

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 511**

21 Número de solicitud: 201431776

51 Int. Cl.:

C07D 487/14 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

28.11.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

29.06.2016

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2015/070864

71 Solicitantes:

**ABENGOA RESEARCH S.L. (100.0%)
Campus Palmas Altas, C/ Energía Solar nº1
41014 Sevilla ES**

72 Inventor/es:

**AHMAD, Shahzada;
RAMOS, Francisco Javier;
KAZIM, Samrana;
DOBLARÉ CASTELLANO, Manuel;
NAZEERUDDIN, Mohammad Khaja;
GRAETZEL, Michael y
RAKSTYS, Kasparas**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

54 Título: **Nuevo compuesto y su uso como material de transporte de huecos**

57 Resumen:

Nuevo compuesto y su uso como material de transporte de huecos.

La presente invención proporciona nuevos derivados de triazatruxeno que son útiles como materiales de transporte de huecos (HTM), particularmente, en dispositivos optoelectrónicos. Se confirmó la utilidad de los nuevos compuestos en células solares sensibilizadas en estado sólido basadas en perovskitas orgánicas-inorgánicas usadas como captadores de luz. Los dispositivos alcanzaron altas eficacias de conversión energética.

ES 2 575 511 A1

Descripción**NUEVO COMPUESTO Y SU USO COMO MATERIAL DE TRANSPORTE DE HUECOS****5** Campo técnico

La presente invención se refiere a nuevos compuestos, métodos de preparación de los compuestos, métodos y usos de los compuestos como material de transporte de huecos en dispositivos optoelectrónicos y/o electroquímicos que comprenden los compuestos, y a métodos de producción de los dispositivos optoelectrónicos y/o electroquímicos.

10 Antecedentes de la invención y problema subyacente de la invención

La conversión de la energía solar en corriente eléctrica usando materiales fotovoltaicos (PV) de película fina de tercera generación lleva investigándose ampliamente durante las últimas dos 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 rédox y un contraelectrodo, han cobrado un gran interés debido a la facilidad de fabricación, la flexibilidad en la selección de los materiales y la 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 a base de estaño (CsSnX₃, Chung *et al.*, *Nature* 2012, 485, 486-489) o plomo (CH₃NH₃PbX₃, 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 pigmento semiconductor para la captación de luz, generando altas eficacias de conversión energética (η).

En el dispositivo en estado sólido de mayor rendimiento en la actualidad, el Spiro-OMeTAD dopado (2,2',7,7'-tetraquis(*N,N*-di-*p*-metoxifenilamin)-9,9-espirofluoreno), se usa como material de transporte de huecos (HTM) para transportar huecos desde el electrodo de trabajo, formado por el semiconductor y el captador de luz, hasta el cátodo, cerrando así el circuito eléctrico de la célula operativa. La eficacia de conversión energética relativamente baja de los dispositivos en estado sólido, a menudo, se ha atribuido a la baja movilidad de los huecos en el Spiro-OMeTAD, que provoca pérdidas de recombinación interfacial dos órdenes de magnitud superiores en las células solares líquidas sensibilizadas con colorante (DSCC).

Se ha intentado encontrar un HTM orgánico alternativo que tenga una movilidad superior de los portadores de carga y que coincida con el nivel HOMO (orbital molecular de más alta energía ocupado) para reemplazar el Spiro-OMeTAD. En la mayoría de los casos, es difícil competir con los rendimientos equivalentes a los dispositivos basados en Spiro-OMeTAD, generalmente, debido a un relleno de poros incompleto.

Las condiciones ideales que el HTM debe cumplir para ofrecer un buen rendimiento PV son una movilidad suficiente de los huecos, estabilidad térmica y UV (ultra violeta), y un nivel de energía del HOMO bien ajustado a los absorbentes de luz semiconductores.

Se ha introducido poli[N-9-heptadecanil-2,7-carbazol-alt-3,6-bis-(tiofen-5-il)-2,5-dioctil-2,5-dihidropirrol[3,4-*j*]pirrol-1,4-diona] (PCBTDP) como HTM en las células basadas en perovskitas. Estos dispositivos se prepararon en una configuración usando mp-TiO₂/CH₃NH₃PbBr₃/PCBTDP/Au mesoporoso (mp). Las células de CH₃NH₃PbBr₃ mostraron una eficacia de conversión energética del 3,0 % con voltaje en circuito abierto (vca) de 1,15 eV. Se usaron poli(3-hexiltiofeno), poli-[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil[4,4-bis(2-etilhexil)-4*H*-ciclopenta[2,1-b:3,4b]ditiófeno-2,6-diil]] (PCPDTBT), poli-[[9-(1-octilnonil)-9*H*-carbazol-2,7-diil]-2,5-tiofenodiil-2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil-2,5-tiofenodiil] (PCDTBT) y poli(triarilamina) (PTAA) como HTM junto con perovskitas (CH₃NH₃PbI₃) como captadores de luz. Debido a su naturaleza polimérica, tiene cadenas largas, por lo que generará defectos y una baja reproducibilidad del dispositivo. Además, los polímeros son conocidos por su inestabilidad en las condiciones de bajo vacío que se producen tras la etapa de depositar un cátodo.

En estos dispositivos, el bajo factor de llenado (FF) se podría deber a una compensación entre la resistencia en serie y la resistencia en derivación. Por lo tanto, se puede prever un aumento del FF mediante la fabricación de capas exentas de poros de perovskita y el aprovechamiento de la sinergia con los nuevos HTM que tengan una resistencia en serie relativamente baja.

Debido a la naturaleza altamente conductora de la perovskita, se requiere una capa gruesa de HTM para evitar los poros. Por otro lado, esta capa de recubrimiento de HTM más gruesa aumenta la resistencia en serie debido a su naturaleza menos conductora.

En resumen, es un objeto de la invención proporcionar un HTM que se obtenga con facilidad, sea rentable y produzca células solares que tengan una buena eficacia de conversión energética en una configuración en estado sólido. El HTM que está exento de aditivos o dopantes también es fundamental para obtener una estabilidad a largo plazo.

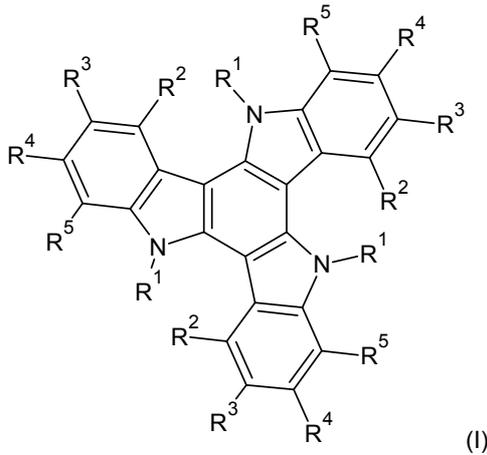
La presente invención aborda los problemas descritos anteriormente.

60 Sumario de la invención

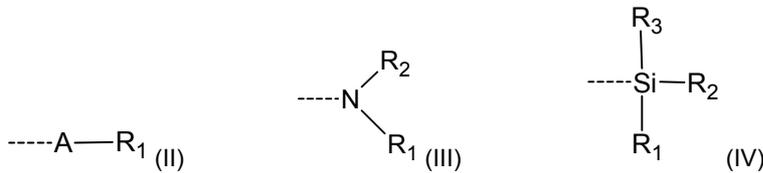
Sorprendentemente, los presentes inventores han identificado nuevos candidatos de compuestos que son útiles como HTM para dispositivos optoelectrónicos y/o electroquímicos tales como células solares en estado sólido.

En un aspecto, la presente invención proporciona compuestos que comprenden la siguiente estructura

de fórmula (I):



5 en la que R¹ se selecciona entre alquilo, alqueniilo, alquinilo y arilo sustituidos o no sustituidos, y en la que R²-R⁵ se seleccionan, de manera independiente, entre H, y alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo sustituidos o no sustituidos y sustituyentes de las siguientes fórmulas (II), (III) y (IV),



10 en las que A se selecciona entre O, S o Se y otro elemento donante de electrones, y R¹, R² y R³ se seleccionan de manera independiente entre alquilo, alqueniilo, alquinilo, arilo;

en las que uno cualquiera de dichos alquilo, alqueniilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico.

15 En un aspecto, la presente invención proporciona derivados solubles de triazatruxeno y/o de 10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol.

En un aspecto, la presente invención proporciona compuestos solubles seleccionados entre 5,10,15-trihexil-3,8,13-trimetoxi-10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol (HMDI) y 5,10,15-tris(4-(hexiloxi)fenil)-10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol (HPDI).

20 En un aspecto, la presente invención proporciona un dispositivo optoelectrónico y/o electroquímico que comprende un compuesto de la presente invención.

En un aspecto, la presente invención proporciona un dispositivo optoelectrónico y/o electroquímico que comprende derivados solubles de triazatruxeno y/o de 10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazol.

25 En un aspecto, la presente invención proporciona células solares, en particular, células solares a base de perovskita que comprenden un compuesto de la invención.

En un aspecto, la presente invención proporciona el uso de los compuestos de la invención como HTM.

En un aspecto, la presente invención proporciona el uso de los compuestos de la invención como HTM en una célula solar, en particular, una célula solar basada en perovskitas.

30 En un aspecto, la presente invención proporciona el uso de los compuestos de la invención como HTM en una célula solar donde el HTM carece de dopantes.

En un aspecto, la presente invención proporciona el uso de los compuestos de la invención como HTM en una célula solar donde el HTM comprende menos del 20 % molar de dopante.

35 En un aspecto, la presente invención comprende un método para proporcionar un HTM, método que comprende la etapa de proporcionar los compuestos de la presente invención.

En un aspecto, la presente invención proporciona un proceso de producción de una célula solar que comprende las etapas de aplicar una pluralidad de capas que comprende al menos un HTM y otras capas según sea necesario para proporcionar dicha célula solar, en donde dicha capa de transporte de huecos comprende un compuesto seleccionado entre los compuestos de la presente invención.

40 En un aspecto, la presente invención proporciona un proceso de producción de una célula solar que comprende las etapas de aplicar una pluralidad de capas que comprende una capa de perovskita orgánica-inorgánica, una capa de transporte de huecos y una capa conductora suministradora de corriente, en donde dicha capa de transporte de huecos comprende un HTM que comprende un compuesto seleccionado entre los compuestos de la invención.

45 En un aspecto, la presente invención proporciona un método de preparación de los compuestos de la invención, método que comprende las etapas de: proporcionar triazatruxeno y sustituir sus hidrógenos para proporcionar los compuestos de la invención.

Más adelante, en el presente documento y en las reivindicaciones anexas, se definen aspectos adicionales y realizaciones preferidas de la invención. Otras características y ventajas adicionales de la invención

se harán evidentes para el experto en la materia a partir de la descripción de las realizaciones preferidas que se ofrecen más adelante.

Los nuevos compuestos de la invención proporcionan varias ventajas importantes. Los nuevos compuestos se pueden procesar en solución y se pueden aplicar para recubrir fácilmente mediante diversas técnicas, métodos tales como recubrimiento por inmersión, centrifugación o pulverización, o se pueden ser impresos. Los nuevos compuestos tienen una buena solubilidad en disolventes orgánicos no polares, lo que permite el uso de una amplia selección de disolventes para la preparación de los dispositivos que contienen los compuestos. Son fáciles de sintetizar, estables térmicamente hasta 350 °C y transparentes en la parte visible del espectro solar.

Se ha observado que estos nuevos compuestos tienen buenas propiedades de transporte de cargas (huecos) en su forma original, lo que da lugar a mejores propiedades PV. Curiosamente, los dispositivos que contienen HTM no dopados, generalmente, tienen un mejor rendimiento o al menos similar a los HTM dopados. El rendimiento de los dispositivos fue mejor que el obtenido con el material seleccionado de la técnica anterior, el Spiro-OMeTAD (sin dopar).

Breve descripción de las figuras

La **Figura 1** es un esquema que ilustra la síntesis de los compuestos ilustrativos de acuerdo con realizaciones preferidas de la invención.

La **Figura 2** muestra las características J-V de una célula solar que contiene compuestos de HTM HMDI y HPDI de acuerdo con realizaciones de la invención como se muestra en el Ejemplo 1.

La **Figura 3** muestra eficacias de conversión de fotón incidente en electrón (IPCE) para un compuesto (HMDI y HPDI) de acuerdo con una realización de la invención como transportador de huecos en células solares mesoscópicas de perovskita.

La **Figura 4** muestra voltamperogramas cíclicos de compuestos de acuerdo con realizaciones de la invención, denominados moléculas de HMDI y HPDI, establecidos en una célula de tres electrodos.

La **Figura 5** muestra espectros de absorción UV-Vis de moléculas de HMDI y HPDI ilustrativas en clorobenceno.

La **Figura 6** muestra un análisis termogravimétrico de compuestos ilustrativos HMDI y HPDI. Se puede observar que los compuestos son estables hasta temperaturas de aproximadamente 350 °C.

Las **Figuras 7 y 8** muestran estructuras ilustrativas de dispositivos optoelectrónicos y/o electroquímicos de la invención.

La **Figura 9 A y B** muestra diversos compuestos ilustrativos de acuerdo con realizaciones preferidas de la invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

En un aspecto, la presente invención proporciona nuevos compuestos de fórmula (I). Estos compuestos son preferentemente derivados de 10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (compuesto (1) de la Figura 1). Para el fin de la presente memoria descriptiva, se usa el nombre común de triazatruxeno como equivalente de 10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol.

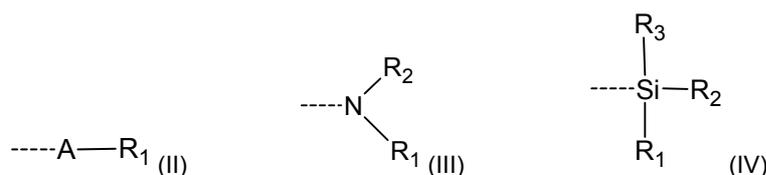
Para el fin de la presente memoria descriptiva, el término “comprende” y sus diversas formas gramaticales tales como “que comprende”, etc. pretende significar “incluye, entre otros”. No pretende significar “consiste solo en”.

En dichos compuestos, el sustituyente R¹ se selecciona preferentemente entre alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo sustituidos o no sustituidos. Uno cualquiera o más de dichos alquilo, alquenilo y alquinilo pueden ser lineales, ramificados o cíclicos.

En una realización, R¹ comprende preferentemente, en total, (incluyendo los sustituyentes opcionales de dicho alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo) de 1 a 20 carbonos y de 0 a 10 heteroátomos, preferentemente, de 3 a 15 carbonos y de 0 a 5 heteroátomos, lo más preferentemente de 4 a 12 carbonos y de 0 a 3 heteroátomos.

Los sustituyentes de dichos alquilo, alquenilo, alquinilo (si están sustituidos) se pueden seleccionar entre arilo, alquilarilo, alcoxiarilo, halógeno y sustituyentes de una cualquiera de las fórmulas (II) a (IV).

Los sustituyentes de dicho arilo (si está sustituido) se pueden seleccionar entre alquilo, alquenilo, halógeno y entre sustituyentes de una cualquiera de las fórmulas (II) a (IV).



En dichos sustituyentes de fórmulas (II)-(IV), R₁, R₂ y R₃, siempre que estén presentes, se seleccionan, de manera independiente, entre alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo. En dichos sustituyentes de fórmulas (II), A se selecciona entre O, S o Se, u otro elemento donante de electrones adecuado.

Sustituyentes opcionales preferidos de dichos alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo de R¹ son sustituyentes de fórmula (II), más preferentemente sustituyentes de fórmula (II), en la que A es O, y R₁ es alquilo, por ejemplo,

alquilo C₁-C₁₂, preferentemente alquilo C₄-C₁₀ y más preferentemente C₆.

En los compuestos de fórmula (I), R²-R⁵ se pueden seleccionar, de manera independiente, entre H, y alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo y sustituyentes de fórmula (II), (III) y (IV) sustituidos o no sustituidos (véase fórmulas anteriores), en los que uno cualquiera de dicho alquilo, alquenoilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico.

En total (incluyendo los sustituyentes opcionales de dicho alquilo, alquenoilo, alquinilo y arilo), si son diferentes de H, R²-R⁵ comprenden preferentemente, de manera independiente, de 1 a 20 carbonos o de 1 a 10 heteroátomos, preferentemente de 1 a 15 carbonos y de 1 a 5 heteroátomos, incluso más preferentemente, de 1 a 12 carbonos y de 0 a 3 heteroátomos, lo más preferentemente, de 1 a 6 carbonos y 1 heteroátomo.

En una realización, R²-R⁵ se seleccionan, de manera independiente, entre H, y alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo y sustituyentes de fórmulas (II), (III) y (IV) no sustituidos (véase fórmulas anteriores), en los que uno cualquiera de dichos alquilo, alquenoilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico. Preferentemente, R²-R⁵ se seleccionan, de manera independiente, entre H y entre sustituyentes de fórmula (II). Preferentemente, en dicho sustituyente (II), A es O. Preferentemente, R₁ se selecciona, de manera independiente, entre alquilo C₁-C₂₀, preferentemente alquilo C₁-C₁₂, lo más preferentemente, alquilo C₁-C₈.

En una realización preferida, uno o más de R²-R⁵ es/son diferente/s de H y, por lo tanto, son como se definen de acuerdo con las realizaciones de R²-R⁵ según lo definido en la presente memoria descriptiva.

En una realización preferida, dichos uno o más sustituyentes de R²-R⁵ que es/son diferente/s de H es/son alcoxi, preferentemente alcoxi C₁-C₁₂, más preferentemente alcoxi C₁-C₈.

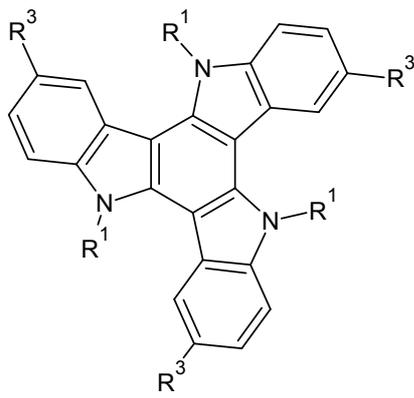
En una realización de los compuestos de la invención, R¹ se selecciona entre alquilo y arilo sustituidos, en el que los sustituyentes de dicho arilo se seleccionan entre alquilo y entre sustituyentes de fórmula (II), (III) o (IV), y en donde R²-R⁵ se seleccionan, de manera independiente, entre H, alquilo y sustituyentes de fórmula (II), (III) o (IV). Preferentemente, uno o más de R²-R⁵ es/son diferente/s de H.

R¹ comprende preferentemente un alquilo, por ejemplo, en las siguientes posibilidades: (i) R¹ es alquilo; (ii) R¹ es un arilo sustituido con alquilo; o (iii) R¹ es un arilo sustituido con un sustituyente de fórmulas (II)-(IV), preferentemente de fórmula (II), en la que R₁-R₃ se seleccionan, de manera independiente, entre alquilo. Preferentemente, dicho alquilo (de R¹) es un alquilo C₁-C₂₀, preferentemente un alquilo C₂-C₁₅, lo más preferentemente un alquilo C₄-C₁₂, en particular, un alquilo seleccionado entre alquilo C₆, C₈ o C₁₀. Preferentemente, dicho alquilo contenido en R¹ es un alquilo lineal.

Por otro lado, en dicho sustituyente R²-R⁵, si son diferentes de H, también comprenden preferentemente un alquilo, por ejemplo, en las siguientes posibilidades: (i) al menos uno de R²-R⁵ es alquilo; (ii) al menos uno de R²-R⁵ es un sustituyente de fórmulas (II)-(IV), preferentemente de fórmula (II), en donde R₁-R₃ se seleccionan, de manera independiente, entre alquilo. Preferentemente, dicho alquilo es un alquilo C₁-C₁₂, más preferentemente un alquilo C₁-C₈, lo más preferentemente un alquilo C₁-C₆, por ejemplo, un alquilo C₁.

En una realización preferida, R¹ se selecciona entre alquilo y fenilo sustituido, en el que los sustituyentes de dicho fenilo se seleccionan, de manera independiente, entre alquilo y entre alcoxi, y R²-R⁵ se seleccionan, de manera independiente, entre H, alquilo y alcoxi, más preferentemente entre H y alcoxi. Preferentemente, uno o más sustituyentes de R²-R⁵ es/son diferente/s de H (y, por tanto, son, de manera independiente, un alquilo o alcoxi). Preferentemente, con respecto a los tamaños (número de carbonos) de dichos sustituyentes alquilo de R¹ y R²-R⁵, incluyendo la parte alquilo de los alcoxis, se aplica lo mismo que se ha dicho anteriormente.

En una realización, el compuesto de la invención se selecciona entre compuestos de la siguiente fórmula (V):

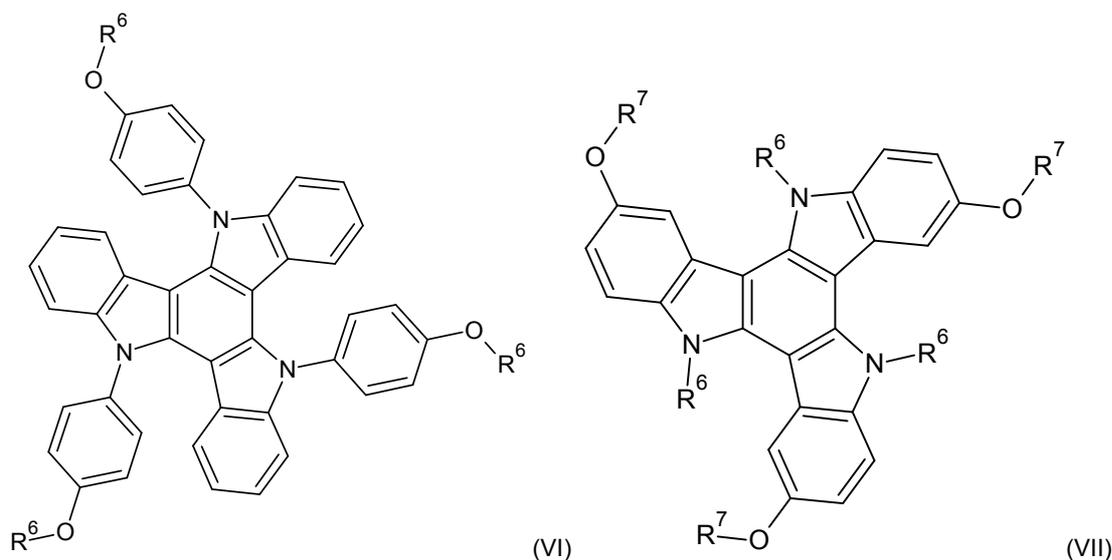


en la que R¹ y R³ son como se han definido con respecto a la presente invención, preferentemente según lo definido con respecto a las realizaciones y las realizaciones preferidas anteriormente especificadas. La presente realización difiere de las realizaciones anteriores en que se especifica que R², R⁴ y R⁵ siempre son H, y R³ se selecciona entre H y entre sustituyentes que son diferentes de H según lo definido en cualquier parte de la presente memoria descriptiva. En particular, R³ se puede seleccionar entre alquilo, alquenoilo, alquinilo, arilo sustituidos o no sustituidos y sustituyentes de fórmulas (II), (III) y (IV) (véase fórmulas anteriores), pudiendo ser uno cualquiera de dicho alquilo, alquenoilo y alquinilo lineal, ramificado o cíclico.

En una realización preferida, uno o más de R²-R⁵ es/son diferente/s de H y, por tanto, según lo definido de acuerdo con las realizaciones de R²-R⁵ según lo definido en la presente memoria descriptiva. Por ejemplo, en

una realización, R^1 se selecciona entre alquilo y arilo sustituido, en donde los sustituyentes de dicho arilo se seleccionan entre alquilo y entre sustituyentes de fórmulas (II), (III) o (IV), preferentemente de fórmula (II), y R^3 se selecciona, de manera independiente, entre H, alquilo y sustituyentes de fórmula (II), (III) o (IV), preferentemente de fórmula (II). En otra realización preferida, R^1 se selecciona entre alquilo y fenilo sustituido, en el que los sustituyentes de dicho fenilo se seleccionan, de manera independiente, entre alquilo y entre alcoxilo, y R^3 se selecciona, de manera independiente, entre H, alquilo y alcoxilo, más preferentemente entre H y alcoxilos. Para estas realizaciones, se aplica lo mismo indicado anteriormente, por ejemplo, con respecto a la presencia y al tamaño de los alquilos.

En una realización preferida, el compuesto de la invención se selecciona entre los compuestos de las siguientes fórmulas (VI) y (VII):



en las que R^6 y R^7 se definen, de manera independiente, como el sustituyente R^1 según lo definido en cualquier parte de la presente memoria descriptiva. Preferentemente, R^6 y R^7 se seleccionan, de manera independiente, entre alquilos C_1 - C_{15} lineales, ramificados o cíclicos. En una realización preferida, R^6 y R^7 se seleccionan, de manera independiente, entre alquilos C_1 - C_{12} lineales, ramificados o cíclicos. En una realización más preferida, R^6 se selecciona entre alquilos C_4 - C_{10} lineales y ramificados, preferentemente alquilos C_4 - C_8 , y R^7 se selecciona entre alquilos C_1 - C_{10} , lineales y ramificados, preferentemente alquilos C_1 - C_4 y lo más preferentemente alquilos C_1 .

En una realización preferida, la presente invención proporciona derivados solubles de triazatruxeno. En una realización, los compuestos de la invención son solubles en uno o más de los disolventes seleccionados entre clorobenceno, benceno, 1,2-diclorobenceno y tolueno. Preferentemente, los compuestos son solubles al menos en tolueno. Por ejemplo, los compuestos son solubles en uno cualquiera, en varios o en la totalidad de estos disolventes. En una realización preferida, los compuestos son solubles en la totalidad de los cuatro disolventes anteriormente mencionados. La presencia de solubilidad se determina preferentemente a la temperatura ambiente (25 °C) bajo agitación durante hasta 10 minutos.

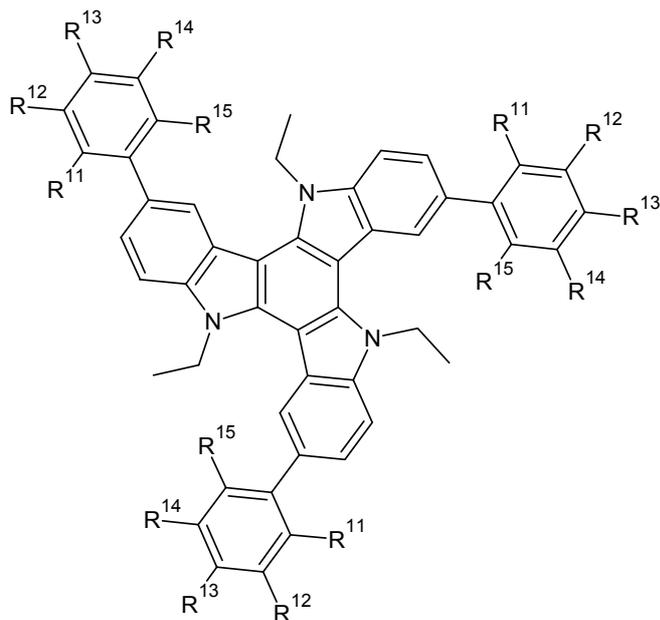
Preferentemente, los compuestos de la invención son solubles al menos en y/o en más de 20 mg, preferentemente 50 mg de compuesto por ml de disolvente. Más preferentemente, los compuestos son solubles al menos en y/o en más de 100 mg de compuesto por ml de disolvente, preferentemente 150 mg de compuesto por ml de disolvente.

En una realización preferida, los compuestos de la invención son solubles al menos en y/o en más de 200 mg de compuesto por ml de disolvente de tolueno.

En una realización preferida, los compuestos de la invención se seleccionan entre 5,10,15-trihexil-3,8,13-trimetoxi-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (compuesto (HMDI) en la Fig. 1) y 5,10,15-tris(4-(hexiloxi)fenil)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (compuesto (HPDI) en la Fig. 1).

Las Figuras 9A y B muestran otros compuestos ilustrativos ((S1)-(S8)) de acuerdo con la invención. Estos compuestos son: (S1): 5,10,15-tris(4-(hexiloxi)fenil)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol; (S2): 5,10,15-tris(4-metoxifenil)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol; (S3): 5,10,15-trihexil-3,8,13-trimetoxi-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol; (S4): 5,10,15-trihexil-3,8,13-tris(4-metoxifenil)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol; (S5): 5,10,15-trihexil- $N^3, N^3, N^8, N^8, N^{13}, N^{13}$ -hexaquis(4-metoxifenil)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol-3,8,13-triamina, (S6): 4,4',4''-(5,10,15-trihexil-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol-3,8,13-triil)tris(*N,N*-bis(4-metoxifenil)anilina), (S7): 5,10,15-trietil- $N^3, N^3, N^8, N^8, N^{13}, N^{13}$ -hexaquis(4-metoxifenil)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol-3,8,13-triamina; (S8): 4,4',4''-(5,10,15-trietil-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol-3,8,13-triil)tris(*N,N*-bis(4-metoxifenil)anilina).

En otra realización, el compuesto de la invención se selecciona entre los compuestos (S9)-(S17) que figuran a continuación, basados en la estructura de la fórmula (VIII):



(VIII);

en la que R¹¹-R¹⁵ de los compuestos (S9)-(S17) se seleccionan de la siguiente manera:

- 5 Compuesto (S9): R¹¹ = OMe, R¹² = H, R¹³ = H, R¹⁴ = H, R¹⁵ = H.
 Compuesto (S10): R¹¹ = H, R¹² = OMe, R¹³ = H, R¹⁴ = H, R¹⁵ = H.
 Compuesto (S11): R¹¹ = H, R¹² = H, R¹³ = OMe, R¹⁴ = H, R¹⁵ = H.
 Compuesto (S12): R¹¹ = OMe, R¹² = OMe, R¹³ = H, R¹⁴ = H, R¹⁵ = H.
 Compuesto (S13): R¹¹ = OMe, R¹² = H, R¹³ = OMe, R¹⁴ = H, R¹⁵ = H.
 10 Compuesto (S14): R¹¹ = H, R¹² = OMe, R¹³ = OMe, R¹⁴ = H, R¹⁵ = H.
 Compuesto (S15): R¹¹ = OMe, R¹² = OMe, R¹³ = OMe, R¹⁴ = H, R¹⁵ = H.
 Compuesto (S16): R¹¹ = OMe, R¹² = H, R¹³ = OMe, R¹⁴ = H, R¹⁵ = OMe.
 Compuesto (S17): R¹¹ = H, R¹² = OMe, R¹³ = OMe, R¹⁴ = OMe, R¹⁵ = H.

15 Sorprendentemente, los compuestos de la invención son HTM orgánicos ventajosos. Los compuestos son particularmente ventajosos como HTM en dispositivos optoelectrónicos tales como células solares sensibilizadas. En una realización preferida, la invención proporciona una célula solar basada en perovskita orgánica-inorgánica que comprende el compuesto de la presente invención. En los dispositivos optoelectrónicos de la invención, particularmente, en las células solares, el compuesto de la invención se proporciona preferentemente como HTM en la capa de HTM de dichos dispositivos.

20 En realizaciones preferidas, los dispositivos optoelectrónicos, en particular, las células solares, 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 tienen preferentemente dos lados opuestos, un primer lado y un segundo lado, constituyendo dichos lados opuestos preferentemente la mayoría de la superficie macroscópica del dispositivo de la invención.

25 Los compuestos de la invención son particularmente ventajosos como HTM que actúa como transportador de huecos en células solares basadas en perovskitas. Estos dispositivos generalmente se basan en la arquitectura de las "células solares sensibilizadas con colorante", normalmente abreviadas como DSSC o DSC, en capas de perovskitas de haluros organometálicos usadas en lugar de colorantes orgánicos o colorantes a base de complejos metálicos.

30 En una realización, la invención proporciona una célula solar 1 como se ilustra en la **Figura 7**. La célula solar comprende dos lados opuestos 7, 8, que se pueden denominar (arbitrariamente) un primer lado 7 y un segundo lado 8. La célula solar de acuerdo con esta realización comprende preferentemente una capa conductora colectora de corriente 5, una capa semiconductor de tipo n 2, una capa de perovskita orgánica-inorgánica 3, una capa de transporte de huecos 4 y una capa conductora suministradora de corriente 6, en donde dicha capa de transporte de huecos 4 se dispone entre dicha capa de perovskita 3 y dicha capa suministradora de corriente 6, comprendiendo dicha capa de transporte de huecos un compuesto seleccionado entre los compuestos de la invención.

35 En las células solares de la invención, la capa de HTM 4, que comprende los compuestos de la invención, tiene preferentemente un espesor de 50-400 nm, preferentemente de 100-200 nm, incluso más preferentemente de 110-190 nm o de 120-180 nm, y lo más preferentemente de 100-170 nm, por ejemplo, de aproximadamente 150 nm. Curiosamente, en los dispositivos de la presente invención, la capa de HTM puede tener un menor espesor que los dispositivos publicados en el estado del arte, en los que se usa otro HTM.

40 La ventaja de usar una capa fina de HTM es, en primer lugar, la de utilizar menos material y, en

segundo lugar, la de crear un equilibrio entre la resistencia en serie y la resistencia en derivación. El nuevo HTM de la invención permite ventajosamente seleccionar un espesor relativamente bajo, mientras que sigue evitando los cortocircuitos.

En una realización, la capa de HTM del dispositivo de la invención, en concreto, de la célula solar, por ejemplo, como la mostrada en las Fig. 7 u 8, comprende menos del 20 % de un dopante, en donde dicho porcentaje representa la proporción molar de los compuestos dopantes con respecto a dicho compuesto de HTM (mol/mol). Sorprendentemente, la presencia de dopantes convencionales usados comúnmente con Spiro-OMeTAD, no tuvo un impacto importante en el rendimiento de los dispositivos de la invención que contenían los nuevos compuestos de la invención. En una realización preferida, la capa de HTM del dispositivo de la invención comprende menos del 15 %, menos del 10 %, menos del 5 %, menos del 3 %, menos del 1 % de un dopante (mol/mol) o está exenta de dopante. El hecho de que los dopantes no sean necesarios ni obligatorios representa una ventaja importante. En primer lugar, se necesitan menos componentes para la fabricación del dispositivo, lo que también reduce el número de etapas para la fabricación del mismo. En segundo lugar, la adición de dopantes los hace higroscópicos y provoca defectos, lo que dará lugar a una reducción de la eficacia a largo plazo.

En una realización, dicho compuesto dopante, que preferentemente está ausente o preferentemente se presenta a proporciones molares como las indicadas anteriormente es bis(trifluorometilsulfonyl)imida de litio (LiTFSI). En una realización más preferida, la LiTFSI tomada junto con el aditivo *tert*-butilpiridina (*t*-BP), está ausente o presente, de manera independiente, a las proporciones molares indicadas anteriormente. Por ejemplo, en la capa de HTM del dispositivo, la concentración molar combinada de *t*-BP y LiTFSI es inferior al 20 % de la concentración molar de los nuevos compuestos de HTM de la invención.

En particular, en los dispositivos basados en el compuesto ilustrativo HPDI, la presencia de dopantes, en particular, de LiTFSI combinada con el aditivo *t*-BP, tuvo una influencia negativa de la eficacia de conversión energética (η) de los dispositivos.

Otros dopantes que se usan frecuentemente en los HTM son FK 209: tris-(bis(trifluorometilsulfonyl)imida) de tris(2-(1*H*-pirazol-1-il)-4-*tert*-butilpiridin)cobalto (III)); H-TFSI: bis(trifluorometanosulfonyl)imida de hidrógeno; FK269: tris(bis(trifluorometilsulfonyl)-imida) de bis(2,6-di(1*H*-pirazol-1-il)piridin)cobalto (III); FK102: tris-(hexafluorofosfato) de tris(1-(piridin-2-il)-1*H*-pirazol)cobalto (III); y F4TCNQ: perfluoro-tetraciano-quinodimetano.

Otro aditivo que se puede usar en los HTM es la 2,6-dimetilpiridina.

Sorprendentemente, la presencia de otros dopantes o de LiTFSI con el aditivo *t*-BP en combinación con otros dopantes en el HTM no dio lugar a una mejora de las propiedades PV. Por lo tanto, en una realización preferida, todos los dopantes presentes en el HTM, en particular, los dopantes y otros dopantes especificados anteriormente, están presentes a una concentración molar de ≤ 20 % molar, preferentemente de ≤ 15 % molar y lo más preferentemente de ≤ 10 % molar.

En el método de preparación de una célula solar de acuerdo con la invención, la capa de HTM se puede aplicar mediante uno de los métodos seleccionados del grupo de: recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización, sublimación, impresión, recubrimiento mediante aplicador con boquilla o cualquier otra técnica de recubrimiento.

La capa de perovskita orgánica-inorgánica 3 se proporciona preferentemente entre la capa semiconductor de tipo n 2 y la capa de transporte de huecos 4. En ausencia de una capa de bloqueo opcional, la capa de perovskita 3 está preferentemente en contacto directo con la capa semiconductor de tipo n 2 por un lado y con la capa de transporte de huecos 4 por el otro lado.

En principio, se puede usar cualquier perovskita orgánica-inorgánica adecuada para la capa 4. Dichas perovskitas orgánicas-inorgánicas que son útiles para las células solares se han divulgado en la literatura.

Unas 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 dicha solicitud se encuentran expresamente incorporadas en el presente documento por referencia. Más concretamente, la perovskita orgánica-inorgánica se puede seleccionar, por ejemplo, entre los compuestos desvelados de la página 10, línea 30, a la página 17, línea 21. Dicha divulgación se encuentra expresamente incorporada en el presente documento por referencia.

Además, las perovskitas orgánicas-inorgánicas se pueden seleccionar entre las divulgadas en la solicitud internacional WO 2013/171517, presentada el 20 de mayo de 2013, que divulga, en particular, perovskitas de aniones mixtos, que también se pueden usar para los fines de la presente invención, en particular, según lo descrito de la página 8, en el párrafo que comienza con "el término 'perovskita' tal como se define en el presente documento [...]" a la página 19, incluyendo el primer párrafo de la página 19. Dicha divulgación se incorpora expresamente en el presente documento por referencia.

De acuerdo con una realización preferida, dicha perovskita orgánica-inorgánica comprende una estructura de perovskita seleccionada de una cualquiera de las siguientes fórmulas (XX) a (XXV):

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

en las que:

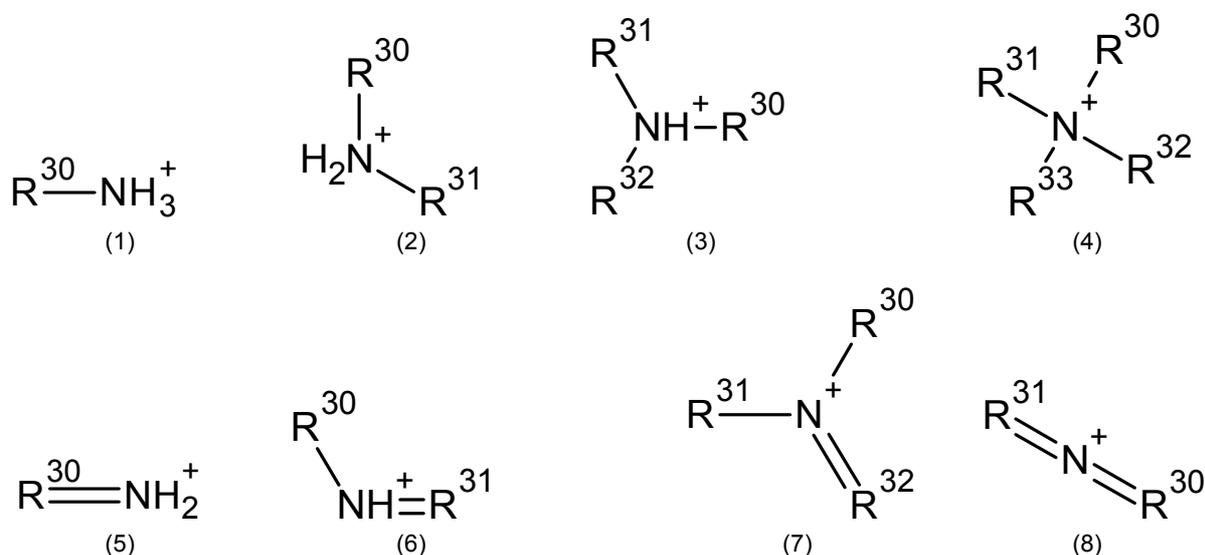
A es un catión monovalente orgánico seleccionado entre compuestos de amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios orgánicos, incluyendo heteroanillos o sistemas de anillos que contienen N, teniendo A de 1 a 15 carbonos y de 1 a 10 heteroátomos.

B es un catión bivalente orgánico seleccionado entre compuestos de amonio primarios, secundarios, terciarios o cuaternarios orgánicos que tiene de 1 a 15 carbonos y de 2 a 10 heteroátomos, y que tiene dos átomos de nitrógeno cargados positivamente.

los tres o cuatro X se seleccionan, de manera independiente, entre Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , CN^- y NCO^- , preferentemente entre Br^- y I^- .

En una realización, la perovskita orgánica-inorgánica está exenta 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 (XXI), (XXIII) y (XXV), pero también se pueden usar otros metales para reemplazar el Sn. Por ejemplo, el Pb de las fórmulas (XX), (XXII) y (XXIV) se puede reemplazar por uno cualquiera o más seleccionados entre Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Pd^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Eu^{2+} y Yb^{2+} .

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 siguientes fórmulas (1) a (8):



en las que:

uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre que esté presente, se selecciona, de manera independiente, entre sustituyentes alifáticos C_1 a C_{15} y aromáticos C_4 a C_{15} , en los que uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos de dicho sustituyente pueden estar reemplazados por halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre que esté presente, se selecciona, de manera independiente, entre sustituyentes alifáticos C_1 a C_8 y aromáticos C_4 a C_8 , en los que uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos de dicho sustituyente pueden estar reemplazados por halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre que esté presente, se selecciona, de manera independiente, entre sustituyentes alifáticos C_1 a C_4 , preferentemente C_1 a C_3 y lo más preferentemente C_1 a C_2 , en los que uno cualquiera, varios o todos los hidrógenos de dicho sustituyente pueden estar reemplazados por halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre que esté presente, se selecciona, de manera independiente, entre alquilo C_1 a C_8 , alqueno C_2 a C_8 y alquino C_2 a C_8 , en los que dicho alquilo, alqueno y alquino, si comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y en los que varios o todos los hidrógenos de dicho sustituyente pueden estar reemplazados por halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre que esté presente, se selecciona, de manera independiente, entre alquilo C_1 a C_6 , alqueno C_2 a C_6 y alquino C_2 a C_6 , en los que dicho alquilo, alqueno y alquino, si comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y en los que varios o todos los hidrógenos de dicho sustituyente pueden estar reemplazados por halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre que esté presente, se selecciona, de manera independiente, entre alquilo C_1 a C_4 , alqueno C_2 a C_4 y alquino C_2 a C_4 , en los que dicho alquilo, alqueno y alquino, si comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y en los que varios o todos los hidrógenos de dicho sustituyente pueden estar reemplazados por halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R^{30} , R^{31} , R^{32} y R^{33} , siempre que esté presente, se selecciona, de manera independiente, entre alquilo C_1 a C_3 , preferentemente C_1 a C_2 , alqueno C_2 a C_3 , preferentemente C_2 y alquino C_2 a C_3 , preferentemente C_2 , en los que dicho alquilo, alqueno y alquino, si comprenden 3 o más carbonos, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y en los que varios o todos los

hidrógenos de dicho sustituyente pueden estar reemplazados por halógeno.

De acuerdo con una realización, uno cualquiera de R³⁰, R³¹, R³² y R³³, siempre que esté presente, se selecciona, de manera independiente, entre alquilo C₁ a C₄, más preferentemente C₁ a C₃ e incluso más preferentemente C₁ a C₂. Lo más preferentemente, uno cualquiera de R³⁰, R³¹, R³² y R³³ es metilo. De nuevo, dicho alquilo puede estar completa o parcialmente halogenado.

Con respecto a B, se toma como referencia, por ejemplo, el documento WO 2014/020499, en concreto, de la página 12, línea 22, a la página 14, línea 31, en el que los sustituyentes R¹, R², R³ y R⁴ del documento WO 2014/020499 son como se definen de la página 14, línea 27, a la página 16, línea 8. Preferentemente, R¹, R², R³ y R⁴ del documento WO 2014/020499 se seleccionan entre los sustituyentes R³⁰, R³¹, R³² y R³³, siempre que estén presente, según lo definido anteriormente, también en el contexto del catión bivalente B. Dicha divulgación se incorpora expresamente en el presente documento por referencia.

La capa de perovskita orgánica-inorgánica se puede depositar mediante diversas técnicas, por ejemplo, según lo divulgado en la solicitud de patente internacional PCT/EP2014/05912, que reivindica la prioridad del documento EP13166720.6. En particular, mediante deposición 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 la superficie. La **Figura 8** ilustra una célula solar que comprende una estructura de aumento de la superficie 9. El resto de números de referencia se describen igual que con respecto a la Fig. 7.

De acuerdo con una realización preferida, la estructura de aumento de la superficie comprende o consiste esencialmente en una seleccionada del grupo de: un material semiconductor y un material aislante. Si la estructura de aumento de la superficie comprende un material semiconductor, es preferentemente un material semiconductor de tipo n. Tradicionalmente, la estructura de aumento de la superficie se fabrica a partir de nanopartículas semiconductoras de tipo n tales como nanopartículas de TiO₂.

También se han divulgado estructuras de aumento de la superficie fabricadas con materiales no conductores. Por ejemplo, la estructura de aumento de la superficie se puede fabricar con un material aislante. En este caso, el absorbedor 3, por ejemplo, la capa de perovskita orgánica-inorgánica 3, que se deposita sobre la estructura de aumento de la superficie 9, también está en contacto con una capa semiconductoras de tipo n 2. En este caso, la estructura de aumento de la superficie 9, que se deposita sobre la capa semiconductoras de tipo n 2, no cubre de manera continua dicha capa semiconductoras de tipo n 2, de manera que el absorbedor 3 también pueda entrar en contacto con la capa semiconductoras de tipo n 2. Por ejemplo, la capa semiconductoras de tipo n 2 puede comprender una capa de nanopartículas de tipo n densa (también conocida como "compacta"), y la estructura de aumento de la superficie 9 se prepara a partir de nanopartículas del mismo material semiconductor de tipo n que la capa 2.

La estructura de aumento de la superficie está estructurada preferentemente a nanoescala. Las estructuras de dicha estructura de aumento de la superficie aumentan la superficie eficaz en comparación con la superficie de la célula solar. Preferentemente, la estructura de aumento de la superficie es mesoporosa.

La estructura de aumento de la superficie también se conoce por "estructura de andamiaje" (scaffold structure) o como "andamiaje de aumento de la superficie" (surface-increasing scaffold), por ejemplo.

De acuerdo con una realización, la estructura de aumento de la superficie de la célula solar de la invención comprende y/o consiste en nanopartículas. El término "nanopartículas" engloba partículas o elementos particulados que pueden tener cualquier forma, en particular, también denominadas, por ejemplo, nanoláminas, nanocolumnas y/o nanotubos. Etgar *et al.*, *Adv. Mater.* 2012, 24, 2202-2206, por ejemplo, informan sobre nanoláminas de TiO₂ de anatasa. Preferentemente, las nanopartículas comprenden o consisten esencialmente en dicho material semiconductor.

Las nanopartículas tienen preferentemente dimensiones y/o tamaños medios en el intervalo de 2 a 300 nm, preferentemente de 3 a 200 nm, incluso más preferentemente de 4 a 150 nm, y lo más preferentemente de 5 a 100 nm. "Dimensión" o "tamaño" con respecto a las nanopartículas significa en el presente documento extensiones en cualquier dirección del espacio, preferentemente, la máxima extensión media de las nanopartículas. En caso de partículas sustancialmente esféricas o elípticas, se hace referencia preferentemente al diámetro medio. En el caso de las nanoláminas, las dimensiones indicadas se refieren a la longitud y al espesor. Preferentemente, el tamaño de las nanopartículas se determina por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de electrones en área restringida (SAED) según lo desvelado por Etgar *et al.*, *Adv. Mater.* 2012, 24, 2202-2206.

De acuerdo con una realización, la estructura de aumento de la superficie comprende, consiste esencialmente en o consiste en una o más seleccionadas del grupo que consiste en Si y óxido de metal, incluyendo los óxidos de metales de transición. Por ejemplo, la estructura de aumento de la superficie comprende un material seleccionado entre SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, HfO₂, SnO₂, Fe₂O₃, ZnO, WO₃, Nb₂O₅, In₂O₃, Bi₂O₃, Y₂O₃, Pr₂O₃, CeO₂ y otros óxidos de metales de tierras raras CdS, ZnS, PbS, Bi₂S₃, CdSe, CdTe, MgTiO₃, SrTiO₃, BaTiO₃, Al₂TiO₅, Bi₄Ti₃O₁₂ y otros titanatos, CaSnO₃, SrSnO₃, BaSnO₃, Bi₂Sn₃O₉, Zn₂SnO₄, ZnSnO₃ y otros estannatos, CaZrO₃, SrZrO₃, BaZrO₃, Bi₄Zr₃O₁₂ y otros zirconatos, combinaciones de dos o más de los óxidos anteriormente mencionados y de otros óxidos de múltiples elementos que contienen al menos dos de los elementos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos 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 la superficie comprende uno o más entre, por ejemplo, TiO₂, Al₂O₃, SnO₂, ZnO, Nb₂O₅ y SrTiO₃.

De acuerdo con una realización, dicha estructura de aumento de la superficie forma una capa continua

y/o completa o, como alternativa, una capa discontinua y/o incompleta. De acuerdo con una realización, dicha estructura de aumento de la superficie forma una capa que tiene un espesor total de 10 a 3000 nm, preferentemente de 12 a 2000 nm, preferentemente de 15 a 1000 nm, más preferentemente de 20 a 500 nm, incluso más preferentemente de 50 a 400 nm y lo más preferentemente de 100 a 300 nm.

Para los fines de la presente memoria descriptiva, una "capa continua" o una "capa completa" es una capa que cubre completamente una capa adyacente, tal como la capa de soporte conductora, de manera que puede no haber contacto físico entre las dos capas separadas por la capa continua o completa y adyacente a dicha capa continua o completa. Por ejemplo, una, dos o todas las seleccionadas del grupo que consiste en la capa de perovskita, la capa semiconductor de tipo n y la capa de transporte de huecos son preferentemente capas continuas. Preferentemente, la capa subyacente, si está presente, también es una capa completa. El colector de corriente y/o el soporte conductor también son preferentemente capas continuas. Si la estructura de aumento de la superficie se proporciona de una manera discontinua y/o incompleta sobre dicha capa de soporte conductora, la capa de perovskita está o podría estar en contacto directo con dicho colector de corriente y/o capa subyacente.

La estructura de aumento de la superficie se puede preparar mediante serigrafía, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento mediante aplicador con boquilla, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento por inmersión o recubrimiento de menisco, o proceso de deposición física de vapor, por ejemplo, como el 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 0333641 y EP 0606453.

Si la estructura de aumento de la superficie está hecha de un material semiconductor de tipo n, el electrodo y/o el fotoánodo de trabajo de la célula solar de la invención es el conjunto de la perovskita captadora de luz y el material semiconductor de aumento de la superficie.

En otras realizaciones, la estructura de aumento de la superficie como la definida anteriormente está ausente.

La capa semiconductor de tipo n 2 se puede fabricar a partir de los materiales semiconductores de tipo n enumerados anteriormente con respecto a la estructura de aumento de la superficie 9. En lugar de los óxidos metálicos citados anteriormente, se pueden usar polímeros semiconductores de tipo n, por ejemplo, en particular, celdas solares basadas en polímeros. Esta posibilidad se aplica, en particular, si no hay estructura de aumento de la superficie fabricada con nanopartículas de óxido metálico. Por consiguiente, la capa 2 de la Fig. 7 puede ser, por ejemplo, una capa de material orgánico de tipo n como material de transporte de electrones (ETM). Los ETM se pueden seleccionar entre una amplia variedad de materiales conductores para la captación de cargas. Los ETM orgánicos ilustrativos son fullereno y PCBM (metiléster de ácido fenilbutírico C_{61}).

De acuerdo con una realización, la célula solar de la invención comprende preferentemente un colector de corriente. El colector de corriente forma preferentemente una capa continua y está preferentemente adaptado a captar la corriente (y/o los electrones) generada por la célula solar y a transportarla hacia un circuito externo. El colector de corriente proporciona preferentemente el contacto frontal eléctrico de la célula solar.

El colector de corriente comprende preferentemente un material conductor o semiconductor, tal como un material conductor orgánico o inorgánico, tal como, por ejemplo, un metal, un metal dopado, un óxido de metal conductor o un óxido de metal dopado. En una realización preferida, el colector de corriente comprende un material transparente (TCO). 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 captar y conducir la corriente generada en el electrodo o el fotoánodo de trabajo. Por lo tanto, el colector de corriente está preferentemente en contacto eléctrico con el electrodo o el fotoánodo de trabajo. Preferentemente, el colector de corriente 5 está en contacto directo con la capa semiconductor de tipo n 2.

De acuerdo con una realización, la célula solar de la invención comprende preferentemente una o más capas de soporte. La capa de soporte proporciona preferentemente el soporte físico del dispositivo. Además, la capa de soporte proporciona preferentemente una protección con respecto al daño físico y, por tanto, delimita la célula solar con respecto al exterior, por ejemplo, por al menos uno de los dos lados principales de la célula solar. La capa de soporte no se muestra específicamente en las figuras. En algunas realizaciones, se usa vidrio o plástico recubierto con un colector de corriente de TCO. Estos materiales, que se encuentran disponibles en el mercado, contienen el soporte así como el colector de corriente. Por ejemplo, la capa 5 de las Fig. 7 y 8 se puede considerar un vidrio o un plástico recubierto con TCO, en el que el TCO se enfrenta a la capa 2 y el vidrio o el plástico se enfrenta al exterior de la célula y proporciona la superficie o el lado exterior 7.

Como se muestra en las Fig. 7 y 8, la célula solar de la invención comprende preferentemente una capa conductora suministradora de corriente y/o electrones 6. Dicha capa también se puede considerar como el contra-electrodo, que comprende preferentemente un material que es adecuado para proporcionar electrones y/o rellenar los huecos hacia el interior del dispositivo. En particular, la capa 6 se proporciona preferentemente sobre la capa de HTM e inyecta electrones en los huecos que se han desplazado de la capa de perovskita 3 a través de la capa de HTM 3. La capa 6 está preferentemente conectada al circuito externo, por ejemplo, proporcionando así el retrocontacto eléctrico de la célula solar que se requiere para proporcionar los electrones que se retiraron durante el funcionamiento de la célula solar en la capa colectora de corriente 7. A este respecto, la célula solar de la invención es preferentemente un dispositivo regenerador. La capa conductora suministradora de corriente

y/o electrones 6 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, MoO, incluyendo nanotubos de carbono, grafeno y óxido de grafeno, y una combinación de dos o más de los anteriormente mencionados.

La capa conductora suministradora de corriente o electrones se puede aplicar sobre la capa de transporte de huecos de modo convencional, por ejemplo, mediante evaporación térmica o de haz de electrones, pulverización iónica, impresión (impresión de chorro de tinta o serigrafía) o proceso de pulverización, opcionalmente dispersada o disuelta en un medio portador basado en disolvente. El proceso de aplicación del contraelectrodo depende preferentemente del material seleccionado. Si se selecciona un material orgánico para el contraelectrodo, tal como un electrodo basado en carbono, se puede depositar mediante impresión de chorro de tinta o serigrafía. Los metales como el Ag o el Cu se pueden depositar como una pasta.

La célula solar de la invención puede comprender capas adicionales tales como capas de bloqueo, capas de perovskita adicionales, capas de soporte, etcétera, como es conocido en la técnica.

Se han divulgado técnicas de recubrimiento apropiadas con respecto a diferentes capas del dispositivo de la invención. Cabe señalar que la deposición de las capas se puede iniciar desde cualquier lado, es decir, desde el electrodo del ánodo o del cátodo. Cuando el dispositivo comprende una estructura de aumento de la superficie mesoscópica, la preparación se puede iniciar con la deposición de la capa semiconductor de tipo n sobre el colector de corriente, pues la estructura de aumento de la superficie nanoporosa basada en óxido metálico generalmente requiere una sinterización. Los componentes que son más sensibles al calor se depositan por lo tanto en etapas posteriores. En los dispositivos invertidos, la deposición generalmente comienza desde el lado del cátodo, con la deposición de la capa de HTM 4 sobre la capa conductora suministradora de electrones 6 (Fig. 7), seguida de la deposición de la capa de perovskita 3 y de una capa semiconductor de tipo n 2, antes de aplicar la capa colectora de corriente 5.

En una realización preferida, la síntesis de los compuestos de la invención comienza basándose en la estructura básica de triazatruxeno que se puede adquirir en el mercado (N° 1 en la Fig. 1), en la que los hidrógenos se sustituyen de acuerdo con el compuesto exacto de la invención que se vaya a obtener. Preferentemente, primero se sustituyen los hidrógenos de los átomos de nitrógeno, para proporcionar sustituyentes R¹. En segundo lugar, en una etapa opcional, los hidrógenos de los átomos de carbono se pueden sustituir para proporcionar sustituyentes opcionales R²-R⁵ distintos del hidrógeno. En una realización preferida, se sustituye el hidrógeno de R³, quedando R², R⁴ y R⁵ como hidrógenos.

En una realización, se introducen los sustituyentes R¹ para aumentar la solubilidad de los compuestos, y los sustituyentes R²-R⁵ introducidos se seleccionan para ajustar el potencial rédox del compuesto con el fin de ajustar el nivel de energía necesario. Si no es necesario dicho ajuste, R²-R⁵ son preferentemente hidrógeno.

A continuación, se ilustrará la presente invención a modo de ejemplo. Estos ejemplos no limitan el ámbito de la presente invención, que se define por las reivindicaciones anexas.

Ejemplos:

1. Síntesis de los compuestos ilustrativos de acuerdo con las realizaciones de la invención

1.1 Materiales y métodos

Todos los reactivos de fuentes comerciales se usaron sin purificación adicional, a no ser que se indique lo contrario, y las reacciones se realizaron bajo N₂ seco. Todas las reacciones secas se realizaron con material de vidrio que se flameó a un alto vacío y se volvió a llenar con N₂. Se secaron todos los extractos sobre MgSO₄ en polvo y se retiraron los disolventes por evaporación en rotavapor a presión reducida. Se realizó cromatografía ultrarrápida usando Silicycle UltraPure SilicaFlash P60, 40-63 μm (malla 230-400). Se registraron los espectros de RMN (resonancia magnética nuclear) de ¹H (protón) y ¹³C (carbono 13), y se muestran en ppm usando disolvente como patrón interno: Cloroformo de deuterio (CDCl₃) a 7,24 ppm y 77,23 ppm para ¹H y ¹³C, respectivamente; benceno de deuterio C₆D₆ a 7,16 ppm y 128,39 ppm para ¹H y ¹³C, respectivamente; dimetilsulfóxido-d₆ a 2,50 ppm y 39,51 ppm para ¹H y ¹³C, respectivamente.

1.2 Material de partida básico 10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (1)

Se calentó una mezcla de 2-indolinona (10 g, 75 mmol) y POCl₃ (50 ml) a 100 °C durante 8 h. A continuación, se vertió la mezcla de reacción en hielo y se neutralizó cuidadosamente con NaOH. Tras la neutralización, se filtró el precipitado, dando el producto en bruto en forma de un sólido marrón. Se hizo pasar el producto en bruto a través de un lecho de gel de sílice grueso y se recristalizó en acetona, dando lugar a un sólido puro de color amarillo pálido que tenía una masa de 3,5 g. El rendimiento obtenido fue del 14 %. RMN de ¹H (400 MHz, DMSO-d₆): δ 11,88 (s, 3H), 8,68 (dd, J = 7,7; 1,4 Hz, 3H), 7,73 (dt, J = 7,9; 1,0 Hz, 3H), 7,36 (dtd, J = 22,3; 7,2; 1,2 Hz, 6H).

La estructura básica de triazatruxeno (1) se usó en otros experimentos como material de partida para la síntesis de productos intermedios adicionales (2), (3) y/o compuestos de la invención HPDI y HMDI de acuerdo con el esquema mostrado en la **Figura 1**.

1.3 5,10,15-Trihexil-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (2)

A una solución de (1) (400 mg, 1,2 mmol, 1 eq.) en DMF (10 ml), se añadió NaH (0,1 g, 4,1 mmol, 3,5 eq.) a temperatura ambiente y se agitó durante media hora, luego se añadió 1-bromohexano (0,76 g, 4,63 mmol,

4 eq) con una jeringa y, a continuación, se sometió la mezcla a reflujo durante 2 h. Se vertió la mezcla enfriada en agua y se extrajo con DCM. Se secó la fase orgánica sobre MgSO₄. Se separó el producto por aislamiento sobre una columna de gel de sílice con DCM al 20 % en hexano, dando un producto en forma de un sólido de color amarillo pálido que tenía una masa de 450 mg. El rendimiento obtenido fue del 92 %. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃-d): δ 8,32 (d, J = 8,0 Hz, 3H), 7,70 – 7,63 (m, 3H), 7,55 – 7,44 (m, 3H), 7,37 (m, 3H), 4,99 – 4,90 (m, 6H), 2,02 (m, 6H), 1,41 – 1,28 (m, 18H), 0,84 (t, J = 7,0 Hz, 9H).

1.4 3,8,13-Tribromo-5,10,15-trihexil-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (3)

A una solución de (2) (350 mg, 0,58 mmol, 1 eq.) en 30 ml de CHCl₃, se añadió NBS (310 mg, 1,75 mmol, 3 eq.) en 5 ml de DMF gota a gota con una jeringa a 0 °C. Tras la adición, se agitó la mezcla de reacción durante 1 h a temperatura ambiente. Se extrajo la mezcla con DCM y se secó la fase orgánica sobre MgSO₄. Se separó el producto por aislamiento sobre una columna de gel de sílice con DCM al 10 % en hexano, dando un producto en forma de un sólido de color amarillo pálido que tenía una masa de 400 mg. El rendimiento obtenido fue del 82 %. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃-d): δ 8,05 (d, J = 8,0 Hz, 3H), 7,71 (s, 3H), 7,55 (d, J = 8,0 Hz, 3H), 4,99 – 4,90 (m, 6H), 2,02 (m, 6H), 1,41 – 1,28 (m, 18H), 0,84 (t, J = 7,0 Hz, 9H).

1.5 5,10,15-Trihexil-3,8,13-trimetoxi-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (HMDI)

En un matraz de tres bocas de 50 ml, se calentó a reflujo una solución de 1,95 ml (10,5 mmol, 15 eq.) de metóxido de sodio 5,4 M en metanol, DMF seca (15 ml), yoduro de cobre (I) (810 mg, 4,3 mmol, 6 eq.) (3) (0,6 g, 0,72 mmol, 1 eq.) durante 3 h bajo una atmósfera de N₂. Tras ello, se filtró la solución mientras estaba caliente a través de celite, retirando el yoduro de cobre (I) y se lavó con agua. Se extrajo la mezcla con DCM y se secó la fase orgánica sobre MgSO₄. Se separó el producto por aislamiento sobre una columna de gel de sílice con DCM al 50 % en hexano, dando un producto en forma de un sólido de color amarillo pálido que tenía una masa de 300 mg. El rendimiento obtenido fue del 55 %. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃-d): δ 8,05 (d, J = 8,0 Hz, 3H), 7,71 (s, 3H), 7,55 (d, J = 8,0 Hz, 3H), 4,95 (s, 6H), 4,03 (s, 9H), 2,02 (m, 6H), 1,41 – 1,28 (m, 18H), 0,84 (t, J = 7,0 Hz, 9H); y RMN de ¹³C (100 MHz, Benceno-d₆): δ 157,31; 143,12; 138,04; 122,55; 118,14; 107,27; 104,20; 95,97; 55,02; 46,71; 31,23; 29,28; 26,23; 22,35; 13,71. C₄₅H₅₇N₃O₃[M⁺] Masa exacta = 687,44, EM (espectrometría de masas) (IEN) (ionización por electronebulización) = 687,46.

1.6 1-(Hexiloxi)-4-yodobenceno (4)

Se dispusieron *p*-yodofenol (2 g, 9 mmol, 1 eq.), 1-bromohexano (2,25 g, 13,5 mmol, 1,5 eq.), K₂CO₃ (2,5 g, 18 mmol, 2 eq.) y DMF (20 ml) en un matraz de 100 ml de una boca dotado de un condensador de reflujo y una varilla de agitación magnética. Se sometió la mezcla a reflujo durante una noche, se enfrió y se vertió en agua, tras lo que se neutralizó mediante NaOH. Se extrajo la mezcla resultante con DCM. Se secó la mezcla orgánica sobre MgSO₄ anhidro. Tras la filtración, se retiró el disolvente mediante evaporación en rotavapor. Se purificó el residuo mediante cromatografía en columna usando hexano como eluyente, proporcionando un compuesto en forma de un aceite transparente que tenía una masa de 2,5 g. El rendimiento obtenido fue del 75 %. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃-d): δ 7,56 – 7,54 (d, J = 9,00 Hz, 2H), 6,69 – 6,67 (d, J = 9,00 Hz, 2H), 3,93 – 3,91 (t, J = 6,50 Hz, 2H), 1,79 – 1,76 (m, 2H), 1,47 – 1,44 (m, 2H), 1,38 – 1,36 (m, 4H), 0,92 – 0,90 (t, J = 7,00 Hz, 3H).

1.7 5,10,15-Tris(4-(hexiloxi)fenil)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (HPDI)

A una solución de (1) (250 mg, 0,74 mmol, 1 eq.), se añadieron (4) (0,9 g, 3 mmol, 4 eq.) en 5 ml de quinolina, Cul (550 mg, 2,9 mmol, 4 eq.) y K₂CO₃ (400 mg, 2,9 mmol, 4 eq.). Tras agitar a 190 °C durante una noche bajo atmósfera de N₂, se dejó enfriar la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y, posteriormente, se diluyó con DCM, tras lo que se filtró a través de un lecho corto de celite. Se concentró el filtrado al vacío. Se purificó el residuo mediante cromatografía en columna eluyendo con DCM al 30 % en hexano, dando 170 mg del sólido de color amarillo pálido. El rendimiento obtenido fue del 55 %. RMN de ¹H (400 MHz, CDCl₃-d): δ 7,59 (d, J = 6,8 Hz, 6H), 7,30 (d, J = 8,3 Hz, 6H), 7,13 – 7,25 (m, 6H), 6,85 (t, J = 8,0 Hz, 3H), 6,21 (d, J = 8,1 Hz, 3H), 4,14 (t, J = 5,9 Hz, 6H), 2,13 – 1,83 (m, 6H), 1,44 (t, J = 57,8 Hz, 18H), 0,98 (s, 9H); y RMN de ¹³C (100 MHz, C₆D₆-d₆): δ 159,06; 142,55; 138,43; 133,86; 130,08; 127,57; 123,18; 123,07; 120,23; 115,53; 110,28; 104,58; 68,04; 31,58; 29,15; 25,72; 22,67; 13,94. C₆₀H₆₃N₃O₃[M⁺] Masa exacta = 873,4869, EM (MALDI-TOF) (desorción e ionización por láser asistida por matriz-tiempo de vuelo) = 873,1144.

2. Fabricación de células solares de acuerdo con la invención

2.1 Materiales y métodos

Se sintetizó CH₃NH₃l preparando una solución equimolar de metilamina (40 % en agua) y HI (yodhídrico) (57 % en agua) en un baño de hielo para controlar la temperatura.

2.2 Fabricación de dispositivos

Se grabó por láser el vidrio recubierto con FTO. Se limpiaron los sustratos con Hellmanex, y se aclararon con agua desionizada y etanol. Tras ello, se sometieron las muestras a ultrasonidos en 2-propanol y se secaron con aire comprimido. Antes de la deposición de la capa compacta, se trataron los sustratos con UV/O₃ para eliminar los residuos orgánicos.

Se depositó una capa de TiO₂ de bloqueo mediante pirólisis por pulverización usando una solución de bis(acetil-acetonato) de diisopropóxido de titanio (1 ml de bis(acetil-acetonato) de diisopropóxido de titanio

comercial) al 75 % en 2-propanol en 19 ml de etanol puro) usando O₂ como gas portador. Durante dicho proceso, se calentaron los sustratos grabados a 450 °C para facilitar la formación de anatasa. Tras volver a enfriar, se sumergieron los sustratos en solución acuosa 20 mM de TiCl₄ y se hornearon durante 30 minutos a 70 °C. A continuación, se lavaron las muestras con agua desionizada y se calentaron a 500 °C durante 30 minutos. Tras volver a enfriar, se cortaron los sustratos en el tamaño de célula apropiado.

Se preparó la capa mesoporosa de TiO₂ (mp-TiO₂) mediante recubrimiento por centrifugación de 35 µl por célula de una solución preparada con 1 g de 30NR-D en 3,5 g de etanol absoluto. Las condiciones de recubrimiento por centrifugación empleadas fueron: velocidad = 4.000 rpm; aceleración = 2.000 rpm·s⁻¹; tiempo = 30 s. Posteriormente, se sinterizaron secuencialmente las muestras: 125 °C durante 5 min, 325 °C durante 5 min, 375 °C durante 5 min, 450 °C durante 15 min y 500 °C durante 15 min.

Se depositó la película de PbI₂ usando un recubrimiento doble de solución de PbI₂, y se mantuvo concentrada a 1,25 M en DMF a 70 °C para evitar cualquier precipitación. Se depositaron 50 µl de dicha solución y se usaron para el recubrimiento por centrifugación sobre la película mesoporosa de TiO₂. Seguidamente, se atemperaron dichas películas a 70 °C durante 30 minutos. Tras volver a enfriar, se repitió el proceso de recubrimiento por centrifugación usando los mismos parámetros de recubrimiento por centrifugación. Durante dicho proceso, se observó una dilución parcial de la primera película de PbI₂. También se repitió la etapa de atemperado. Se extendieron 100 µl de solución de CH₃NH₃I (8 mg·ml⁻¹) sobre la película de PbI₂, formándose perovskita tras 20-25 s pudiéndose observar la conversión del PbI₂ en CH₃NH₃PbI₃ (de amarillo a negro). Finalmente, se retiró el exceso de disolvente mediante recubrimiento por centrifugación y se atemperó adicionalmente a 70 °C durante 30 minutos.

Se recubrieron por centrifugación los materiales de transporte de huecos (HTM), bien 5,10,15-trihexil-3,8,13-trimetoxi-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (**HMDI**) o 5,10,15-tris(4-(hexiloxi)fenil)-10,15-dihidro-5H-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol (**HPDI**), en función del dispositivo, (velocidad = 2.000 rpm, aceleración = 1.000 rpm·s⁻¹, tiempo = 30 s). La solución de HMDI resultó ser 0,04241 M, y se obtuvo HPDI 0,03338 M en clorobenceno.

En algunos dispositivos ilustrativos, también se incluyeron soluciones de dopantes con aditivos.

En algunos dispositivos, se añadieron el dopante LiTFSI y el aditivo *t*-BP al HMDI. En dichos dispositivos, LiTFSI y *t*-BP se añadieron a las siguientes concentraciones expresadas en porcentaje molar con respecto a HMDI: LiTFSI: 25,5 % molar; y aditivos: *t*-BP: 141 % molar.

En algunos dispositivos que contenían HMDI, se añadió dopante tris-(bis(trifluorometilsulfonil)imida) de tris(2-(1*H*-pirazol-1-il)-4-*terc*-butilpiridin)cobalto (III) (FK 209) junto con el dopante LiTFSI y el aditivo *t*-BP. En dichos dispositivos, los dopantes y los aditivos se presentaron a las siguientes concentraciones expresadas en porcentaje molar con respecto al HMDI, dopantes: FK 209: 13,3 % molar; LiTFSI: 25,5 % molar; y aditivos: *t*-BP: 141 % molar.

En los dispositivos que contenían HPDI, los dopantes se usaron a la siguiente concentración, en caso de estar presentes: LiTFSI: 32 % molar; y los aditivos se usaron a la siguiente concentración, en caso de estar presentes: *t*-BP: 179 % molar (ambos con respecto a la cantidad molar de HPDI).

Se usó un cátodo compuesto de oro de 80 nm de espesor y se depositó mediante evaporación térmica.

2.3 Caracterización de los dispositivos

Las curvas de J-V se calcularon usando una MA (masa de aire) de 1,5 G como fuente. Para las mediciones de la IPCE, se usó una fuente eléctrica, una lámpara de Xe de 300 W con una fuente de alimentación, y se conectó a un monocromador. Los resultados se muestran en la Tabla 1 que se presenta a continuación:

Tabla 1: Rendimiento FV de las células solares de la invención

Configuración	J _{sc} (mA/cm ²)	V _{ca} (V)	FF	η (%)
FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /HMDI/Au	14,43	0,938	0,637	8,62
FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / HMDI+tBP+LiTFSI /Au	13,70	0,868	0,715	8,50
FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / HMDI+tBP+LiTFSI+FK209/Au	16,63	0,810	0,613	8,26
FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ /HPDI/Au	17,96	0,894	0,642	10,30
FTO/bl-TiO ₂ /mp-TiO ₂ /CH ₃ NH ₃ PbI ₃ / HPDI+tBP+LiTFSI /Au	9,97	0,901	0,650	5,84

FF: Factor de llenado; η: eficacia energética

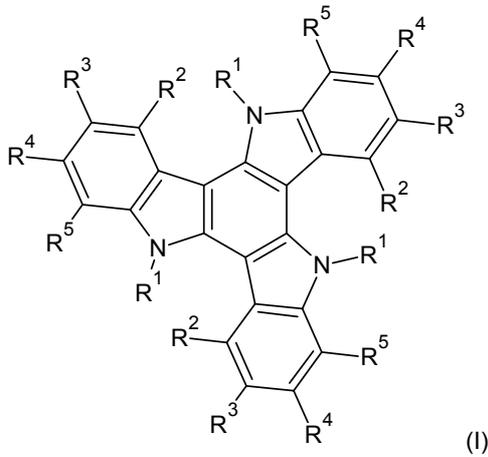
En diversos dispositivos preparados, se alcanzaron de manera habitual eficacias de conversión energética del 8-10 %. Una determinada célula alcanzó una eficacia cercana al 11 % (no mostrada en la Tabla 1). En varios dispositivos, en particular, en aquellos basados en HPDI, el dopaje tuvo un impacto negativo en el rendimiento, y en aquellos basados en HMDI, el dopaje y el no dopaje tuvieron un impacto similar en el rendimiento. En general, el dopaje mediante LiTFSI y *t*-BP no mejoró las propiedades PV.

En las **Figuras 2 y 3**, se muestra el rendimiento más detallado de los dispositivos de la invención. Los voltamperogramas cíclicos y los espectros de absorción UV-Vis mostrados en las **Figuras 4 y 5** muestran la caracterización de los compuestos. Ambos compuestos absorben en la región UV entre 252-350 nm. Las curvas del análisis termogravimétrico (TGA) del compuesto HMDI y HPDI como las mostradas en la **Figura 6** de la invención son estables a las temperaturas de 350 °C para el HPDI y a 400 °C para el HMDI.

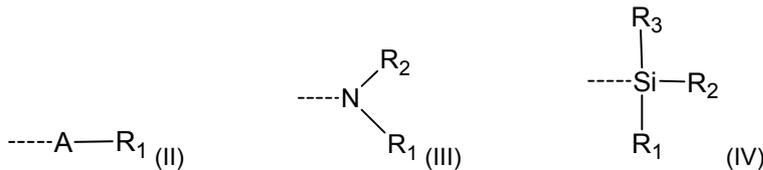
En general, los compuestos de la invención son estables a temperaturas de 300 °C o superiores, preferentemente a 350 °C o superiores.

Reivindicaciones

1. Un compuesto que comprende la siguiente estructura de fórmula (I):



en la que R¹ se selecciona entre alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo sustituidos o no sustituidos, y en la que R²-R⁵ se seleccionan, de manera independiente, entre H, y alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo sustituidos o no sustituidos y sustituyentes de las siguientes fórmulas (II), (III) y (IV):

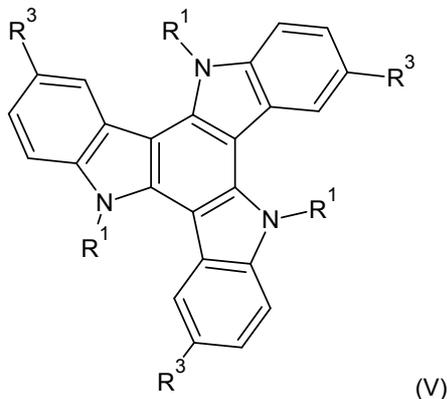


en las que A se selecciona entre O, S, Se u otro elemento donante de electrones, y R₁, R₂ y R₃, siempre que estén presentes, se seleccionan de manera independiente entre alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo; en las que uno cualquiera de dichos alquilo, alquenilo y alquinilo puede ser lineal, ramificado o cíclico.

2. El compuesto de la reivindicación 1, en el que R¹ se selecciona entre alquilo y arilo sustituido, en el que los sustituyentes de dicho arilo se seleccionan entre alquilo y entre sustituyentes de fórmulas (II), (III) o (IV), y en el que R²-R⁵ se seleccionan, de manera independiente, entre H, alquilo y sustituyentes de fórmulas (II), (III) o (IV).

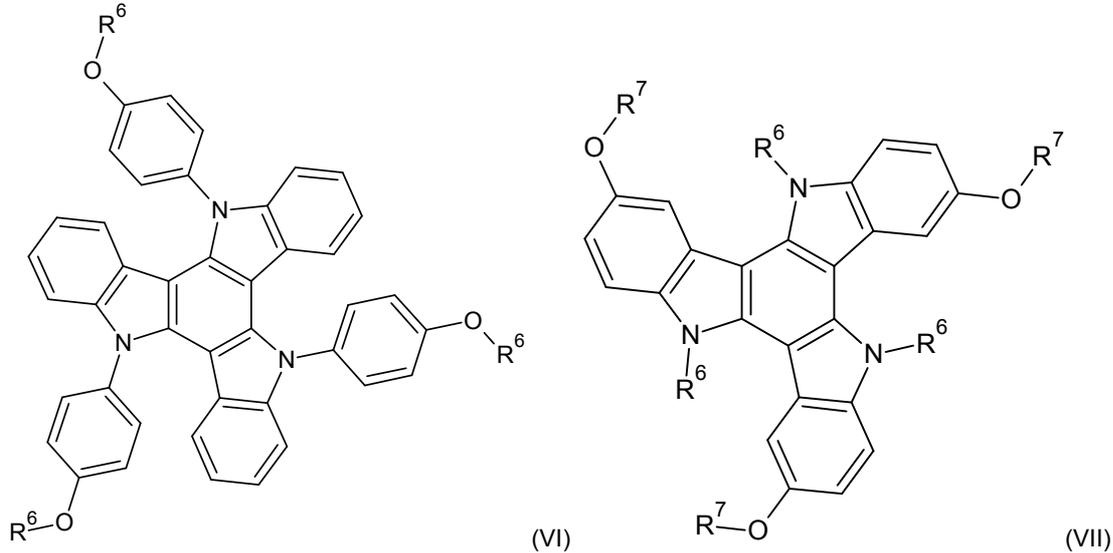
3. El compuesto de las reivindicaciones 1 o 2, en el que R¹ se selecciona entre alquilo y fenilo sustituido, en el que los sustituyentes de dicho fenilo se seleccionan, de manera independiente, entre alquilo y entre alcoxilo, y R²-R⁵ se seleccionan, de manera independiente, entre H, alquilo y alcoxilo.

4. El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es un compuesto de fórmula (V):



en la que R¹ es como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3 y en la que R³ se define como R²-R⁵ en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, respectivamente.

5 **5.** El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se selecciona entre un compuesto de las siguientes fórmulas (VI) o (VII):



10 en las que R⁶ y R⁷ se seleccionan, de manera independiente, entre alquilos C₁-C₁₂ lineales, ramificados o cíclicos.

6. Los compuestos de la reivindicación 5, en los que R⁶ se selecciona entre alquilos C₄-C₁₀ lineales y ramificados, y R⁷ se selecciona entre alquilos C₁-C₁₀ lineales y ramificados.

15 **7.** El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es soluble en uno cualquiera, en varios o en todos los disolventes seleccionados del grupo que consiste en: clorobenceno, benceno, 1,2-diclorobenceno, tolueno y cloroforno a más de 50 mg de compuesto por ml de disolvente a 25 °C.

20 **8.** El compuesto de la reivindicación 7, que es soluble en uno cualquiera, en varios o en todos los disolventes mencionados en la reivindicación 7 a más de 100 mg de compuesto por ml de disolvente a 25 °C.

25 **9.** El compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que se selecciona entre 5,10,15-trihexil-3,8,13-trimetoxi-10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol y 5,10,15-tris(4-(hexiloxi)fenil)-10,15-dihidro-5*H*-diindolo[3,2-a:3',2'-c]carbazol.

10. Un dispositivo optoelectrónico que comprende el compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

30 **11.** El dispositivo optoelectrónico de la reivindicación 10, que es una célula solar, preferentemente una célula solar en estado sólido.

12. El dispositivo optoelectrónico de una cualquiera de las reivindicaciones 10-11, que es una célula solar sensibilizada con perovskita orgánica-inorgánica.

35 **13.** El dispositivo optoelectrónico (1) de una cualquiera de las reivindicaciones 10-12, que comprende una capa conductora colectora de corriente (5), una capa semiconductor de tipo n (2), una capa de perovskita orgánica-inorgánica (3), una capa de transporte de huecos (4) y una capa conductora suministradora de corriente (6), en el que dicha capa de transporte de huecos (4) se proporciona entre dicha capa de perovskita (3) y dicha capa suministradora de corriente (6), comprendiendo dicha capa de transporte de huecos un material de transporte de huecos que comprende el compuesto de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

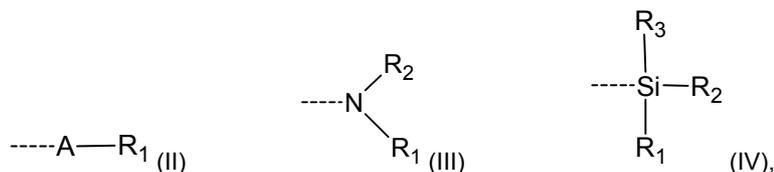
40 **14.** El dispositivo optoelectrónico de una cualquiera de las reivindicaciones 10-13, en el que dicha capa de transporte de huecos tiene un espesor de 50-400 nm, preferentemente de 100-200 nm, incluso más preferentemente de 110-190 nm o de 120-180 nm, y lo más preferentemente de 130-170 nm o de 135-165 nm, de 140-160 nm, por ejemplo, aproximadamente 150 nm.

15. Uso de los compuestos de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9 como un material de transporte de huecos (HTM).

5 16. Un proceso de producción de una célula solar (1) que comprende las etapas de aplicar una pluralidad de capas que comprende una capa de perovskita orgánica-inorgánica (3), una capa de transporte de huecos (4) y una capa conductora suministradora de corriente (6), en el que dicha capa de transporte de huecos (4) comprende un HTM que comprende un compuesto seleccionado entre los compuestos definidos en una cualquiera de las reivindicaciones 1-9.

10 17. Un proceso de producción de los compuestos de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, que comprende las etapas de:

(i) sustituir los átomos de nitrógeno de una estructura básica de triazatruxeno (1) con un sustituyente seleccionado entre alquilo, alquenilo, alquinilo y arilo sustituidos o no sustituidos (R^1 de una cualquiera de las reivindicaciones 1-9); y, opcionalmente,
 15 (ii) sustituir uno o más átomos de hidrógeno de los anillos de benceno de la estructura básica de triazatruxeno (1) con sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en: alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo sustituidos o no sustituidos y sustituyentes de las siguientes fórmulas (II), (III) y (IV),



20 en las que A se selecciona entre O, S o Se, y R_1 , R_2 y R_3 , siempre que estén presentes, se seleccionan, de manera independiente, entre alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo;
 en las que uno cualquiera de dichos alquilo, alquenilo y alquinilo de la etapa (i) o de la etapa (ii) puede ser lineal, ramificado o cíclico.

25 18. El proceso de la reivindicación 17, en el que dicha etapa (ii) se realiza mediante la halogenación de uno o más átomos de hidrógeno de los anillos de benceno de la estructura básica de triazatruxeno (1) y mediante la sustitución de átomos de halógeno con dichos alquilo, alquenilo, alquinilo, arilo sustituidos o no sustituidos y sustituyentes de fórmulas (II), (III) y (IV).

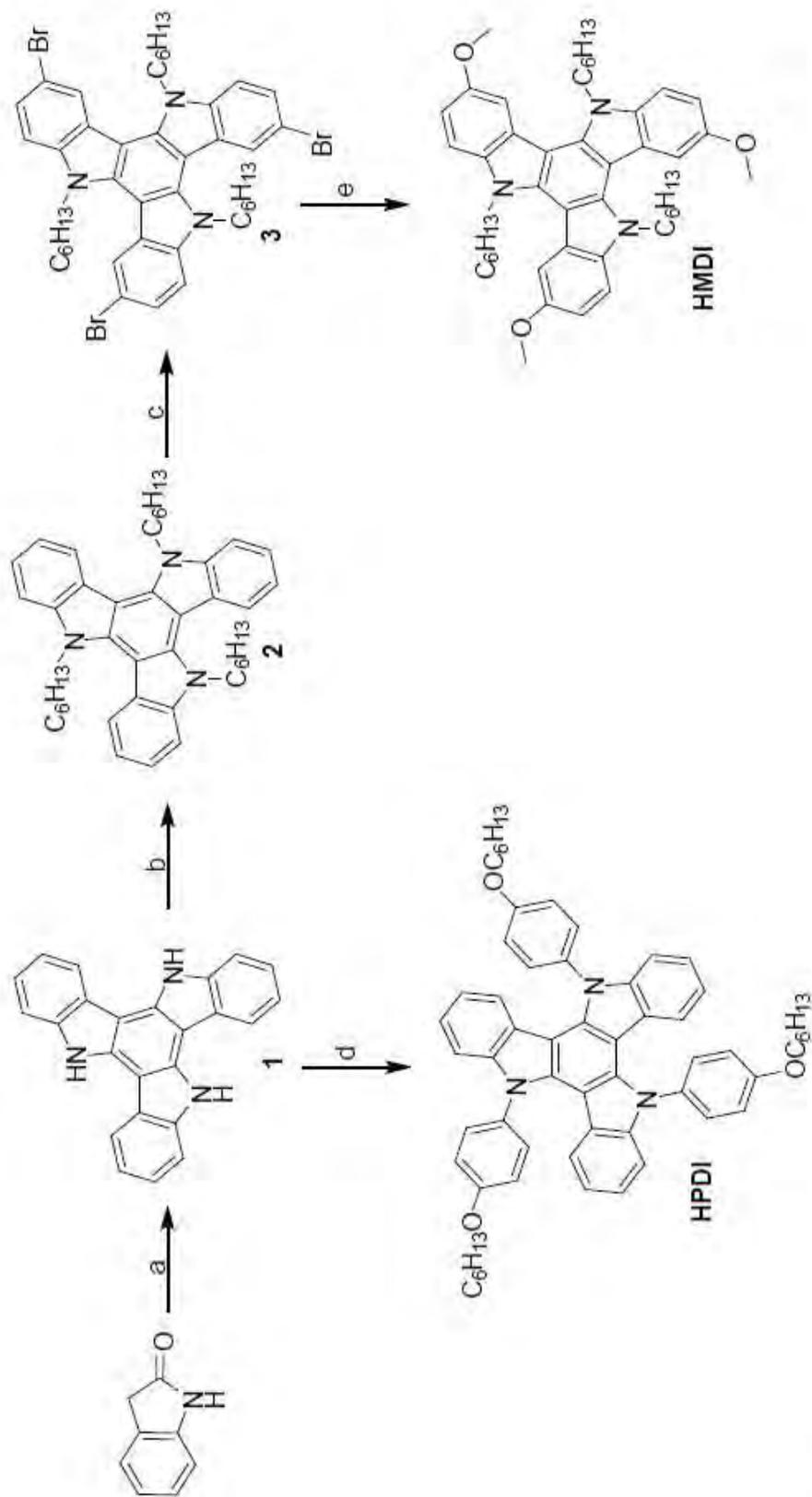


Figure 1

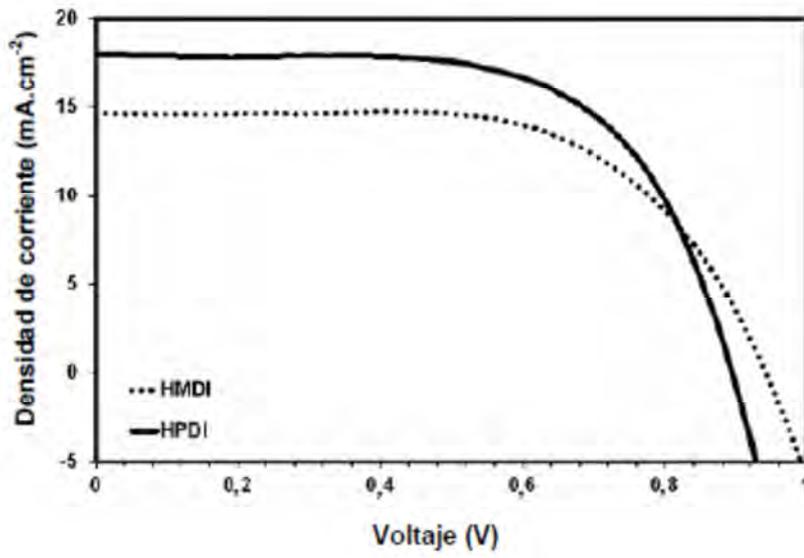


Figura 2

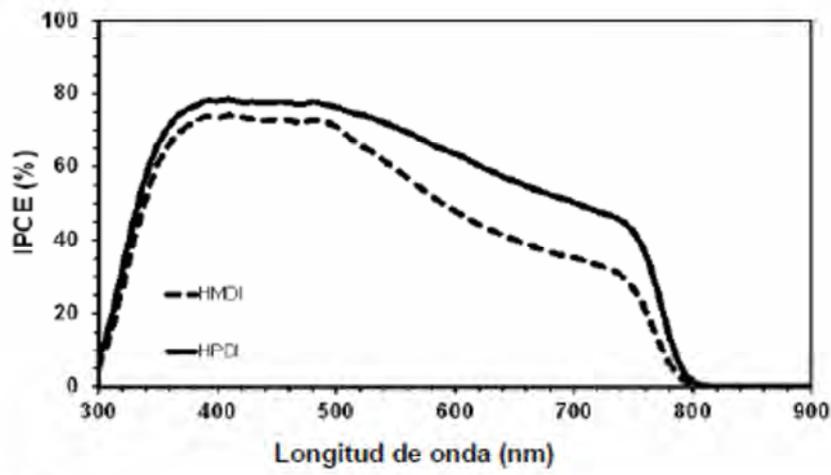


Figura 3

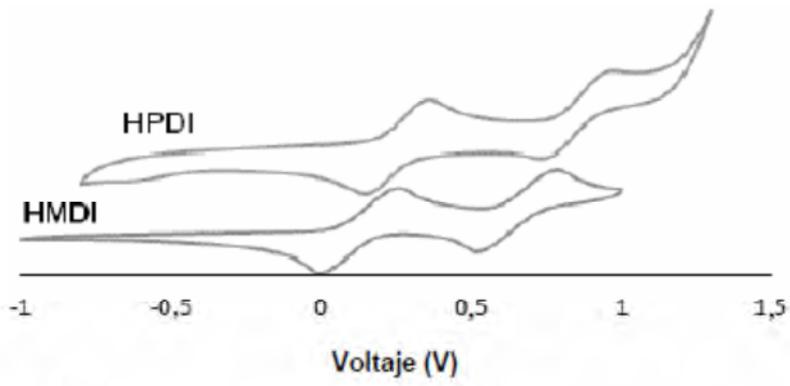


Figura 4

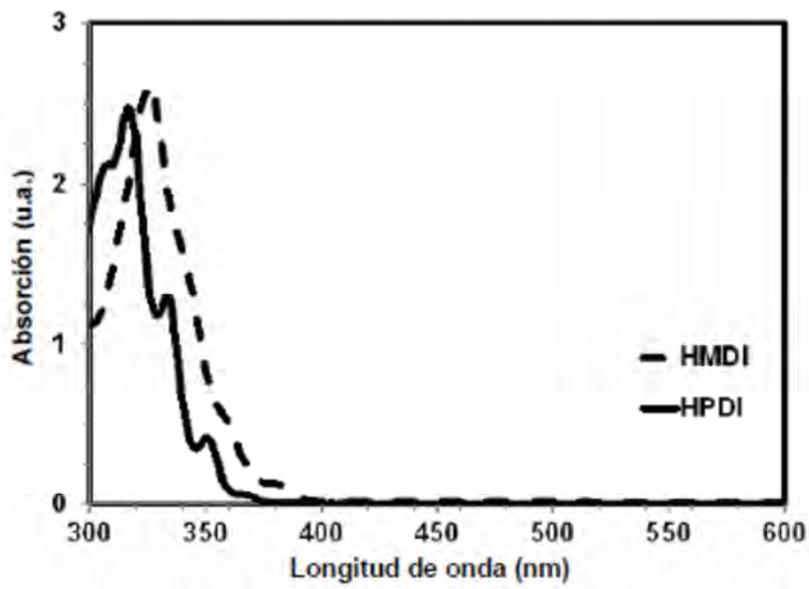


Figura 5

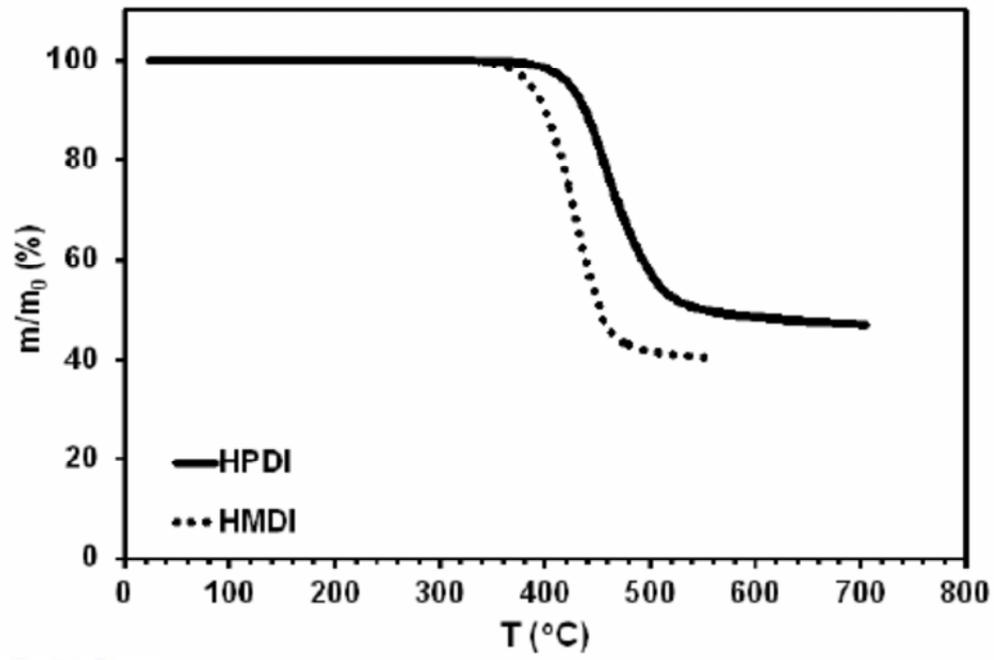


Figura 6

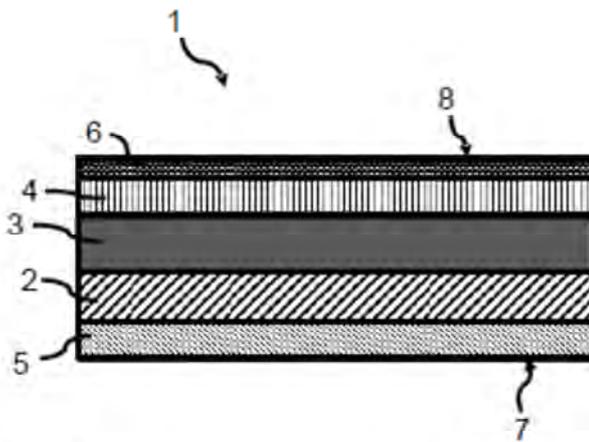


Figura 7

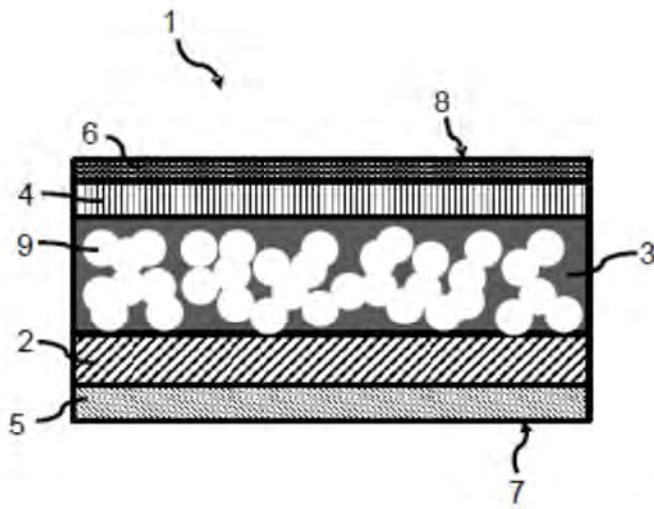
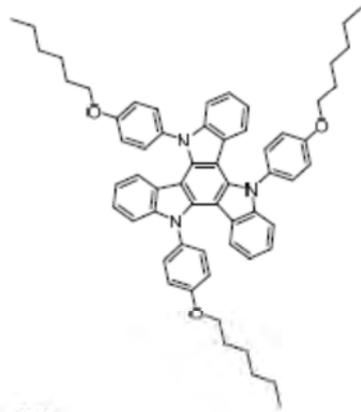
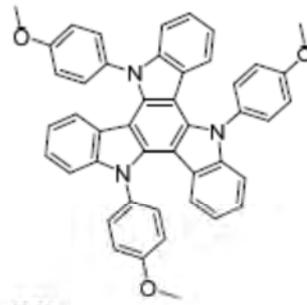


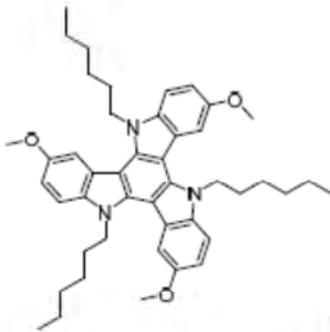
Figura 8



(S1)



(S2)



(S3)

Figura 9 A

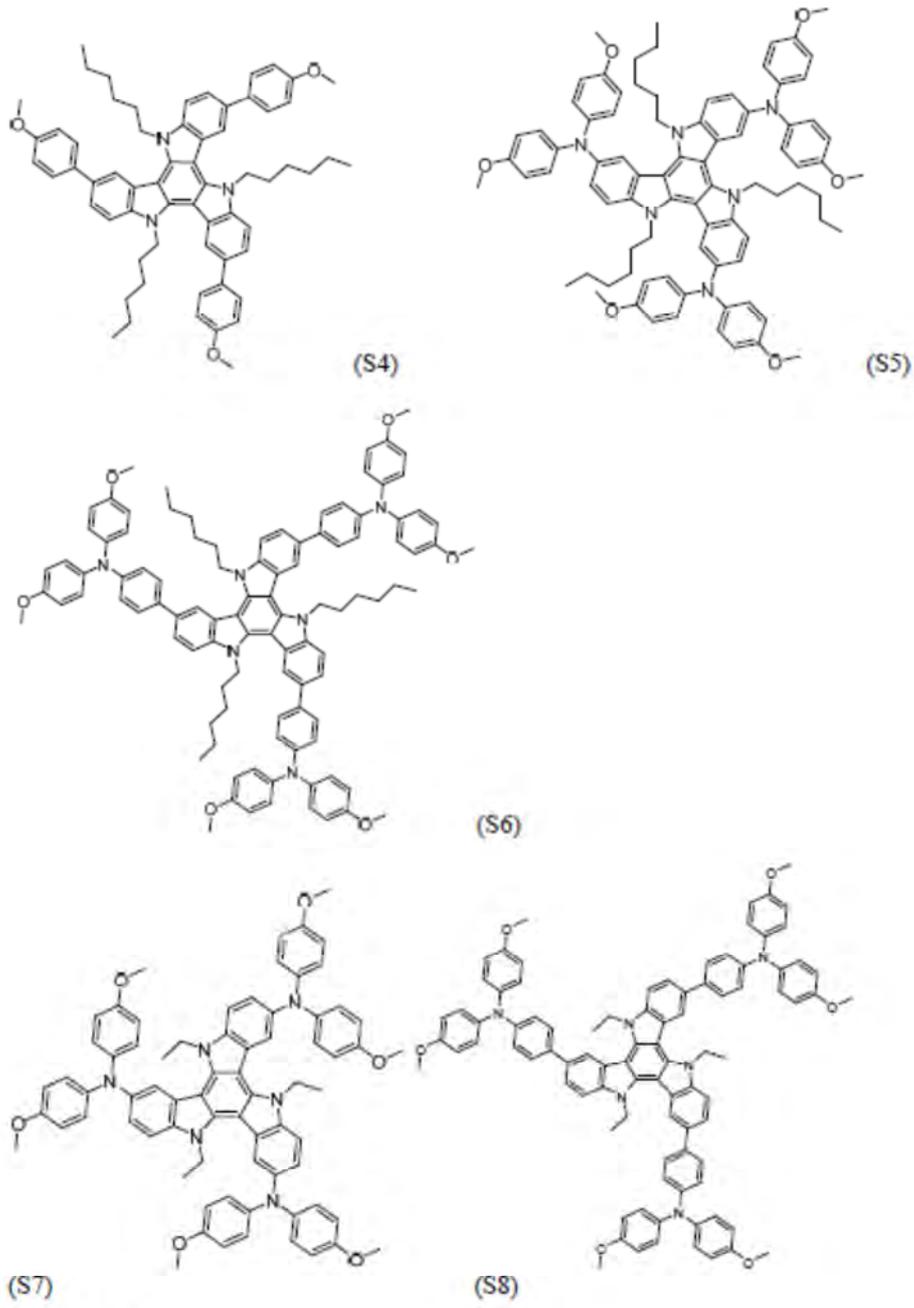


Figura 9 B