotación, recubrimiento por pulverización o recubrimiento humectante. Además, el recubrimiento puede aplicarse una o más veces, para obtener una capa semiconductor porosa con el espesor adecuado. La capa semiconductor puede ser una sola capa o múltiples capas, en las que cada una 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 con un espesor de 5 a 20 μm, y después las partículas semiconductoras con diámetros de 200 a 400 nm se recubren con un espesor de 3 a 5 μm sobre las mismas. Después de secar el sustrato recubierto a 50-100°C, el sustrato recubierto se sinteriza a 400-500°C durante 30 min para obtener una capa semiconductor multicapa.

El complejo de rutenio puede disolverse en un disolvente adecuado para preparar una solución colorante. Los disolventes adecuados incluyen, pero sin limitarse a, acetonitrilo, metanol, etanol, propanol, butanol, dimetil formamida, N-metil-2-pirrolidinona o la combinación de los mismos. En la presente, el sustrato transparente recubierto con la ca-

pa semiconductor se sumerge en una solución colorante para que la capa semiconductor absorba completamente el colorante en la solución colorante. Después de que se complete la absorción de colorante, el sustrato transparente recubierto con la capa semiconductor se saca 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 particularmente limitado, y puede incluir cualquier material con conductividad. Por otro lado, el material del cátodo puede ser un material aislante, siempre que haya una capa conductora formada sobre la superficie del cátodo frente al fotoánodo. El material del cátodo puede ser un material con estabilidad electroquímica. Los ejemplos no limitantes adecuados para el material del cátodo incluyen Pt, Au, C o similares.

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

Se presenta un método específico para la fabricación de la célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención como se indica a continuación.

En primer lugar, 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 o varias veces por un proceso de serigrafado. Después, el sustrato de vidrio recubierto se sinteriza a 450°C durante 30 min.

El complejo de rutenio se disuelve en una mezcla de acetonitrilo y *t*-butanol (1:1 v/v) para formular una solución colorante de un complejo de rutenio. Después, el sustrato de vidrio que se ha mencionado anteriormente con capa porosa de TiO_2 se sumerge en la solución colorante. Después de que la capa porosa de TiO_2 absorba el colorante en la solución colorante, el sustrato de vidrio resultante se saca y se seca para obtener un fotoánodo.

Un sustrato de vidrio recubierto con óxido de estaño dopado con flúor se perfora para formar una entrada con un diámetro de 0,75 μm , en el que la entrada 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, una capa de polímero termoplástico con un espesor de 60 μm se dispone entre el fotoánodo y el cátodo. Estos dos electrodos se presionan a 120 a 140°C para adherirlos entre sí.

Después, se inyecta un electrolito, en el que el electrolito es una solución de acetonitrilo que contiene I_2 0,03 M/LiI 0,3 M/*t*-butil-piridina 0,5 M. Después de cerrar herméticamente la entrada con una capa de polímero termoplástico, se obtiene una célula solar sensibilizada por colorante de la presente invención.

Los siguientes ejemplos están intencionados con fines de ilustración de la presente invención. Sin embargo, el ámbito de la presente invención debe definirse según las reivindicaciones adjuntas a la misma, y los siguientes ejemplos no deben interpretarse como limitantes en ningún modo del ámbito de la presente invención. Sin explicaciones específicas, la unidad de las partes y porcentajes usados en los ejemplos se calcula en peso y la temperatura se representa por grados Celsius (°C). La relación entre las partes en peso y las partes en volumen es igual que la relación entre kilogramo y litro.

Forma de Realización 1

Síntesis de cis-di(tiocianato)(ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico)(2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo)rutenio (II) (tetrabutylamonio) (I-1)

A un matraz de reacción se le añadieron 1 parte de *cis*-di(tiocianato)(ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico) (2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo)rutenio (II) (colorante Z907) preparado de acuerdo con el método descrito en *Nature Material*, **2003**, 2, 402-407, y 10 partes de agua desionizada, y la solución de reacción se agitó para dispersar el complejo de rutenio. Después, se añadió gota a gota una solución acuosa al 10% de hidróxido de tetrabutylamonio en la solución de reacción para ajustar el valor de pH de la solución de reacción a 11. La solución de reacción se agitó continuamente hasta que el complejo de rutenio se disolvió completamente en el agua. Después, se usó ácido nítrico_(ac.) 0,1 M para ajustar el valor de pH de la solución de reacción a 4,6. Después de agitar la solución de reacción durante 18 h, se usó el filtro de vidrio sinterizado para quitar filtrando el producto seguido del uso de 5 partes de agua destilada con pH 4,1 para lavar el producto. Finalmente, se obtuvieron 0,43 partes de producto sólido de color negro (I-1), y el rendimiento del producto (I-1) fue del 85%.

Forma de Realización 2

Síntesis de cis-di(tiocianato)(ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico)(2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo)rutenio (II) bis(tetrabutilamonio) (I-2)

- 5 A un matraz de reacción se le añadieron 1 parte de cis-di(tiocianato)(ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico) (2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo)rutenio (II) (colorante Z907) preparado de acuerdo con el método descrito en *Nature Material*, **2003**, 2, 402-407, y 10 partes de agua desionizada, y la solución de reacción se agitó para dispersar el complejo de rutenio. Después, se añadió gota a gota una solución acuosa al 10% de hidróxido de tetrabutilamonio en la solución de reacción para ajustar el valor de pH de la solución de reacción a 11. La solución de reacción se agitó continuamente hasta que el complejo de rutenio se disolvió completamente en el agua. Después, se usó ácido nítrico_(ac.) 0,1 M para ajustar el valor de pH de la solución de reacción a 5,5. Después de agitar la solución de reacción durante 18 h, se usó el filtro de vidrio sinterizado para quitar filtrando el producto seguido del uso de 5 partes de agua destilada con pH 4,1 para lavar el producto. Finalmente, se obtuvieron 0,44 partes del producto sólido de color negro (I-2), y el rendimiento del producto (I-2) fue del 70%.

Forma de Realización 3

- 20 *Síntesis de cis-di(tiocianato)(ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico)(2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo)rutenio (II) (benciltrietilamonio) (I-3)*

- 25 El compuesto de la presente forma de realización se sintetizó mediante el mismo método que se ha ilustrado en la Forma de Realización 1, con la excepción de que se sustituyeron 10 partes de agua desionizada con 5 partes de agua desionizada y 5 partes de metanol, y la solución acuosa de hidróxido de tetrabutilamonio se sustituyó con una solución acuosa de hidróxido de benciltrietilamonio (TCI Co., Ltd.,). Finalmente, se obtuvieron 0,35 partes del producto sólido de color negro (I-3), y el rendimiento del producto (I-3) fue del 71%.

30 Forma de Realización 4

Síntesis de cis-di(tiocianato)(ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico)(2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo)rutenio (II) (tetrabutilfosfonio) (I-4)

- 35 El compuesto de la presente forma de realización se sintetizó mediante el mismo método que se ha ilustrado en la Forma de Realización 1, con la excepción de que se sustituyeron 10 partes de agua desionizada con 5 partes de agua desionizada y 5 partes de metanol, y la solución acuosa de hidróxido de tetrabutilamonio se sustituyó con una solución acuosa de hidróxido de tetrabutilfosfonio. Finalmente, se obtuvieron 0,42 partes del producto sólido de color negro (I-4), y el rendimiento del producto (I-4) fue del 81%.

40

Forma de Realización 5

- 45 *Síntesis de cis-di(tiocianato)(ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico)(2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo)rutenio (II) (1-dodecilpiridinio) (I-5)*

- 50 El compuesto de la presente forma de realización se sintetizó mediante el mismo método que se ha ilustrado en la Forma de Realización 1, con la excepción de que se sustituyeron 10 partes de agua desionizada con 5 partes de agua desionizada y 5 partes de metanol, y la solución acuosa de hidróxido de tetrabutilamonio se sustituyó con una solución acuosa de hidróxido de 1-dodecilpiridinio, que se formuló por el 98% del reactivo de cloruro de 1-dodecilpiridinio (ALDRICH). Finalmente, se obtuvieron 0,32 partes del producto sólido de color negro (I-5), y el rendimiento del producto (I-5) fue del 63%.

55 Forma de Realización 6

Preparación de una célula solar sensibilizada por colorante

- 60 Un sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor (FTO) se recubrió una o más veces con una pasta que contenía partículas de TiO₂ con un diámetro de 20~30 nm, en la que el espesor del sustrato de vidrio era de 4 mm y la resistencia eléctrica del sustrato de vidrio es de 10 Ω. Después, el sustrato de vidrio recubierto se sinterizó a 450°C durante 30 min, y el espesor de la capa porosa de TiO₂ sinterizada era de 10 a 12 μm.

- 65 El complejo de rutenio preparado por la Forma de Realización 1 se disolvió en una mezcla de acetonitrilo y *t*-butanol (1:1 v/v), y se obtuvo una solución colorante que contenía complejo de rutenio 0,5 M. Después, el sustrato de vidrio que se ha mencionado anteriormente cubierto con una capa porosa de TiO₂ se sumergió en la solución colorante para que el colorante se adhiriese sobre la capa porosa de TiO₂. Después de 16 a 24 horas, el sustrato de vidrio resultante se sacó y se secó y después se obtuvo un fotoánodo.

ES 2 357 717 B2

Un sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor se perforó para formar una entrada con un diámetro de $0,75\ \mu\text{m}$, en el que la entrada se usó para inyectar el electrolito. Después, el sustrato de vidrio cubierto con óxido de estaño dopado con flúor se recubrió con una solución de H_2PtCl_6 (2 mg de Pt en 1 ml de etanol), y el sustrato de vidrio resultante se calentó a 400°C durante 15 min para obtener un cátodo.

Secuencialmente, una capa de polímero termoplástico con un espesor de $60\ \mu\text{m}$ se dispuso entre el fotoánodo y el cátodo. Estos dos electrodos se presionaron a 120 a 140°C para adherirlos entre sí.

Después, se inyectó un electrolito, que era una solución de acetonitrilo que contenía I_2 0,03 M/LiI 0,3 M/*t*-butilpiridina 0,5 M. Después de cerrar herméticamente la entrada con una capa de polímero termoplástico, se obtuvo una célula solar sensibilizada por colorante de la presente forma de realización.

Forma de Realización 7

Preparación de una célula solar sensibilizada por colorante

El proceso para preparar la célula solar sensibilizada por colorante de la presente forma de realización era el mismo que el que se ha descrito en la Forma de Realización 6, con la excepción de que el complejo de rutenio preparado por la Forma de Realización 1 se sustituyó con el complejo de rutenio preparado por la Forma de Realización 2.

Forma de Realización 8

Preparación de una célula solar sensibilizada por colorante

El proceso para preparar la célula solar sensibilizada por colorante de la presente forma de realización era el mismo que el que se ha descrito en la Forma de Realización 6, con la excepción de que el complejo de rutenio preparado por la Forma de Realización 1 se sustituyó con el complejo de rutenio preparado por la Forma de Realización 3.

Forma de Realización 9

Preparación de una célula solar sensibilizada por colorante

El proceso para preparar la célula solar sensibilizada por colorante de la presente forma de realización era el mismo que el que se ha descrito en la Forma de Realización 6, con la excepción de que el complejo de rutenio preparado por la Forma de Realización 1 se sustituyó con el complejo de rutenio preparado por la Forma de Realización 4.

Forma de Realización comparativa 10

Preparación de una célula solar sensibilizada por colorante

El proceso para preparar la célula solar sensibilizada por colorante de la presente forma de realización comparativa era el mismo que el que se ha descrito en la Forma de Realización 6, con la excepción de que el complejo de rutenio preparado por la Forma de Realización 1 se sustituyó con Z907.

Métodos de ensayo y resultados

Ensayo para las características fotoeléctricas

La corriente de cortocircuito (J_{CC}), el voltaje a circuito abierto (V_{CA}), el factor de carga (FC), la eficacia de conversión fotoeléctrica (η) y la eficacia de conversión de fotón incidente a corriente (IPCE) de las células solares sensibilizadas por colorantes preparadas por las Formas de Realización 6-9 y la Forma de Realización Comparativa se midieron bajo la iluminación de luz estimulada AM 1,5. Los resultados de ensayo se muestran en la Tabla 1 siguiente:

TABLA 1

Resultados de ensayo del colorante y la célula solar sensibilizada por colorante

	Colorante	J_{cc} (mA/cm ²)	V_{CA} (V)	FC	η (%)
Forma de Realización 6	I-1	0,739	9,60	64,82	4,60
Forma de Realización 7	I-2	0,728	9,60	61,19	4,28
Forma de Realización 8	I-3	0,746	9,68	64,88	4,68
Forma de Realización 9	I-4	0,736	9,53	64,31	4,51
Forma de Realización Comparativa	Z907	0,740	8,72	65,41	4,22

Los resultados de ensayo de la Tabla 1 muestran que la corriente de cortocircuito (J_{cc}), el voltaje a circuito abierto (V_{CA}) y el factor de relleno (FF) de la célula solar sensibilizada por colorante preparada por el complejo de rutenio de la presente invención son mejores en comparación con la célula solar sensibilizada por colorante preparada por el colorante Z907. Esto significa que el complejo de rutenio de la presente invención puede mejorar la eficacia de conversión fotoeléctrica de la célula solar sensibilizada por colorante.

En conclusión, la presente invención es diferente de las técnicas anteriores en muchas maneras, tales como en fines, métodos y eficacia, o incluso en tecnología e investigación y diseño. Aunque la presente invención se ha explicado en relación con su forma de realización preferida, se ha de entender que pueden hacerse otras muchas modificaciones y variaciones sin alejarse del ámbito de la invención según se reivindica más adelante en el presente documento. Por lo tanto, el ámbito de la presente invención debe definirse según las reivindicaciones adjuntas a la presente, y los ejemplos anteriores no deben interpretarse como limitantes en ningún modo del alcance de la presente invención.

Aunque la presente invención se ha explicado en relación con su forma de realización preferida, se ha de entender que pueden hacerse otras muchas modificaciones y variaciones sin alejarse del ámbito de la invención según se reivindica más adelante en el presente documento.

REIVINDICACIONES

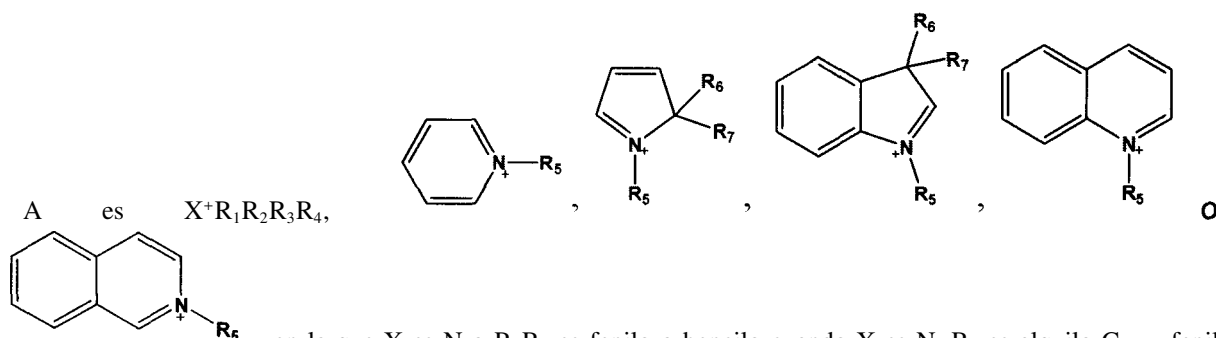
1. Un complejo de rutenio representado por la fórmula (I) siguiente:



en la que

L_1 es ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico, ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-disulfónico o ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-difosfónico;

L_2 es 2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo ó 2,2'-bipiridin-4,4'-ditridecilo;



, en la que X es N o P, R_1 es fenilo o bencilo cuando X es N, R_1 es alquilo C_{1-20} , fenilo o bencilo cuando X es P, cada uno de R_2 , R_3 y R_4 es independientemente alquilo C_{1-20} , fenilo o bencilo y cada uno de R_5 , R_6 , R_7 es independientemente alquilo C_{1-20} ; y

m es 1 ó 2.

2. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 1, en el que L_1 es ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico.

3. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 1, en el que L_1 es 2,2'-bipiridil-4,4'-disulfónico.

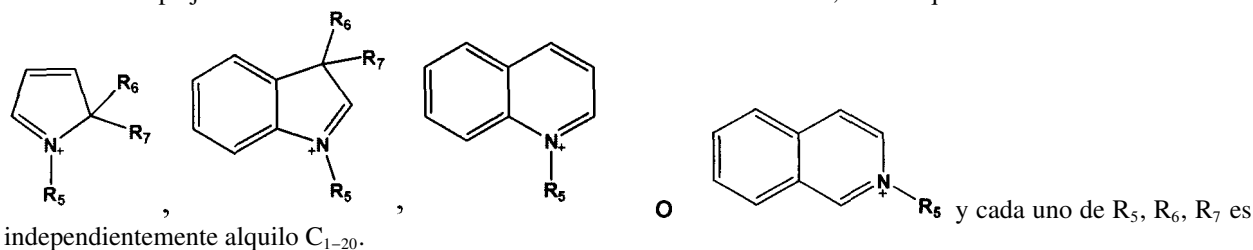
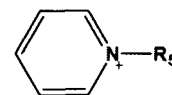
4. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 1, en el que L_1 es ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-difosfónico.

5. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 1, en el que L_2 es 2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo.

6. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 2, en el que L_2 es 2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo.

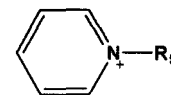
7. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 2, en el que A es $\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$, R_1 es fenilo o bencilo, cada uno de R_2 , R_3 y R_4 es independientemente alquilo C_{1-20} , fenilo o bencilo.

8. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 2, en el que A es

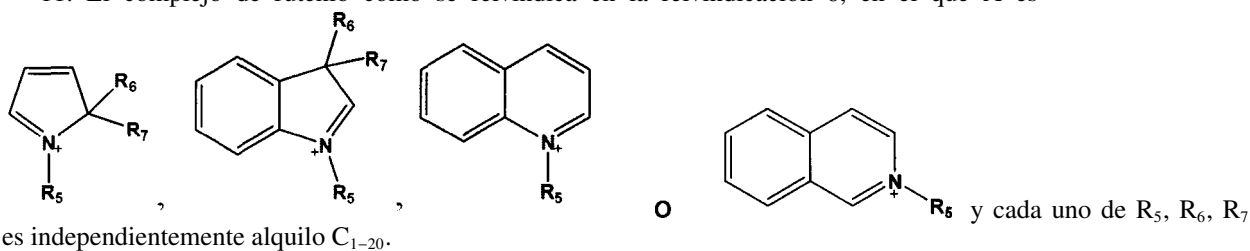


9. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 2, en el que m es 1.

10. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 6, en el que A es $\text{N}^+\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$, R_1 es fenilo o bencilo, cada uno de R_2 , R_3 y R_4 es independientemente alquilo C_{1-20} , fenilo o bencilo.



11. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 6, en el que A es

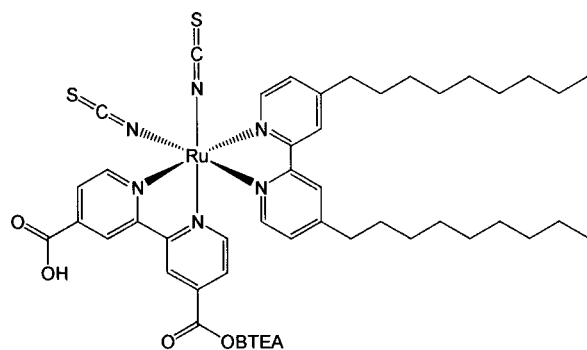


12. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 6, en el que m es 1.

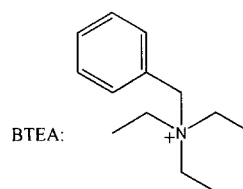
13. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 11, en el que m es 1.

14. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 1, en el que el complejo de rutenio es un compuesto colorante para una célula solar sensibilizada por colorante.

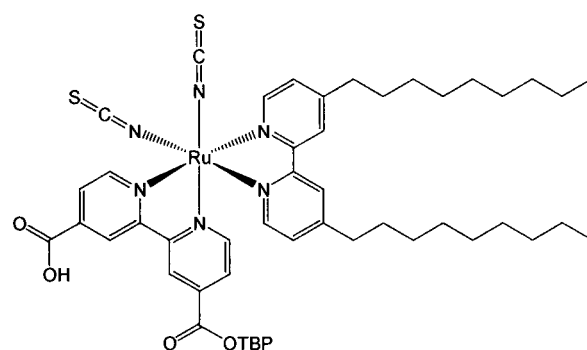
15. Un complejo de rutenio representado por las fórmulas (I-3) o (I-4) siguientes:



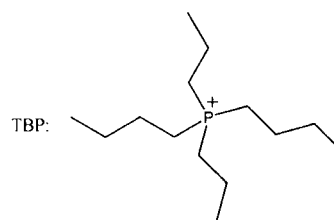
(I-3)



BTEA:



(I-4).



TBP:

16. El complejo de rutenio como se reivindica en la reivindicación 15, en el que el complejo de rutenio es un compuesto colorante para una célula solar sensibilizada por colorante.

17. Una célula solar sensibilizada por colorante que comprende:

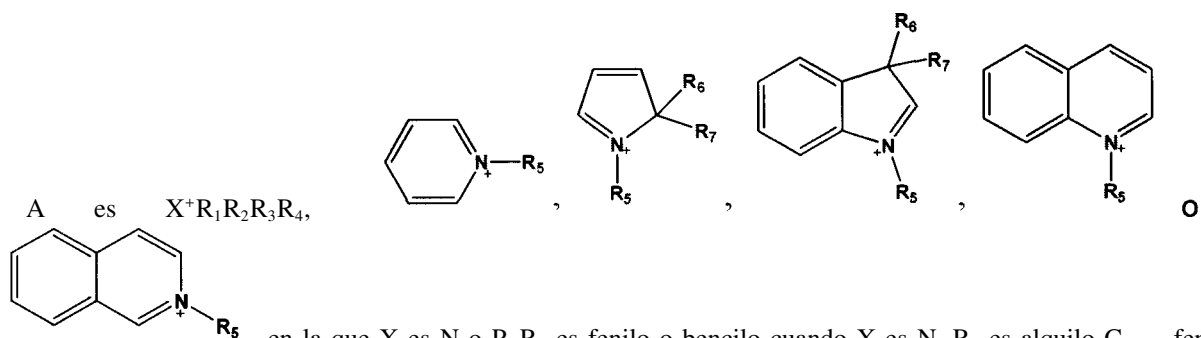
(a) un fotoánodo, que comprende un complejo de rutenio representado por la fórmula (I) siguiente:



en la que

L_1 es ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico, ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-disulfónico o ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-difosfónico;

L_2 es 2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo ó 2,2'-bipiridina-4,4'-ditridecilo;



m es 1 ó 2;

(b) un cátodo; y

(c) una capa de electrolito dispuesta entre el fotoánodo y el cátodo.

18. Una solución colorante que comprende:

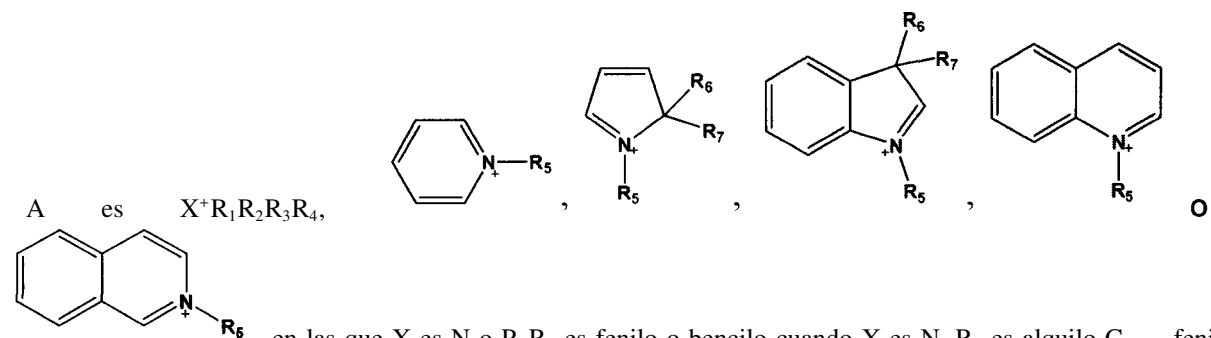
(A) un complejo de rutenio representado por la fórmula (I) siguiente, en el que el contenido del complejo de rutenio es del 0,01-1% en peso:



en la que

L_1 es ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico, ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-disulfónico o ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-difosfónico;

L_2 es 2,2'-bipiridil-4,4'-dinonilo ó 2,2'-bipiridina-4,4'-ditridecilo;



m es 1 ó 2; y

(B) un disolvente orgánico, en el que el contenido de disolvente orgánico es del 99,99-99% en peso, y el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo que consiste en acetonitrilo, metanol, etanol, propanol, butanol, dimetil formamida y N-metil-2-pirrolidinona.



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201001336

②② Fecha de presentación de la solicitud: 08.10.2010

③② Fecha de prioridad: **08-10-2009**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2009062615 A1 (SONY CORPORATION) 22.05.2009, páginas 3-14; página 19, ejemplo 1; páginas 30-32; figura 9.	1-18
A	US 20080110496 A1 (SAMSUNG ELECTRONICS) 15.05.2008, página 1, párrafos 9-11; página 2, fórmula 2.	1-18
A	EP 1178084 A1 (NEOMAT S.A.) 06.02.2002, columna 2, párrafo 5; columna 6, líneas 37-54.	1-18
A	US 7538217 B1 (EVERLIGHT USA, INC) 26.05.2009, reivindicaciones 1-9.	1-18
A	US 20090209762 A1 (NATIONAL CENTRAL UNIVERSITY, TW.) 20.08.2009, reivindicaciones 1-4.	1-18
A	GAMSTEDT, H. et al. "Photoelectrochemical Studies of ionic liquid-containing solar cells sensitized with different polypyridyl-ruthenium complexes". Polyhedron, 2009, Vol. 28, páginas 757-762. Ver resumen; página 758, apartado 2.2; página 759, 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
14.04.2011

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07F15/00 (2006.01)

C07D213/79 (2006.01)

C09B57/00 (2006.01)

H01L51/00 (2006.01)

H01G9/20 (2006.01)

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

C07F, C07D, C09B, H01L, H01G

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: 14.04.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-18	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-18	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	WO 2009062615 A1 (SONY CORPORATION)	22.05.2009

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 complejos de rutenio de fórmula general I, a una célula solar sensibilizada por colorante que incorpora dicho complejo y a una solución colorante que comprende el complejo de rutenio.

El documento D01 divulga sales amónicas de complejos de rutenio de fórmula general $(NR_4)_m[(HA)_a(A)_b-N_n]MX_p$ que solapan con las definidas en la reivindicación 1 de la solicitud cuando M es rutenio, el grupo $(NR_4)_m$ es el grupo 2,2-bipiridil-4,4-dinonilo, el grupo $[(HA)_a(A)_b-N_n]$ son las formas básicas y ácidas del ácido 2,2-bipiridil-4,4-dicarboxílico, del ácido 2,2-bipiridil-4,4-disulfónico o del ácido 2,2-bipiridil-4,4-dicarboxílico y X es el anión NCS^- (página 3 - página 14). Entre las sales amónicas preparadas se encuentra la disal amónica del colorante Z907 que coincide con el compuesto I-2 definido en la reivindicación 15 de la solicitud. Dicha sal una vez purificada se trató con ácido nítrico y el precipitado se disolvió en acetonitrilo/t-butano, ajustando el pH de la solución a 6-7 con hidróxido de tetrabutilamonio, se obtiene así una solución de una sal amónica de dicho colorante (páginas 30-32; Figura 9). Dicha solución puede ser usada directamente para recubrir una capa de un semiconductor nanoporoso, al cual se añade un electrolito y un electrodo de platino para la obtención de una célula solar sensibilizada por colorante (página 19, ejemplo 1).

Por tanto, el objeto de la invención definido en las reivindicaciones 1-18 de la solicitud se encuentra recogido en el documento D01, careciendo así de novedad (Art.6.1 LP 11/1986).