

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 361**

21 Número de solicitud: 201431324

51 Int. Cl.:

H01L 51/42

(2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

12.09.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.03.2016

Fecha de la concesión:

07.09.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

14.09.2016

73 Titular/es:

**ABENGOA RESEARCH, S.L. (100.0%)
C/ Energía Solar nº 1
41014 Sevilla (Sevilla) ES**

72 Inventor/es:

**AHMAD, Shahzada;
RAMOS, Francisco Javier;
KAZIM, Samrana;
DOBLARÉ CASTELLANO, Manuel;
NAZEERUDDIN, M.K. y
GRAETZEL, Michael**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

54 Título: **Compuesto aromático policíclico sustituido como material de transporte de huecos en células solares de estado sólido basadas en perovskita**

57 Resumen:

Compuesto aromático policíclico sustituido como material de transporte de huecos en células solares de estado sólido basadas en perovskita.

La presente invención proporciona células solares que comprenden un material semiconductor que forma una estructura de aumento de superficie, una capa de perovskita orgánica-inorgánica y un material de transporte de huecos (HTM), en donde dicho HTM comprende un compuesto aromático policíclico sustituido que consiste en de tres a nueve (3-9) anillos de benceno condensados linealmente. La invención proporciona adicionalmente un proceso para producir una celda solar. Sorprendentemente, seleccionando un disolvente particular y/o una concentración particular del HTM se obtienen células solares con eficiencias de conversión de potencia (PCE) excepcionales.

ES 2 563 361 B1

DESCRIPCIÓN

Compuesto aromático policíclico sustituido como material de transporte de huecos en células solares de estado sólido basadas en perovskita**Campo técnico**

La presente invención se refiere a células solares que comprenden un material de transporte de huecos seleccionado entre compuestos policíclicos sustituidos como se define en este documento, a procesos para preparar las células solares y al uso de los compuestos como un material de transporte de huecos en células solares.

Técnica anterior y el problema subyacente de la invención

La conversión de la energía solar en corriente eléctrica usando materiales fotovoltaicos (PV) de película fina de tercera generación se ha estado explorando ampliamente durante las dos últimas décadas. Los dispositivos PV de tipo intercalado/monolítico, que consisten en un fotoánodo mesoporoso con un captador de luz orgánico/inorgánico, un conductor de huecos de estado sólido/electrolito redox y un contraelectrodo, han adquirido un interés significativo debido a su facilidad de fabricación, su flexibilidad en la selección de materiales y su producción rentable (Grätzel, Acc. Chem. Res. 2009, 42, 1788-1798; Hagfeldt et al., Chem. Rev. 2010, 110, 6595-6663). Recientemente, se han introducido capas voluminosas de perovskita de haluro organometálico basadas en estaño (CsSnX_3 , Chung et al., Nature. 2012, 485, 486-489) o plomo ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$, Kojima et al., J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 6050-6051; Etgar et al., J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 17396-17399; Kim et al., Sci. Rep. 2012, 2, 591:1-7; Lee et al., Science 2012, 338, 643-647) como captador de luz, dando como resultado mayores eficiencias de conversión de potencia (PCE) en dispositivos basados en electrolito líquido (Im et al., Nanoscale 2011, 3, 4088-4093), así como en dispositivos de estado sólido (Noh et al., Nano Lett. 2013, 13, 1764-1769; Ball et al., Environ Sci. 2013, 6, 1739-1743).

En el dispositivo de estado sólido actual de mayor rendimiento, se usa espiro-OMeTAD dopado (2,2',7,7'-tetraquis(N,N-di-p-metoxifenil amina)-9,9-espirobifluoreno) como un material de transporte de huecos (HTM) para transportar huecos del electrodo de trabajo, formado por el semiconductor y el captador de luz, al contraelectrodo, cerrando de esta manera el circuito eléctrico de la célula operativa. La PCE relativamente baja de los dispositivos de estado sólido a menudo se atribuía a la baja movilidad de huecos en el espiro-OMeTAD, que provoca pérdidas por recombinación interfacial dos órdenes de magnitud mayores que en las células solares líquidas sensibilizadas por colorante (del inglés Dye-Sensitized Solar Cells, DSSC).

Se realizaron intentos para encontrar un HTM orgánico alternativo que tuviera una mayor movilidad de soporte de carga y un nivel de HOMO (orbital molecular de más alta energía ocupado) coincidente para sustituir al espiro-OMeTAD. En la mayoría de los casos, es difícil competir con los rendimientos equivalentes de los dispositivos basados en espiro-OMeTAD, generalmente debido a un relleno de poros incompleto. Los semiconductores de tipo p inorgánicos, moléculas orgánicas de bajo peso molecular de tipo p y polímeros de tipo p se evaluaron también como HTM para mejorar adicionalmente las eficientes de las DSSC de estado sólido (ss) pero, en la mayoría de los casos, la PCE seguía siendo menor que la de sus dispositivos homólogos líquidos.

Las condiciones ideales a satisfacer por los HTM para dar un buen rendimiento fotovoltaico son una movilidad de huecos suficiente, estabilidad térmica y UV (ultra violeta) y un nivel de energía HOMO muy coincidente respecto a los absorbentes de luz semiconductores.

Se ha introducido el polímero de tipo P poli[N-9-heptadecanil-2,7-carbazol-alt-3,6-bis-(tiofen-5-il)-2,5-dioctil-2,5-dihidropirrol[3,4-pirrol-1,4-diona] (PCBDTPP) como HTM en células basadas en perovskitas. El compuesto PCBDTPP muestra una alta movilidad de huecos, buena estabilidad y se ha encontrado que su nivel de energía HOMO es comparable con el del poli(3-hexil tiofeno) [P3HT]. Estos dispositivos se prepararon en una configuración usando mp- $\text{TiO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{PCBDTPP}/\text{Au}$ mesoporoso (mp). Tanto $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ como PCBDTPP se recubrieron por centrifugación secuencialmente, depositándose encima de TiO_2 mesoporoso. Las células de $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ mostraron una PCE del 3,0 %, con una tensión de circuito abierto (V_{oc}) de 1,15 eV. El $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ tiene una $J_{sc}=13,9 \text{ mAcm}^{-2}$ significativamente mayor y dio una mayor PCE del 5,55 % debido a su mejor absorción en comparación con $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$.

Los polímeros, en concreto P3HT, poli-[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4b]ditiófen-2,6-diilo] (PCPDTBT), poli-[9-(1-octilnonil)-9H-carbazol-2,7-diil]-2,5-tiofenodiil-2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil-2,5-tiofendiilo] (PCDTBT), y poli(triarilamina) (PTAA) se usaron como HTM junto con perovskitas ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) como captadores de luz sobre TiO_2 mesoporoso. Se introdujo PTAA como un HTM eficiente, que muestra una mayor movilidad de huecos. Debido a su naturaleza polimérica, tiene grandes cadenas que conducirán a defectos y una baja reproducibilidad del dispositivo, adicionalmente se sabe que los polímeros son inestables en las condiciones de bajo vacío que siguen a la etapa de deposición en el cátodo.

En estos dispositivos, el bajo FF (factor de llenado) puede deberse a la compensación entre resistencia en serie y en derivación. Por lo tanto, el FF podría aumentarse adicionalmente creando capas finas de perovskita libres de picaduras y aprovechando la sinergia con los nuevos HTM, que tienen una resistencia en serie relativamente baja.

5

La principal limitación en el rendimiento de la celda solar de perovskita se atribuye al equilibrio entre la resistencia en serie y en derivación. Debido a la naturaleza altamente conductora de la perovskita, se requiere una capa gruesa de HTM para evitar las picaduras. Por otro lado, esta sobrecapa de HTM más gruesa aumenta la resistencia en serie debido a su menor naturaleza conductora. Esto podría explicar la menor PCE de los dispositivos en comparación con espiro-OMeTAD.

10

En resumen, un objetivo de la invención es proporcionar un HTM, que esté fácilmente disponible, sea rentable y dé como resultado células solares que tengan una buena PCE y que pueda usarse en una célula solar con base de estado sólido y proporcionar una célula solar basada en un captador de luz que tenga una buena eficiencia de conversión y estabilidad.

15

La presente invención aborda los problemas indicados anteriormente.

Sumario de la invención

20

Cabe destacar que los presentes inventores han identificado nuevos candidatos de compuestos que son útiles como materiales de transporte de huecos (HTM) para células solares de estado sólido. Estos compuestos son un compuesto aromático policíclico sustituido que consiste en de tres a nueve (3-9) anillos de benceno condensados linealmente, en el que uno o más de dichos anillos de benceno está sustituido. En lo sucesivo en este documento, estos compuestos se denominarán compuestos HTM novedosos. Las células solares que contienen uno de dichos compuestos HTM novedosos presentan sorprendentemente alta PCE y estabilidad. Preferentemente, dicho compuesto HTM novedoso es un compuesto HTM orgánico.

25

En un aspecto, la presente invención proporciona una célula solar que comprende una capa de aumento de superficie, una capa de perovskita y una capa de transporte de huecos que comprende un compuesto HTM novedoso de acuerdo con la invención.

30

En otro aspecto, la invención proporciona una celda solar que comprende una capa semiconductor, una capa de perovskita y una capa de transporte de huecos que comprende un compuesto HTM novedoso de acuerdo con la invención.

35

En un aspecto, la presente invención proporciona una célula solar que comprende un colector de corriente, una capa de perovskita orgánica-inorgánica, una capa de transporte de huecos y un contraelectrodo, en la que dicha capa de transporte de huecos se proporciona entre dicha capa de perovskita y dicho contraelectrodo, y comprende un compuesto HTM novedoso de la invención, en el que uno o más anillos de benceno de dicho compuesto HTM novedoso llevan uno, dos o más sustituyentes seleccionados entre dichos sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos.

40

En un aspecto, la presente invención proporciona un proceso para producir una célula solar que comprende las etapas de aplicar:

45

- una capa de aumento de superficie y/o semiconductor,
- una capa de perovskita, y
- una capa de transporte de huecos, en la que dicha capa de transporte de huecos comprende un HTM que comprende un compuesto HTM novedoso de acuerdo con la presente invención.

50

En un aspecto, la presente invención proporciona un proceso para producir una celda solar que comprende las etapas de aplicar una pluralidad de capas que comprenden una capa que comprende una perovskita orgánica-inorgánica, una capa de transporte de huecos y un contraelectrodo, en el que dicha capa de transporte de huecos comprende un material de transporte de huecos que comprende un compuesto HTM novedoso de la invención, en el que uno, dos o más sustituyentes de dicho compuesto se seleccionan, independientemente, entre halógeno y sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos, con la condición de que al menos un anillo de benceno de dicho compuesto HTM novedoso comprenda uno o dos sustituyentes seleccionados entre sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos.

55

En un aspecto, la invención proporciona células solares que pueden obtenerse por el proceso de la presente invención.

60

En un aspecto, la presente invención proporciona el uso como un HTM en una célula solar de estado sólido de un compuesto HTM novedoso de la presente invención.

65

En un aspecto, la presente invención proporciona el uso como un HTM en una célula solar de estado sólido del compuesto HTM novedoso de la invención en el que uno, dos o más sustituyentes de dicho compuesto HTM novedoso se seleccionan, independientemente, entre halógeno y entre sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos, con la condición de que al menos un anillo de benceno de dicho compuesto HTM novedoso lleva uno, dos o más s sustituyentes seleccionados entre sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos.

En un aspecto, la presente invención proporciona un derivado de pentaceno sustituido como HTM de una celda solar de estado sólido, en particular una celda solar basada en un captador de luz y/o sensibilizada. En particular, el captador de luz comprende una perovskita orgánica-inorgánica.

Otros aspectos y las realizaciones preferidas de la invención se definen en este documento a continuación y en las reivindicaciones adjuntas. Otras características y ventajas de la invención resultarán evidentes para el experto a partir de la descripción de las realizaciones preferidas dadas a continuación.

Breve descripción de los dibujos

La **Figura 1** muestra las características J-V en un estado de oscuridad e iluminado, de una célula solar de acuerdo con una realización de la invención.

La **Figura 2** muestra la conversión de fotón incidente en electrón de una célula solar de acuerdo con una realización de la invención.

La **Figura 3** muestra el espectro de absorción de 6,13-bis(triisopropilsililetinil)pentaceno (TIPS-pentaceno) en CH_2Cl_2 siendo el TIPS-pentaceno un HTM de acuerdo con una realización de la presente invención.

La **Figura 4** muestra la voltametría cíclica de TIPS-pentaceno en diclorometano.

La **Figura 5** muestra el espectro de absorción de las células solares de acuerdo con las realizaciones de la invención.

La **Figura 6** muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de una célula solar de acuerdo con una realización de la invención.

Las **Figuras 7A a 7C** muestran compuestos HTM ejemplares para células solares de acuerdo con las realizaciones de la presente invención.

Las **Figuras 8A-8E** muestran esquemáticamente la estructura de las células solares de acuerdo con las realizaciones de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención proporciona células solares, métodos de fabricación de las células solares y el uso de HTM novedosos en células solares, en particular en la célula solar de la invención.

Las células solares de la invención son preferentemente dispositivos planos cuando se consideran a escala macroscópica. De acuerdo con una realización preferida, están estratificados y/o comprenden y/o consisten esencialmente en una pluralidad de capas. En vista de su configuración plana, los dispositivos de la invención preferentemente tienen dos lados opuestos, un primer lado y un segundo lado, constituyendo dichos lados opuestos preferentemente la mayor parte de la superficie macroscópica del dispositivo de la invención.

Para el fin de la presente memoria descriptiva, la expresión "comprende" y sus diversas formas gramaticales tales como "que comprende", etc., pretende significar "incluye, entre otros". No se pretende que signifique "consiste únicamente en".

En algunos aspectos, la presente invención se refiere al hallazgo de nuevos HTM que son útiles en células solares usando perovskitas como captadores de luz, preferentemente perovskitas orgánicas-inorgánicas.

Tradicionalmente, los colorantes orgánicos o inorgánicos se han usado como sensibilizadores en células solares basadas en un fotoánodo mesoporoso con un electrolito redox o un conductor de huecos de estado sólido, y un contraelectrodo. Estos dispositivos se denominan de forma general "células solares sensibilizadas por colorante", a menudo abreviadas como DSSC o DSC. Recientemente, se han fabricado dispositivos basados en capas de perovskita de haluro órgano metálico en lugar del colorante. Tales dispositivos, incluyendo las células solares de la presente invención, aún se denominan DSSC o DSC, incluso aunque se use una perovskita en lugar del colorante tradicional. La perovskita cumple el papel del colorante, pero contribuye a la función del electrodo de trabajo y/o fotoánodo, de manera que la terminología usada

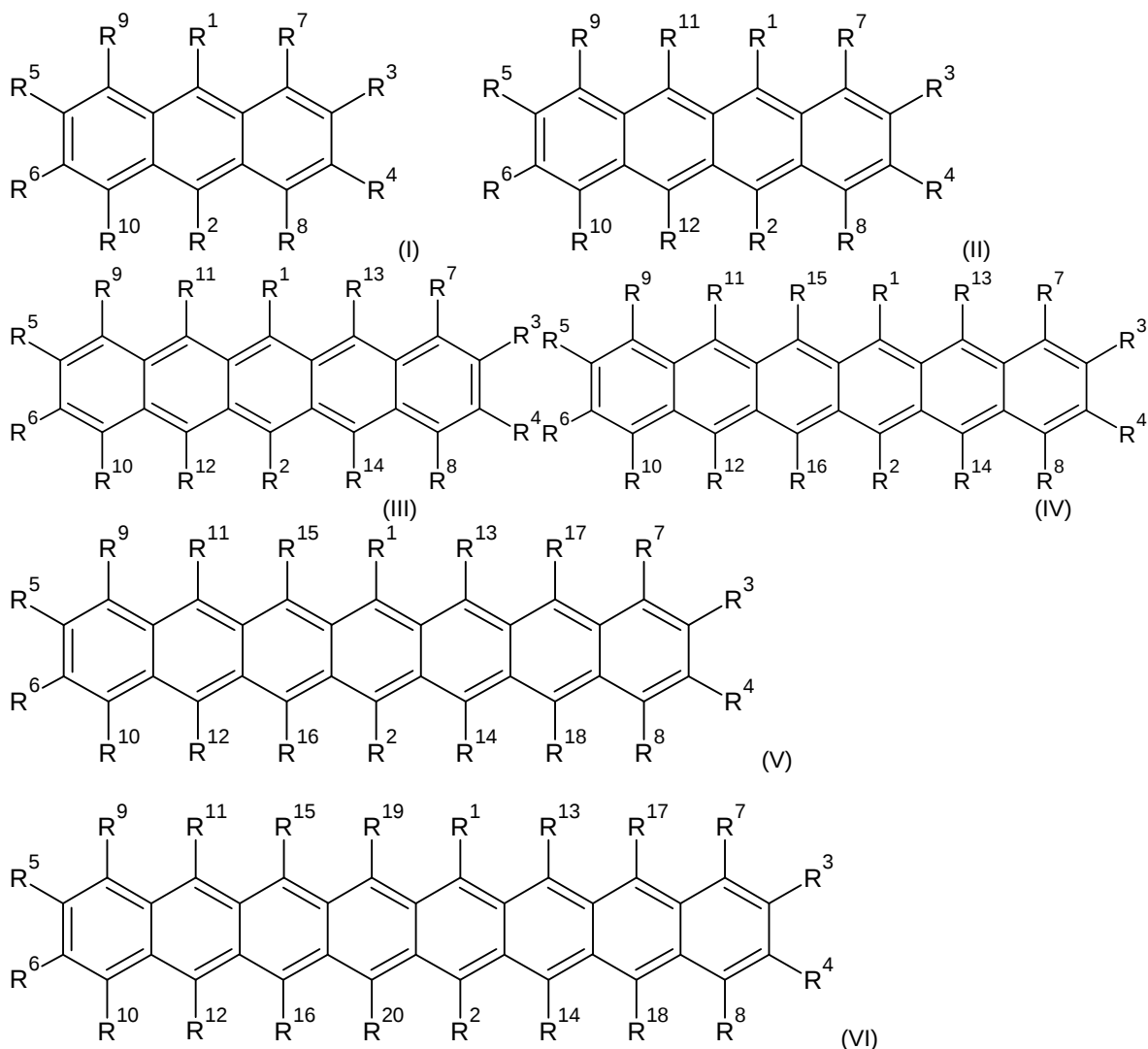
anteriormente de DSSC puede considerarse menos apropiada y se evita en la presente memoria descriptiva.

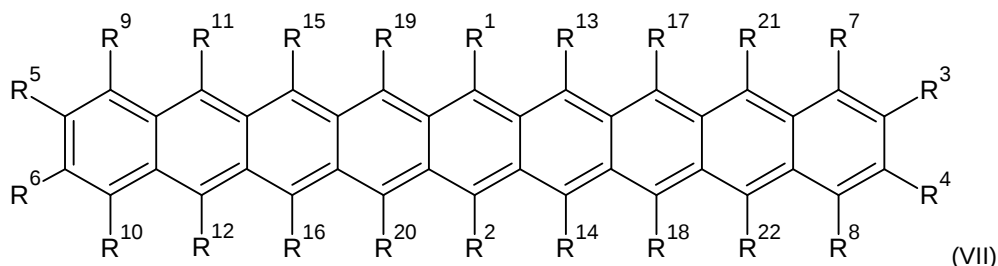
Las células solares de la presente invención comprenden preferentemente una o más de una capa de aumento de superficie y/o semiconductora, una capa de perovskita y una capa de transporte de huecos, comprendiendo la capa de transporte de huecos un HTM orgánico de acuerdo con la presente invención. Otras capas que están presentes son, preferentemente, una capa colectora de corriente, una capa de soporte y una capa de contraelectrodo.

Más adelante en este documento, los compuestos HTM novedosos comprendidos en la capa de transporte de huecos se describen en primer lugar, aunque, cuando se prepara la celda solar de la invención, el HTM generalmente se aplica después de que se haya aplicado la capa de perovskita.

En una realización preferida, la capa de transporte de huecos comprende, consiste esencialmente en o consiste en uno o más compuestos HTM novedosos de la invención. Se prefiere el uso de un único HTM, en contraposición a una mezcla de diferentes compuestos HTM. Por lo tanto, la capa de transporte de huecos y/o el HTM preferentemente comprenden un compuesto seleccionado entre los compuestos HTM novedosos de la invención. Los aditivos, tales como dopantes, mezclas de dopantes u otros aditivos pueden estar presentes o no con respecto a las realizaciones específicas, como se describe en esta memoria descriptiva.

En una realización preferida, el HTM en la celda solar de la invención comprende un compuesto HTM novedoso de acuerdo con la presente invención. El HTM comprende preferentemente un compuesto seleccionado entre los compuestos HTM novedosos de fórmulas (I) a (VII) a continuación:





Preferentemente, el compuesto HTM novedoso se selecciona entre los compuestos de fórmulas (I), (III), (V) y (VII), más preferentemente es el compuesto de fórmula (III).

5

De acuerdo con la invención, uno, dos o más anillos de benceno del compuesto de fórmulas (I)-(VII) están sustituidos. Preferentemente, un anillo de benceno interno está sustituido. Más preferentemente, si el compuesto tiene una cualquiera de las fórmulas (I), (III) y (VII), al menos el anillo de benceno central está sustituido. Esto no excluye la posibilidad de que otros anillos de benceno también estén sustituidos.

10

En una realización preferida, uno o más anillos de benceno internos, preferentemente el anillo de benceno central, está sustituido.

Preferentemente, el uno o más sustituyentes R^1 - R^{22} , siempre que estén presentes, se seleccionan independientemente entre halógeno y entre sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos. En una realización preferida, al menos un sustituyente se selecciona entre sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos. Preferentemente, al menos uno de R^1 - R^{22} es distinto de hidrógeno o halógeno.

Para el fin de la presente memoria descriptiva, los heteroátomos se seleccionan entre halógeno (F, Cl, Br, I), Si, N, P, O, S y Se.

Preferentemente, el compuesto de fórmulas (I)-(VII) comprende un par de sustituyentes idénticos seleccionados entre dichos sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos. Preferentemente, R^1 y R^2 son sustituyentes idénticos seleccionados entre dichos sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos.

En una realización preferida, dichos sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos son sustituyentes que comprenden de 1 a 20 carbonos y de 0 a 5 heteroátomos, más preferentemente comprenden de 1 a 15 carbonos y de 0 a 3 heteroátomos y, lo más preferentemente, sustituyentes que comprenden de 5 a 12 carbonos y de 0 o 1 heteroátomos.

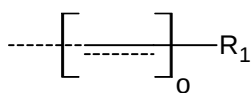
En una realización, dicho compuesto de fórmulas (I)-(VII) comprende uno, dos o más sustituyentes como se ha definido en el párrafo anterior. Preferentemente, el compuesto comprende dos sustituyentes idénticos.

35

En una realización preferida, dichos uno o más sustituyentes que comprenden en total de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos se seleccionan entre:

- a) alquilo, alquenilo y alquinilo, que pueden ser lineales, ramificados y/o cíclicos y que pueden estar sustituidos adicionalmente;
- b) arilo, incluyendo heteroarilo, que puede estar sustituido adicionalmente;
- c) sustituyentes seleccionados entre sustituyentes de la fórmula (VIII) a continuación:

40



(VIII), en la que:

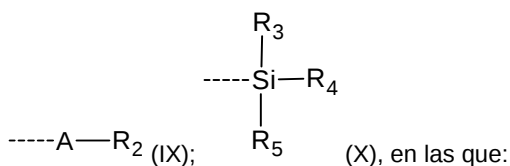
la línea de puntos a la izquierda de la fórmula (VIII) es un enlace sencillo mediante el cual el sustituyente está conectado a un átomo de carbono del anillo de dicho benceno interno; o es 0 o 1;

45

----- representa un doble o triple enlace carbono-carbono;

R_1 es un sustituyente que se selecciona independientemente entre sustituyentes de las fórmulas (IX) y (X) a continuación

50



A está ausente o se selecciona entre O o S; y

5 R₂-R₅ se seleccionan independientemente entre alquilo, alqueno, alquino, arilo y heteroarilo, en la que dicho alquilo, alqueno, alquino pueden ser lineales, ramificados y/o cíclicos, y en la que dicho alquilo, alqueno, alquino, arilo o heteroarilo puede estar sustituido adicionalmente. Preferentemente, dicho arilo es fenilo y puede estar sustituido adicionalmente.

10 Como apreciará un experto, los sustituyentes alifáticos tales como alquilo, alqueno y alquino solo pueden ser ramificados y/o cíclicos si tienen más de 3 carbonos.

Los sustituyentes adicionales de los sustituyentes en a), b) y c) pueden seleccionarse de la siguiente manera.

15 Con respecto a a), los sustituyentes adicionales de dicho alquilo, alqueno y alquino pueden seleccionarse entre fenilo sustituido o no sustituido, pentalenilo, indenilo, naftilo, azulilo, indacilo, fenantrilo, antracilo, bifenilenilo o heteroarilo C₄-C₆, -OH, -SH, -N=C=S, -C≡N, -N=C=O, alcoxilo, tioalquilo y halógeno. Los sustituyentes de dichos sustituyentes adicionales (por ejemplo, en el caso de fenilo sustituido) pueden seleccionarse entre alquilo, alcoxilo, tioalquilo, -OH, -SH, -N=C=S, -C≡N, -N=C=O y halógeno. En conjunto (incluyendo los sustituyentes de dichos sustituyentes adicionales), dichos sustituyentes adicionales pueden
20 contener 0-10 carbonos, preferentemente 0-5 carbonos y 0-5 heteroátomos, preferentemente 0-2 heteroátomos.

Con respecto a b), los sustituyentes adicionales de dicho arilo o heteroarilo pueden seleccionarse entre alquilo, alqueno, alquino, alcoxilo, tioalquilo, fenilo sustituido o no sustituido, pentalenilo, indenilo, naftilo, azulilo, indacilo, fenantrilo, antracilo, bifenilenilo o heteroarilo C₄-C₆, -OH, -SH, -N=C=S, -C≡N, -N=C=O y halógeno. En
25 conjunto (incluyendo los sustituyentes de dichos sustituyentes adicionales), dichos sustituyentes adicionales pueden contener 0-10 carbonos, preferentemente 0-5 carbonos y 0-5 heteroátomos, preferentemente 0-2 heteroátomos.

Con respecto a c), en relación a R₂-R₅, los sustituyentes adicionales de dicho alquilo, alqueno, alquino y arilo, heteroarilo, pueden seleccionarse independientemente entre fenilo sustituido o no sustituido, pentalenilo, indenilo, naftilo, azulilo, indacilo, fenantrilo, antracilo, bifenilenilo o heteroarilo C₄-C₆, -OH, -SH, -N=C=S, -C≡N, -N=C=O, alcoxilo, tioalquilo y halógeno. Los sustituyentes de dichos sustituyentes adicionales (por ejemplo en el caso de fenilo sustituido) pueden seleccionarse entre alquilo, alcoxilo, tioalquilo, -OH, -SH, -N=C=S, -C≡N, -N=C=O y halógeno. En conjunto (incluyendo los sustituyentes de dichos sustituyentes adicionales), dichos
30 sustituyentes adicionales pueden contener 0-10 carbonos, preferentemente 0-5 carbonos y 0-5 heteroátomos, preferentemente 0-2 heteroátomos.

En una realización, dicho alquilo, alqueno, alquino, arilo y heteroarilo mencionados en los anteriores a), b) y c) son alquilo C₁-C₁₅, alqueno C₂-C₁₅, alquino C₂-C₁₅, arilo C₆-C₁₅ y heteroarilo C₄-C₁₅, sin considerar
40 carbonos o heteroátomos de los sustituyentes adicionales opcionales.

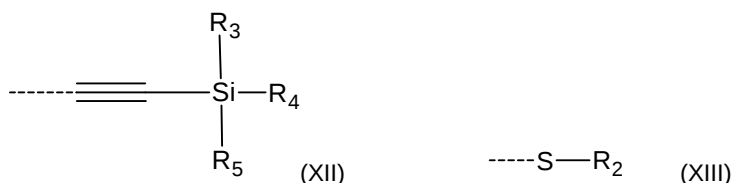
En una realización, dichos alquilo, alqueno, alquino, arilo y heteroarilo mencionados en los anteriores a), b) y c) son alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₂-C₁₂, alquino C₂-C₁₂, arilo C₆-C₁₂ y heteroarilo C₄-C₁₂, sin considerar
45 carbonos o heteroátomos de los sustituyentes adicionales opcionales.

En una realización, los sustituyentes de a), b) y c) comprenden, en conjunto, de 1 a 20 carbonos y de 0 a 5 heteroátomos, más preferentemente de 1 a 15 carbonos y de 0 a 3 heteroátomos y, lo más preferentemente, sustituyentes que comprenden de 5 a 12 carbonos y 0 o 1 heteroátomos, incluyendo los sustituyentes adicionales y los sustituyentes de los sustituyentes adicionales. En una realización preferida, el sustituyente
50 comprende 8 carbonos y 1 heteroátomo.

En una realización preferida de dicho sustituyente de fórmula (IX) y (X), y en particular de los sustituyentes (XII) y (XIII) (a continuación), A es S y R₂-R₅ se seleccionan independientemente entre alquilo C₁-C₁₅ sustituido o no sustituido y arilo C₆-C₁₀ sustituido o no sustituido, en el que dicho alquilo, si está sustituido, está sustituido
55 con fenilo o fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄ y dicho arilo, si está sustituido, está sustituido con alquilo C₁-C₄. Preferentemente, A es S, R₂ como se ha definido en este párrafo, pero R₃-R₅ se seleccionan independientemente entre alquilo C₁-C₁₀ sustituido o no sustituido. Preferentemente, R₃-R₅ se seleccionan independientemente entre alquilo C₁-C₆, más preferentemente isopropilo.

60 Preferentemente, dicho sustituyente de fórmula (VIII) se selecciona entre sustituyentes de las fórmulas (XII) y

(XIII) a continuación:



en las que:

la línea de puntos a la izquierda de las fórmulas (XII) y (XIII) es un enlace sencillo mediante el cual el sustituyente está conectado a un átomo de carbono del anillo de benceno de la estructura de las fórmulas (I)-(VII);

R₃-R₅ se seleccionan entre alquilo C1-C10;

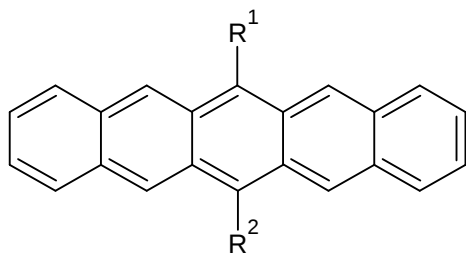
R₂ se selecciona entre arilo C6-C15, alquilo C1-C15, alqueno C2-C15 y alquino C2-C15 sustituidos o no sustituidos. Preferentemente, dicho arilo C6-15 se selecciona entre un fenilo sustituido o no sustituido, pudiendo seleccionarse los sustituyentes opcionales de dicho arilo entre alquilo C1-C5 y halógeno, y dicho arilo, alquilo, alqueno y alquino puede ser lineal, ramificado y/o cíclico, y puede estar sustituido adicionalmente con fenilo, alquilfenilo y/o halógeno.

En una realización preferida de los compuestos de fórmulas (I)-(VII), dichos R¹-R²² se seleccionan entre H, halógeno y sustituyentes como se ha definido anteriormente para (VIII). Preferentemente, al menos uno o un par de sustituyentes, preferentemente en un anillo de benceno interno, por ejemplo R¹ y R², se define como se ha definido anteriormente para (VIII), preferentemente como se ha definido para (XII) y (XIII).

En una realización preferida de los compuestos de fórmulas (I)-(VII) anteriores, R¹ y R² son sustituyentes idénticos.

De acuerdo con una realización preferida de los compuestos de fórmulas (I)-(VII), R¹ y R² son sustituyentes idénticos seleccionados entre los sustituyentes de fórmulas (VIII), preferentemente entre sustituyentes de fórmulas (XII) y (XIII) y las realizaciones preferidas de los mismos; R³-R⁶ se seleccionan entre H, halógeno, alquilo C1-C10, y alcoilo C1-C10, preferentemente alquilo C1-C5 y alcoilo C1-C10, preferentemente alcoilo C1-C5 y en la que R⁷-R²², siempre que estén presentes, son H.

De acuerdo con una realización preferida, dicho compuesto HTM novedoso es un derivado de pentaceno de la fórmula (XI) representada a continuación:



(XI), en la que:

R¹ y R² son ambos sustituyentes idénticos seleccionados entre los sustituyentes de fórmula (VIII) como se ha definido anteriormente y, más preferentemente, se seleccionan entre sustituyentes de las fórmulas (XII) y (XIII) como se ha definido anteriormente.

En una realización más preferida del compuesto de fórmula (XI), R¹ y R² son ambos sustituyentes idénticos seleccionados entre sustituyentes de fórmula (XII), en la que R₃-R₅ son, independientemente, alquilo C1-C6, y entre sustituyentes de fórmula (XIII), en la que R₂ se selecciona entre alquilo C1-C15 y entre fenilo sustituido o no sustituido, en la que los sustituyentes de dicho fenilo pueden seleccionarse entre alquilo C1-C4, en el que cualquier alquilo, si comprende tres o más carbonos, puede ser lineal, ramificado y/o cíclico; y en el que cualquier alquilo o fenilo puede estar parcial o totalmente halogenado.

En una realización, el compuesto HTM novedoso se selecciona entre los derivados de pentaceno (11) a (25) mostrados en las Figuras 7A-7C. En una realización preferida, el compuesto HTM novedoso se selecciona entre el grupo que consiste en: 6,13-bis(triisopropilsililetinil)pentaceno, 6,13-bis(feniltio)pentaceno, 6,13-bis(*n*-deciltio)pentaceno y 2,3,9,10-tetracloro-6-13-bis(2',6'-dimetilfenil)pentaceno (los derivados de pentaceno (11), (18), (17) y (16), respectivamente, en las Figuras 7A-7B. De acuerdo con la realización más preferida, el

compuesto HTM novedoso es 6,13-bis(triisopropilsililetinil)pentaceno, también denominado TIPS-pentaneco en esta memoria descriptiva.

En una realización preferida, dicha capa de transporte de huecos tiene un espesor en el intervalo de 75-250 nm, preferentemente 100-200 nm, aún más preferentemente 110-190 nm o 120-180 nm y, lo más preferentemente, 130-170 nm o 135-165 nm, 140-160 nm, por ejemplo aproximadamente 150 nm. Por consiguiente, el material de transporte de huecos de la célula solar de la presente invención proporciona una capa con un espesor indicado por los intervalos anteriores, en la que un espesor de 140-160 nm es el más preferido.

En algunas realizaciones, el HTM y/o la capa de transporte de huecos no contienen dopantes o contienen menos dopantes de lo que se usa habitualmente en las células solares de estado sólido del mismo tipo, pero usando otros HTM. Sorprendentemente, los presentes inventores han encontrado que la presencia de dopantes no necesariamente tenía un efecto ventajoso sobre el rendimiento del dispositivo. Por el contrario, los dispositivos que contenían comparativamente poco o ningún dopante sorprendentemente producían mayores eficiencias.

En algunas realizaciones, el HTM comprende una cantidad de menos del 50 % en moles, representando dicho porcentaje la relación molar de un compuesto dopante particular con respecto a dicho compuesto HTM novedoso ([compuesto dopante]/[compuesto HTM novedoso]). En una realización preferida, el HTM comprende menos del 30 % en moles, menos del 20 % en moles, menos del 15 % en moles, menos del 10 % en moles, menos del 8 % en moles, más preferentemente menos del 5 % en moles y más preferentemente menos del 2 % en moles de un compuesto dopante particular con respecto a dicho compuesto HTM novedoso. El dopante puede estar presente necesariamente o no en dicho compuesto.

En términos de porcentaje en peso, el HTM y/o la capa de transporte de huecos comprende una cantidad de menos del 20 % en peso, preferentemente menos del 15 % en peso, más preferentemente menos del 10 % en peso y, lo más preferentemente, menos del 5 % en peso de un compuesto dopante particular. En las realizaciones preferidas, el HTM y/o la capa de transporte de huecos comprende una cantidad de menos del 4 % en peso, menos del 3 % en peso, menos del 2 % en peso y, lo más preferentemente, menos del 1 % en peso de un compuesto dopante particular. Dicho % en peso se refiere al porcentaje en peso comparado con la cantidad del HTM incluyendo aditivos y dopantes, si fuera aplicable.

En una realización, dicho compuesto dopante, que preferentemente está ausente o preferentemente está presente en cantidades como las indicadas anteriormente, es 4-terc-Butilpiridina (t-BP). La tBP puede considerarse también como un aditivo, porque normalmente se añade a concentraciones bastante por encima del 10 % en moles en comparación con el compuesto HTM ([tBP] / [compuesto HTM] generalmente es mayor del 10 % en moles). De acuerdo con la presente invención, la concentración molar de [tBP] / [compuesto HTM novedoso] es preferentemente igual a o menor de ($\leq$) 300 % en moles, más preferentemente ≤ 150 % en moles, ≤ 100 % en moles, aún más preferentemente ≤ 70 % en moles, ≤ 50 % en moles, aún más preferentemente ≤ 30 % en moles y, lo más preferentemente, como se ha definido para los porcentajes molares de los dopantes indicados anteriormente.

En una realización, dicho compuesto dopante, que preferentemente está ausente o preferentemente está presente en cantidades como las indicadas anteriormente, es bis-(trifluorometilsulfonyl)imiduro de litio (LiTFSI).

En una realización preferida, tanto t-BP como LiTFSI están ausentes o presentes independientemente en las cantidades indicadas a continuación. Por consiguiente, ambos están presentes en cantidades que son, para cada dopante, menores del 50 % en moles, menores del 30 % en moles, menores del 20 % en moles, menores del 15 % en moles, menores del 10 % en moles, más preferentemente menores del 5 % en moles y, lo más preferentemente, menores del 2 % en moles. De acuerdo con esta realización, t-BP y LiTFSI pueden estar presentes a aproximadamente un 1 % en moles, cada uno, por ejemplo, de manera que ambas moléculas dopantes constituyan un 2 % en moles.

En una realización preferida, tanto t-BP como LiTFSI están ausentes o presentes independientemente a los porcentajes en peso indicados a continuación. Por consiguiente, ambos están presentes en cantidades que son, para cada dopante, menores del 20 % en peso, preferentemente menores del 15 % en peso, etc., como se ha indicado anteriormente.

En una realización, el material de transporte de huecos está libre de espiro-OMeTAD o contiene menos del 20 % en moles de espiro-OMeTAD.

La capa de transporte de huecos puede aplicarse mediante uno seleccionado del grupo de: recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento al vacío u otras técnicas de recubrimiento, por ejemplo.

La célula solar de la presente invención preferentemente comprende un material y/o capa de perovskita. El material de perovskita preferentemente funciona al menos como un captador de luz (sensibilizador) y/o un material de electrodo de trabajo. En una realización preferida, la perovskita es una perovskita orgánica-inorgánica.

Las perovskitas orgánicas-inorgánicas preferidas se divulgan, por ejemplo, en la solicitud internacional WO 2014/020499, presentada el 24 de julio de 2013. Las perovskitas orgánicas-inorgánicas divulgadas en esta solicitud se incorporan expresamente en este documento por referencia. Más específicamente, la perovskita orgánica-inorgánica puede seleccionarse, por ejemplo, entre los compuestos desvelados de la página 10, línea 30 a la página 17 línea 21. Esta divulgación se incorpora expresamente en este documento por referencia.

Adicionalmente, las perovskitas orgánicas-inorgánicas pueden seleccionarse entre aquellas divulgadas en la solicitud internacional WO 2013/171517, presentada el 20 de mayo de 2013, que divulga en particular perovskitas de anión mixto, que pueden usarse también para el fin de la presente invención, en particular como se describe desde la página 8, el párrafo que empieza con "El término "perovskita" como se define en este documento...", hasta la página 19, incluyendo el primer párrafo en la página 19. Esta divulgación se incorpora expresamente en este documento por referencia.

De acuerdo con una realización preferida, dicha perovskita orgánica-inorgánica comprende una estructura de perovskita selecciona de una cualquiera de las fórmulas (XX) a (XXV) a continuación;

APbX ₃	(XX)
ASnX ₃	(XXI)
A ₂ PbX ₄	(XXII)
A ₂ SnX ₄	(XXIII)
BPbX ₄	(XXIV)
BSnX ₄	(XXV)

en las que:

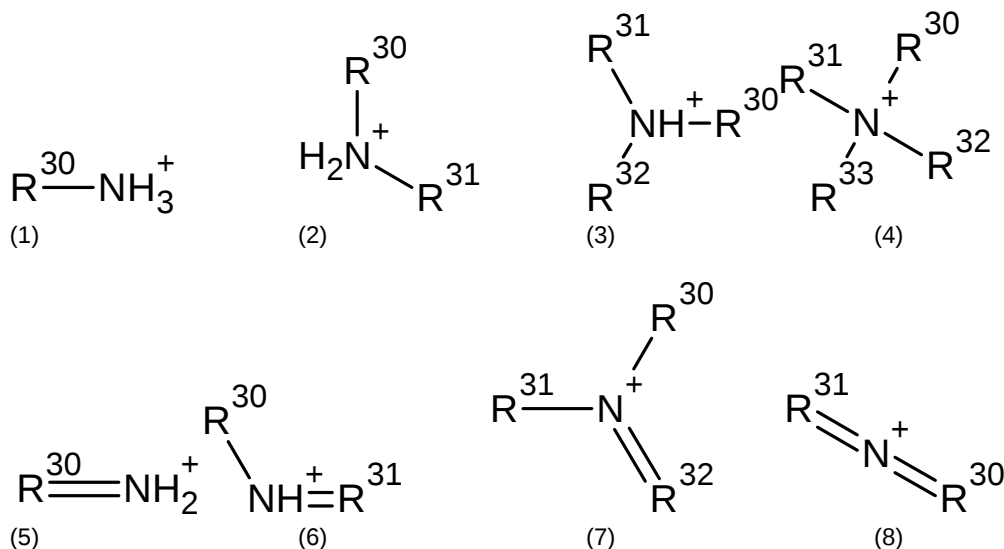
A es un catión orgánico, monovalente, seleccionado entre compuestos de amonio orgánico primario, secundario, terciario o cuaternario, incluyendo sistemas de heteroanillo y de anillo que contienen N, teniendo A de 1 a 15 carbonos y de 1 a 10 heteroátomos;

B es un catión orgánico, bivalente, seleccionado entre compuestos de amonio orgánico primario, secundario, terciario o cuaternario, que tiene de 1 a 15 carbonos y de 2-10 heteroátomos y que tiene dos átomos de nitrógeno cargados positivamente;

los tres o cuatro X se seleccionan independientemente entre Cl⁻, Br⁻, I⁻, NCS⁻, CN⁻ y NCO⁻, preferentemente entre Br⁻ e I⁻.

En una realización, la perovskita orgánica-inorgánica está libre de Pb. Por consiguiente, en algunas realizaciones, el átomo de metal es diferente de Pb. Los átomos de metal pueden ser Sn, como se muestra en las fórmulas (XI), (XIII) y (XV), pero pueden usarse también otros metales para sustituir al Pb.

Preferentemente, A en particular en una cualquiera de las fórmulas (XX) a (XXIII), es un catión monovalente seleccionado entre uno cualquiera de los compuestos de las fórmulas (1) a (8) a continuación:



en las que,

uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre y cuando estén presentes, se seleccionan independientemente entre sustituyentes alifáticos C1 a C15 y aromáticos C4 a C15, en los que uno cualquiera, varios o todos los

5 hidrógenos en dicho sustituyente pueden estar reemplazados con halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre y cuando estén presentes, se seleccionan independientemente entre sustituyentes alifáticos C1 a C8 y aromáticos C4 a C8, en los que uno

10 cualquiera, varios o todos los hidrógenos en dicho sustituyente pueden estar reemplazados con halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre y cuando estén presentes, se seleccionan independientemente entre sustituyentes alifáticos C1 a C4, preferentemente C1 a C3 y más preferentemente C1 a C2 en los que uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos en dicho sustituyente

15 pueden estar reemplazados con halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre y cuando estén presentes, se seleccionan independientemente entre alquilo C1 a C8, alquenilo C2 a C8 y alquinilo C2 a C8, en el que dicho alquilo, alquenilo y alquinilo, si comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y en

20 el que varios o todos los hidrógenos en dicho sustituyente pueden estar reemplazados con halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre y cuando estén presentes, se seleccionan independientemente entre alquilo C1 a C6, alquenilo C2 a C6 y alquinilo C2 a C6, en el que dicho alquilo, alquenilo y alquinilo, si comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y en

25 el que varios o todos los hidrógenos en dicho sustituyente pueden estar reemplazados con halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre y cuando estén presentes, se seleccionan independientemente entre alquilo C1 a C4, alquenilo C2 a C4 y alquinilo C2 a C4, en el que dicho alquilo, alquenilo y alquinilo, si comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y en el que varios o todos los hidrógenos en dicho sustituyente pueden estar

30 reemplazados con halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre y cuando estén presentes, se seleccionan independientemente entre alquilo C1 a C3, preferentemente C1 a C2, alquenilo C2 a C3, preferentemente C2 y alquinilo C2 a C3, preferentemente C2, en el que dicho alquilo, alquenilo y alquinilo, si

35 comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y en el que varios o todos los hidrógenos en dicho sustituyente pueden estar reemplazados con halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre y cuando estén presentes, se seleccionan independientemente entre alquilo C1 a C4, más preferentemente C1 a C3, y aún más preferentemente C1 a C2. Más preferentemente, uno cualquiera de uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} son

40 metilo. De nuevo, dicho alquilo puede estar completa o parcialmente halogenado.

Respecto a B, se menciona, por ejemplo en el documento WO 2014/020499, en particular, de la página 12, línea 12 a la página 14, línea 31, en el los sustituyentes R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en el documento WO 2014/020499 se

45 definen como en las páginas 14, línea 27 a página 16, línea 8. Preferentemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 en el documento WO 2014/020499 se seleccionan entre los sustituyentes R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre y cuando estén presentes, como se ha definido anteriormente, también en el contexto del catión bivalente B. Esta divulgación se incorpora expresamente en este documento por referencia.

La capa de perovskita orgánica-inorgánica puede depositarse como se informa en la bibliografía, por ejemplo como se desvela en la solicitud de patente internacional PCT/EP2014/05912, que reivindica prioridad respecto al documento EP13166720.6. En particular, la perovskita orgánica-inorgánica puede depositarse por deposición

50 secuencial (J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel. *Nature* **2013**, 499, 316).

De acuerdo con una realización, la célula solar de la invención comprende una estructura y/o capa de aumento de superficie.

55

La estructura de aumento de superficie puede prepararse a partir de una gran variedad de diferentes materiales y a partir de combinaciones de diferentes materiales. De acuerdo con una realización, la estructura de aumento de superficie comprende, consiste esencialmente en o, consiste en uno seleccionado del grupo de: un material semiconductor, un material conductor, un aislante y combinaciones de dos o más de los mencionados anteriormente. En una realización preferida, la capa de aumento de superficie comprende, consiste

60 esencialmente en o consiste en un material semiconductor, aunque recientes informes también desvelan que las células solares pueden ser funcionales si se usan aislantes como estructuras o capas de aumento de

65

superficie. En el último caso, la perovskita tiene que estar en contacto con una capa semiconductor o conductora proporcionada además de una estructura de aumento de superficie aislante.

Si la capa de aumento de superficie está fabricada de un material semiconductor, preferentemente está fabricada de un material semiconductor de tipo n.

De acuerdo con una realización, la estructura de aumento de superficie es nanoestructurada y/o nanoporosa. Por tanto, la estructura de aumento de superficie preferentemente está estructurada a nanoescala. Las estructuras de dicha estructura de aumento de superficie aumentan la superficie eficaz en comparación con la superficie de la célula solar. Preferentemente, la estructura de aumento de superficie es mesoporosa.

La estructura de aumento de superficie puede denominarse también "estructura de andamiaje" (del inglés, scaffold structure) en esta memoria descriptiva o como un "andamiaje de aumento de superficie" (del inglés, scaffold increasing structure), por ejemplo.

De acuerdo con una realización, la estructura de aumento de superficie de la celda solar de la invención comprende y/o consiste en nanopartículas. La expresión "nanopartículas" abarca partículas o elementos en forma de partículas que pueden tener cualquier forma, en particular también se denomina nanoláminas, nanocolumnas y/o nanotubos, por ejemplo. Las nanoláminas fabricadas de TiO_2 anatasa han sido presentadas por Etgar et al., Adv. Mater. 2012, 24, 2202-2206, por ejemplo. Preferentemente, las nanopartículas comprenden o consisten esencialmente en dicho material semiconductor.

Las nanopartículas preferentemente tienen dimensiones y/o tamaños promedio en el intervalo de 2 a 300 nm, preferentemente de 3 a 200 nm, aún más preferentemente de 4 a 150 nm y, lo más preferentemente, de 5 a 100 nm. La "dimensión" o "tamaño" con respecto a las nanopartículas significa en este caso extensiones en cualquier dirección del espacio, preferentemente la extensión máxima promedio de las nanopartículas. En el caso de partículas sustancialmente esféricas o elipsoides, el diámetro promedio es preferentemente al que se hace referencia. En el caso de nanoláminas, las dimensiones indicadas se refieren a longitud y espesor. Preferentemente, el tamaño de las nanopartículas se determina por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones de área seleccionada (SAED), como se desvela en Etgar et al., Adv. Mater. 2012, 24, 2202-2206.

De acuerdo con una realización, la estructura de aumento de superficie comprende, consiste esencialmente en o consiste en uno o más seleccionadas del grupo que consiste en Si y óxido de metal, incluyendo óxidos de metal de transición. Por ejemplo, la estructura de aumento de superficie comprende un material seleccionado entre SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 , In_2O_3 , Bi_2O_3 , Y_2O_3 , Pr_2O_3 , CeO_2 y otros óxidos de metal de tierras raras, CdS , ZnS , PbS , Bi_2S_3 , CdSe , CdTe , MgTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , Al_2TiO_5 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ y otros titanatos, CaSnO_3 , SrSnO_3 , BaSnO_3 , $\text{Bi}_2\text{Sn}_3\text{O}_9$, Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3 y otros estannatos, CaZrO_3 , SrZrO_3 , BaZrO_3 , $\text{Bi}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ y otros zirconatos, combinaciones de dos o más de los mencionados anteriormente y otros óxidos multi-elemento que contienen al menos dos elementos de metal alcalino, metal alcalinotérreo, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Sc, Y, La o cualquier otro lantánido, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Ni o Cu.

De acuerdo con una realización preferida, la estructura de aumento de superficie comprende, consiste esencialmente en o consiste en uno o más seleccionados entre TiO_2 , SnO_2 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 , SrTiO_3 , y combinaciones de los mismos, por ejemplo. Los materiales semiconductores aún más preferidos son TiO_2 , SnO_2 , ZnO , Nb_2O_5 y SrTiO_3 , por ejemplo.

De acuerdo con una realización, la relación de área superficial por gramo de dicha estructura y/o material semiconductor de aumento de superficie está en el intervalo de 20 a 800 m^2/g , preferentemente de 25 a 300 m^2/g , más preferentemente de 30 a 150 m^2/g y, lo más preferentemente, de 60 a 120 m^2/g . La relación de superficie por gramo puede determinarse por el método de adsorción de gas de BET (Brunauer-Emmett-Teller).

De acuerdo con una realización, dicha estructura de aumento de superficie forma una capa continua y/o completa o, como alternativa, no continua y/o no completa. De acuerdo con una realización, dicha estructura de aumento de superficie forma una capa que tiene un espesor global de 10 a 3000 nm, preferentemente de 12 a 2000 nm, preferentemente de 15 a 1000 nm, más preferentemente de 20 a 500 nm, aún más preferentemente de 50 a 400 nm y, lo más preferentemente, de 100 a 300 nm.

Para el fin de la presente memoria descriptiva, una "capa continua" o una "capa completa" es una capa que cubre una capa adyacente, tal como la capa de soporte conductora, completamente de manera que no hay contacto físico entre las dos capas separadas por la capa continua o completa y adyacente a dicha capa continua o completa. Por ejemplo, uno, dos o todos los grupos seleccionados que consisten en la capa de perovskita, la capa de aumento de superficie y la capa de transporte de huecos son capas continuas. Preferentemente, la capa subyacente, si está presente, también es una capa completa. El colector de corriente y/o el soporte conductor preferentemente son también capas continuas. Si la capa de aumento de superficie no

es continua y/o no se proporciona completamente sobre dicha capa de soporte conductora, la capa de perovskita entra o podría entrar en contacto directo con dicho colector de corriente y/o capa subyacente.

La estructura de aumento de superficie puede prepararse por impresión serigráfica, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por troquel y ranura, recubrimiento con paleta, recubrimiento por inmersión o recubrimiento con menisco, por ejemplo, como es convencional para la preparación de superficies semiconductoras porosas (por ejemplo TiO_2) en células solares de heterounión, véase por ejemplo, Noh et al., Nano Lett. 2013, 7, 486–491 o Etgar et al., Adv. Mater. 2012, 24, 2202–2206. La preparación de estructuras y superficies semiconductoras nanoporosas se ha divulgado, por ejemplo, en los documentos EP 033641 y EP 0606453.

Si la capa de aumento de superficie se fabrica de un material semiconductor, el electrodo de trabajo y/o fotoánodo de la celda solar de la invención es el conjunto de la perovskita captadora de luz y el material semiconductor de aumento de superficie.

En otras realizaciones, una estructura de aumento de superficie como se ha definido anteriormente está ausente. En este caso, hay una capa semiconductor, que puede estar fabricada de los materiales descritos anteriormente, sobre los cuales se deposita la perovskita orgánica-inorgánica. Preferentemente, el semiconductor es un semiconductor de tipo n. En lugar de los óxidos metálicos analizados anteriormente, pueden usarse polímeros semiconductores, por ejemplo, en particular, en células solares basadas en polímero. En una realización, se usa una subcapa semiconductor o capa semiconductor densa mientras está ausente una estructura de aumento de superficie.

Las células solares del tipo de la presente invención pueden tener diferentes arquitecturas, mientras comprendan un absorbedor de perovskita (captador de luz) y un HTM y, en las realizaciones preferidas, una estructura de aumento de superficie. En general, la célula solar contiene adicionalmente un soporte transparente sobre el cual se depositan las diversas capas, un colector de corriente, donde los electrones fotogenerados se recogen para producir corriente y un contraelectrodo y/o un cátodo, donde los electrones se regeneran por combinación con los huecos transportados a través del HTM. El soporte es preferentemente transparente a la luz que puede ser convertida por la celda solar en energía eléctrica. El dispositivo puede comprender una capa de bloqueo de UV. Tal capa de bloqueo de UV puede aumentar la estabilidad a largo plazo del dispositivo y puede proporcionarse sobre la capa de soporte.

De acuerdo con una realización, la célula solar de la invención preferentemente comprende un colector de corriente. El colector de corriente puede proporcionarse en forma de una capa, por ejemplo. El colector de corriente preferentemente forma una capa continua. El colector de corriente preferentemente está adaptado para recoger la corriente (y/o electrones) generada por la celda solar y conducirla a un circuito externo. El colector de corriente preferentemente proporciona el contacto con el frente eléctrico de la célula solar.

De esta manera, el colector de corriente preferentemente comprende un material conductor o semiconductor, tal como un material orgánico o inorgánico conductor, tal como un metal, metal dopado, un óxido de metal conductor o un óxido de metal dopado, por ejemplo. En una realización preferida, el colector de corriente comprende un óxido conductor transparente (TCO). Como se muestra a continuación, en algunas realizaciones preferidas, el colector de corriente comprende un material seleccionado entre óxido de estaño dopado con indio (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, óxido de estaño, óxido de estaño dopado con antimonio (ATO), SrGeO_3 , y óxido de cinc o combinaciones de los mismos.

El colector de corriente está dispuesto preferentemente para recoger y conducir la corriente generada en el electrodo de trabajo o fotoánodo. Por lo tanto, el colector de corriente preferentemente está en contacto eléctrico con el electrodo de trabajo o fotoánodo.

Para el fin de la presente memoria descriptiva, la expresión "en contacto eléctrico con" significa que los electrones o huecos pueden pasar de una capa a la otra capa con la que están en contacto eléctrico, al menos en una dirección. En particular, considerando el flujo de electrones en el dispositivo operativo expuesto a radiación electromagnética, se considera que las capas a través de las cuales se hacen fluir los electrones y/o huecos, están en contacto eléctrico. La expresión "en contacto eléctrico con" no significa necesariamente que los electrones y/o huecos puedan moverse libremente en cualquier dirección entre las capas.

De acuerdo con una realización, la célula solar de la invención preferentemente comprende una o más capas de soporte. La capa de soporte preferentemente proporciona el soporte físico del dispositivo. Adicionalmente, la capa de soporte preferentemente proporciona protección con respecto al daño físico y, de esta manera, delimita la célula solar con respecto al exterior, por ejemplo sobre al menos uno de los dos lados principales de la célula solar. De acuerdo con una realización, la célula solar puede construirse aplicando las diferentes capas en una secuencia de etapas, una tras otra, sobre la capa de soporte. De esta manera, la capa de soporte puede servir también como soporte de partida para la fabricación de la célula solar. Las capas de soporte pueden

proporcionarse sobre solo uno o ambos lados opuestos de la célula solar.

La capa de soporte, si está presente, es preferentemente transparente, de manera que deja pasar la luz a través de la célula solar. Por supuesto, si la capa de soporte se proporciona en el lado de la célula solar que no está directamente expuesto a la luz para convertirla en energía eléctrica, el soporte no necesariamente tiene que ser transparente. Sin embargo, cualquier capa de soporte proporcionada en el lado que está diseñado y/o adaptado para exponerlo a la luz para el fin de conversión de energía es preferentemente transparente. "Transparente" significa transparente para al menos una parte, preferentemente una parte principal de la luz visible. Preferentemente, la capa de soporte es sustancialmente transparente a todas las longitudes de onda o tipos de luz visible. Adicionalmente, la capa puede ser transparente a la luz no visible, tal como radiación UV e IR, por ejemplo.

La celda solar puede comprender una capa de resistente al UV o de bloqueo del UV, que puede estar depositada sobre la capa de soporte para impedir el paso de los rayos UV o filtrar el UV.

Convenientemente, y de acuerdo con una realización preferida de la invención, se proporciona una capa de soporte conductora, sirviendo dicha capa de soporte conductora como soporte como se ha descrito anteriormente, así como colector de corriente. Por tanto, la capa de soporte conductora reemplaza o contiene la capa de soporte y el colector de corriente. La capa de soporte conductora es preferentemente transparente. Los ejemplos de capas de soporte conductora son vidrio conductor o plástico conductor, que están disponibles en el mercado. En una realización, la capa de soporte conductora comprende plástico o vidrio recubierto con un TCO. Por ejemplo, la capa de soporte conductora comprende un material seleccionado entre óxido de estaño dopado con indio (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), ZnO-Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃, óxido de estaño, óxido de estaño dopado con antimonio (ATO), SrGeO₃ y óxido de cinc, recubierto sobre un sustrato transparente tal como plástico o vidrio.

Debido al aumento de coste, se han hecho esfuerzos para reemplazar el vidrio o plástico recubierto con TCO por otros sustratos. Tales otros sustratos pueden seleccionarse, por ejemplo, entre polímeros conductores, combinaciones de metales y polímeros en conductores (semi-)transparentes, metales, en particular metales finos o ultrafinos, nanocables metálicos, nanotubos de carbono y grafeno, como se analiza en D. Angmo y F. Krebs, J. Appl. Polym. Sci. 2013, DOI:10.1002/APP.38854.

De acuerdo con otra realización, el colector de corriente puede proporcionarse también mediante una lámina metálica conductora tal como una lámina de titanio, molibdeno o cinc, por ejemplo. Los materiales conductores no transparentes pueden usarse como colectores de corriente, en particular en el lado del dispositivo que no está expuesto a la luz que va a ser capturada por el dispositivo. Tales láminas metálicas se han usado como colectores de corriente, por ejemplo en dispositivos flexibles, tales como aquellos desvelados en Ito et al., Chem. Commun. 2006, 4004-4006. En estos dispositivos, el contraelectrodo se deposita sobre una capa de soporte conductora tal como plástico conductor (ITO/polietileno naftalato, ITO-PEN). Por consiguiente, en estos dispositivos, la estructura de aumento de superficie se deposita sobre la lámina metálica y, de esta manera, tiene una cierta función de soporte, pero el soporte global de la celda es el plástico conductor en el lado del contraelectrodo. También se mencionan los documentos EP 1095387 y EP 1605479 que se refieren a células solares flexibles.

La celda solar de la invención preferentemente comprende un contraelectrodo y/o una capa metálica. El contraelectrodo está orientado hacia la capa de material de transporte de huecos, hacia el interior de la celda. El contraelectrodo puede formar la capa más externa y, de esta manera, una de las superficies externas de la celda. También es posible que un sustrato esté presente en un lado de la celda solar (Figs. 8 C-8 E, por ejemplo).

Preferentemente, el contraelectrodo es una capa continua, aplicada a través de la capa de transporte de huecos.

El contraelectrodo generalmente comprende un material que es adecuado para proporcionar electrones y/o llenar huecos hacia el interior del dispositivo. Este material puede ser un material catalíticamente activo. El contraelectrodo puede comprender, por ejemplo, uno o más materiales seleccionados entre (el grupo que consiste en) Pt, Au, Ni, Cu, Ag, In, Ru, Pd, Rh, Ir, Os, C, MoO₃, incluyendo nanotubos de carbono, grafeno y óxido de grafeno, y una combinación de dos o más de los mencionados anteriormente.

El contraelectrodo puede aplicarse como es convencional, por ejemplo por evaporación térmica o de haz de electrones, bombardeo, impresión (impresión por chorro de tinta o impresión serigráfica) o por un proceso de pulverización, opcionalmente dispersado o disuelto en un medio de soporte acuoso o basado en disolvente, sobre la capa de transporte de huecos. El proceso para aplicar el contraelectrodo preferentemente depende del material elegido. Si se selecciona un material orgánico para el contraelectrodo, tal como un electrodo basado en carbono, puede depositarse por impresión por chorro de tinta o serigráfica. Los metales como Ag o Cu pueden

depositarse como una pasta.

El contraelectrodo es un colector de corriente, que después se conecta al circuito externo. Como se ha detallado con respecto al primer lado del dispositivo, un soporte conductor, tal como un vidrio o plástico conductor, puede conectarse eléctricamente al contraelectrodo en el segundo lado (como se ilustra en las Figs. 8 C y D). De acuerdo con una realización, el dispositivo puede tener dos capas de soporte opuestas, que rodean la celda solar, por ejemplo.

Adicionalmente, las células solares de la invención pueden comprender capas adicionales de diversos espesores, generalmente diseñadas para mejorar la eficiencia y/o estabilidad global de la célula. Los ejemplos son capas aislantes o de bloqueo protectoras, comparativamente finas, generalmente más finas de 5 nm, que pueden depositarse, por ejemplo, por deposición de capa atómica. Por ejemplo, una capa de bloqueo puede depositarse sobre una capa de incremento de superficie semiconductor. Otra capa que puede estar presente es una subcapa, sobre la cual puede depositarse la capa de aumento de superficie y, generalmente, está fabricada del mismo material. En este documento más adelante, se analiza adicionalmente la subcapa.

De acuerdo con una realización preferida, la celda solar de la invención comprende una subcapa y/o una capa de óxido metálico. Preferentemente, la subcapa se proporciona entre el colector de corriente (en dicho primer lado) y dicha estructura de aumento de superficie. Preferentemente, la subcapa y/o la capa de óxido metálico es conductora o semiconductor. Preferentemente, la subcapa está fabricada de un material semiconductor denso o compacto y, de esta manera, también se denomina capa semiconductor densa o compacta.

La subcapa puede facilitar la aplicación de la capa de aumento de superficie.

Dicha subcapa y/o capa de óxido metálico, si está presente, preferentemente tiene un espesor de 1-120 nm (nanómetros), preferentemente de 5 a 110 nm, aún más preferentemente de 6 a 105 nm, lo más preferentemente de 10 a 100 nm, en particular 10-60 nm. La subcapa puede aplicarse, por ejemplo, por deposición de capa atómica (ALD). En este caso, el espesor de esta capa es preferentemente de 1 nm a 25 nm, más preferentemente de 5 nm a 20 nm.

La subcapa puede depositarse también por pirólisis por pulverización o mediante un proceso de impresión o bombardeo con magnetron o deposición a alto vacío o técnicas de recubrimiento por centrifugación, por ejemplo. En este caso, el espesor es preferentemente de 10 nm a 120 nm, preferentemente de 20 a 100 nm, por ejemplo.

La subcapa puede comprender el mismo material conductor que el divulgado con respecto a la estructura de aumento de superficie en cualquier otro punto de esta memoria descriptiva. La subcapa puede seleccionarse entre materiales independientemente entre la estructura de aumento de superficie. Preferentemente, la subcapa es conductora y/o semiconductor. Preferentemente la subcapa es un material semiconductor de tipo n. Preferentemente, la capa comprende o consiste en TiO_2 .

De acuerdo con una realización, la subcapa preferentemente es una capa densa o compacta, en contraste o comparada con la capa de aumento de superficie. Por consiguiente, el material en la subcapa es más denso que en la capa de aumento de superficie. Preferentemente, la subcapa no da como resultado un aumento significativo de la superficie, como en el caso de la capa de aumento de superficie.

La subcapa compacta puede estar formada también por nanopartículas.

En una realización, la subcapa funciona como colector de corriente.

Esquemáticamente, la célula solar de la invención comprende preferentemente al menos tres o más de las siguientes capas, preferentemente en este orden y/o dirección desde un primer lado (7) hasta un segundo lado (8) del dispositivo. Los números de referencia se encuentran en las Figuras 8 A a 8 E:

- (12) o (12.1) una capa de soporte opcional;
- (2) o (2.1) una capa colectora de corriente;
- (10) una subcapa opcional;
- (3) una capa de aumento de superficie y/o semiconductor de tipo n;
- (4) una capa de pervoskita;
- (4.1-4.n) n capas de pervoskita adicionales opcionales, siendo n 0 o un número entero de 1 a 10;
- (5) una capa de transporte de huecos;
- (6) un electrodo o contraelectrodo;
- (2.2) una capa colectora de corriente opcional;
- (12.2) una capa de soporte opcional.

Los números de referencia 13, 13.1 y 13.2 se refieren a sustratos de plástico o vidrio recubiertos con TCO, que combinan el soporte y el colector de corriente.

5 A continuación, se muestran las realizaciones N° 1 a N° 25 de células solares ejemplares de la invención. Estas realizaciones comprenden o consisten esencialmente en las capas que se especifican por el número de referencia respectivo, preferentemente en el orden indicado desde el primer lado (7) hasta el segundo lado (8) del dispositivo.

N° 1	(3)-(4)-(5)-(6)	
10 N° 2	(10)-(4)-(5)-(6)	
N° 3:	(2)-(3)-(4)-(5)-(6)	(Fig. 8 B)
N° 4	(2)-(10)-(4)-(5)-(6)	
N° 5:	(2)-(10)-(3)-(4)-(5)-(6)	
N° 6:	(12.1)-(2)-(3)-(4)-(5)-(6)	
15 N° 7:	(12.1)-(2)-(10)-(4)-(5)-(6)	
N° 8:	(12.1)-(2)-(10)-(3)-(4)-(5)-(6)	(Fig. 8 A)
N° 9:	(12.1)-(2.1)-(3)-(4)-(5)-(6)-(2.2)-(12.2)	(Fig. 8 D)
N° 10:	(2.1)-(3)-(4)-(5)-(6)-(2.2)	
20 N° 11:	(2)-(3)-(4)-(5)-(6)-(12.2)	
N° 12:	(2.1)-(3)-(4)-(5)-(6)-(2.2)-(12.2)	(Fig. 8 C)
N° 13:	(12.1)-(2.1)-(3)-(4)-(5)-(6)-(2.2)	
N° 14:	(12.1)-(2)-(3)-(4)-(5)-(6)-(12.2)	
25 N° 15:	(12.1)-(2.1)-(3)-(4)-(6)-(2.2)-(12.2)	
N° 16:	(12.1)-(2.1)-(3)-(4)-(5)-(6)-(2.2)-(12.2)	
N° 17:	(12.1)-(3)-(4)-(5)-(6)-(12.2)	(Fig. 8 E)
N° 18:	(2.1)-(10)-(3)-(4)-(5)-(6)-(2.2)	
30 N° 19:	(2)-(10)-(3)-(4)-(5)-(6)-(12.2)	
N° 20:	(2.1)-(10)-(3)-(4)-(5)-(6)-(2.2)-(12.2)	
N° 21:	(12)-(2.1)-(10)-(3)-(4)-(5)-(6)-(2.2)	
N° 22:	(12.1)-(2)-(10)-(3)-(4)-(5)-(6)-(12.2)	
35 N° 23:	(12.1)-(2.1)-(10)-(3)-(4)-(5)-(6)-(2.2)-(12.2)	
N° 24:	(2)-(5)-(4)-(3)-(6)	
N° 25:	(12.2)-(2)-(5)-(4)-(3)-(6)	

40 Las 25 realizaciones descritas anteriormente no impiden la presencia de capas opcionales adicionales, por ejemplo entre las capas mencionadas anteriormente, si se consideran útiles. Por ejemplo, pueden estar presentes capas protectoras adicionales, por ejemplo entre la estructura de aumento de superficie y la capa de perovskita.

45 La dirección del primer lado al segundo lado de las células solares de la invención, ejemplificada por (2)→(10)→(3)→(4)→(5)→(6) (realización N° 5), es preferentemente la dirección del flujo de huecos desde la capa de perovskita (4) hasta el contraelectrodo (6) a través de la capa de HTM (5), mientras que los electrones fluyen en la dirección opuesta, desde la capa de perovskita (4) hasta la (10) hacia la capa colectora de corriente (2) y desde la capa colectora de corriente (2) hasta el contraelectrodo (6), siguiendo la dirección a través de las capas de la siguiente manera (4)→(3)→(10)→(2)→(6)→(5).

50 Los dispositivos N° 24 y N° 25 son dispositivos que son estructuras invertidas, que también están abarcadas por la presente invención. En los dispositivos de este tipo, el HTM con el compuesto de la invención puede depositarse en primer lugar, seguido de la capa de perovskita y una capa de material orgánico de tipo n. Un ánodo metálico puede depositarse sobre la capa de material orgánico de tipo n (material de transporte de electrones, ETM). El electrodo metálico puede ser Ag o Al, por ejemplo. Los ETM pueden elegirse entre una amplia variedad de materiales conductores de electrones para recogida de carga. Por ejemplo, un ETM puede ser fullereno, PCBM (éster metílico del ácido fenil-C61-butírico) o TiOx (óxido de titanio). También es posible un dispositivo invertido flexible, por ejemplo en el que la capa de soporte (12.1) en el N° 25 es PET (pólitilintereftalato) y (2) puede ser un TCO. Otro dispositivo abarcado por la invención tiene la estructura

55 TCO/(HTM de la invención)/Perovskita/ETM/electrodo metálico. En estos dispositivos, el flujo de corriente es en la otra dirección. Haciendo referencia a la realización N° 24, los huecos se mueven en la dirección desde la capa de perovskita (4) hasta la capa colectora de corriente (2) a través de la capa de HTM (5), y los electrones fluirán desde la capa de perovskita (4) hasta el contraelectrodo (6) a través de la capa semiconductora de tipo n (3) y después a la capa colectora de corriente (2) siguiendo la dirección (5)←(2)←(6)←(3)←(4). Tomando

60 referencia del flujo de huecos a través de las capas, en el dispositivo invertido ejemplar N° 24, seguirían la

65

siguiente estructura: (2)←(5)←(4)←(3)←(6).

La célula solar representada en la Fig. 8 A corresponde a la estructura de las células solares preparadas en los siguientes ejemplos. El contraelectrodo 6 está conectado directamente al circuito, de manera que no hay un colector de corriente separado en el segundo lado 8 de esta célula solar. La Fig. 8 B muestra un dispositivo que carece de una capa de soporte separada. Esta célula se mantiene estructuralmente mediante la capa colectora de corriente 2, por ejemplo. La célula solar de la Fig. 8 C sigue el plan de construcción de las células solares inversas, donde el número de referencia 2.1 es un metal o lámina metálica, por ejemplo una lámina de titanio. La Fig. 8 D es una célula solar que comprende dos soportes de vidrio o plástico transparente 12.1 y 12.2 en los dos lados de la célula solar, por ejemplo dos vidrios o plásticos recubiertos con TCO 13.1 y 13.2. La Fig. 8 E representa una realización donde los soportes 12.1 y 12.2 son conductores y, de esta manera, forman los colectores de corriente en ambos lados del dispositivo.

La presente invención proporciona un proceso para producir una célula solar. El proceso de la invención comprende las etapas de aplicar las capas de la célula solar, incluyendo la capa de transporte de huecos. La capa de transporte de huecos preferentemente se aplica de acuerdo con las realizaciones preferidas descritas con más detalle en este documento a continuación. En principio, las otras capas o componentes de la célula solar pueden aplicarse como es convencional, por ejemplo como se ha descrito para las capas anteriores en este documento.

Por consiguiente, puede aplicarse una estructura de aumento de superficie sobre un soporte adecuado, tal como una lámina metálica o un plástico/vidrio recubierto con TCO (óxido conductor transparente) o sobre una subcapa compacta, estando proporcionada esta última sobre el soporte. Posteriormente, la perovskita captadora de luz se deposita sobre la estructura de aumento de superficie y el HTM se deposita sobre la perovskita, seguido de deposición del electrodo de trabajo.

En una realización, la etapa de aplicar dicho HTM comprende la etapa de aplicar el HTM como se ha definido anteriormente en este documento, en particular el compuesto HTM novedoso. Preferentemente, el compuesto HTM novedoso comprende, consiste esencialmente en o consiste en los compuestos como se ha definido con más detalle anteriormente en este documento.

En una realización, el compuesto HTM novedoso se mezcla con un disolvente y se aplica con dicho disolvente, en el que dicho compuesto se mezcla a una concentración de 10-80 mg/ml, preferentemente 25-45 mg/ml, más preferentemente 20-40 mg/ml en dicho disolvente, cuando se aplica. Sorprendentemente, seleccionando las concentraciones indicadas, se obtienen células solares con mayor PCE. Se entiende que durante el proceso de deposición, se retira el disolvente del HTM, por ejemplo por evaporación. Por lo tanto, las concentraciones se refieren a la solución del HTM tal cual se usa para el proceso de deposición.

En una realización, el compuesto HTM novedoso se mezcla con un disolvente mientras se está depositando, en el que dicho disolvente es un disolvente no halogenado. Preferentemente, el disolvente es un disolvente no clorado. Más preferentemente aún, el disolvente es y/o comprende tolueno.

En una realización, el disolvente comprende menos del 10 % en volumen de un disolvente halogenado y/o un disolvente clorado. Preferentemente, el disolvente está libre de disolvente halogenado y/o de disolvente clorado. Preferentemente el disolvente comprende menos del 10 % en volumen de clorobenceno. Preferentemente, el disolvente está libre de clorobenceno. El porcentaje en volumen se refiere al total de todos los disolventes, si hay varios disolventes diferentes.

En una realización, el disolvente es una mezcla de disolventes, comprendiendo dicha mezcla al menos un no halogenado, preferentemente al menos un disolvente no clorado. Preferentemente, la mezcla de disolventes comprende tolueno.

Sorprendentemente, el uso de un disolvente específico y/o la ausencia de algunos disolventes, como se ha descrito, tiene un impacto positivo sobre el rendimiento de la celda solar de la presente invención.

Preferentemente, el HTM y/o el compuesto de HTM novedoso como se ha definido en este documento anteriormente se deposita para proporcionar una capa que tiene un espesor de 75-250 nm, preferentemente 100-200 nm, aún más preferentemente 110-190 nm o 120-180 nm y, lo más preferentemente, 130-170 nm o 135-165 nm, 140-160 nm, por ejemplo aproximadamente 150 nm. Es sorprendente que las capas del espesor indicado den como resultado células solares que presentan características superiores. Esto es sorprendente porque las capas formadas con espiro-oMeTAD como HTM generalmente son más gruesas.

Las técnicas adecuadas para aplicar el HTM se han mencionado anteriormente en este documento. En una realización, el compuesto HTM novedoso se aplica por recubrimiento por centrifugación. Si el HTM se deposita por recubrimiento por centrifugación, la velocidad de recubrimiento por centrifugación preferentemente se

- selecciona entre 1000-5000 rpm, preferentemente 1500-4000 rpm, 1500-3000 rpm, más preferentemente 1700-2500 rpm y, lo más preferentemente, 1800-2300 rpm. Sorprendentemente, usando los parámetros indicados, preferentemente en combinación con las concentraciones preferidas del compuesto HTM novedoso en un disolvente, como se ha indicado anteriormente, se obtienen células solares con el espesor preferido y/o más generalmente con un rendimiento de PV mejorado.

Preferentemente, si se usa recubrimiento por centrifugación para la deposición del HTM, el HTM se proporciona en un disolvente a 20-40 mg/ml y se deposita a 1500-3000 rpm.

- 10 En una realización preferida, el proceso de la invención comprende una etapa de mantener la célula solar en la oscuridad durante un tiempo después de montar la célula solar. Preferentemente, la célula solar montada se mantiene en condiciones de oscuridad durante al menos 5 días, más preferentemente al menos 15 días, aún más preferentemente al menos 20 días y, lo más preferentemente, al menos 30 días.
- 15 Preferentemente, la célula solar se mantiene en la oscuridad y en condiciones secas (≤ 20 % humedad relativa, HR) durante los periodos de tiempo anteriores. Más preferentemente, la célula solar se mantiene en la oscuridad y a una humedad relativa de ≤ 10 % durante los periodos de tiempo anteriores.
- 20 Las "condiciones de oscuridad", para el fin de la presente invención, son condiciones en las cuales las células solares no producen fotocorriente y/o fototensión sustanciales, preferentemente un 5 % o menos, más preferentemente un 3 % o menos y, lo más preferentemente, un 1 % o menos de su fotocorriente y/o fototensión máximas (J_c , J_v). Preferentemente, la célula solar se mantiene en la oscuridad y en condiciones secas (≤ 10 % de humedad relativa, HR) durante los periodos de tiempo anteriores.
- 25 La presente invención se ilustrará ahora mediante ejemplos. Estos ejemplos no limitan el alcance de esta invención, que está definido por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplos

- 30 Ejemplo 1: Preparación de células solares de estado sólido basadas en perovskita orgánica-inorgánica y material de transporte de huecos de TIPS-pentaceno

1.1. Materiales

- 35 Todos los productos químicos estaban comercialmente disponibles en Sigma Aldrich o Agros y se emplearon sin ningún tratamiento o purificación. Se adquirió espiro-OMeTAD de Merck KGaA y la pasta mesoporosa de TiO_2 (18NR-T) se adquirió en Dyesol. El $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ se sintetizó como se describe en J.-H. Im, C.-R. Lee, J.-W. Lee, S.-W. Park, N.-G. Park. Nanoscale 2011, 3, 4088.

- 40 1.2. Fabricación del dispositivo

- En primer lugar, un vidrio de caliza recubierto con FTO se grabó con láser. Después, los sustratos se limpiaron con una solución Hellmanex y se enjuagaron con agua desionizada y etanol; posteriormente, se sometieron a ultrasonidos en 2-propanol y se secaron usando aire comprimido. Antes de la deposición de la capa compacta, las muestras se limpiaron por ultravioleta/ O_3 durante 30 minutos.

Una capa densa de TiO_2 se depositó recubriendo por centrifugación (5000 rpm, 30 s) una solución 2 M de TiCl_4 sobre la muestra y se calentó a 70 °C durante 30 minutos.

- 50 Después de esto, el óxido de titanio mesoporoso se depositó usando 18NR-T de Dyesol. La pasta comercial se diluyó 1:3,5 (p/p) en etanol puro y después se revistió por centrifugación (5000 rpm, 30 s). Después de esto, los fotoánodos se sinterizaron secuencialmente 5 minutos a 125 °C, 5 minutos a 325 °C, 5 minutos a 375 °C, 15 minutos a 450 °C y 15 minutos a 500 °C.

- 55 Posteriormente, se preparó la perovskita orgánica-inorgánica ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$) por deposición secuencial, siguiendo las directrices del artículo presentado actualmente para células de perovskita de alto rendimiento (J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel. Nature **2013**, 499, 316.).

- 60 De esta manera, se depositó una película de yoduro de plomo (PbI_2) por recubrimiento por centrifugación (6500 rpm durante 30 s con una aceleración de 5500 rpm.s^{-1}) usando 50 μl por célula de una solución de PbI_2 1 M en N,N-dimetilformamida (DMF) que se mantiene a 70 °C con agitación vigorosa. Para evitar problemas de insolubilidad, la solución de PbI_2 en DMF se disolvió previamente a 115 °C y se enfrió hasta alcanzar los 70 °C, temperatura que se mantuvo durante todo el proceso de deposición de PbI_2 . Justo después del recubrimiento por centrifugación, las células se colocaron en una placa caliente a 70 °C durante 15 minutos para su templado.

Después del enfriamiento de las muestras a temperatura ambiente, las células se sumergieron en la solución de yoduro de metil amonio (MAI) en 2-propanol (8 mg/ml) durante 20 s, momento en el que se observó el cambio de color de amarillo a pardo-negro oscuro; posteriormente, se enjuagaron en 2-propanol puro y se secaron usando la máquina de recubrimiento por centrifugación a 4000 rpm durante 30 s. Después, las muestras se templaron de nuevo a 70 °C durante 15 minutos.

Para las muestras procesadas en solución, se dispersaron 35 µl de solución de 6,13-bis(triisopropilsililetinil)pentaceno (TIPS-pentaceno) sobre las muestras y se recubrieron por centrifugación empleando diferentes disolventes (clorobenceno y tolueno) a diferentes velocidades de centrifugación durante 30 s de acuerdo con la información presentada. Se añadieron también bis(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio (LiTFSI) y 4-terc-butilpiridina a la solución como aditivos, que podían estar presentes o no en la solución. Para los TIPS-pentaceno sublimados, se pusieron algunos miligramos en la placa de evaporación antes de cerrar la cámara y hacer el vacío (aproximadamente 10^{-3} torr); después de esto, la corriente se conecta y se mantiene hasta que el producto empieza a sublimar. Las muestras se fijan en un soporte rotatorio para conseguir una deposición uniforme. Es posible controlar el peso mediante una microbalanza para saber el espesor exacto de las muestras depositadas.

Finalmente, se evaporaron térmicamente 80 nm de oro en la parte superior de la célula como cátodo, a un nivel de vacío entre $1 \cdot 10^{-6}$ y $1 \cdot 10^{-5}$ torr.

1.3. Medición del rendimiento del dispositivo y resultados

Se investigaron las características fotovoltaicas en el dispositivo según la norma AM1.5G de iluminación solar. La Figura 1 muestra las curvas de densidad de corriente-tensión. Un dispositivo (véase el Ejemplo 2, Tabla 1 a continuación) presenta un potencial de circuito abierto (V_{oc}), una densidad de corriente de cortocircuito (J_{sc}) y un factor de llenado (ff), respectivamente de 864,5 mV, 17,08 mA/cm² y 0,587, dando como resultado una eficiencia de conversión de potencia (PCE) del 9,03 %. Otros dispositivos preparados con el mismo método (depositados a partir de 30 mg/ml en clorobenceno, a 2000 rpm) alcanzaron valores de PCE de hasta el 10 %.

Ejemplo 2: Variación de la concentración de HTM en disolvente y parámetros de recubrimiento

Se fabricaron dispositivos como se describe en el Ejemplo 1, pero las concentraciones de HTM en el disolvente de clorobenceno se variaron. Sorprendentemente, la concentración de HTM en el disolvente tenía un cierto impacto sobre el rendimiento del dispositivo, como se muestra con más detalle en la Tabla 1 a continuación:

Tabla 1: Efecto de la concentración de HTM en el disolvente sobre el rendimiento del dispositivo

Célula	TIPS-pentaceno (mg/ml)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	PCE (%)
1	71	11,564	889,08	0,457	4,71
2	71	10,832	873,67	0,467	4,42
4	50	13,643	899,40	0,527	6,51
5	30	14,658	872,93	0,570	7,29
6	30	13,461	866,30	0,569	6,58

En un experimento adicional, se varió también la velocidad de recubrimiento por centrifugación, además de la concentración de HTM. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Efecto de la concentración del compuesto HTM novedoso (TIPS-pentaceno) en disolvente y parámetros de recubrimiento por centrifugación

Célula	TIPS-pentaceno [mg/ml]	Recubrimiento por centrifugación [rpm]	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF	PCE (%)
1	20	4000	17,02	811,2	0,529	7,51
2	30	4000	16,73	860,5	0,573	8,46
3	40	4000	18,05	871,5	0,536	8,59
4	10	2000	14,32	698,3	0,584	6,02
5	20	2000	17,10	842,4	0,572	8,40
6	30	2000	17,08	864,5	0,587	9,03
7	40	2000	17,39	873,08	0,570	8,87

Como puede verse a partir de las Tablas 1 y 2, la concentración de HTM de TIPS-pentaceno así como la velocidad de recubrimiento por centrifugación tuvo un impacto sobre el rendimiento del dispositivo. En términos de concentración, se encontró un óptimo en el intervalo de 20-40 mg/ml. También se ensayaron concentraciones mayores del compuesto HTM novedoso (hasta 71 mg/ml, parámetros como se define en el Ejemplo 1), dando como resultado dispositivos de menor rendimiento.

Considerando el proceso de deposición, cuando se usó recubrimiento por centrifugación, se obtuvieron los mejores resultados con 1000-3000, preferentemente 1500-2500 rpm.

- 5 Los parámetros de concentración y recubrimiento por centrifugación dieron como resultado un espesor de la capa de HTM en el intervalo de 130-170 nm, como se muestra en la Figura 6. Cabe destacar, que se encontró que el espesor era el mejor espesor con el HTM de la presente invención, independientemente del proceso de recubrimiento usado. En particular, el HTM se aplicó también por sublimación comparando diferentes espesores, con el espesor de 150 nm dando como resultado la célula de mejor rendimiento.

10

En los siguientes ejemplos, se produjeron dispositivos recubriendo por centrifugación a 2000 rpm una solución de 30 mg/ml de TIPS-pentaceno en clorobenceno.

Ejemplo 3: Impacto del envejecimiento y condiciones no oxidativas

15

Los dispositivos ejemplares de la invención se mantuvieron en condiciones en seco y de oscuridad (caja de manipulación con guantes) durante diversos periodos de tiempo. La Tabla 3 muestra los resultados ejemplares:

Tabla 3: Envejecimiento en condiciones de oscuridad y no oxidativas

Día	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (mV)	FF	PCE (%)
2	14,66	872,9	0,57	7,29
45	16,72	905,7	0,63	9,69

20

Sorprendentemente, manteniendo los dispositivos en condiciones de oscuridad antes de determinar las características de J-V, la PCE mejoró significativamente.

Ejemplo 4: Impacto de dopantes y elección de disolvente

25

En este ejemplo, se investigó el impacto de los dopantes y la elección de disolvente. Las células se prepararon usando 30 mg/ml de TIPS-pentaceno aplicado por recubrimiento por centrifugación a 2000 rpm, todo lo demás como se ha descrito en el Ejemplo 1.

- 30 En primer lugar, se ensayaron diferentes dopantes (1,4,7,10-tetra(terc-butil)perileno:tBP; y bis-(trifluorometilsulfonil)imiduro de litio: LiTFSI) con TIPS-pentaceno en un disolvente clorobenceno con las concentraciones de dopantes mostradas en la Tabla 4:

Tabla 4: TIPS-pentaceno con diferentes dopantes

Tipo de dopante	[LiTFSI] (M)	[tBP] (M)	[LiTFSI]/[HTM] Relación molar (%)	[tBP]/[HTM] Relación molar (%)	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)
1	0,02449	0,1460	53,6	319,7	16,84	806,6	0,432	6,02
2	0,01083	0,05991	23,7	131,2	18,01	928,8	0,545	9,49

- 35 En la Tabla 4, [LiTFSI]/[HTM] y [tBP]/[HTM] se refieren a concentración molar de dopante / concentración molar del compuesto HTM novedoso (TIPS-pentaceno).

Sorprendentemente, la presencia de dopante no mejoró el rendimiento del dispositivo. Esto es sorprendente, puesto que el dopante mejora el rendimiento de los dispositivos basados en espiro-oMeTAD como HTM. La publicación de J. Burschka et al. *Nature*, **2013**, (véase lo anterior) muestra concentraciones optimizadas de dopantes LiTFSI y TBP con espiro-oMeTAD.

40

Se indica que se observó una ventaja parecida del dopante de tipo 2 únicamente en células recientes y desapareció después de más de 2 días.

45

En un segundo conjunto de experimentos, también se ensayó tolueno como un disolvente no halogenado, dando como resultado rendimientos de dispositivo incluso mejores que con clorobenceno. Se mantuvieron los parámetros previos: concentración de tips-pentaceno: 30 mg/ml, 2000 rpm en recubrimiento por centrifugación y tipo de dopante 2 (Tabla 4). Los resultados se muestran en la Tabla 5.

50

Tabla 5: Comparación de clorobenceno frente al disolvente tolueno y frente a ausencia de dopante

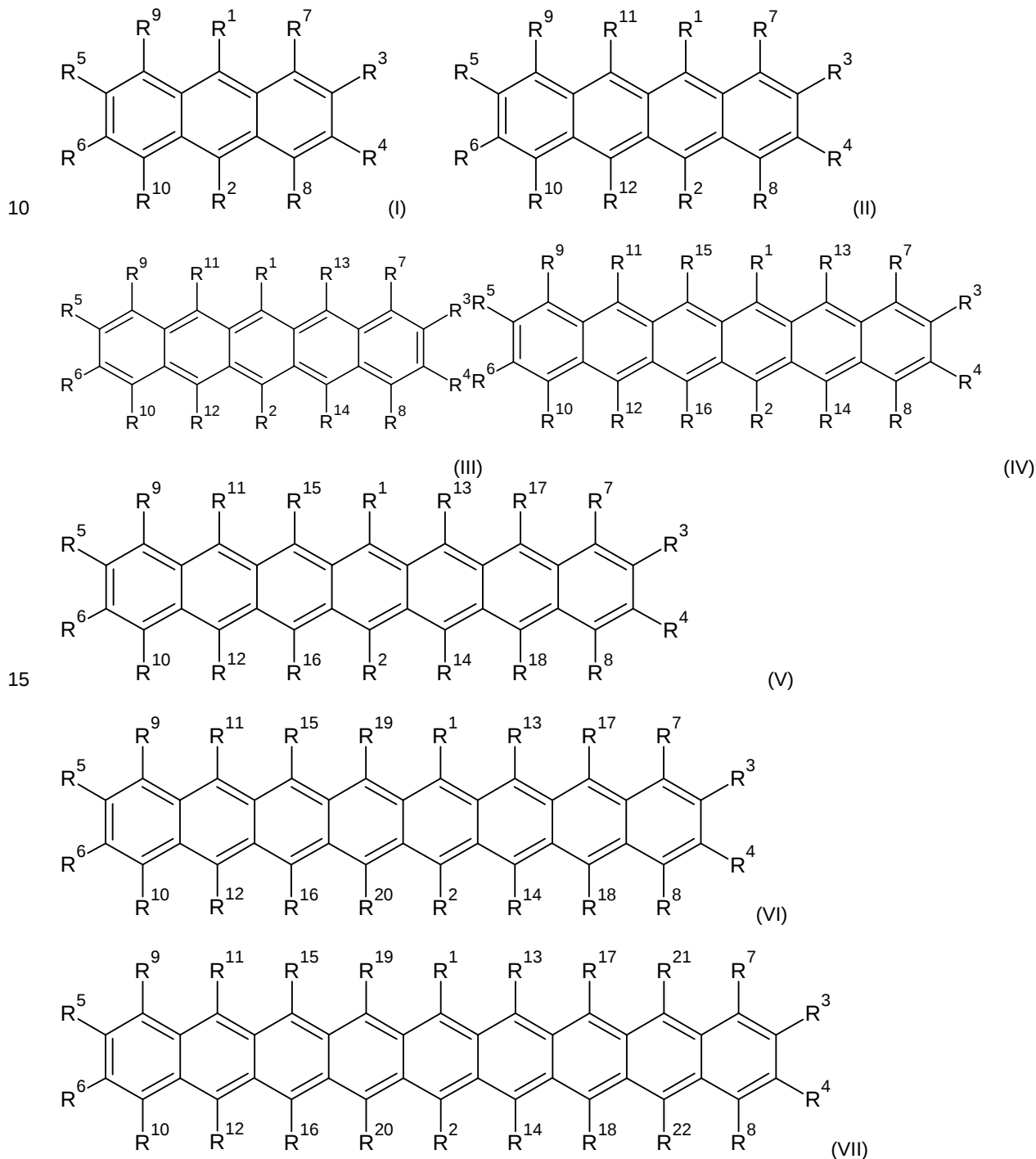
Celda	Tipo de dopante	Disolvente	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{oc} (V)	FF	PCE (%)
1	2	CB	18,01	928,8	0,545	9,49
2	2	Tolueno	17,54	925,6	0,651	10,77
3	Ninguno	Tolueno	20,86	918,32	0,6172	11,82

Sorprendentemente, el disolvente no halogenado (tolueno) dio como resultado dispositivos que tenían un Factor de Llenado mayor (FF) y una PCE global superior. Sorprendentemente, se consigue una mayor PCE sin dopantes.

5

REIVINDICACIONES

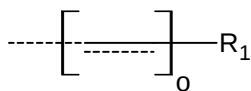
1. Una celda solar (1) que comprende un colector de corriente (2), una capa semiconductor de tipo n (3, 10), una capa de perovskita orgánica-inorgánica (4), una capa de transporte de huecos (5) y un contraelectrodo (6), en la que dicha capa de transporte de huecos (5) se proporciona entre dicha capa de perovskita orgánica-inorgánica (4) y dicho contraelectrodo (6), comprendiendo dicha capa de transporte de huecos un material de transporte de huecos (HTM) que comprende un compuesto seleccionado entre los compuestos de fórmulas (I)-(VII) a continuación:



en las que R^1 - R^{22} , siempre y cuando estén presentes, se seleccionan independientemente entre H, halógeno y entre sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos, con la condición de que al menos uno, al menos dos o más sustituyentes R^1 - R^{22} se seleccionen entre dichos sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos.

2. La celda solar de la reivindicación 1, en la que dichos sustituyentes que comprenden de 1 a 30 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos se seleccionan entre:

- 5 a) alquilo, alquenilo y alquinilo, que pueden ser lineales, ramificados y/o cíclicos y que pueden estar sustituidos adicionalmente;
 b) arilo, incluyendo heteroarilo, que pueden estar sustituidos adicionalmente;
 c) sustituyentes seleccionados entre sustituyentes de la fórmula (VIII) a continuación:

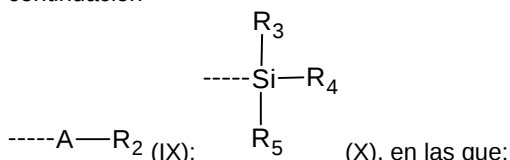


(VIII), en la que:

la línea de puntos a la izquierda de la fórmula (VIII) es un enlace sencillo mediante el cual el sustituyente está conectado a un átomo de carbono del anillo de benceno de una estructura de fórmulas (I)-(VII);
 o es 0 o 1;

----- representa un doble o triple enlace carbono-carbono;

- 15 R_1 es un sustituyente que se selecciona independientemente entre sustituyentes de las fórmulas (IX) y (X) a continuación



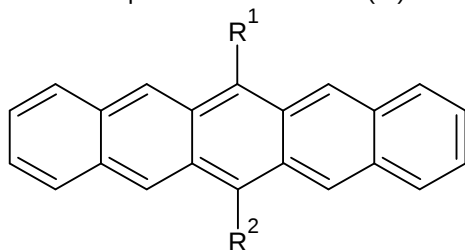
A está ausente o se selecciona entre O o S; y

- 20 R_2 - R_5 se seleccionan independientemente entre alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo, heteroarilo, en las que dichos alquilo, alquenilo, alquinilo pueden ser lineales, ramificados y/o cíclicos y en donde dichos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo o heteroarilo pueden estar sustituidos adicionalmente.

3. La celda solar de la reivindicación 2, en la que A es S y R_2 - R_5 se seleccionan independientemente entre alquilo C1-C15 sustituido o no sustituido y arilo C6-C10 sustituido o no sustituido, en donde dicho alquilo, si está sustituido, está sustituido con fenilo o fenilo sustituido con alquilo C1-C4, y dicho arilo, si está sustituido, está sustituido con alquilo C1-C4.

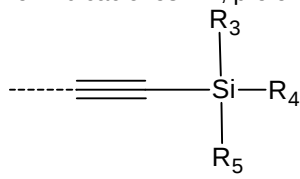
4. La celda solar de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que R^1 y R^2 son sustituyentes idénticos seleccionados entre los sustituyentes de fórmula (VIII) como se define en el apartado c) en la reivindicación 2 o como se define en la reivindicación 3; y en la que R^3 - R^6 se seleccionan entre H, halógeno, alquilo C1-C10 y alcoilo C1-C10 y en la que R^7 - R^{22} , si están presentes, son H.

5. La celda solar de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho compuesto es un derivado de pentaceno de fórmula (XI) a continuación:

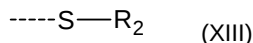


(XI), en la que:

R^1 y R^2 son ambos sustituyentes idénticos seleccionados como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 2-4, preferentemente entre sustituyentes de las fórmulas (XII) y (XIII) a continuación:



(XII)



(XIII)

- 40 en las que:

la línea de puntos a la izquierda de las fórmulas (XII) y (XIII) es un enlace sencillo mediante el cual el sustituyente está conectado a un átomo de carbono del anillo de benceno central;
 R_3 - R_5 se seleccionan entre alquilo C1-C10; y,

R₂ se selecciona entre arilo C6-C15 sustituido o no sustituido, alquilo C1-C15, alqueno C2-C15 y alquino C2-C15.

6. La celda solar de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha capa de transporte de huecos tiene un espesor de 75-250 nm, preferentemente de 100-200 nm, aún más preferentemente de 110-190 nm o de 120-180 nm y, lo más preferentemente, de 130-170 nm o de 135-165 nm, de 140-160 nm, por ejemplo aproximadamente de 150 nm.
7. La celda solar de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho compuesto se selecciona del grupo que consiste en: 6,13-bis(triisopropilsililetil)pentaceno, 6,13-bis(feniltio)pentaceno, 6,13-bis(n-deciltio)pentaceno y 2,3,9,10-tetracloro-6-13-bis(2',6'-dimetifenil)pentaceno.
8. La celda solar de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha capa de transporte de huecos está libre de dopante (terc-butil)piridina (tBP) o comprende menos del 50 % en moles de tBP, en donde dicho porcentaje representa la relación molar del compuesto dopante con respecto a dicho compuesto HTM.
9. La celda solar de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha capa de transporte de huecos comprende menos del 30 % de un dopante, en donde dicho porcentaje representa la relación molar de compuestos dopantes con respecto a dicho compuesto HTM.
10. La celda solar de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una capa de aumento de superficie y/o de material semiconductor (3).
11. La celda solar de la reivindicación 10, en la que la dicha capa de aumento de superficie comprende un material semiconductor basado en nanopartículas.
12. Un proceso para producir una celda solar que comprende las etapas de aplicar una pluralidad de capas que comprenden una capa que comprende una perovskita orgánica-inorgánica (4), una capa de transporte de huecos (5) y un contraelectrodo (6), en donde dicha capa de transporte de huecos comprende un HTM que comprende un compuesto seleccionado entre los compuestos de fórmulas (I)-(VII) como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5.
13. El proceso de la reivindicación 11, en el que dicho compuesto se mezcla con un disolvente y se aplica con dicho disolvente, en donde dicho compuesto se mezcla a una concentración de 20-50 mg/ml, preferentemente de 25-45 mg/ml, más preferentemente de 30-40 mg/ml en dicho disolvente cuando se aplica.
14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 11-12, en el que dicho compuesto se mezcla con un disolvente no halogenado, preferentemente tolueno, cuando se aplica.
15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en el que dicho HTM se aplica para formar una capa que tiene un espesor en el intervalo de 75-250 nm, preferentemente de 100-200 nm, aún más preferentemente de 110-190 nm o de 120-180 nm y, lo más preferentemente, de 130-170 nm o de 135-165 nm, de 140-160 nm, por ejemplo aproximadamente de 150 nm.
16. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 11-14, que comprende la etapa de mantener la celda solar ensamblada en condiciones de oscuridad y en seco durante al menos 5 días.
17. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 11-16, que comprende además la etapa de aplicar una capa de aumento de superficie y/o de material semiconductor (3).
18. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 12-17, para obtener la celda solar como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

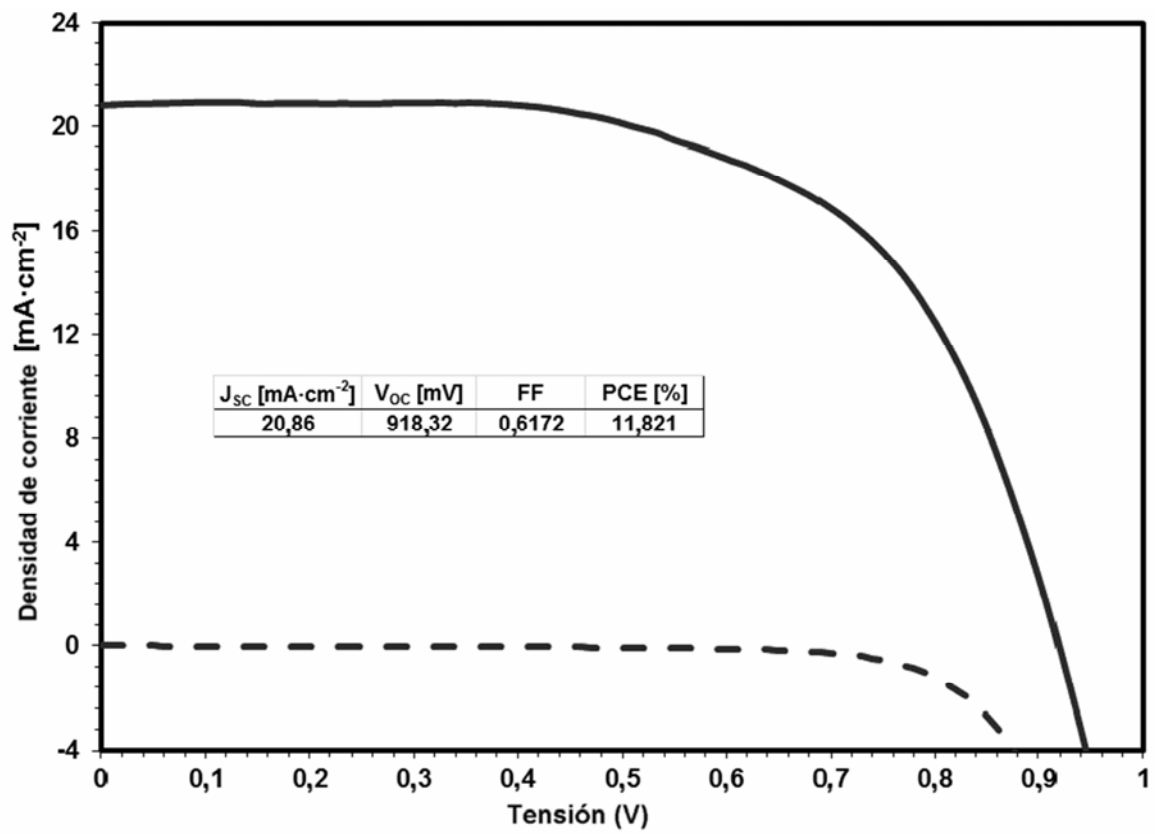


Figura 1

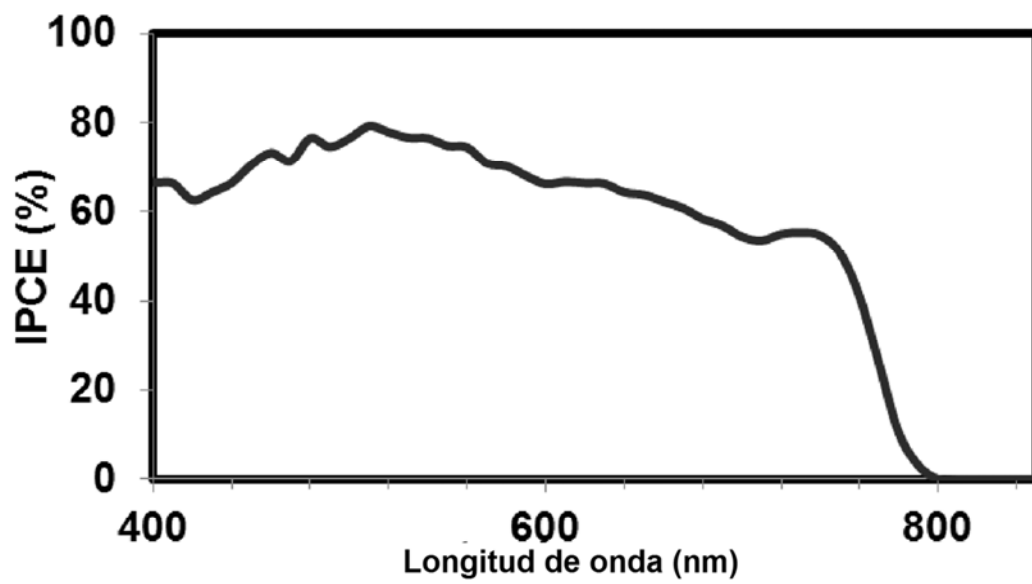


Figura 2

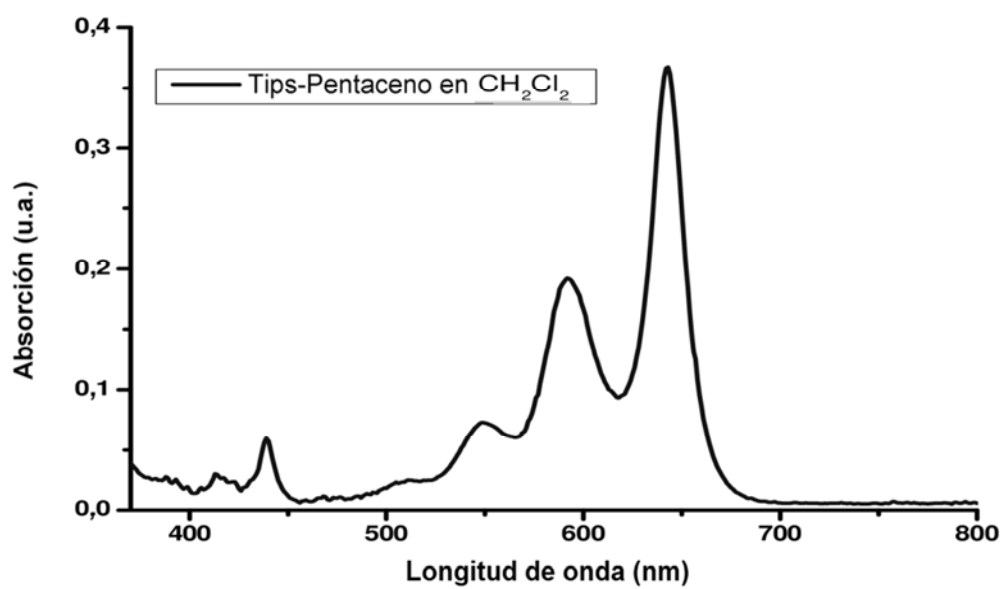


Figura 3

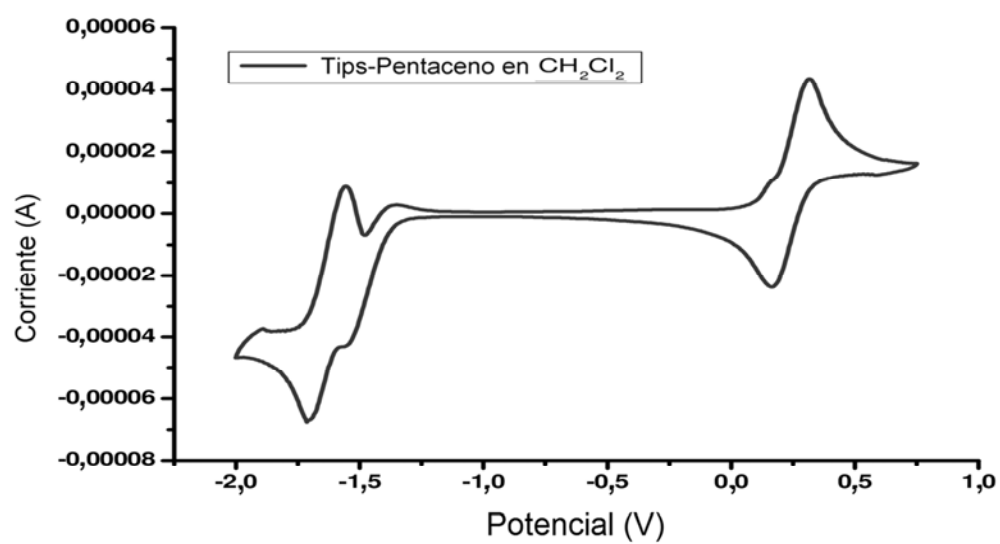


Figura 4

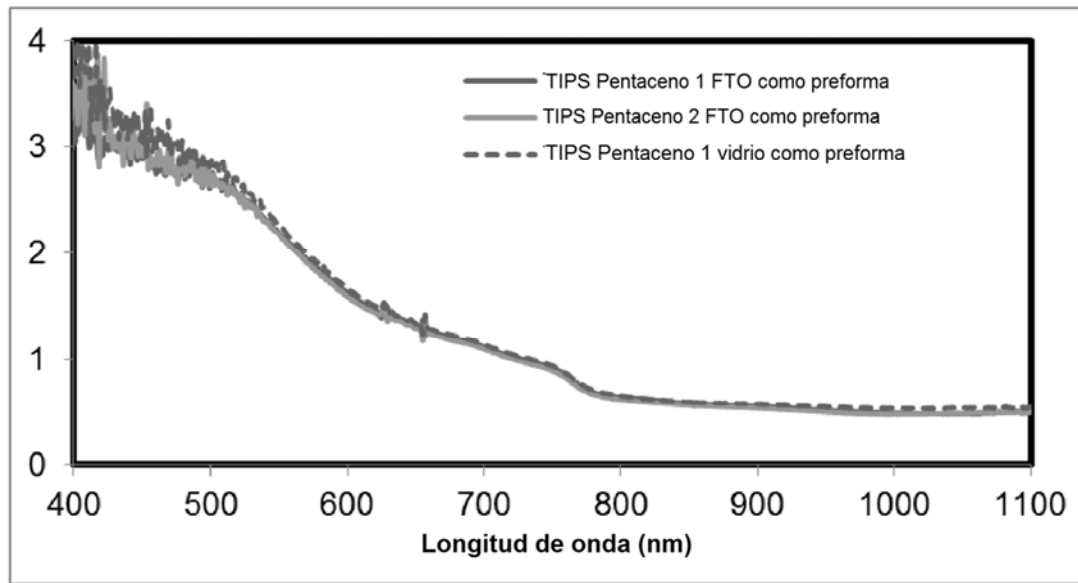


Figura 5

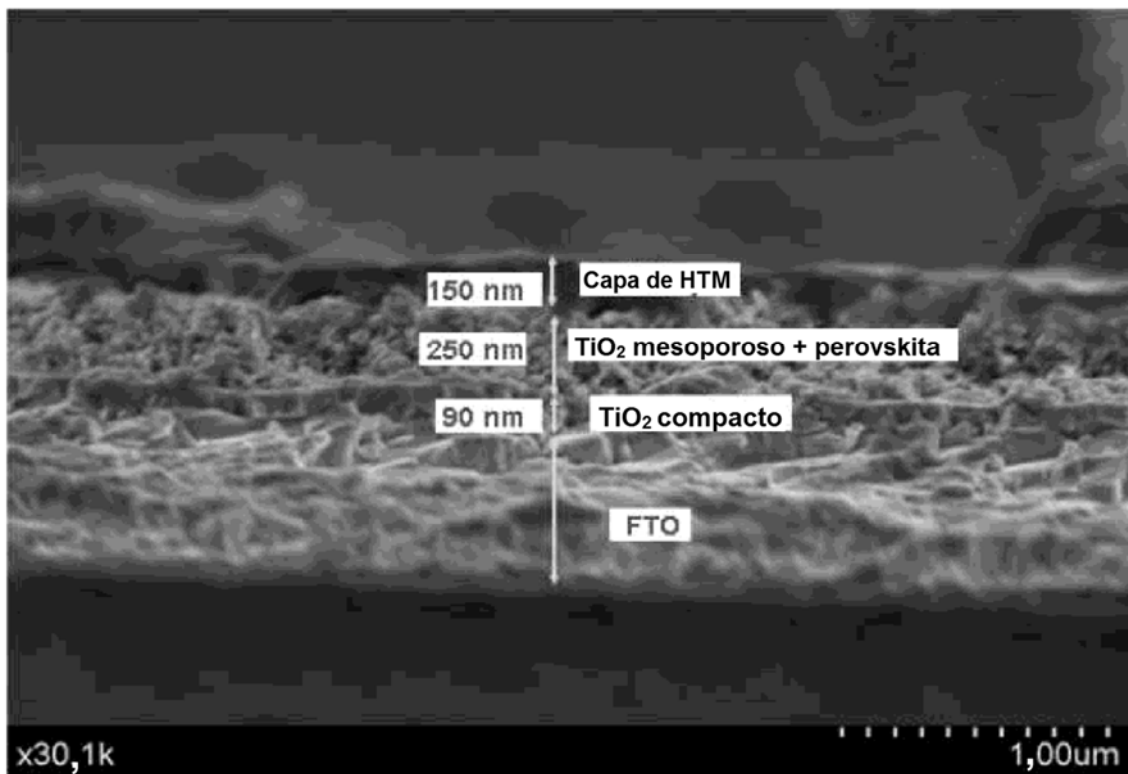


Figura 6

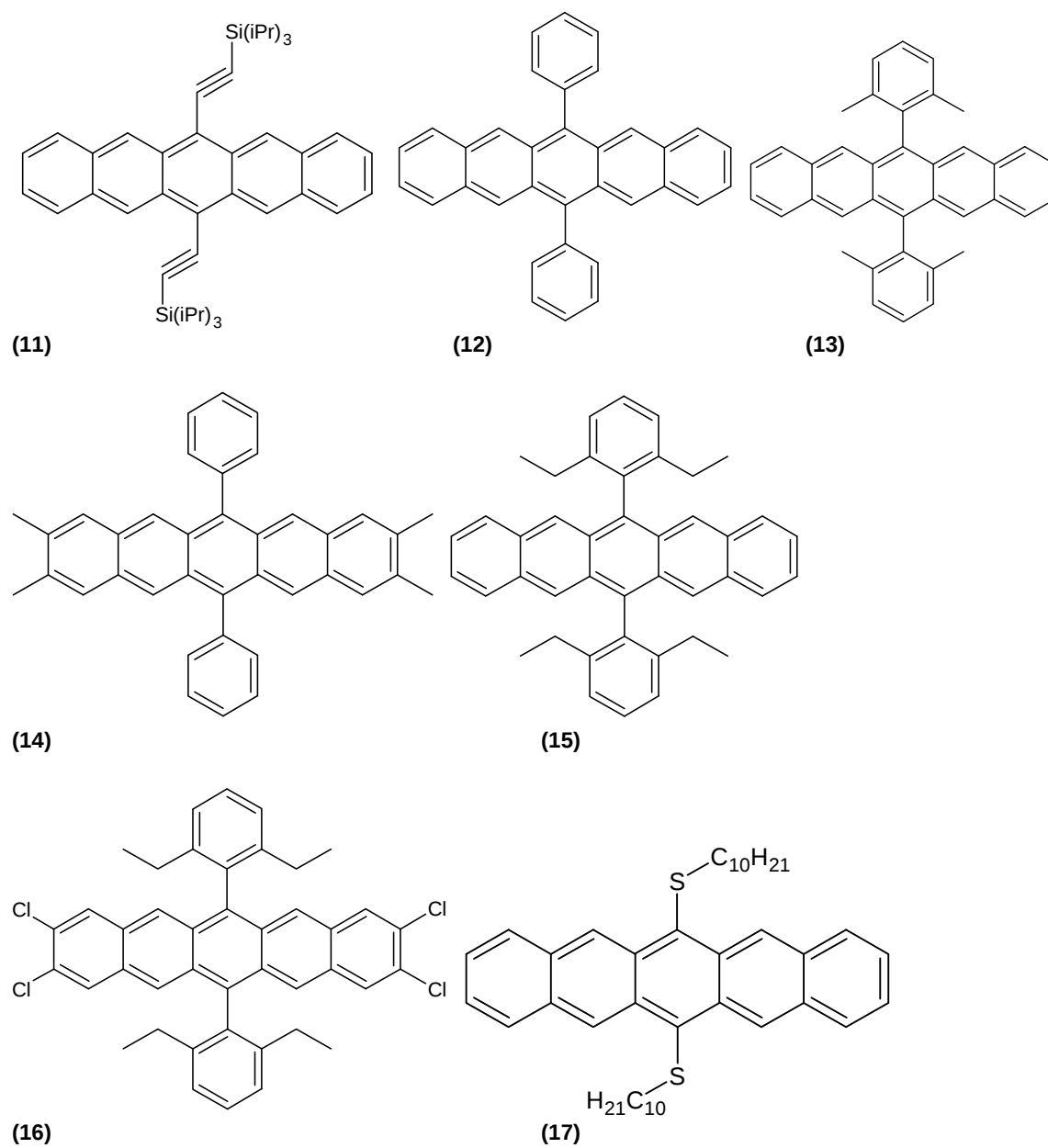
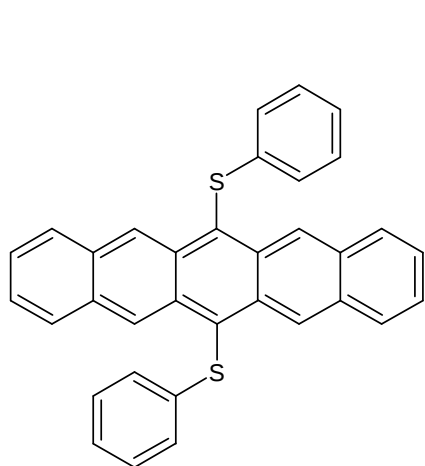
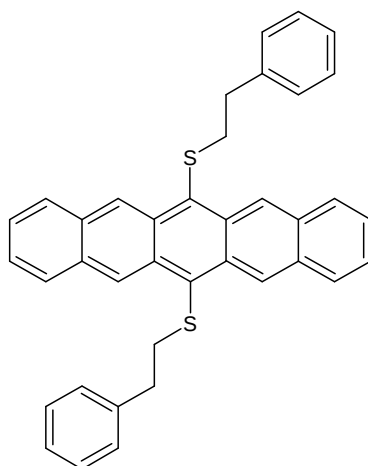


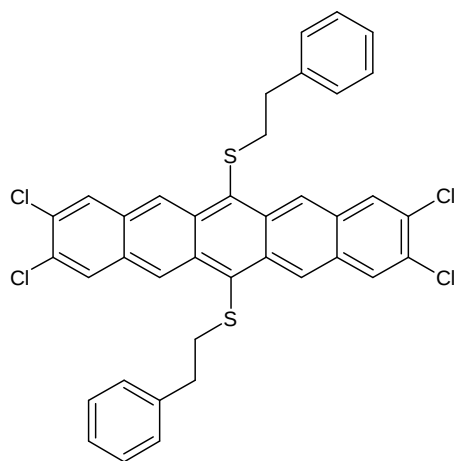
Figura 7A



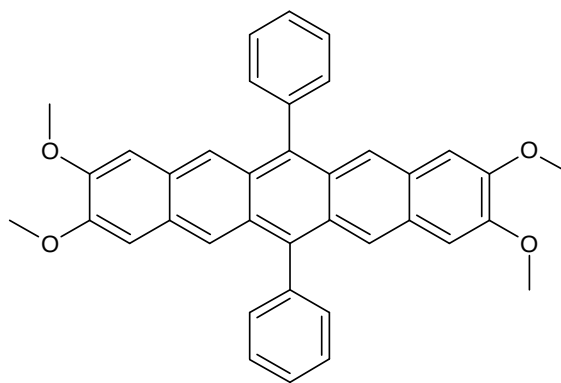
(18)



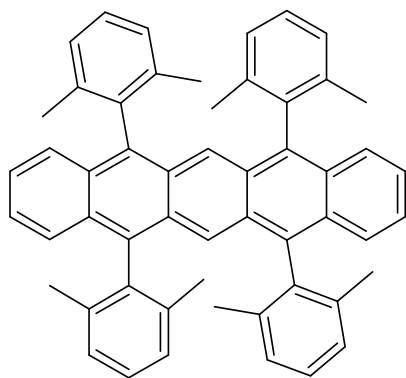
(19)



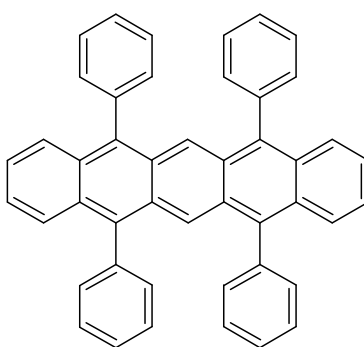
(20)



(21)



(22)



(23)

Figura 7B

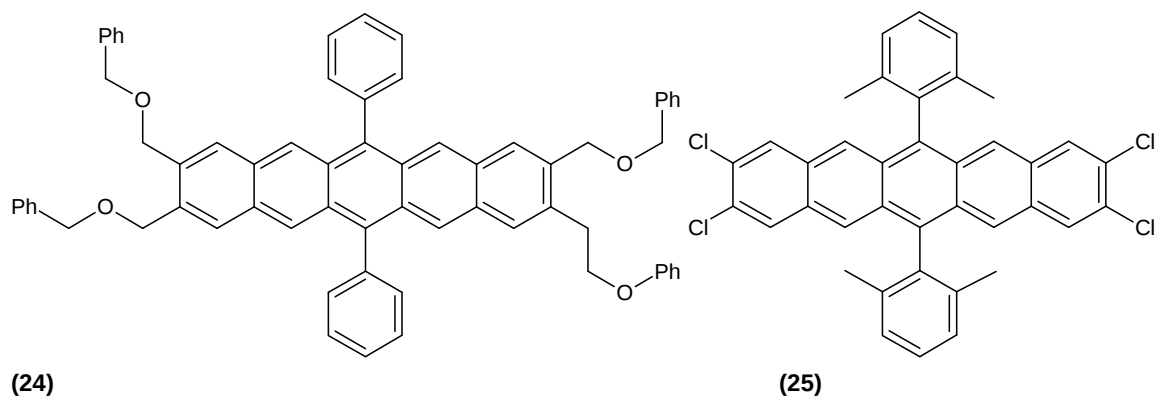


Figura 7C

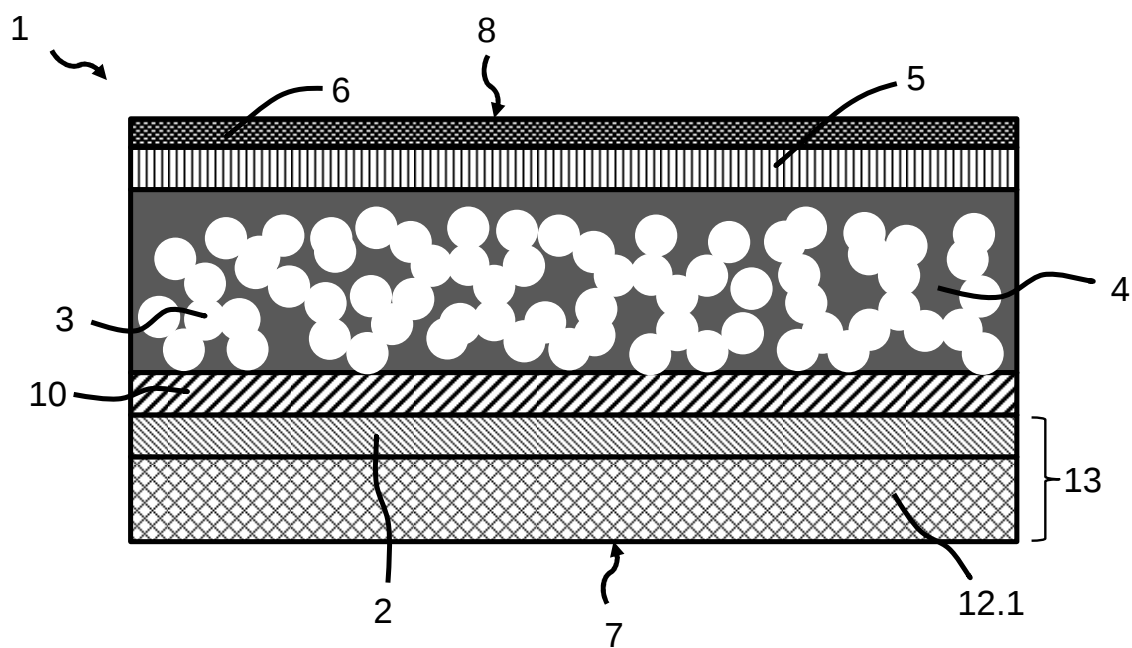


Figura 8A

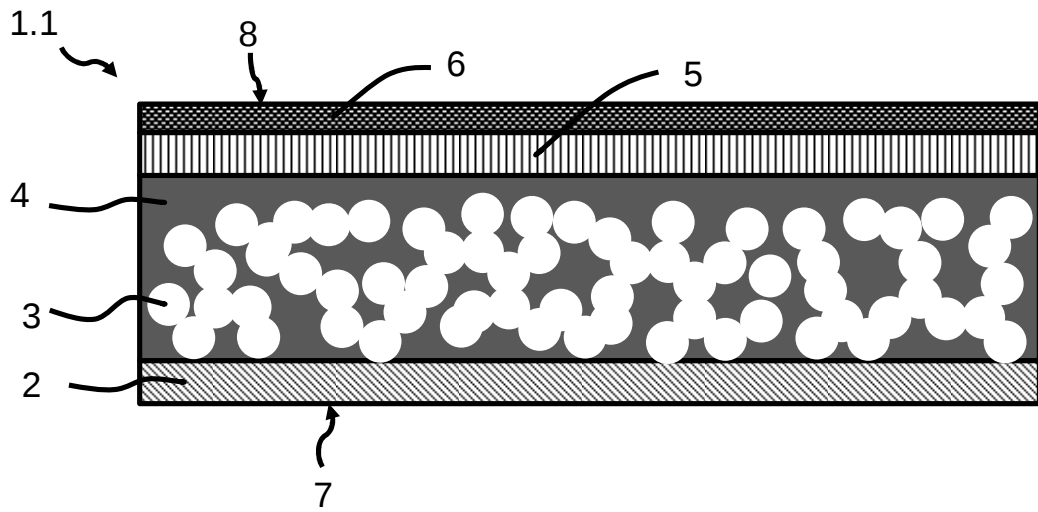


Figura 8B

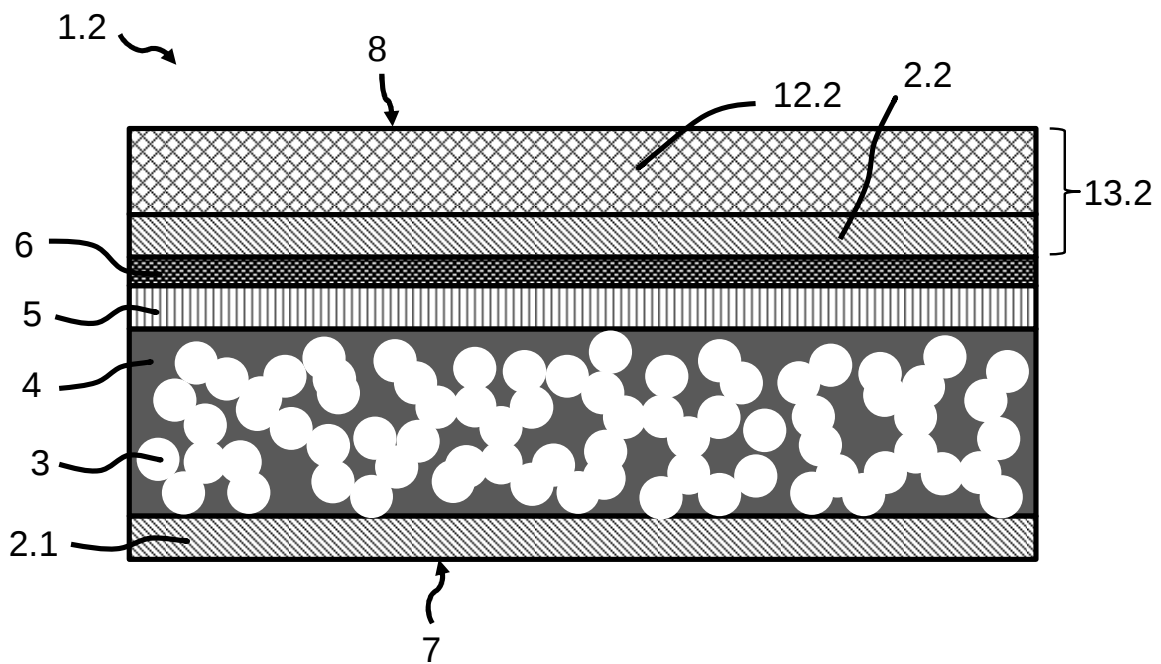


Figura 8C

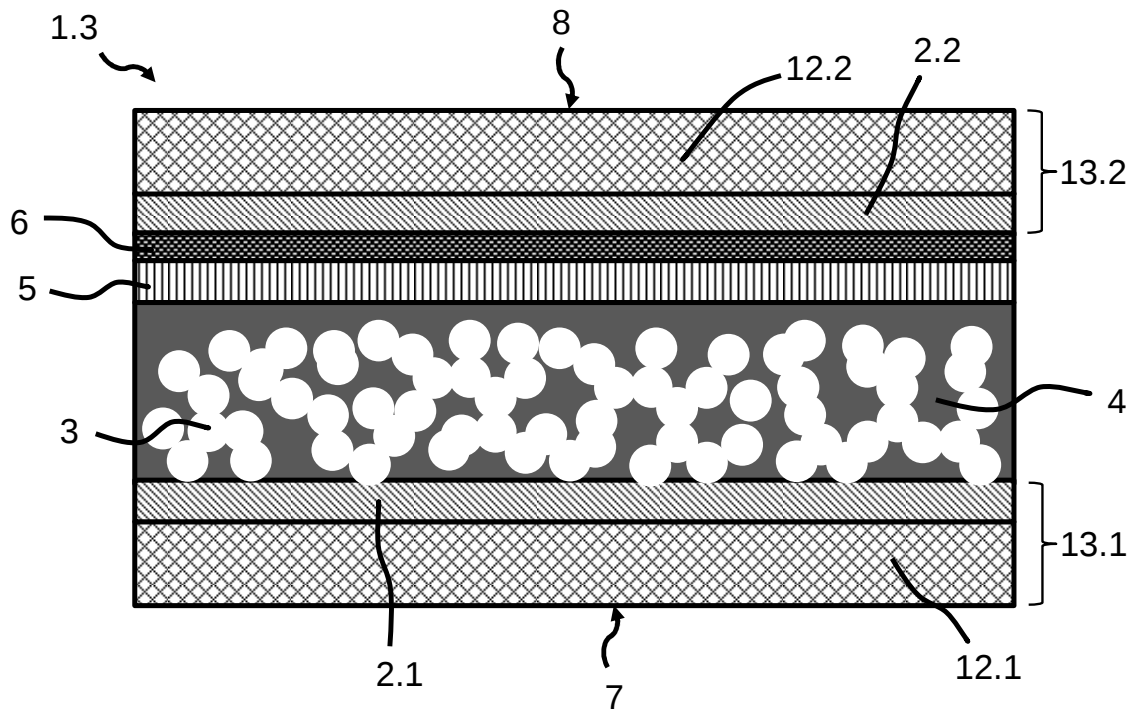


Figura 8D

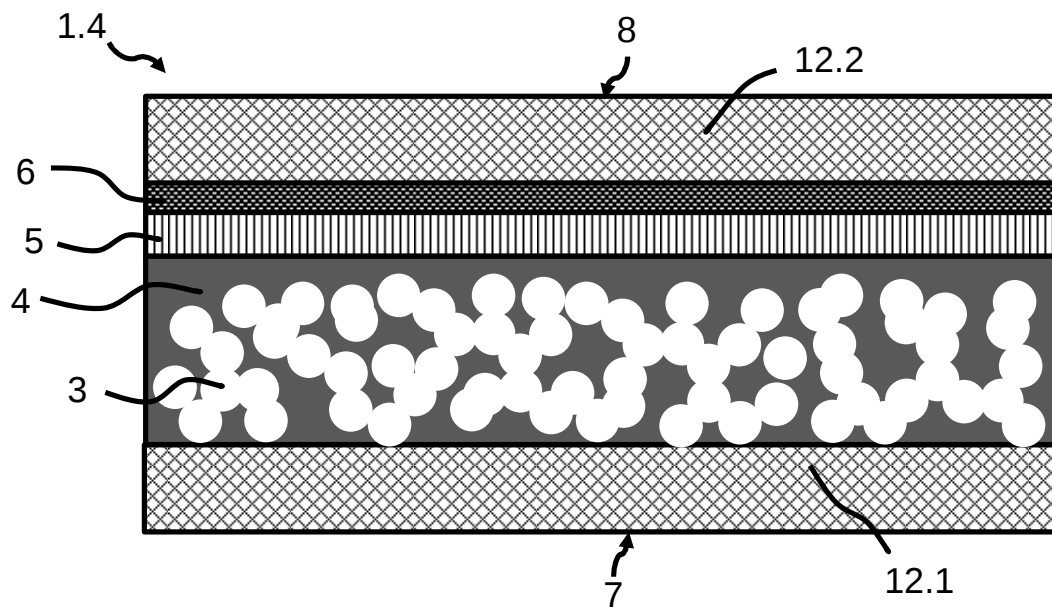


Figura 8E



- ②① N.º solicitud: 201431324
②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.09.2014
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **H01L51/42** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2014212705 A1 (HORIUCHI TAMOTSU et al.) 31.07.2014, párrafos [0037],[0040-0059],[0088],[0117]; ejemplo 1; figura 1.	1-18
A	PENG, Q., et al., Low band gap S,N-heteroacene-based oligothiophenes as hole-transporting and light absorbing materials for efficient perovskite-based solar cells, Energy & Environmental Science, 01.09.2014, Vol. 7, págs. 2981-2985. Doi:doi:10.1039/c4ee01220h	1-18
A	WO 2014001817 A1 (CAMBRIDGE ENTPR LTD) 03.01.2014, figura 1.	1-18
A	WO 2014014057 A1 (ASAHI CHEMICAL IND et al.) 23.01.2014	1-18
A	WO 2013171517 A1 (ISIS INNOVATION) 21.11.2013	1-18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
12.08.2015

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/4

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

H01L

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NPL, INSPEC, COMPENDEX, TXT

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 12.08.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-18	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-18	SI
	Reivindicaciones	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2014212705 A1 (HORIUCHI TAMOTSU et al.)	31.07.2014
D02	PENG, Q., et al., Low band gap S,N-heteroacene-based oligothiophenes as hole-transporting and light absorbing materials for efficient perovskite-based solar cells, Energy & Environmental Science, 01.09.2014, Vol. 7, págs. 2981-2985. Doi:doi:10.1039/c4ee01220h	01.09.2014
D03	WO 2014001817 A1 (CAMBRIDGE ENTPR LTD)	03.01.2014
D04	WO 2014014057 A1 (ASAHI CHEMICAL IND et al.)	23.01.2014

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

El objeto de la invención es una celda solar y su proceso de preparación.

El documento D01 divulga una celda solar (fig.1) que comprende un colector de corriente (2), una capa semiconductor de tipo n (3), que puede incluir una perovskita, una capa de transporte de huecos (7) y un contraelectrodo (9). Donde la capa de transporte de huecos puede estar formada por pentaceno (párrafos [0037]; [0040 - 0059]; [0088]; [0117])

El documento D02 divulga una celda solar basada en perovskita cuya capa de transporte de huecos está formada por un derivado de S,N-heteropentaceno.

El documento D03 divulga una celda solar (fig.1) donde la capa de transporte de huecos está formada por pentaceno.

El documento D04 divulga una celda solar donde se divulgan, entre otros materiales, el TIS-PEN como material que puede formar la capa de transporte de huecos.

Ninguno de los documentos citados, considerados el estado de la técnica más cercano, divulga una celda solar que comprende un colector de corriente, una capa semiconductor de tipo n, una capa de perovskita orgánica-inorgánica, una capa de transporte de huecos y un contraelectrodo, donde la capa de transporte de huecos comprende un poliaceno sustituido tal y como se recoge en las fórmulas (I) a (VII) de la reivindicación 1.

Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a la celda solar de la invención a partir de la información divulgada en el estado de la técnica.

Por lo tanto, se considera que el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1 a 18 presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).