



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015103842/04, 16.08.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.08.2013

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
17.08.2012 EP 12180839.8

(45) Опубликовано: 20.09.2016 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2007/0202413A1, 30.08.2007.
M.Anafcheh et al, A computational proof toward correlation between the theoretical chemical concept of electrophilicity index for the acceptors of C60 and C70 fullerene derivatives with the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2012, 105, 125-131. RU 2440340C2, 20.01.2012.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 17.03.2015

(86) Заявка РСТ:
RU 2013/000710 (16.08.2013)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2014/018219 (13.11.2014)

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр-кт Академика Семенова, 1, ФГБУН ИПХФ РАН, Директору ИПХФ РАН, академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Мумятов Александр Валерьевич (RU),
Сусарова Диана Каримовна (RU),
Мухачева Ольга Андреевна (RU),
Трошин Павел Анатольевич (RU),
Разумов Владимир Федорович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем химической физики Российской Академии наук (ИПХФ РАН) (RU)

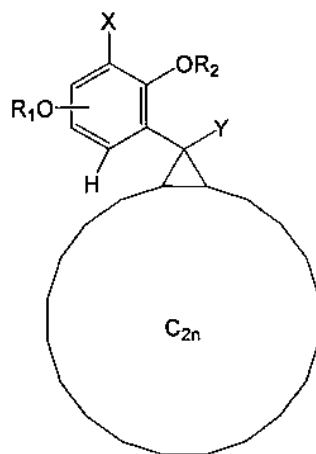
(54) ПРОИЗВОДНЫЕ ФУЛЛЕРЕНОВ С ПОНИЖЕННЫМ СРОДСТВОМ К ЭЛЕКТРОНУ И ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКАЯ ЯЧЕЙКА НА ИХ ОСНОВЕ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к новым соединениям общей формулы (1), которые используются в качестве основы тонкой полупроводниковой пленки в структуре солнечной батареи, к композиции, содержащей соединения формулы (1), и к применению новых соединений. В формуле (1): C_{2n} - углеродный каркас фуллерена C₆₀ или C₇₀ с присоединенным

циклопропановым аддендом; Y - заместитель, представляющий собой алкильную группу C₁-C₂₀, незамещенную фенильную группу, фенильную группу с заместителями в положениях 2 и 4 или 3 и 4, представляющими собой алкоксигруппы C₁-C₈; R₁ и R₂ представляют собой алкильную группу C₂-C₂₀, если X=H; R₁ и R₂ представляют собой алкильную группу C₁-C₂₀, если X является

алкоксигруппой C₁-C₂₀. 3 н. и 4 з.п. ф-лы, 5 ил., 3
табл., 2 пр.



(1)

R U 2 5 9 8 0 7 9 C 1

R U 2 5 9 8 0 7 9 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 43/205 (2006.01)*H01L* 31/042 (2014.01)*B82Y* 30/00 (2011.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2015103842/04, 16.08.2013**(24) Effective date for property rights:
16.08.2013

Priority:

(30) Convention priority:
17.08.2012 EP 12180839.8(45) Date of publication: **20.09.2016** Bull. № 26(85) Commencement of national phase: **17.03.2015**(86) PCT application:
RU 2013/000710 (16.08.2013)(87) PCT publication:
WO 2014/018219 (13.11.2014)

Mail address:

142432, Moskovskaja obl., g. CHernogolovka, pr-kt
Akademika Semenova, 1, FGBUN IPKHF RAN,
Direktoru IPKHF RAN, akademiku S.M. Aldoshinu

(72) Inventor(s):

**Mumyatov Aleksandr Valerevich (RU),
Susarova Diana Karimovna (RU),
Mukhacheva Olga Andreevna (RU),
Troshin Pavel Anatolevich (RU),
Razumov Vladimir Fedorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut problem
khimicheskoy fiziki Rossijskoj Akademii nauk
(IPKHF RAN) (RU)**

(54) **FULLERENE DERIVATIVES WITH LOW ELECTRON AFFINITY AND PHOTOVOLTAIC CELL BASED THEREON**

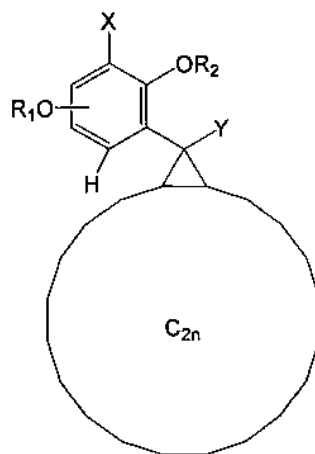
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to novel compounds of general formula (1), which are used as a base of a thin semiconductor film in structure of solar cell, to a composition containing a compound of formula (1), and to use of novel compounds. In formula (1): C_{2n} is a carbon frame of fullerene C_{60} or C_{70} with a bonded cyclopropane ligand; Y is a substitute, which is an alkyl group C_1-C_{20} , unsubstituted phenyl group, phenyl group with substitutes in positions 2 and 4 or 3 and 4, which are an alkoxy group C_1-C_8 ; R_1 and R_2 are an alkyl group C_2-C_{20} , if $X = H$; R_1 and R_2 are an alkyl group C_1-C_{20} , if X is an alkoxy group C_1-C_{20} .

EFFECT: novel compounds.

7 cl, 5 dwg, 3 tbl, 2 ex



(1)

Данное изобретение относится к использованию определенных замещенных фуллеренов в фотовольтаических ячейках, предпочтительно, в органических фотовольтаических ячейках, наиболее предпочтительно, в органических солнечных батареях с объемным гетеропереходом и фотодетекторах, для улучшения фотогенерированного напряжения и эффективности преобразования света в этих устройствах.

Фотовольтаические приборы обеспечивают самое простое и эффективное преобразование солнечной энергии в электричество. Первое поколение солнечных батарей на основе кристаллического кремния известно с середины прошлого века. Однако широкомасштабное распространение таких устройств долгое время лимитировалось их крайне высокой стоимостью. Средняя стоимость установки солнечных батарей на основе технологий кристаллического кремния составляет 2-3 доллара за каждый ватт энергии, генерированной при максимальном (пиковом) солнечном излучении, что обозначается как ватт/пик, W_p . Ожидается, что органические солнечные батареи будут способны производить электричество по цене 20 центов за W_p . К этому уровню можно приблизиться, получив устройства с эффективностью преобразования света 8-16% при очень низкой стоимости модуля (40-60 USD/м²). Дальнейшее усовершенствование солнечных батарей в плане эффективностей, времени жизни, дизайна модулей и технологий производства может привести к прорыву в технологиях возобновляемой энергии. В итоге, энергия, генерируемая при преобразовании солнечного света, должна стать дешевле, чем энергия, которую мы производим в настоящее время при сжигании ископаемого топлива.

Существует много дополнительных преимуществ органических тонкопленочных солнечных батарей, которые можно проиллюстрировать следующим:

- механическая гибкость позволяет адаптировать их к любым изогнутым поверхностям;
- малый вес органических тонкопленочных солнечных батарей делает их идеально подходящими для применений в портативной электронике;
- уже было продемонстрировано их интегрирование в ткань и навесы, используемые военными;
- высокая чувствительность при низких интенсивностях света позволяет применять их внутри помещения для сбора рассеянного света, преимущественно в качестве декоративных энергогенерирующих обоев.

Различные примеры органических солнечных батарей недавно вступили в фазу коммерциализации. Однако рыночный потенциал органических солнечных батарей ограничивается их относительно низкой эффективностью преобразования света и короткими временами жизни. Поэтому требуются значительные усовершенствования комбинаций фотоактивных материалов и архитектуры устройств.

Использование производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону является одним из наиболее перспективных путей улучшения характеристик органических фотовольтаических устройств;

Использование производных фуллеренов с пониженным сродством к электрону в органических фотовольтаических ячейках уже было описано в DE 19515305 A1.

В US 6380027 B2 описывается использование производных фуллерена в солнечных батареях. Использование производных фуллерена в качестве материала n-типа в активном слое в фотовольтаических ячейках представлено в US 2010/0043876 A1.

В Science 1995, 270, 1789-1791 описывается использование метилового эфира [6,6]-

фенил-С₆₁-масляной кислоты ([60]-PCBM, далее PCBM, структурная формула представлена на Фиг. 1) для увеличения эффективности преобразования света в полимерных солнечных батареях.

Использование бис-[70]PCBM и бис-[60]PCBM (см. Фиг. 2) в фотовольтаических ячейках описано в US 2010/0224252 A1. В Adv.Mater, 2008, 20, 2116 описывается использование бис-аддуктов PCBM, обладающих пониженным сродством к электрону, для улучшения электрических характеристик органических солнечных батарей;

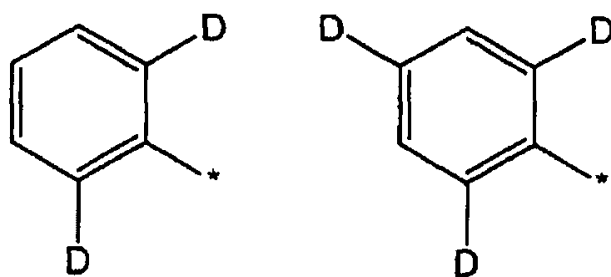
В WO 2009/086210 A2, Am.Chem.Soc. 2010, 132, 17381-17383; J.Mater.Chem., 2010, 20, 47; J.Mater.Chem., 2010, 20, 475; Adv. Mater. 2010, 22, 2283; Adv. Mater. 2010, 22, 4355;

Mol.Cryst.Liq.Cryst. 2010, 519, 266; J.Mater.Chem., 2011, 21, 17345 раскрывается использование других типов бис-аддуктов фуллерена в качестве акцепторов для построения солнечных батарей на основе поли(3-гексилтиофена) РЗНТ с улучшенными свойствами (см. Фиг. 2, на котором показаны молекулярные структуры некоторых фуллереновых бис-аддуктов, используемых для создания улучшенных органических солнечных батарей).

В Adv. Funct. Mater., 2005, 15, 1979-1987; Org. Lett., 2007, 9, 551-554; J. Mater. Chem., 2010, 21, 1382 впервые было описано использование метоксифенильного или алкоксифенильного заместителей для уменьшения сродства к электрону производных фуллерена и увеличения напряжения в органических солнечных батареях (на Фиг. 3 показаны фуллереновые производные с алкоксифенильными группами, используемые как электроноакцепторные материалы в солнечных батареях).

В WO 2011/160021 A2 продемонстрировано использование фуллереновых производных, содержащих тетраалкоксифенильные заместители, для увеличения напряжения и эффективности преобразования света в органических солнечных батареях (Фиг. 3).

В JP 2012020949 A2 раскрывается использование фуллереновых производных с пониженным сродством к электрону, в частности тех, которые содержат замещенные фенильные группы следующей структуры:



где D=OR, SR, NR₂ и R=C₁-C₃₀ алкильная группа.

Из Photovoltaics (2010, 89; J. Mater. Chem. (2010), 20(29), 6170; Physical Chemistry Chemical Physics (2010) 12(18), 4656; Physica Status Solidi RRL: Rapid Research Letters (2008), 2(6), 260; Am. Chem. Soc, 2001, 123, 6715; Thin Solid Films 2004, 451-452, 43; J.Org. Chem. 2006, 71, 2995; J. Am. Chem. Soc. 2008, 130, 6447; J. Phys.Chem. C, 2009, 113, 21970; J. Fluor. Chem. 2009, 130, 361, US 20070202413 известно множество других производных фуллерена с пониженным сродством к электрону.

Использование производных фуллерена с алкоксифенильными группами для увеличения напряжения в органических солнечных батареях также уже известно в научно-технической литературе. Однако достичь значительного увеличения эффективности преобразования света органических солнечных батарей при использовании таких производных фуллерена с алкоксифенильными группами не

удалось. Как правило, увеличение напряжения холостого хода компенсируется уменьшением тока короткого замыкания и фактора заполнения. Такое поведение наблюдалось для многих соединений, описанных в предыдущих сообщениях. Например, в Adv. Func. Mater., 2005, 15, 1979-1987 и Org. Lett., 2007, 9, 551-554 не наблюдалось

5 улучшения эффективности солнечных батарей в связи с использованием производных фуллерена с алкоксифенильными заместителями. В WO 2011/160021 A2 и JP 2012020949 A2 сообщалось об очень низкоэффективных солнечных батареях с эффективностями преобразования света в интервале 1.0-3.2%. Результатом использования производных фуллерена с алкоксифенильными заместителями было небольшое (50-60 мВ) увеличение

10 напряжения холостого хода и довольно незначительное (0.4% в JP 2012020949 A2 и 0-0.7% в WO 2011/160021 A2) увеличение эффективности преобразования света органических солнечных батарей.

Низкий КПД солнечных батарей на основе производных фуллерена с алкоксифенильными заместителями связан с несбалансированными электронными и

15 физико-химическими свойствами. В настоящее время не ясно, каково оптимально число фенильных заместителей D (см. вышеприведенные формулы) в одной фенильной группе в JP 2012020949 A2 и каковы их оптимальные положения на фенильном кольце, входящего в структуру производного фуллерена. Также недостаточно изучено влияние длины алкильных групп. Некоторые алкоксифенил замещенные циклопропановые

20 производные фуллеренов в соответствии с предыдущей статьей представлены на Фиг. 4.

В связи с вышеописанными недостатками производных фуллерена с пониженным сродством к электрону в результате использования алкоксифенильного замещения, целью данного изобретения являлось создание производных фуллеренов, обладающие

25 следующими свойствами:

1) обеспечивают значительное увеличение напряжения холостого хода органических солнечных батарей по сравнению с контрольными системами, в которых РСВМ

- используется как электронакцепторный материал;

2) имеют хорошую совместимость с различными электрондонорными материалами,

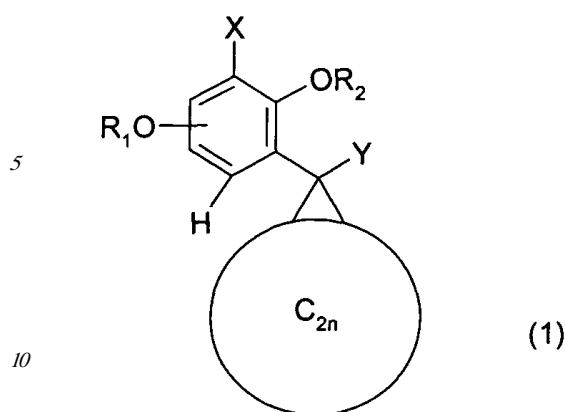
30 например, сопряженными полимерами и олигомерами, что позволяет достигать оптимальной морфологии композитов;

3) следовательно, обеспечивают значительное улучшение эффективности преобразования света органических солнечных батарей по сравнению с контрольными системами, в которых РСВМ используется как электронакцепторный материал;

4) имеют подходящие физико-химические свойства, например, достаточную растворимость в органическом растворителе, что требуется для изготовления устройств методом растворяемых технологий, достаточную термическую стабильность и фотостабильность для увеличения времени эксплуатации органических солнечных

35 батарей и т.д.

40 Цель достигается с помощью новых соединений формулы (1)



где C_{2n} - углеродный каркас C_{60} или C_{70} фуллерена, имеющий адденд циклопропанового типа,

15 X представляет собой заместитель, выбранный из группы атома водорода, атома галогена, произвольным образом замещенной C_2-C_{20} алкильной группы, C_2-C_{20} фторированной алкильной группы, C_2-C_{20} алкил-эфирной группы, C_2-C_{20} алкокси группы, C_2-C_{20} фторалкокси группы, C_2-C_{20} алкилтио группы, C_2-C_{20} фтороалкилтио группы, C_5-C_{20} алкиленарил группы или C_5-C_{20} алкиленгетероарил группы,

20 Y представляет собой заместитель, выбранный из группы атома водорода, произвольным образом замещенной C_1-C_{20} алкильной цепи, C_1-C_{20} фторированной алкильной группы, C_1-C_{20} алкил-эфирной группы, C_1-C_{20} фторированной алкил-эфирной группы, C_5-C_{20} алкиленарил группы или C_5-C_{20} алкиленгетероарил группы, незамещенной фенильной группы, фенильной группы, замещенной в позициях 2 и 4, фенильной группы, замещенной в позициях 2 и 5, фенильной группы, замещенной в позициях 2, 3 и 4, 2-тиенил группы, замещенной в позиции 5, $(CH_2)_{1-20}COOR$ группы, где R представляет собой произвольным образом замещенную C_1-C_{20} алкил группу, C_1-C_{20} фторированную алкил группу, C_1-C_{20} алкил-эфирную группу, или C_1-C_{20} фторированную алкил-эфирную группу, и

30 R_1 и R_2 одинаковы или независимы друг от друга и представляют собой произвольным образом замещенную C_3-C_{20} алкильную группу, C_3-C_{20} фторированную алкильную группу, C_2-C_{20} алкил-эфирную группу, C_2-C_{20} фторированную алкил-эфирную группу, C_5-C_{20} алкиленарильную группу или алкиленгетероарильную группу или $(CH_2)_{1-20}COOR$ группу, где R представляет собой произвольным образом замещенную C_1-C_{20} алкил группу, C_1-C_{20} фторированную алкильную группу, C_2-C_{20} алкил-эфирную группу, или фторированную C_2-C_{20} алкил-эфирную группу.

40 В предпочтительном варианте осуществления данное изобретение относится к соединению формулы (1), где X и Y имеют вышеприведенные значения при условии, когда $X \neq H$, R_1 и R_2 в формуле (1) одинаковы или независимы друг от друга и представляют собой произвольным образом замещенную C_1-C_{20} алкил группу, C_1-C_{20} фторированную алкильную группу, C_1-C_{20} фторированную алкил-эфирную группу, C_1-C_{20} алкиленарильную группу или алкиленгетероарильную группу или $(CH_2)_{1-20}COOR$ группу, где R представляет собой произвольным образом замещенную C_1-C_{20} алкильную

группу, C_1 - C_{20} фторированную алкильную группу, C_1 - C_{20} алкил-эфирную группу, или C_1 - C_{20} фторированную алкил-эфирную группу.

В другом предпочтительном варианте осуществления данное изобретение направлено на соединение общей формулы (I), где X и Y имеют значения, указанные выше, при условии, когда $X=H$, R1 и R2 в формуле (I) одинаковы или независимы друг от друга и представляют собой произвольным образом замещенную C_3 - C_{20} алкильную группу, C_3 - C_{20} фторированную алкильную группу, C_2 - C_{20} алкил-эфирную группу, C_2 - C_{20} фторированную алкил-эфирную группу, C_5 - C_{20} алкиленарильную группу или алкиленгетероарильную группу или $(CH_2)_{1-20}COOR$ группу, где R представляет собой произвольным образом замещенную C_1 - C_{20} алкил группу, C_1 - C_{20} фторированную алкильную группу, C_2 - C_{20} алкил-эфирную группу, или фторированную C_2 - C_{20} алкил-эфирную группу.

Для ясности следует отметить, что область настоящего изобретения включает все определения и параметры, представленные в общих условиях или в предпочтительных рамках в данном описании, в любой желаемой комбинации. Кроме того, "[60]" представляет собой C_{60} фуллерен, а "[70]" C_{70} фуллерен, а C_{2n} представляет собой либо C_{60} , либо C_{70} фуллереновую систему.

В предпочтительном варианте осуществления данного изобретения Y в формуле (1) представляет собой C_1 - C_{20} алкильную группу;

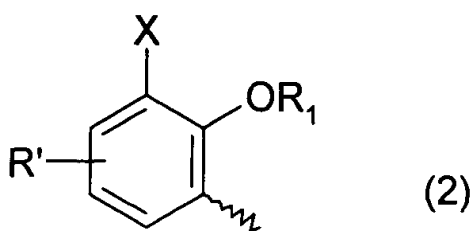
В предпочтительном варианте осуществления данного изобретения Y в формуле (1) представляет собой произвольным образом замещенную фенильную или 2-тиенильную группу;

В очень предпочтительном варианте осуществления данного изобретения Y в формуле (1) представляет собой C_1 - C_{20} алкильную группу или заместитель, выбранный из группы, состоящей из незамещенной фенильной группы, фенильной группы, замещенной в положениях 2 и 4, фенильной группы, замещенной в положениях 2 и 5, фенильной группы, замещенной в положениях 2, 3 и 4, или 2-тиенильной группы незамещенной или замещенной в положениях 4 и/или 5.

В другом предпочтительном варианте осуществления данного изобретения Y представляет собой 2-тиенильную группу незамещенную или замещенную в положениях 4 и/или 5;

В очень предпочтительном варианте осуществления данного изобретения Y в формуле (1) представляет собой 2,4- $(RO)_2C_6H_3$ группу или 2,5- $(RO)_2C_6H_3$ группу, где радикалы R представляют собой независимые друг от друга C_3 - C_{20} алкильную группу, C_3 - C_{20} фторированную алкильную группу, C_2 - C_{20} алкил-эфирную группу, C_2 - C_{20} фторированную алкил-эфирную группу, или $(CH_2)_{1-20}COOR$ группу, в которой R представляет собой произвольным образом замещенную C_1 - C_{20} алкильную группу, C_1 - C_{20} фторированную алкильную группу, C_2 - C_{20} алкил-эфирную группу, или фторированную C_2 - C_{20} алкил-эфирную группу.

В другом очень предпочтительном варианте осуществления данного изобретения Y представляет собой группу формулы (2).



10 где радикал R' является C_2-C_{20} алкильной группой, C_2-C_{20} фторированной алкильной группой, C_2-C_{20} алкил-эфирной группой, C_2-C_{20} алкокси группой, C_2-C_{20} фторалкокси группой, C_2-C_{20} алкилтио группой, C_2-C_{20} фторалкилтио группой или $(CH_2)_{1-20}COOR$ группой, в которой R представляет собой произвольным образом замещенную C_1-C_{20} алкильную группу, C_1-C_{20} фторированную алкильную группу, C_2-C_{20} алкил-эфирную группу, или фторированную C_2-C_{20} алкил-эфирную группу, в то время как X и R_1 имеют
15 вышеназванные значения.

В другом очень предпочтительном варианте осуществления данного изобретения Y представляет собой C_1-C_8 разветвленную или неразветвленную алкильную группу.

В особенно предпочтительном воплощении данного изобретения Y представляет собой металльную группу.

В предпочтительном воплощении данного изобретения X представляет собой произвольным образом замещенную C_2-C_{20} алкильную группу, C_2-C_{20} фторированную алкильную группу, C_2-C_{20} алкокси группу, или C_2-C_{20} фторалкокси группу.

В очень предпочтительном воплощении данного изобретения X представляет собой
25 дополнительно замещенную C_2-C_{20} алкокси группу.

В другом очень предпочтительном воплощении данного изобретения X представляет собой атом водорода.

В предпочтительном воплощении данного изобретения R_1O и R_2O прикреплены в
30 позициях 2 и 4 фенильного кольца в формуле (1).

В другом предпочтительном воплощении данного изобретения R_1O и R_2O прикреплены в позициях 2 и 5 фенильного кольца в формуле (1).

В предпочтительном воплощении данного изобретения R_1 и R_2 одинаковы или
35 независимы друг от друга и представляют собой произвольным образом замещенную C_1-C_{20} алкил группу или C_1-C_{20} фторированную алкильную группу.

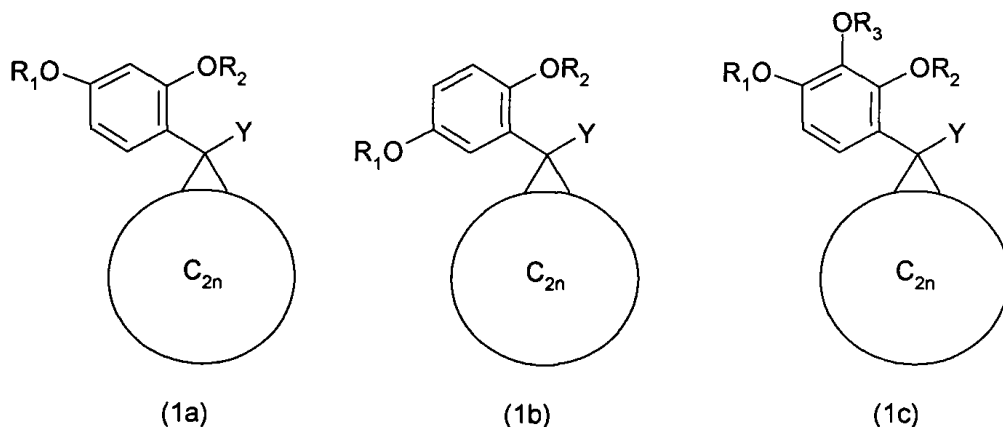
В очень предпочтительном воплощении данного изобретения R_1 и R_2 представляют собой одну и ту же C_1-C_8 алкильную группу.

В предпочтительном воплощении данного изобретения производные фуллерена в
40 соответствии с данным изобретением используются в смеси по крайней мере двух соединений общей формулы (1), взятых в соответствующих соотношениях.

В очень предпочтительном воплощении данного изобретения производные фуллерена в соответствии с данным изобретением используются в смеси по крайней мере двух соединений общей формулы (1), взятых в соответствующих соотношениях в сочетании
45 с 0.0001-99.9999% третьего компонента, который может быть представлен каким-либо функционализированным высшим фуллереном $C_{>70}$, каким-либо растворителем, какой-либо обрабатывающей добавкой, кроме любого другого функционального компонента, улучшающего или не влияющего на характеристики производных фуллерена в

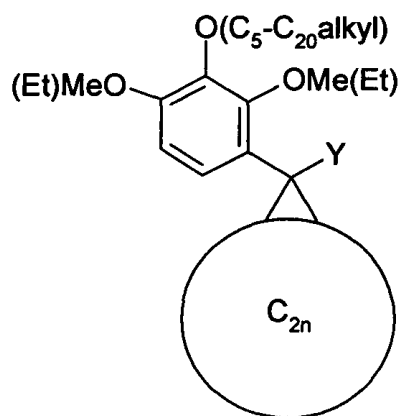
заявленных оптоэлектронных устройствах, предпочтительно в органических фотовольтаических ячейках.

К данному изобретению относятся производные фуллеренов в соответствии с общей формулой (1), предпочтительно те, которые имеют два алкокси заместителя в положениях 2 и 4 фенильного кольца, как показано в формуле (1a), или два алкокси заместителя в положениях 2 и 5 фенильного кольца, как показано в формуле (1b), или три алкокси заместителя в положениях 2, 3 и 4 фенильного кольца, как показано в формуле (1c), где R_3 имеет то же самое определение, как указано выше для R_1 и R_2 , и C_{2n} , представляющие собой или C_{60} , или C_{70} фуллереновые системы, предпочтительно фуллерен C_{60} .



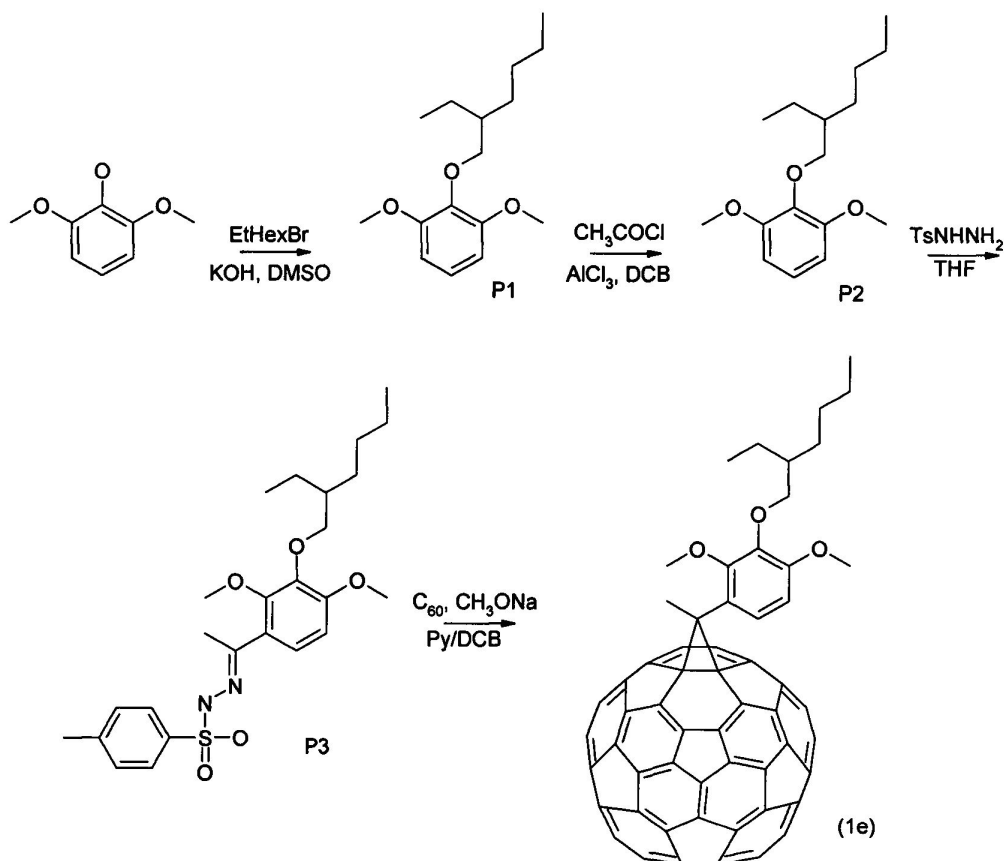
Удивительно, что производные фуллерена в соответствии с данным изобретением имеют неожиданно более низкое сродство к электрону по сравнению с реперным материалом РСВМ. Первый электрохимический потенциал восстановления производного фуллерена, измеренный по методике, приведенной в J.Org.Chem. 1995, 60, 532, можно рассматривать в качестве меры сродства к электрону. В соответствии с Фиг. 1 [60]-РСВМ имеет потенциал восстановления $-1.135 \text{ V vs Fc/Fc}^+$. Производные фуллерена с более низким сродством к электрону должны обладать более отрицательным первым потенциалом восстановления (например, -1.140 V).

Без ограничения данного изобретения было обнаружено, что производные фуллеренов в соответствии с общей формулой (1), в частности те, которые имеют два C_4 - C_{20} алкокси заместителя в фенильном кольце, как показано в формулах (1a) и (1b), или те, которые имеют один C_5 - C_{20} алкокси заместитель в комбинации с двумя C_1 - C_2 алкокси заместителями, как показано в формуле (1d), демонстрируют неожиданно значительно улучшенную совместимость с рядом сопряженных полимеров. Примеры из литературы и в вариантах осуществления данного изобретения доказывают, что альтернативное размещение двух алкокси групп (например, в положениях 3, 4 или 2, 6 фенильного кольца) и трех алкоксильных групп (например, в позициях 3, 4, 5 или 2, 4, 6 фенильного кольца) обеспечивают худшую совместимость производных фуллерена с сопряженными полимерами и, следовательно, худшие фотовольтаические свойства.



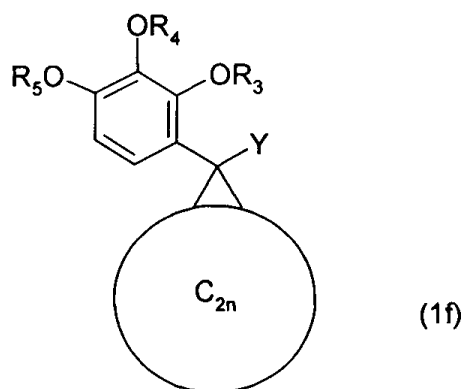
(1d)

Производные фуллеренов, описанные в данном изобретении, можно синтезировать, используя известные для специалиста методы. В качестве примера, производное фуллерена формулы (1e) можно получить по следующей схеме:



Коммерчески доступный 2,6-диметоксифенол алкилировали 2-этилгексилбромидом для получения соединения P1, который далее подвергали взаимодействию с ацетилхлоридом в присутствии AlCl_3 с бразованием ацетофенона P2. Обработка P2 п-тозилгидразидом позволяет получить P3. Реакция P3 с NaOMe и C_{60} в смеси 1,2-дихлорбензол/пиридин приводит к образованию соединения (1e) после хроматографического разделения на силикагеле.

Очень предпочтительными объектами данного изобретения являются производные фуллерена общей формулы (1f)



Где Y - металльная группа, R₃ и R₅ - независимы друг от друга и представляют собой разветвленную или неразветвленную C₁-C₈ алкильную группу, R₄ - разветвленную или
 15 неразветвленную C₃-C₈ алкильную группу, и C_{2n} является фуллереновой системой C₆₀ или C₇₀, предпочтительно фуллереном C₆₀.

Особенно предпочтительными объектами данного изобретения являются производные фуллеренов формулы (1f), где Y - метил, R₃ и R₅ - метил, этил, изо-пропил, н-пропил, изо-бутил, н-бутил, трет-бутил, н-пентил или изо-пентил, предпочтительно
 20 изо-пентил или метил, и R₄ - разветвленная или неразветвленная C₅-C₈ алкильная группа, предпочтительно разветвленная C₅ или разветвленная C₈ группа.

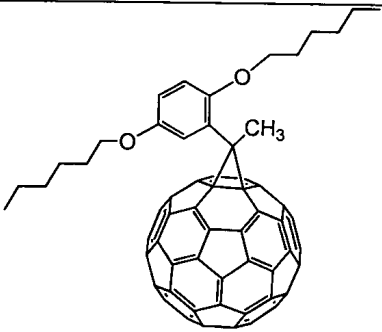
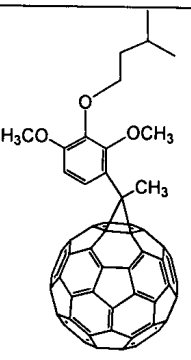
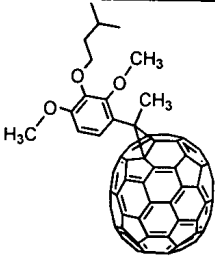
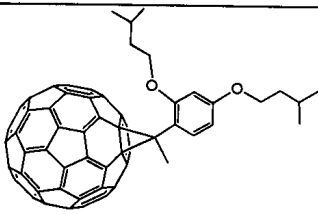
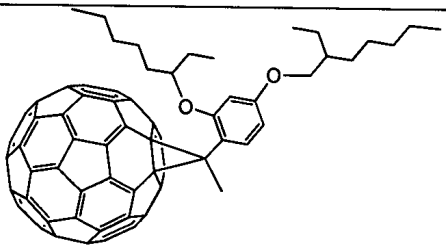
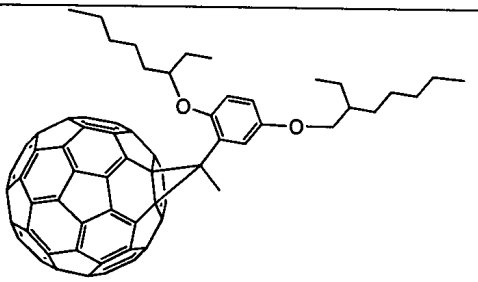
Особенно предпочтительными являются соединения фуллеренов, соответствующие данному изобретению согласно Таблице 1.

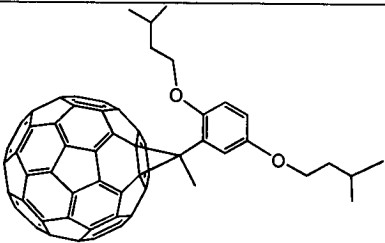
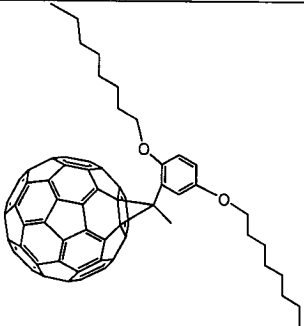
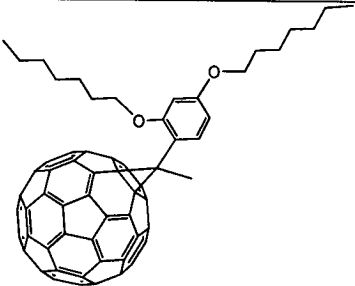
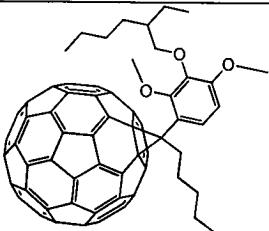
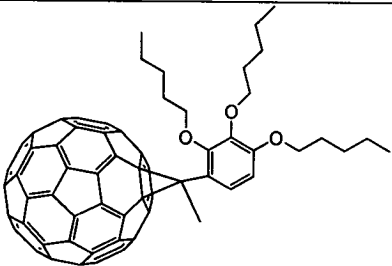
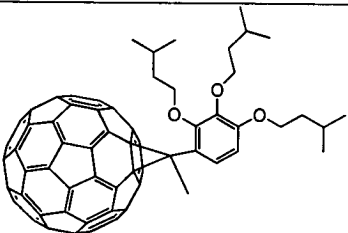
25

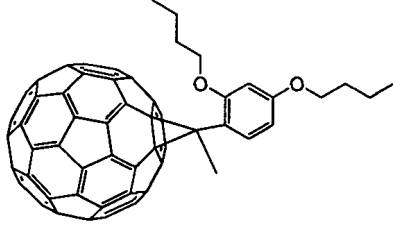
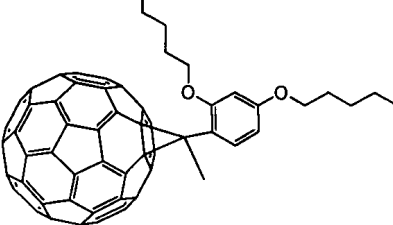
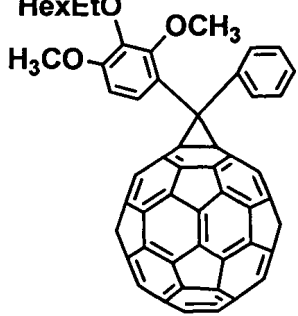
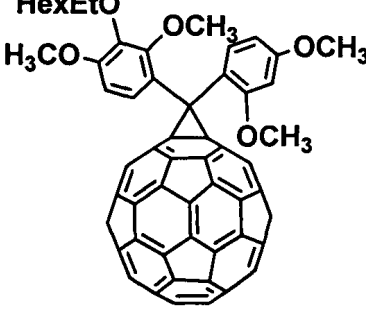
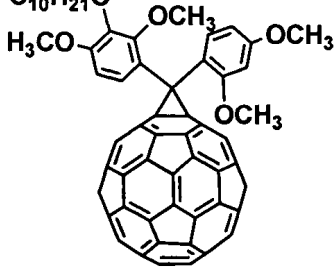
No.	Производное фуллерена
(1g)	

30

35

(1h)	
(1i)	
(1j)	
(1k)	
(1l)	
(1m)	

5	(1n)	
10	(1o)	
15	(1p)	
20	(1q)	
25	(1r)	
30	(1s)	
35		
40		
45		

(1t)	
(1u)	
(1v)	
(1w)	
(1x)	

Данные соединения могут обладать такими свойствами, как оптимальная оптические свойства, хорошие зарядово-транспортные характеристики и химическая стабильность при комнатных условиях, возможность обработки при низких температурах, хорошая растворимость в обычных растворителях, а также возможностью использования разнообразных способов их обработки (например, путем использования различных растворных технологий.). В результате, оптоэлектронные устройства, предпочтительно солнечные батареи, которые состоят из одного или более данных соединений в качестве

фотоактивного слоя, могут проявлять высокую эффективность в условиях окружающей среды, например, демонстрируя одну или несколько низко-энергетических запрещенных зон, высокий фактор заполнения, высокое напряжение холостого хода и высокую эффективность преобразования света, и предпочтительно, все эти критерии. Кроме того, другие устройства на основе органических полупроводников, такие как органические светоизлучающие транзисторы (OLETs) могут быть эффективно изготовлены с использованием органических полупроводниковых материалов, описанных выше.

Описанные разработки также предлагают методы получения таких соединений и полупроводниковых материалов, а также различных композиций, композитов и устройств, которые включают в себя соединения и полупроводящие материалы, описанные здесь. Следует понимать, что картинки и Фиг. 1-5 представлены только в целях иллюстрации принципов данного изобретения. В любом случае картинки не ограничивают границы данных изобретений. Соединения, представленные в данных разработках могут проявлять полупроводниковые свойства, такие как оптимальные оптические свойства/разделение зарядов в фотовольтаическом устройстве; транспорт заряда/рекомбинацию/световое излучение в светоизлучающем устройстве; и/или высокую подвижность носителя зарядов и/или хорошие характеристики модуляции тока в полевом транзисторе. Кроме того, данные соединения могут обладать определенными преимуществами обработки, такими как растворные технологии и/или высокая стабильность (например, стабильность на воздухе) в условиях окружающей среды. Соединения, представленные в данном изобретении, могут быть использованы для получения полупроводниковых материалов либо р-типа (донорный или дырочно-транспортный), n-типа (акцепторный или электрон-транспортный) или амбиполярных, которые, в свою очередь, можно использовать для изготовления различных органических или гибридных оптоэлектронных устройств, структур или приборов, в том числе органических фотовольтаических устройств и органических светоизлучающих транзисторов. Во всей заявке, при описании композиций, имеющих, или включающих, или состоящих из определенных компонентов, или при описании процессов, имеющих, или включающих, или состоящих из специфических этапов, мы подразумеваем, что композиции данного изобретения также существенно состоят из вышеназванных компонентов, и что процессы данных разработок также состоят из вышеназванных этапов.

В дополнении, если в заявке говорится, что элемент или компонент включен в и/или выбран из списка названных элементов или компонентов, это надо понимать так, что элемент или компонент может быть одним из названных элементов или компонентов, или что элемент или компонент может быть выбран из группы, состоящей из двух или более названных элементов или компонентов. Кроме того, следует понимать, что элементы и/или характерные черты композиции, прибора или метода, описанные здесь, могут комбинироваться различными способами, без отклонения от сути данных разработок, высказано ли это явно или подразумевается.

Использование терминов "включать", "включает", "в том числе", "иметь", "имеет" или "имеющий" следует понимать как допускающее и не ограничивающее изменения, если иное не устанавливается специальным образом.

Использование единственного числа включает множественное число (и наоборот), если иное не оговаривается специальным образом. Кроме того, там, где термин "приблизительно" используется перед количественным значением, данные разработки также включают само определенное количественное значение, если иное не

оговаривается специальным образом. Использование здесь термина "приблизительно" относится к $\pm 10\%$ отклонению от номинальной величины, если не оговаривается иное. Следует понимать, что порядок этапов или порядок проведения определенных действий несущественен до тех пор, пока данные разработки остаются в рабочем состоянии.

5 Более того, два или более этапов или действий могут проводиться одновременно.

Используемый в заявке термин «полупроводниковый материал р-типа» или «донорный» материал относится к полупроводниковому материалу, например, органическому полупроводниковому материалу, имеющему дырки как основные носители тока или заряда. В некоторых случаях, когда полупроводниковый материал

10 р-типа наносится на субстрат, он может обеспечить подвижность дырок свыше 10^{-5} $\text{см}^2/\text{Вс}$. В случае полевых устройств на основе полупроводника р-типа также может наблюдаться соотношение тока вкл/выкл более 10.

Используемый в заявке термин «полупроводниковый материал n-типа» или «акцепторный» материал относится к полупроводниковому материалу, например, органическому полупроводниковому материалу, имеющему электроны как основные носители тока или заряда. В некоторых случаях, когда полупроводниковый материал n-типа наносится на субстрат, он может обеспечить электронную подвижность свыше

15 10^{-5} $\text{см}^2/\text{Вс}$. В случае полевых устройств на основе полупроводника n-типа так же может наблюдаться соотношение тока вкл/выкл более 10.

Используемый в заявке термин «подвижность» относится к скорости, с которой носители заряда, например, дырки (или единицы положительного заряда) в случае полупроводникового материала р-типа и электроны (или единицы отрицательного заряда) в случае полупроводникового материала n-типа, двигаются через материал

25 под влиянием электрического поля. Этот параметр, зависящий от архитектуры устройства, может быть измерен с использованием полевого транзистора или с помощью метода измерения тока, ограниченного объемным зарядом.

Используемый в заявке термин "эффективность преобразования света" (PCE) солнечной батареи - это процент энергии, преобразованной из поглощенного света в электрическую энергию. PCE солнечной батареи можно рассчитать, разделив величину максимальной мощности (P_m) при облучении светом (E , в w/m^2) в стандартных условиях

30 (STC) и на площадь поверхности солнечной ячейки (A_c , в m^2). STC обычно относится к температуре 25°C и освещенности светом мощностью $1000 \text{ Вт}/\text{м}^2$, соответствующему спектру солнечного света АМ 1.5.

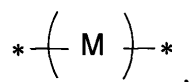
Используемый в заявке термин компонент (например, тонкопленочный слой) может считаться «фотоактивным», если он содержит одно или более соединений, которые могут поглощать фотоны, производя экситоны для генерации фототока.

Используемый в заявке термин "имеющий возможность подвергаться растворным технологиям" относится к соединениям, предпочтительно полимерам, материалам или композициям, которые могут быть использованы в различных процессах в растворе, в том числе, спинкоутинг, печать, предпочтительно струйная печать, гравюрная печать, офсетная печать и т.п., покрытие распылением, покрытие электрораспылением, капельное нанесение, нанесение покрытия методом погружения, и с использованием

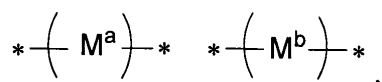
45 метода блейд-покрытия.

Используемый в заявке термин "полимерное соединение" (или "полимер") относится к молекуле, состоящей из множества одного или нескольких повторяющихся звеньев, связанных ковалентными химическими связями. Полимерный материал можно

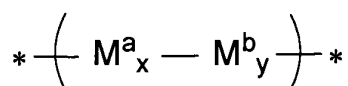
представить общей формулой



- 5 Где М - повторяющееся звено или мономер. Полимерный материал может иметь только один тип повторяющегося звена, а также два или более типов различных повторяющихся звеньев. Когда полимерное соединение может иметь только один тип повторяющегося звена, его называют гомополимер. Когда полимерный материал имеет два или более типов различных повторяющихся звеньев, используется термин
- 10 "сополимер" или сополимерное соединение". Например, сополимерное соединение может включать повторяющиеся звенья



- 15 где М^а и М^б представляют собой два различных повторяющихся звена. Если не оговаривается иное, то соединение повторяющихся звеньев в сополимере может быть голова-к-хвосту, голова-к-голове, или хвост-к-хвосту. Кроме того, если не оговаривается иное, сополимер может быть статистическим сополимером, сополимером с регулярным чередованием мономерных единиц или блок-полимером. Например, можно использовать
- 20 общую формулу



- 25 для представления сополимера М^а и М^б, имеющего мольную долю х М^а и мольную долю у М^б в сополимере, в котором сомомеры М^а и М^б могут чередоваться регулярным, случайным, регио-случайным, регио-регулярным образом. Кроме его состава, полимерное соединение можно далее охарактеризовать степенью полимеризации (n) и молярной массой (например, числовой средний молекулярный вес (M_n) и/или
- 30 весовой средний молекулярный вес (M_w), в зависимости от методики измерения.

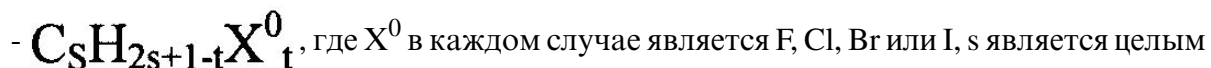
Как это используется в заявке, "галог" или "галоген" относится к фтор, хлор, бром и йод.

Как это используется в заявке, "оксо" относится к кислороду с двойной связью (то есть =O).

- 35 Как это используется в заявке, "алкил" относится к неразветвленной или разветвленной насыщенной углеводородной группе. Примерами алкильных групп являются метильная (Me), этильная (Et), пропильная (например, н-пропильная или изо-пропильная), бутильная (например, н-бутильная, изо-бутильная, втор-бутильная, трет-бутильная), пентильная (например, н-пентил, изо-пентил, нео-пентил), гексильная
- 40 группы, и подобные группы. В различных воплощениях алкильная группа может иметь от 1 до 40 атомов углерода (то есть, C₁₋₄₀ алкильная группа), например, 1-20 атомов углерода (то есть C₁₋₂₀ алкильная группа). В некоторых воплощениях алкильная группа может иметь от 1 до 6 углеродных атомов, и ее можно называть «низшая алкильная
- 45 группа». Примерами низших алкильных групп являются метил, этил, пропил (например, н-пропил и изо-пропил) и бутил группы (например, н-бутил, изо-бутил, втор-бутил, трет-бутил). В некоторых воплощениях алкильные группы могут быть замещены, как здесь описано. Обычно алкильная группа не замещается другой алкильной группой,

алкенил группой или алкинил группой.

Как это используется в заявке, «галоалкил» относится к алкильной группе, имеющей один или более галогеновых заместителей. В различных воплощениях галоалкильная группа может иметь от 1 до 40 атомов углерода (то есть, C_{1-40} галоалкильная группа), например, 1-20 атомов углерода (то есть C_{1-20} галоалкильная группа). Предпочтительными примерами галоалкильных групп являются CF_3CHF_2 , CH_2F , CCl_3 , $CHCl_2$, CH_2Cl , C_2Cl_5 и подобные. Пергалоалкильные группы, т.е., алкильные группы, где все водородные атомы замещены атомами галогена (например, CF_3 , и C_2F_5), относятся к определению «галоалкил». Например, C_{1-40} галоалкильная группа может иметь формулу



числом в интервале от 1 до 40, и t - целое число в интервале от 1 до 81, при условии, что t меньше или равно 2s+1. Галоалкильные группы, не являющиеся пергалоалкильными группами, могут быть замещенными, как здесь описано.

Как это используется в заявке, «алкокси» относится к О-алкильной группе. Примеры алкокси-групп включают в себя, но не ограничиваются ими, метокси, этокси, пропокси (например, н-пропокси и изо-пропокси), т-бутокси, пентоксил, гексоксил группы, и подобные. Алкильная группа в О-алкильной группе может быть замещена, как здесь описано.

Как это используется в заявке, «алкилтио» относится к S-алкильной группе. Примеры алкилтио-групп включают в себя, но не ограничиваются ими, метилтио, этилтио, пропилтио (например, н-пропилтио и изо-пропилтио), т-бутилтио, пентилтио, гексилтио группы, и подобные. Алкильная группа в S-алкильной группе может быть замещена, как здесь описано.

Как это используется в заявке, «алкенил» относится к неразветвленной или разветвленной алкильной группе, имеющей одну или более углерод-углеродных двойных связей. Примеры алкенил групп включают этенил, пропенил, бутенил, пентенил, гексенил, бутаденил, пентаденил, гексаденил группы, и подобные. Одна или более углерод-углеродных двойных связей может быть внутренней (как в 2-бутене) или концевой (как в 1-бутене). В различных воплощениях алкенильная группа может иметь от 2 до 40 углеродных атомов (т.е., C_{2-40} алкенильная группа), например, от 2 до 20 углеродных атомов (т.е., C_{2-20} алкенильная группа). В некоторых воплощениях алкенильные группы могут быть замещенными, как здесь описано. Обычно алкенильная группа не замещается другой алкенильной группой, алкильной группой или алкинил группой.

Как это используется в заявке, «алкинил» относится к неразветвленной или разветвленной алкильной группе, имеющей одну или более тройных углерод-углеродных связей. Примеры алкинил групп включают этининил, пропинил, бутинил, пентинил, гексинил, и подобные. Одна или более тройных углерод-углеродных связей может быть внутренней (как в 2-бутине) или концевой (как в 1-бутане). В различных воплощениях алкинильная группа может иметь от 2 до 40 углеродных атомов (т.е., C_{2-40} алкинильная группа), например, от 2 до 20 углеродных атомов (т.е., C_{2-20} алкинильная группа). В некоторых воплощениях алкинильные группы могут быть замещенными, как здесь описано. Обычно алкинильная группа не замещается другой алкинильной группой, алкильной группой или алкенильной группой.

Как это используется в заявке, «циклоалкил» относится к неароматической карбоциклической группе, включая циклические алкил, алкенил и алдкенил группы. В различных воплощениях, циклоалкильная группа может иметь от 3 до 24 атомов углерода, например, от 3 до 20 атомов углерода (например, C₃₋₁₄ циклоалкильная

группа). Циклоалкильная группа может быть моноциклической (например, циклогексил) или полициклической (например, содержащей аннелированные, мостиковые и/или спиро кольцевые системы), в которых атомы углерода расположены внутри или вне кольцевой системы. Циклоалкильная группа, находящаяся в любом подходящем положении кольца, может быть ковалентно связана с определенной химической структурой.

Примеры циклоалкильной группы включают циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклопентенил, циклогексенил, циклогексаденил, циклогептатриенил, норборнил, норпинил, норкарин, адамантил, и спиро[4.5]деканил группы, а также их гомологи, изомеры, и подобные. В некоторых воплощениях циклоалкильные группы могут быть замещены, как здесь описано.

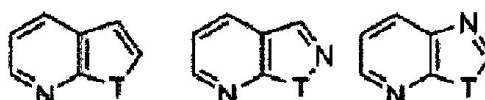
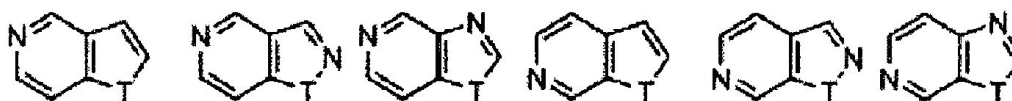
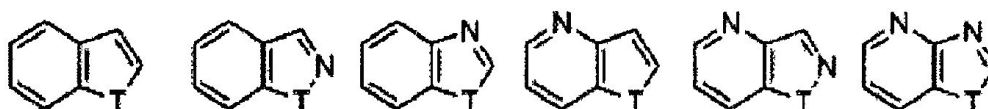
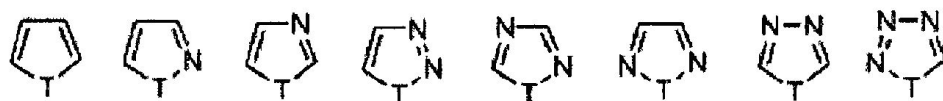
Как это используется в заявке, «гетероатом» относится к атому любого элемента, отличного от углерода или водорода и включает, например, азот, кислород, кремний, серу, фосфор и селен.

Как это используется в заявке, «арил» относится к ароматической моноциклической углеводородной кольцевой системе или полициклической кольцевой системе, в которой два или более ароматических углеводородных колец аннелированы (т.е., имеют одну общую связь) или, по крайней мере, одно ароматическое моноциклическое углеводородное кольцо аннелировано к одному или более циклоалкильным и/или циклогетероалкильным кольцам. Арильная группа может иметь от 6 до 24 атомов углерода в своей кольцевой системе (например, C₆₋₂₀ арильная группа), которая может

включать многочисленные аннелированные кольца. В некоторых воплощениях полициклическая арильная группа может иметь от 8 до 24 атомов углерода. Любое подходящее положение арильной группы в кольце может быть ковалентно связано с определенной химической структурой. Примеры арильных групп, имеющих только ароматические карбоциклические кольца(о), включают фенил, 1-нафтил (бициклический), 2-нафтил (бициклический), антраценил (трициклический), фенантренил (трициклический), пентаценил (пентациклический, и подобные группы). Примеры полициклических кольцевых систем, в которых по крайней мере одно ароматическое карбоциклическое кольцо аннелировано к одному или более циклоалкил и/или циклогетероалкильным кольцам, включают, среди других, бензо производные циклопентана (т.е., инданиловая группа, которая является 5,6-бициклической циклоалкил/ароматической кольцевой системой), циклогексана (т.е., тетрагидронафтильная группа, которая является 6,6-бициклической циклоалкил/ароматической кольцевой системой), имидазолина (т.е., бензимидазолинил группа, которая является 5,6-бициклической циклогетероалкил/ароматической системой) и пирана (т.е., хроменил группа, которая является 6,6-бициклической циклогетероалкил/ароматической системой). Другие примеры арильных групп включают бензодиоксанил, бензодиоксолил, хроманил, индолинил группы, и подобные. В некоторых воплощениях арильные группы могут быть замещены, как здесь описано. В некоторых воплощениях арильная группа может иметь один или более галогеновый заместитель, и может называться «галоарильная группа». Пергалоарильные группы, т.е., арильные группы, в которых все водородные атомы замещены атомами галогена (например, -C₆F₅), относятся к определению «галоарил». В некоторых воплощениях арильная группа замещена другой арильной группой, и может быть

названа биарильной группой. Каждая из арильных групп в биарильной группе может быть замещена, как здесь описано.

Как это используется в заявке, «гетероарил» относится к ароматической моноциклической кольцевой системе, содержащей по крайней мере один кольцевой гетероатом, выбранный из кислорода (O), азота (N), серы (S), кремния (Si), и селена (Se) или к полициклической кольцевой системе, в которой по крайней мере одно из колец, присутствующих в кольцевой системе, является ароматическим и содержит по крайней мере один кольцевой гетероатом. Полициклические гетероарильные группы включают те, которые имеют два или более аннелированных гетероарильных колец, а также те, которые имеют по крайней мере одно моноциклическое гетероарильное кольцо, аннелированное к одному или более ароматическому карбоциклическому кольцу, неароматическим карбоциклическим кольцам, и/или неароматическим циклогетероалкильным кольцам. Гетероарильная группа в целом может иметь, например, от 5 до 24 кольцевых атомов и содержать от 1 до 5 кольцевых гетероатомов (т.е., 5-20-членная гетероарильная группа). Гетероарильная группа может быть прикреплена к определенной химической структуре у любого гетероатома или атома углерода, в результате чего получается стабильная структура. Обычно гетероарильные кольца не содержат связи O-O, S-S, S-O. Однако один или более атомов N или S в гетероарильной группе могут быть окислены (например, пиридин N-оксид, тиюфен S-оксид, тиюфен S,S-диоксид). Примеры гетероарильных групп включают, например, 5- или 6-членные моноциклические и 5-6 бициклические кольцевые системы, показанные ниже:



где T - O, S, NH, N-алкил, N-арил, N-(арилалкил) (например, N-бензил), SiH₂, SiH (алкил), SiH(алкил)₂ SiH(арилалкил), Si(арилалкил)₂, Si(алкил) (арилалкил). Примеры таких гетероарильных колец включают пирролил, фурил, тиенил, пиридил, пиримидил, пирьдазинил, пиразинил, триазилил, тетразолил, пиразолил, имидазолил, изотиазолил,

тиазолил, тиадиазолили, изоксазолил, оксазолил, оксадиазолил, индолил, изо-индолил, бензофурил, бензотиенил, хинолил, 2-этилхинолил, изо-хинолил, хиноксалил, хиназолил, бензотриазолил, бензимидазолил, бензотиазолил, бензизотиазолил, бензизоксазолил, бензоксадиазолил, бензоксазолил, циннолинил, 1Н-индазолил, 2Н-индазолил, индолизинил, изо-бензофуил, нафтиридинил, фталазинил, птеридинил, пуринил, оксазолопиридинил, тиазолопиридинил, имидазопиридинил, фуropyридинил, тиенопиридинил, пиридопиримидинил, пиридопиразинил, имидазопиридинил, фуropyридинил, тиенопиридинил, пиридопиримидинил, пиридопиразинил, пиридопиридазинил, тиенотиазолил, тиеноксазолил, тиеноимидазолил группы и подобные. Далее примеры гетероарильных групп включают 4,5,6,7-тетрагидроиндолил, тетрагидрохинолинил, иутяцтиенопиридинилбензотиенопиридинил, бензофуropyридинил группы и подобные. В некоторых воплощениях гетероарильные группы могут быть замещены, как здесь описано.

В различных местах данного описания заместители раскрываются по группам или по сериям. Имеется в виду, что описание включает каждую индивидуальную подкомбинацию членов таких групп и серий. Например, термин «C₁₋₆алкил» специально подразумевает индивидуальные C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₁-C₆, C₁-C₅, C₁-C₄, C₁-C₃, C₁-C₂, C₂-C₆, C₂-C₅, C₂-C₄, C₂-C₃, C₃-C₆, C₃-C₅, C₃-C₄, C₄-C₆, C₄-C₅, и C₅-C₆алкил. В качестве других примеров целое число в интервале от 0 до 40 подразумевает индивидуальные 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39 и 40, а целое число в интервале от 1 до 20 подразумевает индивидуальные 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, и 20. Дополнительные примеры показывают, что фраза «дополнительно замещенные 1-5 заместителями» подразумевает индивидуальную химическую группу, которая может включать 0, 1, 2, 3, 4, 5, 0-5, 0-4, 0-3, 0-2, 0-1, 1-5, 1-4, 1-3, 1-2, 2-5, 2-4, 2-3, 3-5, 3-4 и 4-5 заместители.

Описанные здесь соединения могут содержать асимметричный атом (который также называется хиральным центром), и некоторые соединения могут содержать два или более асимметричных атомов или центров, что таким образом может привести к появлению оптических изомеров (энантиомеров) и геометрических изомеров (диастереомеров). Данное изобретение включает такие оптические и геометрические изомеры, включая их соответствующие разделенные энантиомерно и диастереомерно чистые изомеры (например, (+) или (-) стереоизомер) и их рацемические смеси, а также другие смеси энантиомеров и диастереомеров. В некоторых воплощениях оптические изомеры могут быть получены в энантиомерной обогащенной или чистой форме, используя обычные методики, известные специалистам, которые включают, например, хиральное разделение, образование диастереомерной соли, кинетическое разделение, или асимметрический синтез. Данные разработки также включают цис- и транс-изомеры соединений, содержащих алкениловые группы (например, алкены, азо и имины). Следует также понимать, что соединения в данных разработках включают все возможные регио-изомеры в чистой форме и в смесях. В некоторых воплощениях приготовление данных соединений может включать разделение таких изомеров с использованием стандартных методик разделения, известных специалистам, например, с использованием одной или более хроматографических колонок, тонкослойной хроматографии, хроматографии с имитацией движения слоя сорбента, и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Однако смеси регио-изомеров можно использовать аналогично использованию каждого индивидуального регио-изомера данных разработок, как здесь описано и/или как

известно квалифицированным специалистам.

Отдельно подразумевается, что описание одного региоизомера включает любые другие регио-изомеры и их смеси, если не оговаривается иначе.

Во всем описании, структуры могут быть, а могут не быть, представлены химическими названиями. Если возникают вопросы, связанные с номенклатурой, то доминирующим доминирующей является структура.

Данные разработки относятся к полимерным соединениям, которые могут использоваться как органические полупроводниковые материалы. Данные соединения могут быть хорошо растворимы в различных распространенных растворителях и быть устойчивыми на воздухе. Когда они входят в состав оптических или оптоэлектронных приборов, включая, но не ограничиваясь ими, фотовольтаических или солнечных батарей, светоизлучающих диодов, и светоизлучающих транзисторов, данные соединения могут придавать им различные желательные эксплуатационные свойства. Например, когда данные соединения используются в фотоактивном слое солнечной батареи (например, в солнечных батареях с объемным объемным гетеропереходных гетеропереходоприборах), солнечные батареи могут проявлять очень высокую эффективность преобразования энергии (например, около 3.0% или более).

Другой объект данного изобретения - органическая фотовольтаическая ячейка, содержащая производные фуллерена общей формулы (1) и имеющая архитектуру предпочтительно, как показано на Фиг. 5. Фиг. 5 представляет собой схему фотовольтаической ячейки, включающей следующие компоненты:

Прозрачный, полупрозрачный или непрозрачный субстрат (A);

Донный Нижний электрод (B), который собирает дырки из прибора;

Дырочно-селективный буферный слой (C), который блокирует электроны и не диссоциированные экситоны и проводит дырки;

Фотоактивный слой (D), который функционирует как генератор свободных носителей заряда под действием света и содержит производные фуллерена формулы (1), в соответствии с воплощениями данного изобретения;

электроноЭлектронно-селективный буферный слой (E), который блокирует дырки и недиссоциированные носители заряда и проводит электроны;

верхний Верхний электрод (F), который собирает электроны;

Субстрат (G), который может быть прозрачным, полупрозрачным или непрозрачным;

В другом воплощении данного изобретения компоненты фотовольтаической ячейки расположены в обратном (или «инвертированном порядке») следующим образом:

Прозрачный, полупрозрачный или непрозрачный субстрат (A);

Донный Нижний электрод (B), который собирает электроны из прибора;

электроноЭлектронно-селективный буферный слой (C), который блокирует дырки и недиссоциированные носители заряда и проводит электроны;

Фотоактивный слой (D), который функционирует как генератор свободных носителей заряда под действием света и содержит производные фуллерена формулы (1), в соответствии с воплощениями данного изобретения;

Дырочно-селективный буферный слой (E), который блокирует электроны и недиссоциированные возбуждения и проводит дырки;

верхнийВерхний электрод (F), который собирает дырки из прибора;

Субстрат (G), который может быть прозрачным, полупрозрачным или непрозрачным;

В предпочтительном воплощении данного изобретения фотоактивный слой (D) в соответствии с Фиг. 5 содержит, по крайней мере, 1-99% по крайней мере одного производного фуллерена общей формулы (1) в комбинации с 1-99% электроно-донорного

компонента. Электроно-донорный компонент представлен полностью сопряженным или частично сопряженным полимером, соединением с низким молекулярным весом или неорганической наночастицей. Предпочтительные электроно-донорные материалы включают сопряженные полимеры, выбранные из группы поли(3-гексилтиофен) P₃HT,

поли(2,7-(9,9-ди(алкил)-флуорен)-алт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1'3'-бензотиадиазол) (PFDTBT), поли(2,6-(4,4-бис-(2'-этилгексил)-4Р-циклопента(2,1-б;3,4-6')дитиофен)-алт-4',7'-(2',1'3'-бензотиадиазол) (PCPDTBT), поли(2,6-(4,4-ди(н-додецил)4Н-циклопента(2,1-б;3,4-6')дитиофен)-алт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1'3'-бензотиадиазол), поли[N-9'-гептадеканил-2,7-карбазол-алт-5,5-(4',7'-ди-2-тиенил-2',1'3'-бензотиадиазол) (PCDTBT), низко-молекулярных донорных материалов, предпочтительно фталоцианины цинка или медьмеди, фталоцианины, олигомеры тиофена, органические красители и другие органические соединения, способные образовывать устойчивые катионные частицы при химическом, фото- или электрохимическом окислении. Круг донорных материалов можно расширить также до неорганических наночастиц, предпочтительно PbS, PbSe, PbTe, и других типов соединений, способных к донированию электронов производным фуллеренов общей формулы (1) при облучении светом.

В особенно предпочтительном воплощении фуллереновые соединения формулы (1), предпочтительно соединения формулы (1a), (1b), (1c), (1d), более предпочтительно соединения формулы (1f) используются в сочетании с поли(3-гексилтиофеном).

В другом очень предпочтительном воплощении данного изобретения фотоактивный слой (D) в солнечной батарее в соответствии с Фиг. 5 содержит 1-99.999% композиции фуллеренового соединения формулы (1) с донорным компонентом в сочетании с 0.001-99% третьего компонента, который может быть другим электроно-донорным соединением, другим электроно-акцепторным соединением, обрабатывающей добавкой, следами растворителей или другими примесями, не влияющими значительно на характеристики всего фотовольтаического прибора устройства.

В предпочтительном воплощении данного изобретения один субстрат, предпочтительно (A) или (G), солнечной батареи в соответствии с Фиг. 5 является полупрозрачным или прозрачным. Здесь прозрачным материалом считается материал, который при толщине, используемой в фотовольтаической ячейке, пропускает по крайней мере 70% падающего солнечного света, предпочтительно до 75%, особенно предпочтительно до 95%. Полупрозрачным материалом считается материал, который при толщине, используемой в фотовольтаической ячейке, пропускает от 1 до 70% падающего солнечного света. Непрозрачный материал - это материал, который при толщине, используемой в фотовольтаической ячейке, пропускает менее 1% падающего солнечного света.

В очень предпочтительном воплощении данного изобретения оба субстрата, предпочтительно (A) или (G), являются полупрозрачными или прозрачными.

В предпочтительном воплощении данного изобретения субстраты (A) и (G) солнечной батареи в соответствии с Фиг. 5 имеют толщину более 0.1 мкм (например, 0.2 или 1 мкм) и меньше 2000 мкм, более предпочтительно в интервале от 500 до 1000 мкм.

В предпочтительном воплощении данного изобретения субстраты (A) и (G) солнечной батареи в соответствии с Фиг. 5 представлены гибкой пластиковой (органической или гибридной) фольгой со скоростью передачи кислорода (OTR) ниже 10^{-2} см³/м²д и скоростью передачи воды (WTR) ниже 10^{-2} г/м²д.

В предпочтительном воплощении данного изобретения один из субстратов (A) или (G) солнечной батареи в соответствии с Фиг. 5 представлен тонкой металлической

фольгой.

очень предпочтительном воплощении данного изобретения гибкие пластмассы, используемые в субстратах, могут состоять по крайней мере из одного соединения из группы полиэтилен терефталатов, полиимидов, полипропилена, полиэтилена, полимеров целлюлозы, полиэфиров, полиамидов, поликетонов или композиций из по крайней мере

двух из этих материалов друг с другом, или композиций по крайней мере одного из вышеназванных материалов с неорганическими компонентами, предпочтительно оксидами металлов, фосфатами, нитридами или другими функциональными материалами, образующими компактные непрерывные пленки.

В одном из возможных воплощений данного изобретения внешняя, внутренняя или обе поверхности субстратов (А) и (G) могут быть текстурированы для улучшения проникновения падающего света к активному слою прибора, предпочтительно за счет минимизирования потерь при отражении.

Электроды (В) и (F) солнечной батареи в соответствии с Фиг. 5 образованы из органического, неорганического или гибридного материала с достаточной электрической проводимостью. Здесь, достаточная электрическая проводимость достигается для объемного материала на уровне, по крайней мере, 500 См/м (например, 2000 См/м м или 100000 См/м). Для тонких пленок должно достигаться сопротивление ниже 200 Ом/кв., предпочтительно 15 Ом/кв., для обеспечения достаточной электрической проводимости. В качестве примера неорганические материалы представлены металлами, предпочтительно серебром, алюминием, платиной, золотом, никелем, сплавами металлов, предпочтительно стали или никель-хром, и проводящими окислами металлов, предпочтительно легированный оксид олова, цинка и т.д. Органические проводники представлены органическими материалами, предпочтительно ионными солями, образованными тетрагидрофульваленами и тетрацианохинодиметаном, легированными сопряженными полимерами, предпочтительно легированными PEDOT или легированным полианилином или легированными маленькими молекулами, предпочтительно легированными ароматическими аминами. Гибридные проводящие материалы представлены металлическими сетками, покрытыми органическими проводящими материалами.

+Фотовольтаическая ячейка, в соответствии с данным изобретением, предпочтительно органическая фотовольтаическая ячейка, в соответствии с Фиг. 5, дополнительно может включать дырочно-селективный буферный слой (С), который блокирует электроны и недиссоциированные возбуждения и проводит дырки. Дырочно-селективный буферный слой обычно образован из материала, который при толщине, используемой в фотовольтаической ячейке, может эффективно блокировать электроны и недиссоциированные экситоны и транспортировать носители положительного заряда (дырки) к соответствующему электроду. Предпочтительно дырочно-селективный буферный слой составлен из органических материалов, предпочтительно ароматических полиаминов, сопряженных полимеров, предпочтительно полианилина или политиофенов в чистом или легированном состоянии; неорганических материалов, предпочтительно оксидов металлов, очень предпочтительно MoO_3 , V_2O_5 , халькогенидов металлов, предпочтительно Ag_2S , CuS и других типов соединений, предпочтительно солей, особенно предпочтительно CsHSO_4 ; или гибридных материалов, представленных смесями или организованными слой к слою вышеназванными органическими и неорганическими материалами.

Фотовольтаическая ячейка в соответствии с данным изобретением, предпочтительно

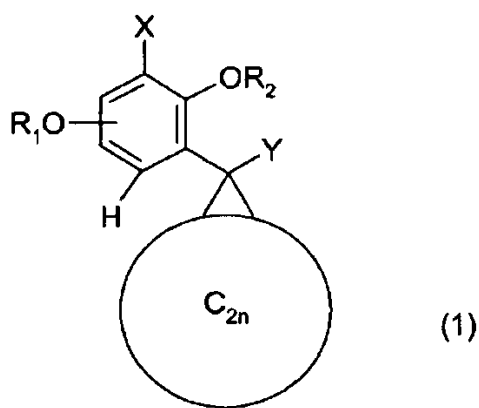
органическая фотовольтаическая ячейка в соответствии с Фиг. 5, может дополнительно включать электроно-селективный буферный слой (Е), который блокирует дырки и недиссоциированные экситоны и проводит электроны. Электроно-селективный буферный слой (Е) обычно формируется из материала, который при толщине, используемой в фотовольтаической ячейке, может блокировать дырки и недиссоциированные экситоны и транспортировать носители отрицательного заряда (электроны) к соответствующему электроду. В качестве примера электроно-селективный буферный слой состоит из органических материалов, предпочтительно хинонов, галогенированных фталоцианинов, гетероциклов, содержащих азот, предпочтительно батокупроин, фуллеренов и их производных, комплексов металлов, предпочтительно AlQ₃, и других, неорганических материалов, предпочтительно халькогенидов, предпочтительно Sb₂S₃, ZnS, ZnSe, CdS, оксидов металлов, предпочтительно ZnO, TiO₂, MgO, гидроокисей, предпочтительно NaOH, солей, предпочтительно Na₂CO₃, Cs₂CO₃, LiF, тонких металлических покрытий, предпочтительно Al, Ca, Ba, Sr или гибридных материалов, представленных смесями или слоистыми ансамблями вышеназванных органических или неорганических материалов.

В некоторых воплощениях данного изобретения дырочно-селективный и электроно-селективный буферные слои могут содержать материалы на основе углерода, такие как графен, окись графена, углеродные нанотрубки, аморфный углерод и т.д.

Работа фотовольтаического прибора характеризуется током короткого замыкания, напряжением открытой цепи холостого хода, фактором заполнения, и эффективностью преобразования энергии. Используемый здесь термин фактор заполнения относится к соотношению максимальной электрической мощности, производимой прибором ($V_{mp} \times I_{mp}$) к произведению плотности тока короткого замыкания (I_{SC}) и напряжения холостого хода (V_{OC}), получаемых из световой вольт-амперной кривой солнечных батарей. Термин плотность тока короткого замыкания (I_{SC}), как здесь используется, относится к максимальному току, измеренному через нагрузку в условиях короткого замыкания. Термин напряжение холостого хода (V_{OC}) используется здесь как максимальное напряжение, получаемое при нагрузке в условиях разомкнутой цепи. Термин эффективность преобразования энергии (PCE) используется здесь как отношение электрической энергии, выходящей из прибора, к мощности световой энергии (P_{in}), определяемое как $PCE = V_{OC} \times I_{SC} \times FF$ в условиях освещения мощностью в 1 солнце (100 мВт/см²).

Использование производных фуллерена общей формулы (1) улучшает напряжение холостого хода (V_{OC}) и общую эффективность преобразования энергии (PCE) органических фотовольтаических приборов.

Данное изобретение направлено на использование соединений общей формулы (1)



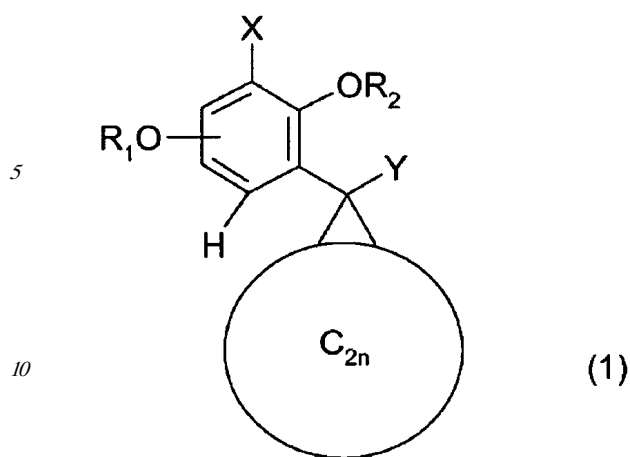
где C_{2n} - углеродный каркас фуллерена C_{60} - C_{70} , несущий подвешенную добавку типа циклопропана.

X представляет собой заместитель, выбранный из группы водородного атома, атома галогена, дополнительно замещенной C_2 - C_{20} алкильной группы, C_2 - C_{20} фторированной алкильной группы, C_2 - C_{20} алкил-эфирной группы, C_2 - C_{20} алкокси группы, C_2 - C_{20} фтороалкокси группы, C_2 - C_{20} алкилтио группы, C_2 - C_{20} фтороалкилтио группы, C_5 - C_{20} алкилен-арил группы или C_5 - C_{20} алкилен-гетероарил группы.

Y представляет собой заместитель, выбранный из группы водородного атома, дополнительно замещенной C_1 - C_{20} алкильной цепи, C_1 - C_{20} фторированной алкильной цепи, C_1 - C_{20} алкил-эфирной группы, C_1 - C_{20} фторированной алкил-эфирной группы, C_5 - C_{20} алкилен-арил группы или C_5 - C_{20} алкилен-гетероарильной группы, незамещенной фенильной группы, фенильной группы, замещенной в положениях 2 и 5, фенильной группы, замещенной в положениях 2, 3 и 4, 2-тиенильной группы, замещенной в положении 5, $(CH_2)_{1-20}COOR$ группы, в которой R представляет собой дополнительно замещенную C_1 - C_{20} алкильную группу, C_1 - C_{20} фторированную алкильную группу, C_1 - C_{20} алкил-эфирную группу, C_1 - C_{20} фторированную алкил-эфирную группу или $(CH_2)_{1-20}COOR$ группу,

R_1 и R_2 одинаковы или независимо друг от друга представляют собой дополнительно замещенную C_3 - C_{20} алкильную группу, C_3 - C_{20} фторированную алкильную группу, C_2 - C_{20} алкил-эфирную группу, C_2 - C_{20} фторированную алкил-эфирную группу, C_5 - C_{20} алкилен-арильную группу или C_5 - C_{20} алкилен-гетероарильную группу или $(CH_2)_{1-20}COOR$ группы, в которой R представляет собой дополнительно замещенную C_1 - C_{20} алкильную группу, C_1 - C_{20} фторированную алкильную группу, C_1 - C_{20} алкил-эфирную группу, или фторированную C_1 - C_{20} алкил-эфирную группу в фотоактивном слое солнечной батареи, предпочтительно органической солнечной батареи, более предпочтительно в фотоактивном слое (D) в соответствии с Фиг. 5 органической фото ячейки.

Данное изобретение дополнительно направлено на процесс усиления увеличения эффективности преобразования энергии света солнечных батарей, предпочтительно органических солнечных батарей, путем нанесения соединений формулы (1)



где C_{2n} - углеродный каркас фуллерена C_{60} - C_{70} , несущий подвешенную добавку
 15 типасодержащий аннелированный циклопропановый фрагмент циклопропана.

Х представляет собой заместитель, выбранный из группы водородного атома, атома
 галогена, дополнительно замещенной C_2 - C_{20} алкильной группы, C_2 - C_{20} фторированной
 алкильной группы, C_2 - C_{20} алкил-эфирной группы, C_2 - C_{20} алкокси группы,
 C_2 - C_{20} фтороалкокси группы, C_2 - C_{20} алкилтио группы, C_2 - C_{20} фтороалкилтио группы,
 20 C_5 - C_{20} алкилен-арильной группы или C_5 - C_{20} алкилен-гетероарил группы.

У представляет собой заместитель, выбранный из группы водородного атома,
 дополнительно замещенной C_1 - C_{20} алкильной цепи, C_1 - C_{20} фторированной алкильной
 группы C_1 - C_{20} алкил-эфирной группы, C_1 - C_{20} фторированной алкил-эфирной группы,
 25 C_5 - C_{20} алкилен-арил группы или C_5 - C_{20} алкилен-гетероарильной группы, незамещенной
 фенильной группы, фенильной группы, замещенной в положениях 2 и 4, фенильной
 группы, замещенной в положениях 2 и 5, фенильной группы, замещенной в положениях
 2, 3 и 4, 2-тиенильной группы, замещенной в положении 5, $(CH_2)_{1-20}COOR$ группы, в
 которой R представляет собой дополнительно замещенную C_1 - C_{20} алкильную группу,
 30 C_1 - C_{20} фторированную алкильную группу, C_1 - C_{20} алкил-эфирную группу, C_1 - C_{20}
 фторированную алкил-эфирную группу, и

R_1 и R_2 одинаково или независимо друг от друга представляют собой дополнительно
 замещенную C_3 - C_{20} алкильную группу, C_3 - C_{20} фторированную алкильную группу, C_2
 35 - C_{20} алкил-эфирную группу, C_2 - C_{20} фторированную алкил-эфирную группу, C_5 - C_{20}
 алкилен-арильную группу или C_5 - C_{20} алкилен-гетероарильную группу или $(CH_2)_{1-20}$
 $COOR$ группу, в которой R представляет собой дополнительно замещенную C_1 - C_{20}
 алкильную группу, C_1 - C_{20} фторированную алкильную группу, C_2 - C_{20} алкил-эфирную
 40 группу, или фторированную C_2 - C_{20} алкил-эфирную группу в фотоактивном слое
 солнечной батареи.

Понимается, что спецификации и примеры иллюстрируют, но не ограничивают
 данное изобретение, и что опытные специалисты найдут другие воплощения в духе и
 в рамках изобретения.

Примеры

Пример 1. Солнечные батареи, содержащие соединения общей формулы (1) в качестве
 электрон-акцепторного соединения и РЗНТ в качестве электрон-донорного полимера
 Архитектура фотовольтаической ячейки представлена на Фиг. 5.

Изготовление устройств происходило следующим образом. Стекланные подложки (25×5 мм) покрытые ИТО обрабатывали ультразвуком последовательно в дистиллированной воде, ацетоне, изопропиловом спирте и в течение 10 минут. Затем на стеклнную подложку, покрытую ИТО наносился PEDOT:PSS (Clevios HTL Solar) при вращении 3000 оборотов в минуту. Полученные пленки сушили на воздухе при температуре 180° в течение 15 минут. Затем подложки охлаждали до 70° (или до комнатной температуры) и сверху наносили активный слой.

Для нанесения активного слоя готовилась смесь 9 мг производного фуллерена (соединение (1) или другие производные фуллерена) и 12 мг P₃НТ, растворенные в 1 мл хлорбензола, наносились при вращении 900 об. в минуту. Полученные пленки отжигали при 155° 3 минуты, и затем напылялся верхний электрод в вакуумной камере (10⁻⁶ мбар) последовательным испарением 20 нм кальция и 100 нм Ag. Затем устройство инкапсулировали, используя подходящую барьерную пленку и герметизирующий адгезивный материал (для образования верхней подложки (7)).

Для демонстрации улучшенных эксплуатационных качеств фотовольтаических ячеек характеристики плотность тока - напряжение (I-V) исследовались для трех типов устройств:

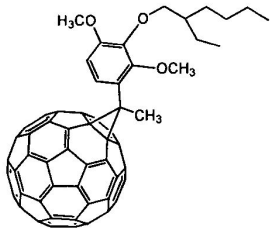
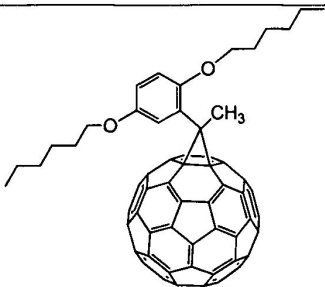
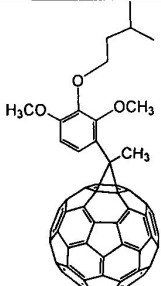
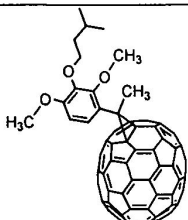
Солнечные батареи, содержащие производные фуллерена общей формулы (1) в качестве электрон-акцепторного компонента (комплект S1);

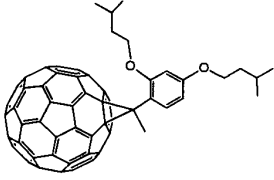
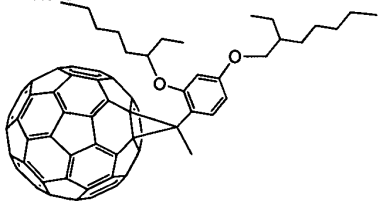
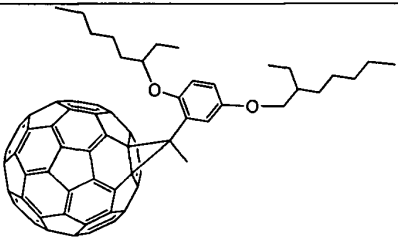
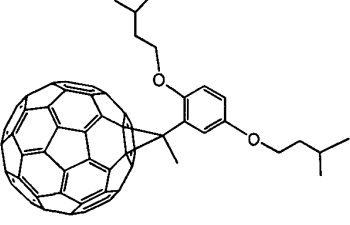
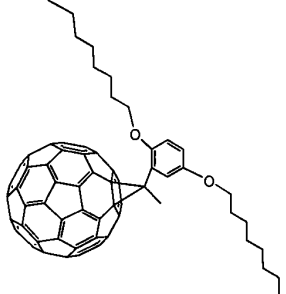
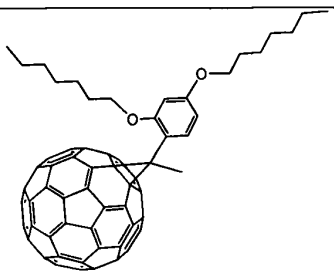
Контрольные солнечные батареи, содержащие [60]-PCBM в качестве электрон-акцепторного компонента (комплект S2);

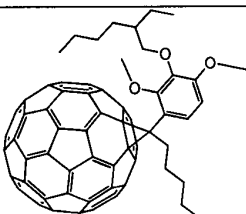
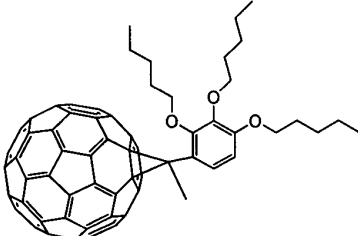
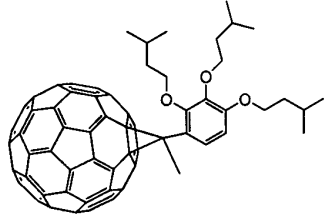
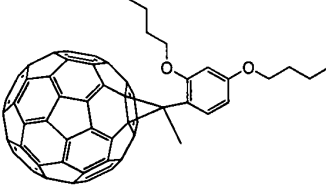
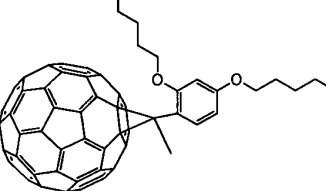
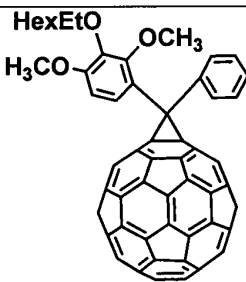
Контрольные солнечные батареи, содержащие производные фуллерена с альтернативным расположением алкокси заместителей в группе, присоединенной к фуллереновому каркасу, которые также применялись как электрон-акцепторные компоненты (комплект S3).

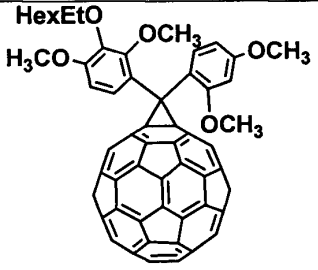
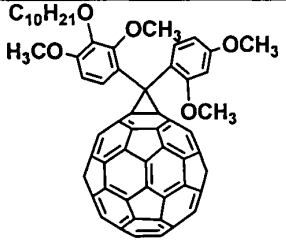
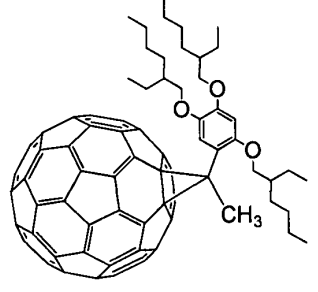
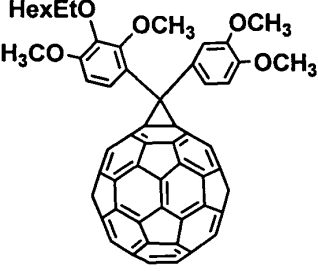
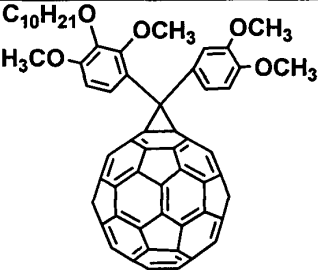
Характеристики солнечных батарей приведены в таблице 2. Стандартные характеристики фотовольтаических ячеек (например, напряжение разомкнутой цепи (V_{OC}), ток короткого замыкания I_{SC}, фактор заполнения FF, эффективность преобразования энергии PCE показаны в Табл. 1 вместе с дополнительными параметрами ΔV_{OC} и ΔPCE. Параметр ΔV_{OC} вычислялся как V_{OC}(P₃НТ/производное фуллерена) - V_{OC}(P₃НТ/PCBM), и он представляет собой увеличение напряжения холостого хода в сравнении с контрольным устройством P₃НТ/PCBM. Параметр ΔPCE вычисляли как PCE(P₃НТ/производное фуллерена) - PCE(P₃НТ/PCBM), и он представляет собой увеличение эффективности преобразования света солнечной батареи в сравнении с контрольным устройством P₃НТ/PCBM.

Таблица 2. Фотовольтаические характеристики солнечных батарей на основе производное фуллерена/Р₃НТ.

Set	Fullerene derivative	Sample code	ΔV_{OC} , mV	V_{OC} , mV	I_{SC} , mA/cm ²	FF, %	PCE, %	Δ PCE, %
S1		(1g)	116	686	9.88	59	4.0	1.00
S1		(1h)	105	675	9.2	59	3.7	0.70
S1		(1i)	124	694	9.97	57	4.0	1.00
S1		(1j)	115	685	10.4	60	4.3	1.30

5	S1		(1k)	59	629	8.82	62	3.5	0.50
10	S1		(1l)	107	677	8.49	61	3.5	0.50
15	S1		(1m)	89	659	8.8	63	3.7	0.70
20	S1		(1n)	65	635	8.2	62	3.3	0.30
25	S1		(1o)	60	630	8.7	61	3.3	0.30
30	S1		(1p)	69	639	9.0	66	3.7	0.70
35									
40									

5	S1		(1q)	113	683	8.4	62	3.6	0.60
10	S1		(1r)	65	635	8.7	63	3.5	0.50
15	S1		(1s)	94	664	9.0	63	3.8	0.80
20	S1		(1t)	76	646	8.3	66	3.5	0.50
25	S1		(1u)	90	660	8.4	66	3.7	0.70
30	S1		(1v)	120	690	8.76	60	3.6	0.60

5	S1		(1w)	109	679	8.7	61	3.6	0.60
10	S1		(1x)	86	656	8.5	62	3.5	0.50
15	S2	PCBM		0	570	8.80	60	3.0	0.00
20	S3		FAP-25	41	611	7.1	47	2.0	-1.00
25	S3		FBP-1	48	618	8.07	63	3.1	0.10
30	S3		FBP-4	36	606	6.5	47	1.9	-1.10
35	S3								
40	S3								

Анализируя данные Табл. 2, можно заметить, что в устройствах, содержащих производные фуллерена общей формулы (1) (набор S1), наблюдается значительное увеличение напряжения холостого хода (ΔV_{OC} от 59 до 124 мВ) и эффективности преобразования света (ΔPCE от 0.3 до 1.3%) по сравнению с контрольным устройством $P_3NT/PCBM$ (набор S2). Контрольные производные фуллерена с альтернативным размещением алкоксильных групп в фенильном кольце, присоединенном к фуллереновому каркасу (набор S3), дают незначительное увеличение напряжения

холостого хода (ΔV_{OC} от 36 до 48 мВ) и почти никакого увеличения (или даже потерю) в эффективности преобразования света (ΔPCE от -1.1 до 0.1%).

Примеры показывают, что относительное расположение электроно-донорных заместителей в фенильном кольце значительно влияет на фотовольтаические характеристики производных фуллерена, использованных в комбинации с политригексилтиофеном. Этот результат довольно неожиданный, и его было трудно предсказать на основе предыдущих исследований.

Также следует отметить, что производные фуллерена с наилучшими характеристиками увеличивают напряжение холостого хода на 22% (относительно PCBM/P₃HT) и эффективность преобразования света на 43%.

Пример 2. Солнечные батареи, содержащие соединения общей формулы (1) в качестве электрон-акцепторного соединения и PCDTBT в качестве электрон-донорного полимера. Архитектура фотовольтаической ячейки представлена на Фиг. 5.

Изготовление устройств происходило следующим образом. Стекланные подложки (25×25 мм) покрытые ITO обрабатывали ультразвуком последовательно в дистиллированной воде, ацетоне, изопропиловом спирте и в течение 10 минут. Затем на стеклнную подложку, покрытую ITO наносился PEDOT:PSS (Clevios HTL Solar) при вращении 3000 оборотов в минуту. Полученные пленки сушили на воздухе при температуре 180° в течение 15 минут. Затем подложки охлаждали до 70° (или до комнатной температуры) и сверху наносили активный слой.

Производное фуллерена общей формулы (1) (16 мг или 24 мг) и 8 мг PCDTBT вместе растворяли в 1 мл 1,2-дихлорбензола, получая таким образом растворы смесей производного фуллерена/ PCDTBT состава 2:1 либо 3:1. Контрольный [60]PCBM смешивали с PCDTBT в весовом соотношении 4:1 в соответствии с J.Am.Chem.Soc, 2008, 130, 732-742 (важно учитывать, что смеси в весовом соотношении 3:1 работают хуже). Полученные смешанные растворы наносились поверх высушенных PEDOT:PSS пленок при скорости вращения 900-1100 об. в минуту. Полученные пленки отжигали при 70° 1 час, и затем верхний электрод осаждался в высоком вакууме (10⁻⁶ мбар) последовательным испарением 20 nm кальция и 100 nm Ag. Устройства можно инкапсулировать, используя подходящую защитную фольгу и герметизирующие адгезивные материалы (для образования верхней подложки (G) в ячейке в соответствии с Фиг. 5).

Для демонстрации улучшенных эксплуатационных качеств фотовольтаических ячеек, исследовались вольтамперные характеристики (I-V) для трех типов устройств:

Солнечные батареи, содержащие производные фуллерена общей формулы (1) в качестве электрон-акцепторных компонентов (набор C1) в соответствии с данным изобретением;

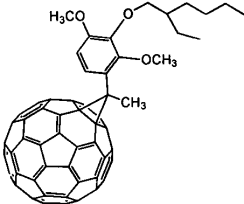
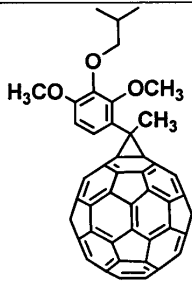
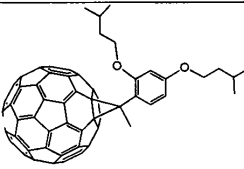
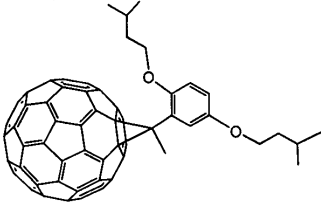
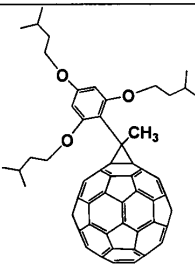
Контрольные солнечные батареи, содержащие [60]PCBM качестве электрон-акцепторного компонента (набор C2);

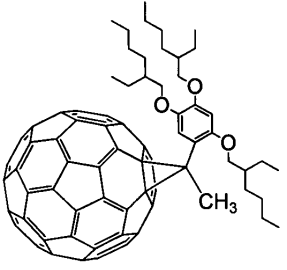
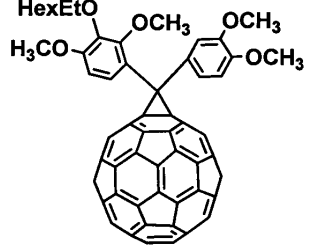
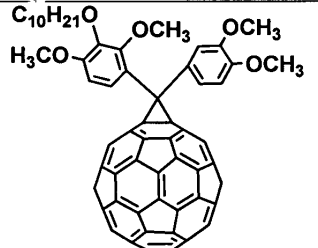
Контрольные солнечные батареи, содержащие производные фуллерена с различным расположением алкокси заместителей в группе, присоединенной к фуллереновому каркасу, которые также применялись как электрон-акцепторные компоненты (набор C3).

Характеристики солнечных батарей приведены в таблице 3. Стандартные характеристики фотовольтаических ячеек (например, напряжение холостого хода (V_{OC}), ток короткого замыкания ISC, фактор заполнения FF, эффективность преобразования света (PCE) показаны в Табл. 3 вместе с дополнительными параметрами ΔV_{OC} и ΔPCE .

Параметр ΔV_{OC} вычислялся как $V_{OC}(\text{PCDTBT/производное фуллерена}) - V_{OC}(\text{PCDTBT/PCBM})$, и он представляет собой увеличение напряжения холостого хода по сравнению с контрольным образцом PCDTBT/PCBM. Параметр ΔPCE вычисляли как $PCE(\text{PCDTBT/производное фуллерена}) - PCE(\text{PCDTBT/PCBM})$, и он представляет собой увеличение эффективности преобразования света солнечной батареи по сравнению с контрольным образцом PCDTBT/PCBM.

Таблица 3. Фотовольтаические характеристики солнечных батарей на основе различных композитов производное фуллерена/ PCDTBT

Set	Fullerene derivative	PCDTBT/ Fullerene w/w ratio	Sample code	ΔV_{OC} , mV	V_{OC} , mV	I_{SC} , mA/cm ²	FF, %	PCE, %	ΔPCE , %
C1		1:2	(1g)	122	967	8.3	52	4.2	0.2
C1		1:2	(1y)	69	914	8.3	53	4.0	0
C1		1:3	(1k)	83	928	7.8	63	4.5	0.5
C1		1:2	(1n)	100	945	8.5	53	4.3	0.3
C2	PCBM	1:4		0	845	7.7	61	4.0	
C3		1:3	FAP-24	70	915	5.3	35	1.7	-2.3

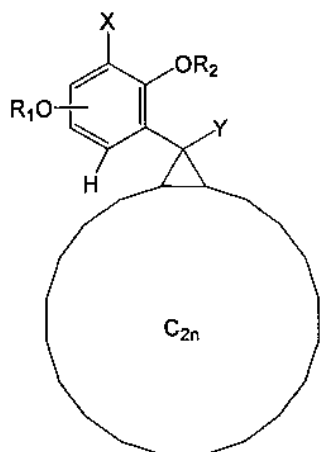
5	C3		1:2	FAP-25	84	929	4.2	34	1.3	-2.7
10	C3		1:2	FBP-1	5	850	7.3	45	2.8	-1.2
15	C3		1:2	FBP-4	17	862	5.0	35	1.5	-2.5
20										

Данные таблицы свидетельствуют, что устройства, содержащие производные фуллерена общей формулы (1) (набор С1), демонстрируют значительное увеличение напряжения холостого хода (ΔV_{OC} от 69 до 122 мВ) и эффективности преобразования света (ΔPCE от 0.2 до 0.5%) по сравнению с контрольным образцом PCDTBT/PCBM (набор С2). Контрольные производные фуллерена с другим расположением алкоксильных групп на фенильном кольце, присоединённом к фуллереновому каркасу (набор С3), показывают неудовлетворительные характеристики (ΔPCE от -1.1 до 0.1%).

Примеры показывают, что относительное расположение электроно-донорных заместителей в фенильном кольце значительно влияет на характеристики солнечных батарей на основе производных фуллерена, использованных в комбинации с сополимерами с малой шириной запрещенной зоны, такими как PCDTBT.

Формула изобретения

1. Соединение общей формулы (1)



(1),

где

C_{2n} - углеродный каркас фуллерена C_{60} или C_{70} с присоединенным циклопропановым аддендом,

Y - заместитель, представляющий собой алкильную группу C_1-C_{20} , незамещенную фенильную группу, фенильную группу с заместителями в положениях 2 и 4 или 3 и 4, представляющими собой алкоксигруппы C_1-C_8 ,

R_1 и R_2 представляют собой алкильную группу C_2-C_{20} , если $X=H$;

R_1 и R_2 представляют собой алкильную группу C_1-C_{20} , если X является алкоксигруппой C_1-C_{20} .

2. Соединение по п. 1, отличающееся тем, что Y представляет собой алкильную группу C_1-C_{20} .

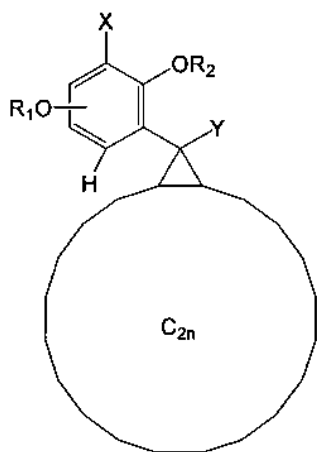
3. Соединение по пп. 1 и 2, отличающееся тем, что R_1O и R_2O присоединены к положениям 2 и 4 фенильного кольца и представляют собой алкильные группы C_2-C_{20} , а $X=H$.

4. Соединение по пп. 1 и 2, отличающееся тем, что R_1O и R_2O присоединены к положениям 2 и 5 фенильного кольца и представляют собой алкильные группы C_2-C_{20} , а $X=H$.

5. Соединение по пп. 1 и 2, отличающееся тем, что R_1O и R_2O присоединены к положениям 2 и 4 фенильного кольца и представляют собой алкильные группы C_1-C_{20} , а X является алкоксигруппой C_1-C_{20} .

6. Композиция, содержащая 0.1-99.9999% по крайней мере одного производного фуллерена в соответствии с п. 1-5 в качестве основы тонкой полупроводниковой пленки в структуре солнечной батареи.

7. Применение соединения формулы (1)



где

C_{2n} - углеродный каркас фуллерена C_{60} или C_{70} с присоединенным циклопропановым аддендом,

Y - заместитель, представляющий собой алкильную группу C_1-C_{20} , незамещенную фенильную группу, фенильную группу с заместителями в положениях 2, 4, или 3, 4, где заместитель выбран из алкоксигруппы C_1-C_8 ,

R_1 и R_2 представляют собой алкильную группу C_2-C_{20} , если $X=H$;

R_1 и R_2 представляют собой алкильную группу C_1-C_{20} , если X является

алкоксигруппой C_1-C_{20} ,
в солнечной батарее.

5

10

15

20

25

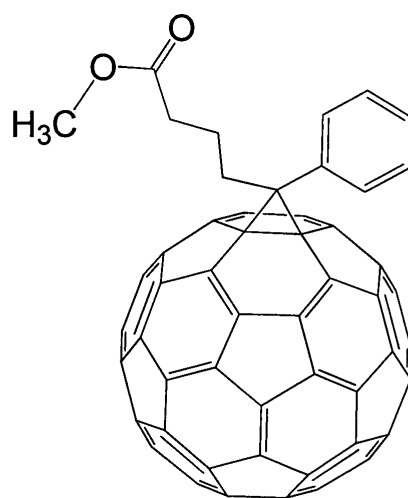
30

35

40

45

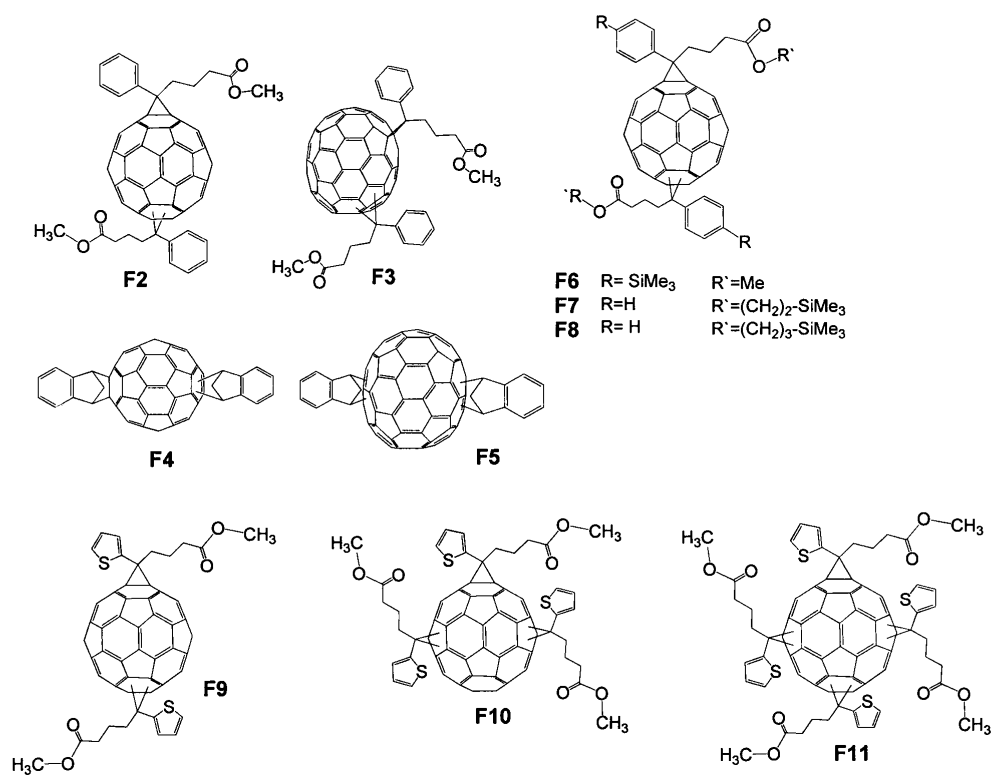
Производные фуллеренов с пониженным
сродством к электрону и
фотовольтаическая ячейка на их основе.



[60]PCBM

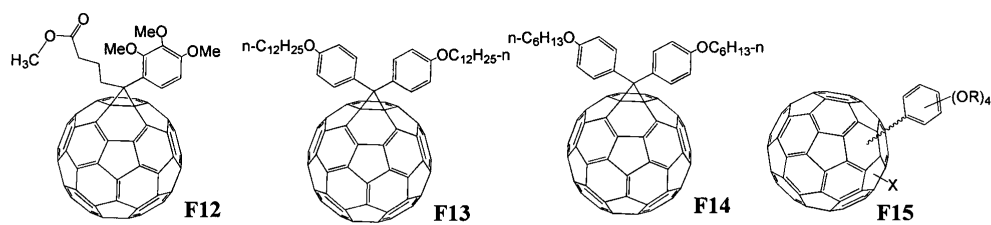
Фиг. 1

Производные фуллеренов с пониженным
сродством к электрону и
фотовольтаическая ячейка на их основе.



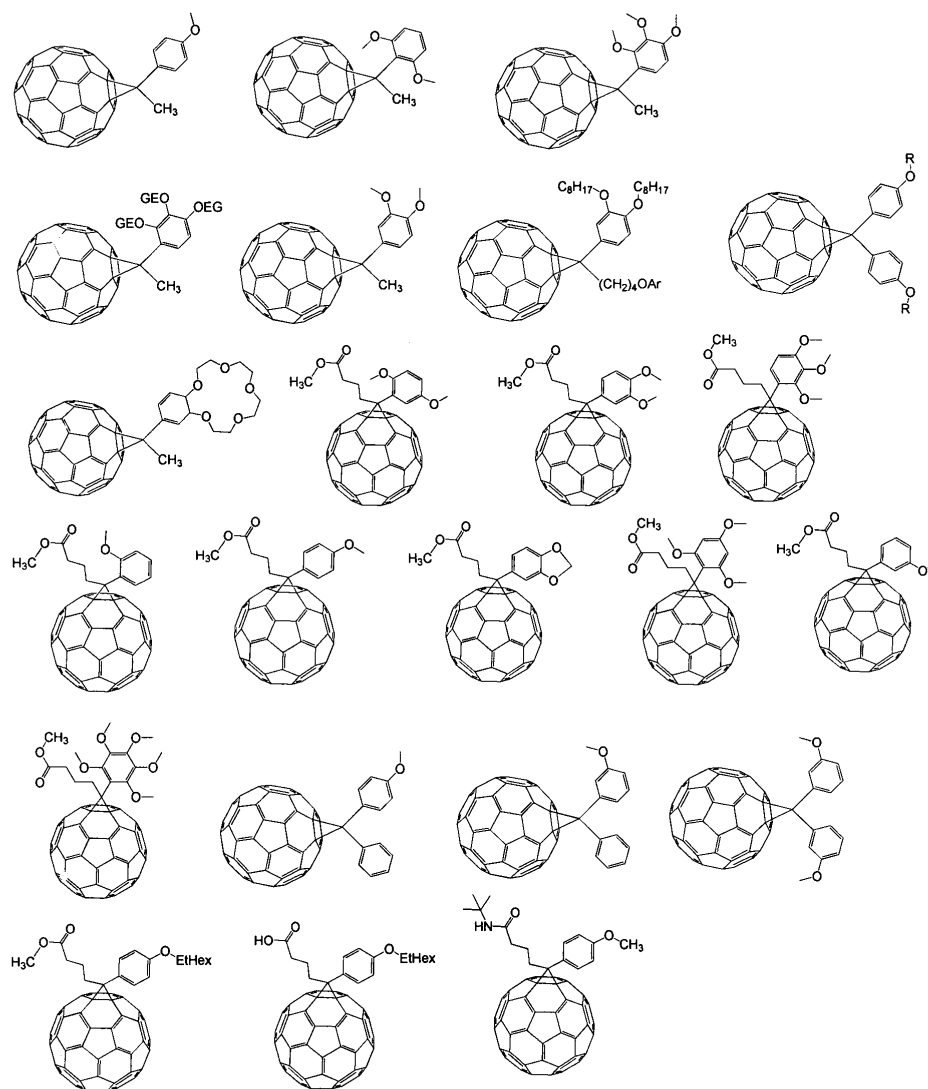
Фиг. 2

Производные фуллеренов с пониженным
сродством к электрону и
фотовольтаическая ячейка на их основе.



Фиг. 3

Производные фуллеренов с пониженным
сродством к электрону и
фотовольтаическая ячейка на их основе.



Фиг. 4

Производные фуллеренов с пониженным
сродством к электрону и
фотовольтаическая ячейка на их основе.

G
F
E
D
C
B
A

Фиг. 5