



(12)

BREVET DE INVENȚIE

- (21) Nr. cerere: **a 2020 00195**
(22) Data de depozit: **10/04/2020**
(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2023** BOPI nr. **3/2023**

(41) Data publicării cererii:
30/12/2020 BOPI nr. **12/2020**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "BABEȘ BOLYAI" DIN
CLUJ-NAPOCA,
STR.MIHAIL KOGĂLNICEANU NR.1,
CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(72) Inventatori:
• **TERENTI NATALIA,
STR.INDEPENDENȚEI, NR.10, BL.1, AP.26,
CHIȘINĂU, MD;**
• **GIURGI GAVRIL-IONEL, STR.ȘCOLII,
NR.6, ÎNTRERĂURI, MM, RO;**
• **SZOLGA LORANT ANDRAS,
STR.EROILOR, NR.78, AP.12, FLOREȘTI,
CJ, RO;**

• **GROSU ION, BLD.21 DECEMBRIE 1989,
NR.23-35, AP.81, CLUJ-NAPOCA, CJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**J. RONCALI ȘI I. GROSU, "THE DAWN OF
SINGLE MATERIAL ORGANIC SOLAR
CELL", ADV. SCI. VOL. 6, PP. 1-27, 2019;**
**N. TERENTI, I. GROSU ȘI J. RONCALI,
"NON-FULLERENIC ACCEPTORS BASED
ON FUSED RING SYSTEM FOR SINGLE
MOLECULAR ORGANIC SOLAR CELL",
CONFERINȚA INTERNAȚIONALĂ
"ACHIEVMENTS AND PERSPECTIVES OF
MODERN CHEMISTRY", CHIȘINĂU, 2019**

(54) **PROCEDEU PENTRU OBTINEREA DE CELULE SOLARE
ORGANICE STABILE DE TIPUL
ITO/ZnO/DONOR+ACCEPTOR/MoO₃/AI FOLOSIND
UN DONOR DE TIP INDACENODITIOFENIC ȘI ACCEPTORI
FULERENICI (PC₆₁BM)**



1 Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a unor celule solare organice
2 inverse ITO/ZnO/donor + acceptor/MoO₃/Al obținute folosind un donor original de tipul sis-
3 temelor aromatice cu nuclee condensate (1) și acceptorul PC₆₁BM (2, compus comercial)
4 (I, fig. 1a).

5 **J. Roncali și I. Grosu, "The dawn of single material organic solar cell", Adv. Sci.**
6 **2019, 6, 1801026, pp. 1-27** descriu celule solare organice cu un singur component bazate
7 pe materiale ambivalente care conțin unități donodre și acceptoare de electroni. În document
8 se face o trecere în revista materialelor utilizate în construcția celulelor solare organice și
9 metodelor de obținere a acestora, unde la pag. 9 col. 2 se face referire la utilizarea de
10 poli(DTBDT) sintetizați prin cuplarea Stille între dibromo-DTBDT și diferiți compuși distanil-
11 BDT substituiți.

12 **N. Terenti, I. Grosu și J. Roncali, "Non-fullerene acceptors based on fused ring**
13 **system for single molecular organic solar cell", la Conferința Internațională**
14 **"Achievements and perspectives of modern chemistry", Chișinău, Moldova 9-11**
15 **octombrie 2019**, se referă la indacenditiofen ca unitate centrală de construcție pentru sin-
16 teza moleculelor acceptoare pentru celulele solare organice.

17 Celulele solare organice propuse în acest brevet au caracteristici optoelectronice
18 foarte bune (valori PCE > 1%), au o stabilitate remarcabilă în timp fără să necesite un sistem
19 de protecție (prin acoperire cu un film izolator). Procedeu implică o serie de etape prin care
20 diversele straturi ale celulei solare sunt depuse și analizate și se utilizează un donor ușor
21 accesibil prin sinteza organică (1). Donorul este un compus original de tipul derivaților inda-
22 cenoditiofenului în care substituenții structurii centrale sunt unități robuste de tipul benzo-
23 furanului, iar unitatea centrală face parte din clasa derivaților pentaciclici condensati diti-
24 fenici. Compusul 1 a fost obținut de către inventatori printr-o procedură originală bazată pe
25 o reacție de cuplare de tip Stille (Schema 1). În schema 1, intermediarii 3-5 [Chen S.-H.;
26 Chen C.-P.; Chao T.-C; Ting C; Lin C.-S.; Ko B.-T., *Synthesis, Characterization, and*
27 *Photovoltaic Properties of Novei Semiconducting Polymers with Thiophene-Phenylene*
28 *- Thiophene (TPT) as Coplanar Units, Macromolecules, 2008, 41, 5519-5526; Li Y.;*
29 *Tatum W. K.; Onorato J. W.; Barajas S. D.; Yanga Y. Y.; Luscombe C. K., An*
30 *indacenodithiophene-based semiconducting polymer with high ductility for*
31 *stretchable organic electronics, Polym. Chem., 2017, 8, 5185-5193] și derivatul 2-
32 tributilstaniu al benzofuranului [Tsai Y.-W.; Ni J.-S.; Wu F.-L.; Yeh M.-C. P.; Cheng Y.-J.;
33 Tsai L.-Z.; Yu, S.-Y.; Ting S.-Y.; Chen L.-Y.; Wen Y. S.; Lee M. M.; Lin J. T., *Bipolar*
34 *transport materials for electroluminescence applications, Organic Electronics, 2016,*
35 **30, 265-274] sunt deja raportați în literatura. 2,5-Dibromo-tereftalatul de dietil (compusul de**
36 pornire, CAS: 18013-97-3), *p*-bromo-hexilbenzenul (CAS: 23703-22-2) și derivatul
37 tributilstaniat al tiofenului (CAS: 54663-78-3) sunt compuși comerciali. Pentru comparație au
38 fost fabricate și celule de tipul „bulk” obișnuite (numite și „directe”; structura
39 ITO/PEDOT/donor + acceptor/Al, fig. 1b) care au prezentat eficiențe mai scăzute (PCE <
40 0,8%) și o stabilitate în timp foarte redusă (degradare de 50% în 12 h). Cu toate că există
41 date în literatură referitoare la obținerea de celule inverse [Chander N.; Singh S.; Iker
42 S.S.K., *Stability and reliability of P₃HT:PC₆₁BM inverted organic solar cells, Sol.*
43 *Energ. Mat. Sol. C, 2017, 161, 407-415; Chen D.; Zhang C.; Wang Z.; Zhang J.; Feng Q.;*
44 *Xu S.; Zhou X.; Hao Y., Performance Comparison of Conventional and Inverted*
45 *Organic Bulk Heterojunction Solar Cells from Optical and Electronical Aspects, {IEEE}*
46 *Tran. Electron Devices, 2013, 60, 451-457; Yeom H. R.; Heo J.; Kim G.-H.; Ko S.-J.;*
47 *Song S.; Jo Y.; Kim J.Y.; Walker B.; Kim, J. Y., Optimal top electrodes for inverted**

<i>polymer solar cells</i> , Phys. Chem. Chem. Phys., 2015,77,2152-2159; Sun Y. M.; Seo, J. H.; Takacs, C. J.; Seiffter, J.; Heeger, A. J., <i>Inverted Polymer Solar Cells Integrated with a Low-Temperature-Annealed Sol-Gel-Derived ZnO Film as an Electron Transport Layer</i> , Adv. Mater, 2011, 23, 1679-1683; Wang Y.; Cong H.; Yu B.; Zhang Z.; Zhan X., <i>Efficient Inverted Organic Solar Cells Based on a Fullerene Derivative-Modified Transparent Cathode</i> , Materials, 2017, 10, 1064-1072; Min J.; Luponosov Y. N.; Zhang Z.-G.; Ponomarenko S. A.; Ameri T.; Li, Y.; Brabec, C. J., <i>Interface Design to Improve the Performance and Stability of Solution-Processed Small-Molecule Conventional Solar Cells</i> , Adv. Energy Mater., 2014, 1400816-1400825; You H.; Dai L.; Zhang Q.; Chen D.; Jiang Q.; Zhang C, <i>Enhanced Performance of Inverted Non-Fullerene Organic Solar Cells by Using Metal Oxide Electron and Hole-Selective Layers with Process Temperature < 150 °C</i> , Polymers, 2018,10, 725-735], procedurile utilizate sunt personalizate pentru fiecare tip de celulă solară organică în parte, fiind necesare investigații amănunțite și elaborarea unor proceduri adaptate pentru fiecare caz în parte.	1 3 5 7 9 11 13
Scopul prezentei invenții constă în elaborarea unor proceduri eficiente și reproductibile pentru obținerea donorului 1 și a celulelor solare organice inverse de tipul ITO/ZnO/donorul 1 + PC ₆₁ BM/MoO ₃ /Al folosind donorul 1 și acceptorul PC ₆₁ BM. Din schema de sinteză a donorului 1, ultima reacție, cuplajul Stille, care decurge cu un randament foarte bun (65%) și implică utilizarea unor condiții de reacție particulare (timp de reacție, solvenți, temperatura de lucru) este propusă de inventatori în locul unei posibile reacții de cuplaj de tip Suzuki.	15 17 19 21
Invenția va fi descrisă în detaliu în cele ce urmează în legătură și cu fig. 1...9, care reprezintă:	23
- fig. 1, reprezentări schematice ale celulelor solare organice "bulk" inverse (I)/directe (II) și formulele structurale ale donorului (1) și acceptorului (2) propuși pentru fabricarea noilor celule solare organice;	25
- fig. 2, spectrul ¹ H RMN (400 MHz, CD ₂ Cl ₂) al compusului 1;	27
- fig. 3, spectrul ¹³ C RMN (100 MHz, CD ₂ Cl ₂) al compusului 1;	29
- fig. 4, spectrul de masă (HR MS, ApPCI) al compusului 1;	29
- fig. 5, spectrul de absorbție UV-Vis normalizat al compusului 1 înregistrat în soluție și în film subțire;	31
- fig. 6, voltamograma ciclică a compusului 1 înregistrată în soluție 0,10 M de Bu ₄ NPF ₆ /CH ₂ Cl ₂ , electrod de Pt, viteza de scanare 100mV/s;	33
- fig. 7, masca 1 pentru depunerea MoO ₃ și masca 2 pentru depunerea electrozilor de aluminiu;	35
- fig. 8, caracteristica de densitate de curent (J _{sc}) în funcție de tensiune (V _{oc});	37
- fig. 9, eficiența cuantică externă (EQE).	37
<i>Procedura de sinteză pentru obținerea compusului 1</i>	39
Compusul dibromurat 5 (0,25 g, 0,23 mmol) și derivatul 2-tributilstanic al benzo-furanului (0,28 g, 0,7 mmol) se dizolvă în 50 mL toluen. Amestecul de reacție este degazat de câteva ori după care se adaugă în porțiuni mici catalizatorul Pd(PPh ₃) ₄ (0,02 g, 0,018 mmol). Amestecul de reacție se încălzește la 100°C și acesta este menținut la această temperatură timp de 24 h. Amestecul de reacție este răcit la temperatura camerei, apoi se adaugă 35 mL soluție saturată de NaF și masa de reacție rezultată este agitată timp de 1 h la această temperatură. La terminarea agitării se adaugă 100 mL de apă și masă de reacție rezultată se extrage cu 3 x 50 mL eter etilic. Fazele organice reunite se usucă timp de 6 h pe sulfat de magneziu anhidru (5 g). Compusul curat se obține după filtrarea soluției eterice și îndepărtarea solventului la rotavapor prin purificare pe coloană cromatografică cu silica gel, utilizând ca eluent eterul de petrol.	41 43 45 47 49

RO 134664 B1

1 Caracterizarea compusului 1

Aspect: solid portocaliu; punct de topire: 244-245°C; randament: 65%; Rf: 0,15 (coloană cromatografică cu silica gel; eter de petrol).

^1H RMN (400 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 7,55 (d, $J = 8$ Hz, 2 H), 7,51 (s, 2 H), 7,46 (d, $J = 8$ Hz, 2 H) 7,40 (s, 2 H) 7,28-7,24 (semnale suprapuse, 4 H), 7,21 (d, $J = 8,4$ Hz, 8 H), 7,12 (d, $J = 8,4$ Hz, 8 H) 6,88 (s, 2 H), 2,56 (m, 8 H), 1,61 (m, 8 H), 1,34-1,27 (semnale suprapuse, 24 H), 0,86 ppm (m, 12 H).

^{13}C RMN (100 MHz, CD_2Cl_2) δ (ppm): 157,3, 155,0, 154,3, 151,9, 142,5, 142,1, 141,9, 136,1, 135,7, 129,7, 129,0, 128,3, 124,9, 123,7, 121,2, 120,8, 118,0, 111,3, 101,5, 63,6, 36,0, 32,2,32,0,29,6,23,1, 14,4 ppm.

HRMS (APCI⁺, Orbit Trap): Calculat pentru $\text{C}_{80}\text{H}_{83}\text{S}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$: 1139, 5829; găsit: 1139, 5881.

13 Rezultate privind experimentele efectuate pentru a determina proprietățile optoelectronice ale compusului 1

Pentru compusul 1 au fost înregistrate spectre de absorbție UV-Vis, atât în soluție (CH_2Cl_2) cât și pentru compusul depus (cu ajutorul spin coater-ului) în strat subțire pe un suport de sticlă (fig. 5). Filmul a fost obținut utilizând o soluție 0,1 M a compusului 1 în diclorometan la o viteză de 4000 rot/min a spin-coater-ului. Caracterizarea compusului 1 a fost completată cu datele de voltametrie ciclică (fig. 6).

Spectrul UV-Vis în soluție prezintă două maxime de absorbție la 430 și 455 nm. În spectrul UV-Vis al filmului la temperatura camerei se observă o deplasare batocromă a maximelor de absorbție la 436 și 462 nm.

Voltametria ciclică a compusului 1 s-a realizat folosind o soluție 0,1 M de hexafluorofosfat de tetrabutilamoniu cu rol de electrolit, electrodul de calomel ca electrod de referință și un electrod de fir de platină cu rol de contra electrod. Voltamograma compusului 1 pune în evidență formarea unui radical cation cu potențial de pic anodic de +0,87 V, care este instabil și formează un dication cu potențial de pic anodic de +1,20 V. Ambele procese de oxidare sunt reversibile. Compusul nu prezintă nici un pic catodic în procesul de reducere. Nivelele energetice HOMO, LUMO au fost determinate cu ajutorul datelor de voltametrie ciclică și a celor obținute în spectrul de absorbție UV-Vis. Valorile găsite sunt: -5,69 eV (HOMO) și -2,81 eV (LUMO), iar aceste valori atestă proprietățile de donor ale acestui compus.

Rezultatele obținute la investigarea celulei solare de tipul ITO/PEDOT: PSS/donor 1 + $\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{Al}$ (numită directă)

Celulele directe au fost obținute prin depunerea peste substraturile de ITO curățate în prealabil prin spin-coating a unui strat de 40 nm grosime de PEDOT: PSS (x:y) urmat de depunerea tot prin spin-coating a unui strat de 80 nm grosime de amestec de donor 1: PC_{61}BM în rapoarte de masa de 1/1; 1/2 sau 1/3. După obținerea stratului activ, s-au depun cu ajutorul echipamentului de depunere în vid înaintat electrozii de Al, grosimea statului de Al depus fiind de 100 nm. Eficiențele medii măsurate (valori PCE) pentru cele 3 tipuri de celule (directe) au fost PCE = 0,31% (rapoart de masa donor 1: PC_{61}BM = 1/1), 0,71% (raport de masă donor 1: PC_{61}BM = 1/2) și 0,40% (rapoart de masă donor 1: PC_{61}BM = 1/3.)

43 Procedura pentru obținerea celulei solare de tipul ITO/ZnO/donor 1 + $\text{PC}_{61}\text{BM}/\text{MoO}_3/\text{Al}$

Pe substraturile de ITO curățate în prealabil (nota 1) se depune prin spin-coating (parametrii: $V_1 = 3000$ rpm, $T_1 = 40$ s, $V_2 = 500$ rpm, $T_2 = 1$ s) un strat de ZnO (nota 2) de 40 nm. Acestui strat i se aplică un tratament termic de 1 h la 200°C. În continuare, peste stratul de ZnO se depune prin spin-coating (parametrii: $V_1 = 1000$ rpm, $T_1 = 40$ s, $V_2 = 8000$

RO 134664 B1

rpm, $T_2 = 20$ s) un strat de 80 nm de amestec donor 1: PC₆₁BM (nota 3) în raport de masa de 1:2. Substraturile astfel preparate (în număr de 6) se montează în aparatul de depunere la vid înaintat (nota 4) împreună cu masca 1 (fig. 7) și se depune un strat de 10 nm de MoO₃ la o presiune de 3×10^{-5} mbar și la un curent în domeniu 50-65 A. După răcire, substraturile sunt scoase din aparatul de depunere și masca 1 este înlocuită de masca 2 (fig. 7) și noul ansamblu se introduce în aparatul de depunere la vid înaintat. Se depun electrozii de aluminiu la o presiune de 1×10^{-6} mbar și la un curent în domeniu 21-40 A sub forma unui strat cu o grosime de 100 nm. Celulele astfel preparate (câte 2 pe fiecare suport) au fost caracterizate cu ajutorul simulatorului solar și a monocromatorului (nota 5). Rezultatele obținute cu ajutorul simulatorului solar în mediul ambiental sunt prezentate în tabelul 1 și în fig. 8 și 9. Din analiza rezultatelor din tabel se poate observa că cea mai bună eficiență este de PCE = 1,30% ($V_{oc} = 0,94$ V, $J_{sc} = 4,03$ mA/cm², FF = 34,29%), iar valoarea medie pentru 5 celule investigate este de 1,15%.

Rezultatele obținute la investigarea cu ajutorul simulator solar al celulelor inverse obținute

Tabelul 1

Nr. Crt.	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	PCE(%)	Medie
1	0,92	4,05	33,67	1,26	1,15
2	0,77	3,85	35,84	1,07	
3	0,94	4,03	34,29	1,30	
4	0,76	3,93	36,52	1,08	
5	0,76	3,73	35,97	1,01	

În fig. 8 s-au prezentat caracteristicile densității de curent vs tensiune (la întuneric și lumină) pentru cea mai bună celulă inversă obținută în urma măsurărilor cu simulatorul solar.

Caracteristica eficienței cuantice externe (EQE) pentru cea mai bună celulă solară inversă, rezultată în urma măsurătorii cu monocromatorul este prezentată în fig. 9. Din caracteristica corespunzătoare eficienței cuantice externe (EQE) rezultă densitatea de curent de scurt circuit (J_{sc}).

Note:

1) Substraturile ITO se curăță prin: sonicare cu apă distilată (10 min), deconex (10 min), alcool etilic (10 min) și izopropanol (10 min), după care se usucă cu foehn-ul și se tratează la UV Ozone Cleaner (20 min).

2) Rețeta pentru prepararea ZnO: într-un balon de 10 mL se dizolvă acetat de zinc dihidrat (197,6 mg) în alcool etilic (6 ml) și etanolamina (54 μl), după care amestecul se agită timp de 12 h la 45°C. Produsul obținut se utilizează în această formă fără alte tratamente sau purificări.

3) Rețeta pentru prepararea amestecului donor 1: PC₁₆BM în raport 1:2. Se dizolvă într-un amestec de 0,15 ml CHCl₃ și 0,15 ml C₆H₅Cl 2 mg donor 1 și 4 mg PC₁₆BM. Amestecul obținut se lasă la agitat timp de 1 h la 150 rpm după care soluția poate fi utilizată pentru a se realiza depunerea stratului activ prin spin-coating.

4) Aparatul de depunere la vid înaintat utilizat este de tipul - MANTIS DEPOSITION - model QUBE și este dotat cu:

- sistem de vacuum care are o pompă preliminară (debit de 10 m/h), pompa turbomoleculară (debit de 300 L/s) cu nivel de vacuum: 2×10^{-6} mbar sau mai bun;

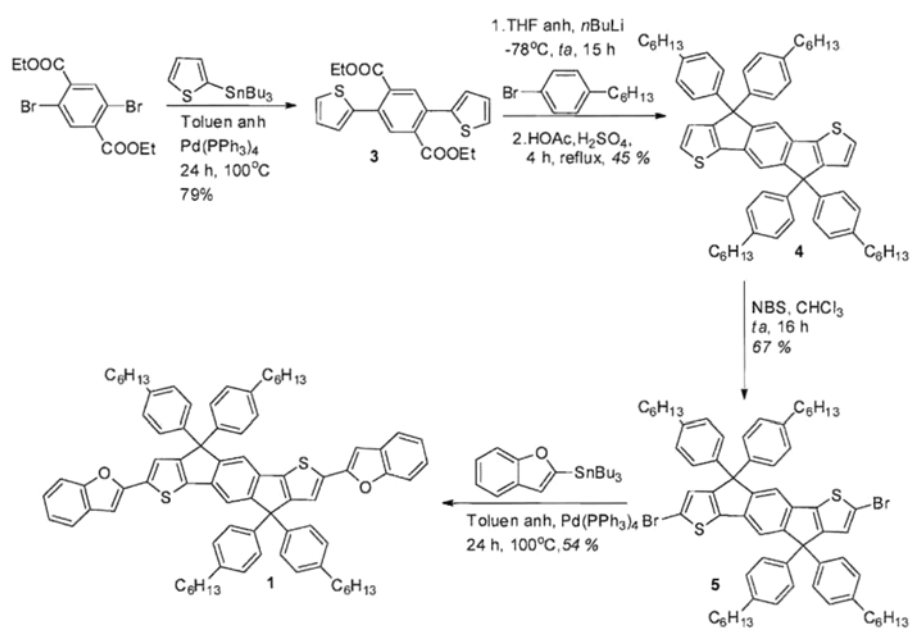
RO 134664 B1

- 1 - evaporator dotat cu 6 buzunare de evaporare (6 pockets) pentru evaporări
secvențiale și co-evaporări prevăzute cu shuttere și două surse de putere pentru polarizarea
3 evaporatoarelor în domeniul de tensiune 0-6,3 V și curent electric 0-105 A;
- suport de probă cu diametrul substratului de 10 cm și o viteză de rotație a
5 substratului între 0-28 rpm;
- sistem de determinare grosime straturi depuse cu microbalanta cu cristal de cuarț
7 (QCM) ce permite o rezoluție a grosimii de 0,1 Å.
- 5) Sistemul de caracterizări fotovoltaice - Newport/Oriel- model PVIV-5A LCS100
9 format din Simulatorul solar LCS-100 (94011A-ES) clasa ABB conform standardelor ASTM
și IEC, pentru operare AM 1,5 G la 1,0 putere solară dotat cu lampa Xenon de 100 W,
11 suprafața de lucru: 38 mm x 38 mm, având o putere solară maximă de 1,2 suns, o divergență
unghiulară (1/2 unghi) < 6° și o distanță de lucru de 17,5 ± 2,5 cm și Sistem de caracterizări
13 fotovoltaice - IQE 200B Quantum Efficiency Measurement Solution care include sursa de
lumină (lampa Xenon de 100 W), monocromator (domeniu de lungimi de undă: 350-1100 nm;
15 lățimea benzii spectrale de minimum 5 nm) detectori, controler „beam chopper” cu amplifi-
cator „lock-in”, software specific, celula de calibrare.

RO 134664 B1

Revendicări

- 1
1. Procedeu de obținere a unei celule solare organice inverse de tip ITO/ZnO/donor + acceptor/MoO₃/Al, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape: 3
- a) depunerea prin spin-coating pe substraturile ITO curățate în prealabil a unui strat de ZnO cu o grosime de 10...100 nm căruia i se aplică un tratament termic la 100...250°C timp de 0,5...3 h, 5
- b) depunerea, prin spin-coating, peste stratul obținut în etapa a) a unui strat de amestec din donor 1 și PC₁₆BM într-un raport masic donor 1:PC₁₆BM cuprins între 1:3...3:1, cu o grosime de 40...150 nm; 7
- c) depunerea în vid pe substratul obținut în etapa b) a unui strat de 5...25 nm de MoO₃ la o presiune de 1...9x10⁻⁵ bar și un curent cuprins între 50...65 A; 9
- d) răcirea substraturilor obținute în etapa c) urmată de depunerea în vid înaintat a electrozilor de Al la o presiune de 1...9x10⁻⁶ bar și un curent cuprins între 21...40 A sub forma unui strat cu o grosime de 50...200 nm; și 11
- e) depunerea celulelor astfel obținute pe un suport de sticlă. 13
2. Procedeu de obținere a unei celule solare organice inverse conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, donorul se obține printr-o reacție de cuplare de tip Stille în care un compus dibromurat și derivatul 2-tributilstanic al benzofuranului se dizolvă în toluen, amestecul astfel obținut este degazat după care se adaugă catalizatorul Pd(PPh₃)₄, amestecul de reacție rezultat este încălzit la 50...100°C și temperatura se menține constantă timp de 12...48 h, apoi amestecul este răcit la temperatura camerei și se adaugă soluție de NaF, masa de reacție rezultată fiind agitată timp de 1...4 h la această temperatură, după care se adaugă apă și masa de reacție rezultată se extrage de 3 ori cu eter etilic, fazele organice sunt combinate și uscate timp de 2...12 h pe sulfat de magneziu anhidru, apoi sunt filtrate și după îndepărtarea solventului sunt purificate pe coloană cromatografică cu silicagel. 15
- 17
- 19
- 21
- 23
- 25



Schema 1

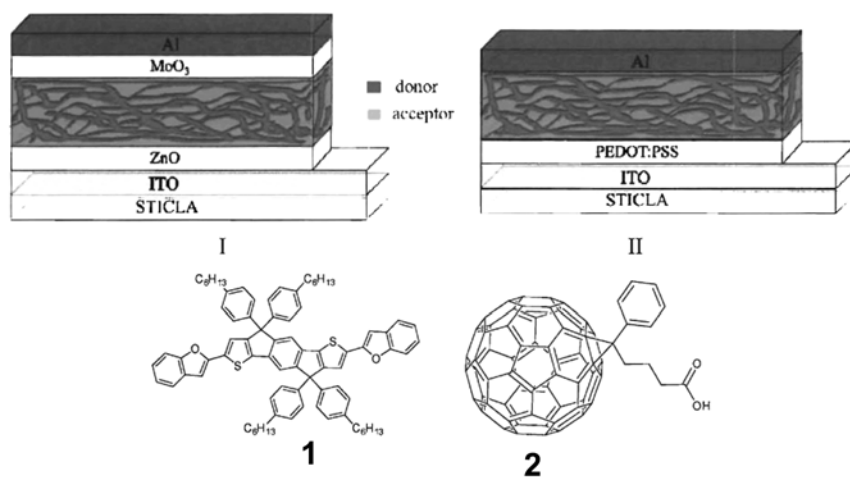


Fig. 1

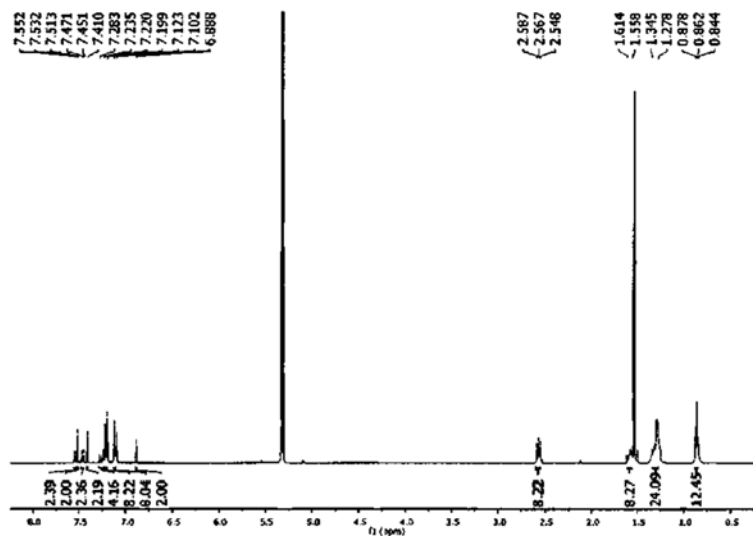


Fig. 2

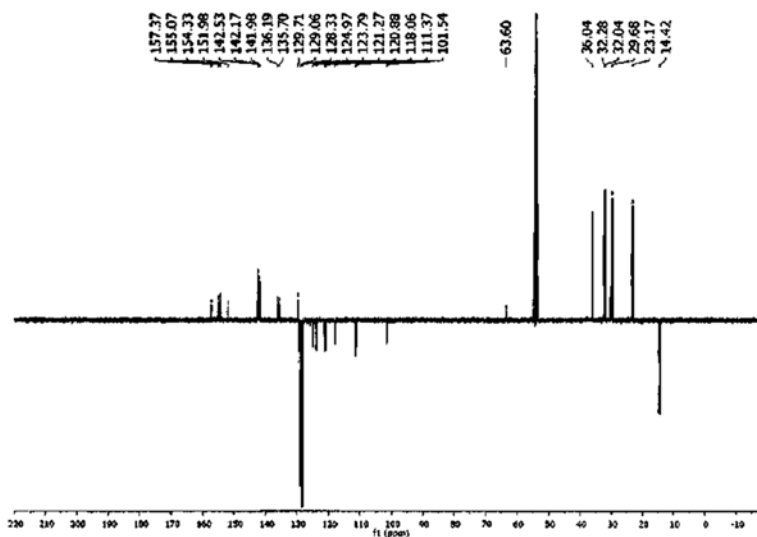


Fig. 3

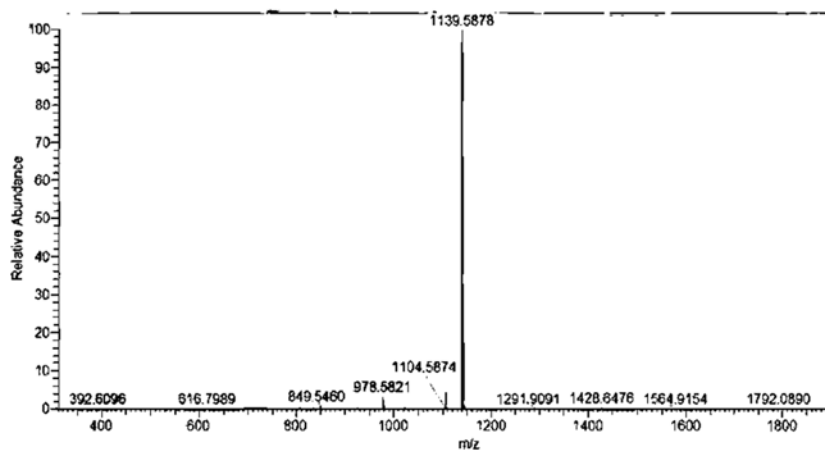


Fig. 4

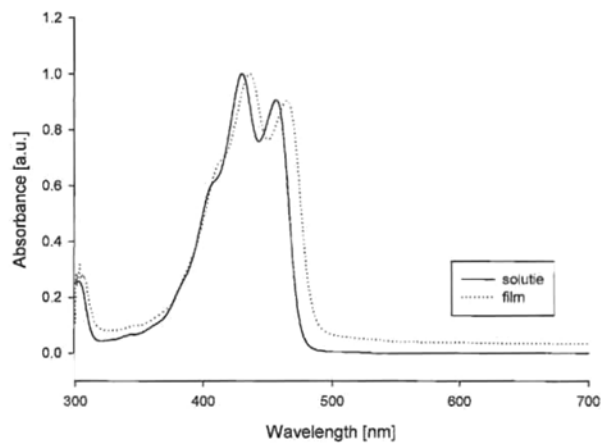


Fig. 5

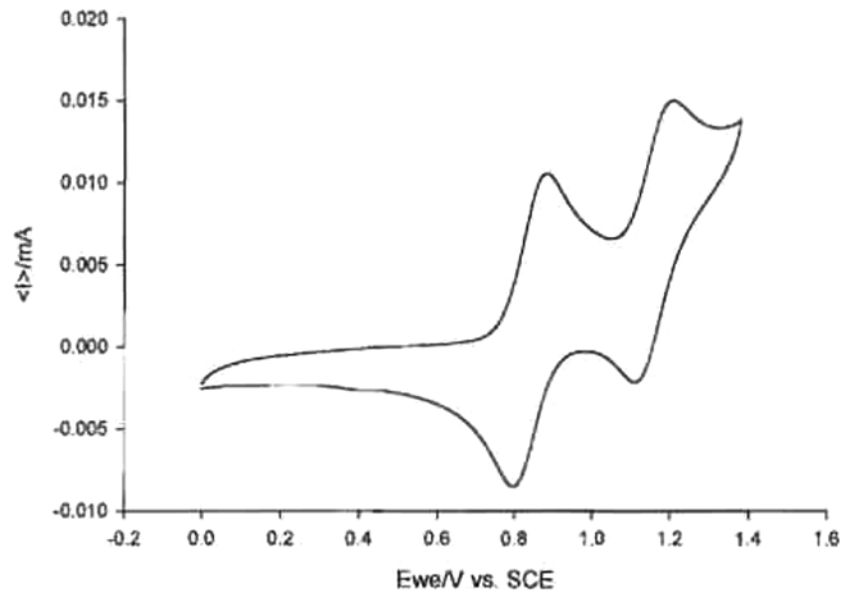


Fig. 6

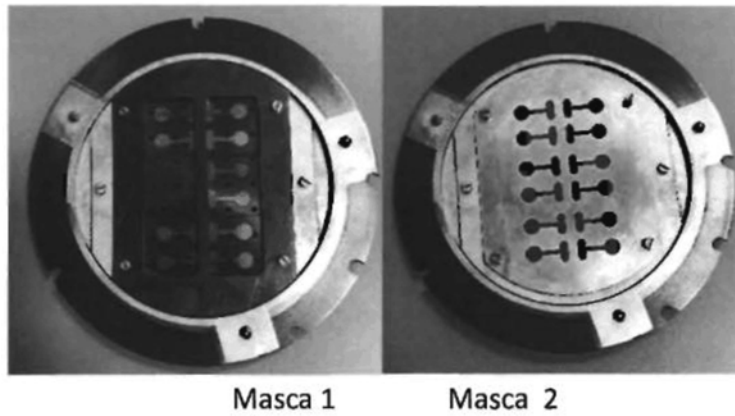


Fig. 7

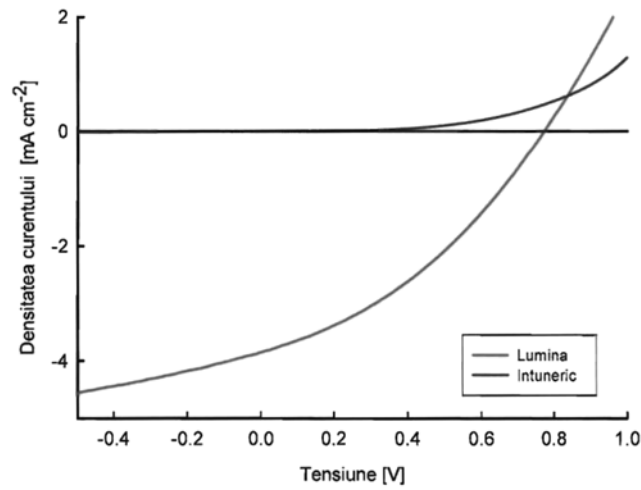


Fig. 8

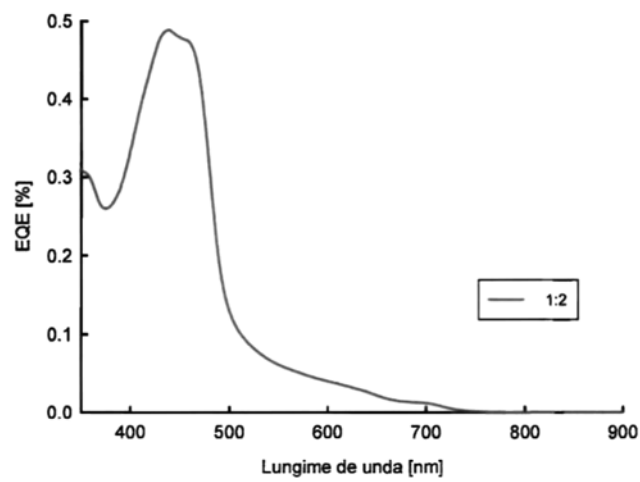


Fig. 9

