



УКРАЇНА

(19) UA (11) 123876 (13) C2
(51) МПК (2021.01)
H01L 51/42 (2006.01)
H01L 31/02 (2006.01)
C09B 23/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

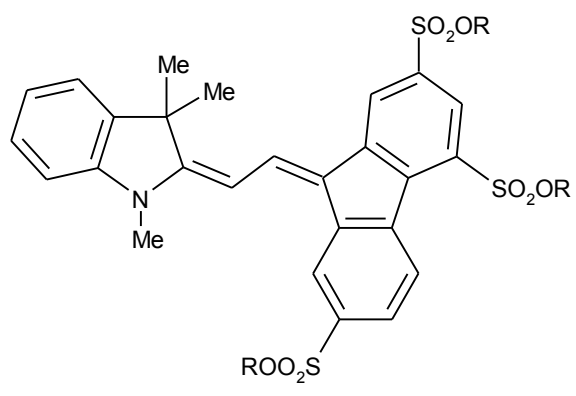
(21)	Номер заявки:	а 2019 02044	(56)	Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Фотополупроводниковые свойства голографических сред на основе ферроценилсодержащих соолигомеров глицидилкарбазола, сенсibiliзиранных органическим красителем / Н.А. Давиденко, С.В. Дехтяренко, Ю.П. Гетманчук, А.А. Ищенко, А.В. Козинец [и др.] // Физика и техника полупроводников. - 2009. - Т. 4. - Вып. 11. - С. 1515-1520 Фотовольтаические свойства сэндвич-структур на основе нанокмполитов катионных полииметиновых красителей с разной длиной полииметиновой цепи / Г.В. Булавко, С.Л. Студзинский, А.Г. Шкавро [и др.] // Сборник материалов V Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 6-10 октября 2014 г. / М: ИМЕТ РАН, 2014. - С. 89 Фотозлектрические свойства пленочных гетероструктур на основе поли-N-эпоксипропилкарбазола и мероцианинового красителя / Н.А. Давиденко, А.А. Ищенко, О.А. Коротченко, Е.В. Мокринская, А.А. Подольян [и др.] // Письма в ЖТФ. - 2012. - Т. 38. - Вып. 20. - С. 30-37 Новые анионные полииметины флуоренового ряда / И.В. Курдюкова, А.А. Ищенко, Д.Д. Мысык // Допов. Нац. акад. наук Укр. Химия. - 2017. - № 4. - С. 63-69 Синтез та спектральні властивості мероціанінових барвників на основі похідних 2,4,7-флуорентрисульфонові кислоти / І.В. Курдюкова, О.О. Іщенко, Д.Д. Мисик // Матеріали XXIV Української конференції з органічної хімії, Полтава, 19-23 вересня 2016 р. / Полтавський національний педагогічний університет ім. В.Г. Короленка. - Полтава, 2016. - С. 132 Synthesis and spectral properties of near-IR polymethine dyes derived from tris(2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl)-9H-fluorene-2,4,7-trisulfonate / I.V. Kurdyukova, A.A. Ishchenko, D.D. Mysyk // Dyes and Pigments. - 2017. - Vol. 142. - P. 201-211 UA a201805480, 27.08.2018 UA 51123 A, 15.11.2002 CN 106565664 A, 19.04.2017 JP 2014139924 A, 31.07.2014 WO 2012029659 A1, 08.03.2012 CN 101058677 A, 24.10.2007
(22)	Дата подання заявки:	01.03.2019		
(24)	Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	17.06.2021		
(41)	Публікація відомостей про заявку:	10.09.2019, Бюл.№ 17		
(46)	Публікація відомостей про державну реєстрацію:	16.06.2021, Бюл.№ 24		
(72)	Винахідник(и): Давиденко Микола Олександрович (UA), Мокринська Олена Вікторівна (UA), Павлов Валерій Олександрович (UA), Чуприна Микола Григорович (UA), Іщенко Олександр Олександрович (UA), Курдюкова Ірина Володимирівна (UA), Мисик Дмитро Дем'янович (UA)			
(73)	Володілець (володілці): КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА, вул. Володимирська, 60, м. Київ, 01601 (UA), ІНСТИТУТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, вул. Мурманська, 5, м. Київ, 02660 (UA)			

(54) ОРГАНІЧНЕ ФОТОВОЛЬТАІЧНЕ СЕРЕДОВИЩЕ НА ОСНОВІ КАРБАЗОЛВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ І МЕРОЦІАΝІНОВИХ БАРВНИКІВ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі оптоелектроніки. Органічне фотовольтаїчне середовище для перетворення світлової енергії в електричну складається з твердої прозорої підкладки з нанесеними на неї послідовно прозорим електропровідним шаром, фотоактивним шаром на основі карбазолвмісного коолігомеру гліцидилкарбазолу з бутилгліциліловим етером та домішкою мероціанінового барвника тріс((2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-9-((E)-2-(1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)-9H-флуорен-2,4,7-трисульфонат (1) структурної формули

UA 123876 C2

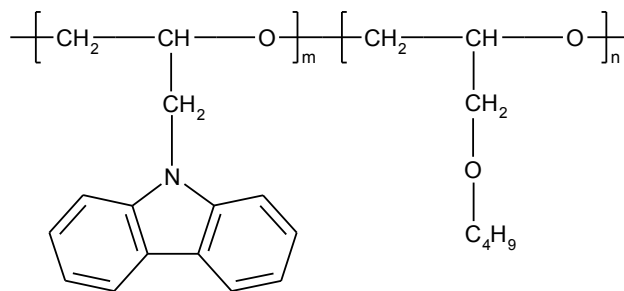


Винахід забезпечує у 2 рази більші значення фото-ЕПС у порівнянні з відомими аналогами і дає змогу отримувати більше електроенергії при тій самій потужності опромінення.

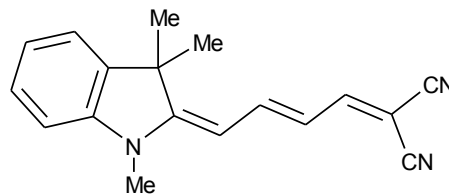
Винахід належить до оптоелектроніки і стосується фотопровідних середовищ, які можуть бути застосовані для фотоелектричних перетворювачів сонячної енергії.

Відомо багато органічних фотовольтаїчних середовищ для перетворення сонячної енергії в електричну [1, 2]. Середовища, описані у вказаних джерелах, містять у своєму складі полімер полі-3-н-гексилтіофен і органічні похідні фулерену C₆₀. Недоліком цих матеріалів є складність і енергозатратність синтезу, а також погана розчинність, що ускладнює процедуру виготовлення фотовольтаїчних середовищ. Також відомим є середовище на основі супряженого полімеру і поліметинового барвника [3]. Це середовище складається з твердої прозорої підкладки з нанесеними на неї послідовно: прозорим електропровідним шаром In₂O₃:SnO₂ (ITO), фотоактивним шаром на основі полімеру полі[2-метоксі-5-(2'-етилгексилокси-п-феніленвінілену) та 1-етил-3,3-диметил-2-[(E)-3-(1-етил-3,3-диметиліндолін-2-іліден)-проп-1-ен-1-іл]-3Н-індолій перхлорату (катіонний поліметиновий барвник). На фотоактивний шар зверху наносився алюмінієвий електрод методом термічного вакуумного напылення. Недоліками цього середовища є технічна складність виготовлення фотовольтаїчних комірок. Компоненти вказаного середовища поглинають оптичне випромінювання в близькому спектральному діапазоні, що призводить до суттєвого перекривання смуг поглинання полімеру, внаслідок чого при одночасному фотозбудженні компонентів фіксуються низькі значення фото-ЕРС цього середовища.

Найбільш близьким за складом та призначенням до запропонованого є органічне фотовольтаїчне середовище, яке складається з твердої прозорої підкладки з нанесеними на неї послідовно прозорим електропровідним шаром, фотоактивним шаром на основі карбазолвмісного коолігомеру гліцидилкарбазолу з бутилгліциділовим ефіром (ГКБЕ) і домішкою мероціаніну 2-[4-((E)-1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)бут-2-ен-1-іліден]малонітрилу (M2) [1] структурних формул:



ГКБЕ

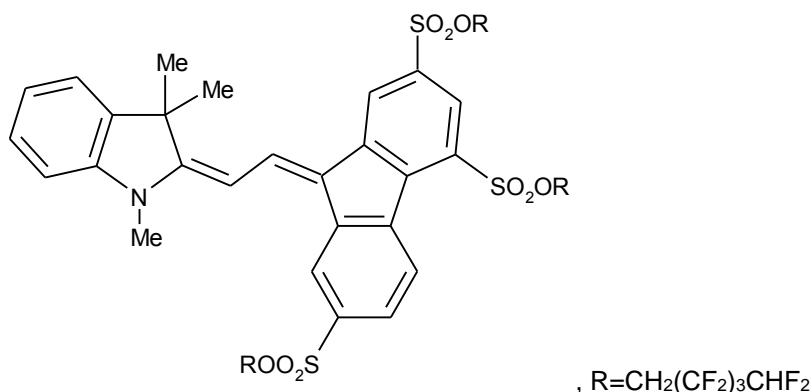


M2

Його недоліками для застосування в оптичних середовищах для фотоелектричних перетворювачів є вузька смуга поглинання тільки в зеленій частині світла (~ 540 нм), що не забезпечує використання сонячного випромінювання в червоній частині світла, та не достатньо великі значення електричного потенціалу вільної поверхні зразків середовища при опроміненні світлом, що є характеристикою фотовольтаїчних властивостей речовини для практичного застосування.

В основу винаходу поставлено задачу пошуку нових мероціанінових барвників, які в полімерному композиті мають кращі фотовольтаїчні властивості в широкому спектральному діапазоні сонячного випромінювання.

Поставлена задача вирішена тим, що в органічному фотовольтаїчному середовищі на основі карбазолвмісних полімерів і мероціанінових барвників для перетворення світлової енергії в електричну, яке складається з твердої прозорої підкладки з нанесеними на неї послідовно прозорим електропровідним шаром, фотоактивним шаром на основі карбазолвмісного коолігомеру гліцидилкарбазолу з бутилгліциділовим етером, та домішкою мероціанінового барвника, у якому, згідно з винаходом, як домішка використовується барвник тріс((2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-9-((E)-2-(1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)-9Н-флуорен-2,4,7-трисульфат (1) структурної формули



і застосуванням цього барвника, як речовини, що має фотовольтаїчні властивості в полімерному композиті на основі ГКБЕ.

Саме такий склад органічного фотовольтаїчного середовища на основі карбазолвмісних полімерів і мероціанінових барвників виражає сукупність суттєвих ознак, необхідних і достатніх для досягнення технічного результату - отримувати у 2 рази вищі значення фото-ЕРС у порівнянні з відомими аналогами.

Винахід ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1. Синтез барвника тріс((2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил-9-((Е)-2-(1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)-9Н-флуорен-2,4,7-трисульфат.

115 мг трисульфофлуорену та 20 мг (2Е)-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іліден)ацетальдегіду розчинили в оцтовому ангідриді при нагріванні до кипіння. Реакційну суміш обробили водою та розтерли маслоподібний осад у дрібний порошок. Отримана речовина з Т. топл. 192-193 °С.

¹Н ЯМР (Acetone-d₆), δ, м.д., J, Гц: 1.894 (с, 6Н, CH₃-), 3.748 (с, 3Н, NCH₃), 4.984 (т, J=13.8, 4Н, -OCH₂-), 5.004 (т, J=13.8, 2Н, -OCH₂-), 6.700 (тт, J₁=51.0, J₂=5.1, 1Н, -CHF₂), 6.762 (тт, J, =51.0, J₂=5.1, 2Н, -CHF₂), 7.832 (д, J=13.5, 1Н, -CH=α-H chain), 7.213 (т, J=6.9, 1Н, Ar-H ind), 7.315 (д, J=7.5, 1Н, Ar-H ind), 7.427 (т, J=7.5, 1Н, Ar-H ind), 7.567 (д, J=6.9, 1Н, Ar-H ind), 8.079 (д, J=8.1, 1Н, Ar-H f1), 8.487 (с, 1Н, Ar-H), 8.718 (д, J=14.4, 1Н, -CH=α-H chain), 8.935 (с, 1Н, Ar-H), 9.010 (с, 1Н, Ar-H), 9.081 (с, 1Н, Ar-H).

Приклад 2. Виготовлення зразків органічного фотовольтаїчного середовища.

Зразки фотовольтаїчного середовища для перетворення світлової енергії у електричну готували в такий спосіб: суміші відповідних кількостей ГКБЕ та барвника 1 розчиняли в дихлорметані, після чого здійснювали полив плівок фоточутливого шару за допомогою напівавтоматичної поливочної машини на скляну підкладку площею 40 × 50 мм, покриту прозорим електропровідним шаром ІТО опором 20 Ом/квадрат. Співвідношення компонентів становило: олігомер ГКБЕ - 90 мас. %; барвник – 10 мас. %. Після поливу світлочутливого шару й утворення плівки зразок фотовольтаїчного середовища сушили у термошафі при температурі +80 °С протягом 24-х годин. Товщина фотоактивного шару складала 1.1-1.5 мкм. Зразки, відібрані для іспитів, мали наступний склад компонентів: ГКБЕ +10 мас. % барвника 1.

Для порівняння вищеописаним способом приготували зразки середовища, відомого з літератури [4] ГКБЕ + 10 мас. % барвника М2. Концентрація 10 мас. % барвника М2 відносно маси ГКБЕ є оптимальною для отримання максимального значення фото-ЕРС [4] з використанням фотоактивного шару і тому вона була взята однаковою як для прототипу, так і для нового середовища ГКБЕ + 10 мас. % барвника 1.

Приклад 3. Виміри фотовольтаїчних характеристик.

Для вимірювання фотовольтаїчних характеристик середовищ застосовували методику виміру потенціалу поверхні за допомогою динамічного зонду (методом Кельвіна [5]). Як зонд використали срібну пластину діаметром 4 мм. Частота коливань зонду складала 4 кГц. Кінетику зміни фото-ЕРС реєстрували за допомогою USB-осцилографа ВМ 8020. Для опромінення зразків використали світлодіоди з максимумом випромінювання на довжині хвилі світла 532 нм та 650 нм, яка близька до максимумів поглинання відповідно барвників М2 та 1. Інтенсивність світла 40 Вт/м², яке потрапляло в активну область зонда з боку скляної підкладки, забезпечувалась випромінюванням світлодіода з силою світла 30 кд. Всі вимірювання проводилися за кімнатної температури 20 °С.

В таблиці наведено результати вимірювань максимального значення фото-ЕРС, що виникає на поверхні плівки досліджуваного зразка при його опроміненні світлом з довжиною хвилі 532 нм та 650 нм.

Результати дослідження фотовольтаїчних властивостей нового та відомого фотовольтаїчного середовища, які наведені в таблиці, свідчать про кращі властивості барвника 1 у порівнянні з прототипом, а саме величина фото-ЕРС зростає в 2 рази.

Таблиця

Порівняльна характеристика величини фото-ЕРС прототипу і винаходу

Фотоактивний шар	Максимальне значення фото-ЕРС, мВ на довжині хвилі 532 нм	Максимальне значення фото-ЕРС, мВ на довжині хвилі 650 нм
ГКБЕ+10мас. % барвника М2 (прототип)	120	5
ГКБЕ+10мас. % барвника 1 (винахід)	205	10

З наведених прикладів видно, що середовище на основі карбазолвмісного полімеру з поліметиновим барвником 1 в 2 рази перевершує за фотовольтаїчними параметрами прототип, що дає змогу отримувати більше електроенергії при тій самій потужності опромінення і в більш широкому спектральному діапазоні.

Джерела інформації:

1. Yang X, Ashraf U. / Effect of thermal annealing on P3HT:PCBM bulk-heterojunction organic solar cells: A critical review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014, v. 30, p. 324-336.

2. Chen D., Nakahara A., Wei D., Nordlund D., Russell T.P. / P3HT/PCBM Bulk Heterojunction Organic Photovoltaics: Correlating Efficiency and Morphology // Nano Letters. 2011, v. 11 (2), p. 561-567.

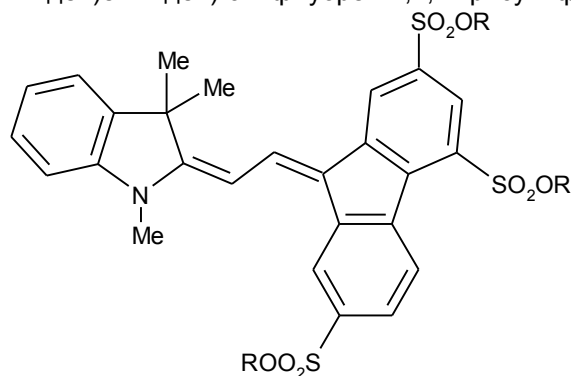
3. Castro F.A., Benmansour H., Moser J.-E., Graeff C.F.O., Nuesch F., HanyR. / Photoinduced hole-transfer in semiconducting polymer/low-bandgap cyanine dye blends: evidence for unit charge separation quantum yield // Physical Chemistry Chemical Physics. 2009, v. 11, p. 8886-8894.

4. Булавко Г.В., Давиденко М.О., Грабчук Г.П., Мокринська О.В., Іщенко О.О., Дерев'яно Н.О., Студзинський С.Л., Кулініч А.В., Давиденко І.І. "Органічне фотовольтаїчне середовище на основі карбазолвмісних полімерів і поліметинових барвників". Патент України на корисну модель № 115954. Опубліковано 10.05.2017, Бюл. № 9.

5. Nonnenmacher M., O'Boyle M.P., Wickramasinghe H.K. / Kelvin probe force microscopy // Applied Physics Letters. 1991, v. 58, p. 2921-2923.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Органічне фотовольтаїчне середовище на основі карбазолвмісних полімерів і мероціанінових барвників для перетворення світлової енергії в електричну, яке складається з твердої прозорої підкладки з нанесеними на неї послідовно прозорим електропровідним шаром, фотоактивним шаром на основі карбазолвмісного коолігомеру гліцидилкарбазолу з бутилгліциліловим етером, та домішкою мероціанінового барвника, яке **відрізняється** тим, що як домішка використовується барвник тріс((2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентил)-9-((Е)-2-(1,3,3-триметиліндолін-2-іліден)етиліден)-9Н-флуорен-2,4,7-трисульфат (1) структурної формули



, R=CH₂(CF₂)₃CHF₂.

Комп'ютерна верстка В. Юкін

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601