

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 860**

21 Número de solicitud: 201630446

51 Int. Cl.:

H01L 51/00 (2006.01)

H01L 31/0216 (2014.01)

C07D 207/00 (2006.01)

C07D 211/00 (2006.01)

C07D 213/00 (2006.01)

C07D 233/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

11.04.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

14.11.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070168

71 Solicitantes:

**ABENGOA RESEARCH S.L. (100.0%)
C/ Energía Solar, 1 Campus Palmas Altas
41014 Sevilla ES**

72 Inventor/es:

**AHMAD, Shahzada;
KAZIM, Samrana;
CALIÒ, Laura y
SALADO MANZORRO, Manuel**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

54 Título: **Materiales orgánicos de transporte de huecos que contienen un líquido iónico**

57 Resumen:

La presente invención se refiere a composiciones de transporte de huecos que contienen un material orgánico de transporte de carga y una sal que contiene un catión orgánico. Preferiblemente, la composición de transporte de huecos comprende un líquido iónico. El líquido iónico dopa eficazmente el material orgánico de transporte de carga. En una realización particular, el líquido iónico 1-butil-1-metilpiridin-1-io bis(trifluorometilsulfonil)imida (BMP TFSI) se usó como un dopante o aditivo. La invención se refiere además a dispositivos optoelectrónicos y/o electroquímicos que contienen la composición de transporte de huecos, en particular, células solares basadas en perovskita.

ES 2 641 860 A1

DESCRIPCIÓN

Materiales orgánicos de transporte de huecos que contienen un líquido iónico

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a composiciones de transporte de huecos, a dispositivos electroquímicos y/o optoelectrónicos, a células solares y al uso de un líquido iónico como aditivo y/o dopante de un material de transporte de carga.

10 Estado del arte

Recientemente, células solares híbridas de organo-plomo basadas en perovskita han mostrado el mejor rendimiento entre las células solares híbridas de estado sólido. La capa de transporte de huecos en las células solares de perovskita órgano-haluro de plomo representa uno de los componentes clave para lograr una alta eficiencia de conversión de potencia (PCE). Actualmente, para los mejores dispositivos de estado sólido, el Spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis (N, N-di-p-metoxifenil amina) -9,9-espirobifluoreno) dopado ha sido usado como material de transporte de huecos (HTM) para el transporte de los huecos desde la perovskita hacia el contraelectrodo de metal. J. Burschka, N. Pellet, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, P. Gao, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, Nature, 2013, 499, 316-319.

20

Sin embargo, Spiro-OMeTAD en su forma pura no es muy eficaz y conduce a eficiencias de conversión de potencia (PCE) muy bajas, debido a su baja conductividad y movilidad de los huecos, como se recoge en U. Bach, D. Lupo, P. Comt, J. E. Mose, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Sprietzer, M. Grätzel, Nature, 1998, 395, 583. Para superar este obstáculo, se utilizaron sales bis(trifluorometano) sulfonimida de litio (LiTFSI), y/o complejos de cobalto como p-dopantes para aumentar la concentración de huecos. Además, se utilizó 4-terc butilpiridina (t-BP) como aditivo para suprimir la recombinación de las cargas, como se describe en J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Choi, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, S. I. Seok, J. Mater. Chem. A, 2013, 1, 11842-11847. Ver también J. Burschka, A. Dualeh, F. Kessler, E. Baranoff, N. -L. Cevey-Ha, C. Yi, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, J. A.m. Chem. Soc. 2011, 133, 18042-18045. La adición de las sales de litio altamente higroscópicas se considera una solución intermedia pues por un lado mejora las propiedades fotovoltaicas del dispositivo, mientras que por otro lado disminuye su estabilidad.

30

La presente invención intenta proporcionar otros y/o diferentes aditivos, que son eficaces en el dopaje del material orgánico de transporte de huecos utilizado en estos dispositivos, pero que no presentan los inconvenientes de LiTFSI, de t-BP y de los complejos de cobalto. Es por tanto un objetivo el complementar o dopar el material de transporte de huecos con compuestos que no presentan los inconvenientes citados antes. En particular, es un objetivo evitar el efecto perjudicial de la sal a base de litio en la estabilidad de las células solares.

La presente invención aborda los problemas descritos anteriormente.

10 **SUMARIO DE LA INVENCION**

La presente invención se refiere a nuevos líquidos iónicos que permiten dopar de manera eficiente materiales de transporte de carga y, cuando se utilizan como un aditivo y/o dopante a un material orgánico de transporte de huecos (HTM), mejoran eficientemente las características de transporte de carga del material, mientras que no afectan o incluso aumentan la estabilidad de los dispositivos optoelectrónicos, en particular células solares sensibilizadas.

En un aspecto, la presente invención proporciona una composición de transporte de huecos que comprende un material orgánico de transporte de carga y un líquido iónico que comprende un catión A^+ , en la que A^+ es un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido de 5 ó 6 miembros que tiene 1-3 heteroátomos que se seleccionan independientemente de N, S y O, con la condición de que al menos uno de los heteroátomos es un átomo de nitrógeno cuaternario.

En un aspecto, la presente invención proporciona un dispositivo optoelectrónico y/o electroquímico, que comprende la composición de transporte de huecos de la invención.

En un aspecto, la presente invención proporciona el uso de un líquido iónico como dopante y/o aditivo a un material de transporte de carga y/o a una perovskita.

En un aspecto, la presente invención proporciona el uso de un líquido iónico como dopante y/o aditivo a un material de transporte de carga para uno o más seleccionados del grupo:

- dopaje un material de transporte de carga;
- aumento de la movilidad de carga de un material de transporte de carga;
- aumento de la conductividad de un material de transporte de carga; y/o

- aumento de la estabilidad de los materiales de transporte de carga, y en particular materiales de transporte de huecos (HTMs) y/o de un dispositivo optoelectrónico y/o electroquímico que comprende una capa de transporte de carga.

5 En un aspecto, la presente invención proporciona una célula solar, en particular una célula solar sensibilizada por colorante y/o basada en perovskita, que comprende la composición de transporte de huecos de la invención. En un aspecto, la presente invención proporciona una célula solar a base de óxido de perovskita. En una realización, la célula solar es una célula solar de estado sólido, preferiblemente una célula solar híbrida de estado sólido.

10

Breve descripción de los dibujos:

La Figura 1 muestra las curvas de J-V de células solares iluminadas, de acuerdo con las realizaciones preferidas de la invención en comparación con los dispositivos convencionales. Todos los dispositivos contienen Spiro-OMeTAD como HTM y diferentes concentraciones de líquido iónico BMP TFSI como dopante, o la sal LiTFSI y el aditivo t-BP convencionales. Uno de los dispositivos contiene solamente el HTM y ningún aditivo.

15

La Figura 2 muestra la eficiencia de conversión de fotones incidentes en electrones (IPCE) de los mismos dispositivos que se citan en la Figura 1, con la excepción del dispositivo que no contiene ningún aditivo.

20

La Figura 3 muestra las curvas J-V de células solares de acuerdo con otras realizaciones de la invención. En estos dispositivos, se comparó el líquido iónico BMIM TFSI como aditivo con combinaciones de diferentes líquidos iónicos en la capa de transporte de huecos.

25

La Figura 4 muestra las curvas de eficiencia de conversión de fotones incidentes en electrones (IPCE) para uno de los dispositivos que se citan en la Figura 3.

La Figura 5 muestra la curva de J-V de una célula solar de acuerdo con una realización de la invención, que contiene líquido iónico BMIM TFSI como dopante.

30

La Figura 6 muestra la estabilidad normalizada, medida para los dispositivos que contienen Spiro-OMeTAD como HTM y, o bien diferentes concentraciones de líquido iónico BMP TFSI como dopante, o de la sal LiTFSI y el aditivo t-BP convencionales. Los dispositivos se mantuvieron a temperatura ambiente fuera de la caja de guantes, con una humedad de

35

45%. Los dispositivos que contengan líquido iónico (IL) son claramente más estables que el dispositivo que contienen la sal LiTFSI y el aditivo t-BP convencionales.

La Figura 7 es una representación esquemática de una célula solar de acuerdo con una realización de la invención.

La Figura 8 es una representación esquemática de una célula solar de acuerdo con otra realización de la invención.

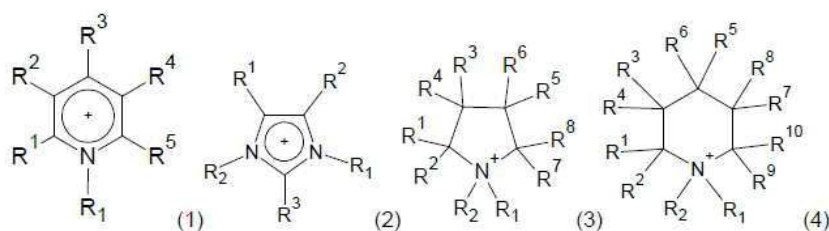
10 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La presente invención se refiere a aditivos y/o dopantes de materiales de transporte de carga y especialmente materiales orgánicos de transporte de carga. Preferiblemente, la invención proporciona composiciones y/o materiales de transporte de huecos. La invención se refiere a composiciones de transporte de huecos que comprenden materiales orgánicos de transporte de carga y los aditivos. Los aditivos son preferiblemente líquidos iónicos y/o sales fundidas. Preferiblemente, las sales fundidas y los líquidos iónicos tienen propiedades hidrofóbicas.

De acuerdo con la invención, el líquido iónico comprende un catión A^+ , donde A^+ es un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido de 5 ó 6 miembros, que tiene 1-3 heteroátomos, que se seleccionan independientemente de N, S y O, con la condición de que al menos uno de los heteroátomos es un átomo de nitrógeno cuaternario. Dicho anillo heterocíclico de 5 ó 6 miembros puede estar sustituido además por uno o más sustituyentes posiblemente presente en dicho átomo de nitrógeno cuaternario.

En una realización, dicho anillo de 5 ó 6 miembros comprende un átomo de nitrógeno sustituido y opcionalmente sustituyentes en los átomos de carbono.

En una realización, el catión A^+ se selecciona entre los compuestos de fórmulas (1) - (4) a continuación:



5 donde R^1 - R^{10} , R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, se seleccionan independientemente entre los sustituyentes que comprenden de 1-30 átomos de carbono y 0-20 heteroátomos siempre que, en R_1 y R_2 , dichos sustituyentes están conectados al átomo de nitrógeno por medio de un enlace simple C-N. R^1 - R^{10} y R_2 en la fórmula (2) además se pueden seleccionar de H. Además o en adición a dichos 0-20 heteroátomos, cualquier
10 sustituyente puede estar, independientemente, halogenado parcialmente o totalmente (Cl, Br, I, F), preferiblemente fluorado.

El término "independientemente", en este contexto, significa que uno cualquiera o más de un grupo de sustituyentes, tales como R^1 - R^{10} , R_1 y R_2 , pueden estar parcialmente o totalmente
15 halogenados, independientemente de si otros sustituyentes del mismo grupo están halogenados o no.

Los heteroátomos se seleccionan preferiblemente entre N, P, S, O, Se, Te, B, y Si. Preferiblemente, dichos sustituyentes comprenden de 1-30 átomos de carbono y 0-20
20 heteroátomos son sustituyentes que comprenden de 1-20 átomos de carbono y 0-10 heteroátomos, más preferiblemente son sustituyentes que comprenden de 1-15 átomos de carbono y 0-5 heteroátomos, más preferiblemente 1-10 átomos de carbono y 0 heteroátomos. Los halógenos opcionales no están incluidos en dicho número de 0-10 o 0-5 heteroátomos.

25 En una realización, R^1 - R^{10} , R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, se seleccionan independientemente de hidrocarburos C1-C30, que pueden estar parcialmente y/o totalmente halogenados, y que pueden estar sustituidos por uno o más seleccionados entre los grupos alcoxi, tioalquilo, -CN y/o -NO₂, y donde R^1 - R^{10} y opcionalmente R_2 en la fórmula
30 (2) se pueden seleccionar además de H. En una realización, dichos hidrocarburos C1-C30 están parcial o totalmente fluorados.

En una realización, R^1 - R^{10} , R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, se seleccionan independientemente de sustituyentes C1-C20, preferiblemente C1-C12 aromáticos y/o
35 alifáticos, que pueden estar totalmente o parcialmente halogenados, preferiblemente

fluorados, y donde R^1 - R^{10} y opcionalmente R_2 en la fórmula (2) se puede seleccionar además de H.

5 Si un sustituyente es aromático, tiene preferiblemente al menos 6 carbonos o 4-5 carbonos y uno o dos heteroátomos de N, O y/o S.

10 En una realización, R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, se seleccionan independientemente entre alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo que sean sustituidos o no sustituidos, donde dicho alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo pueden estar, independientemente, parcialmente o totalmente halogenados, por ejemplo fluorados. R_2 en la fórmula (2) además se puede seleccionar de H. R^1 a R^{10} , en tanto en cuanto estén presentes, se seleccionan independientemente entre H y entre alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo que están sustituidos o no sustituidos, donde dicho alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo pueden estar, independientemente, parcialmente o totalmente halogenados.

15 En una realización, los compuestos con fórmulas (1)-(4) comprenden por lo menos un alquilo en uno de R^1 - R^{10} que están presentes en el compuesto, mientras que los demás de los dichos R^1 - R^{10} , en tanto en cuanto estén presentes, son H. Dicho alquilo puede estar parcialmente o totalmente halogenado.

20 En una realización, R^1 - R^{10} , en tanto en cuanto estén presentes, son todos H, o en el compuesto (1) por lo menos uno de R^1 - R^5 es alquilo, mientras que los demás son H. Dicho alquilo puede estar parcialmente o totalmente halogenado.

25 En una realización, R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, están independientemente seleccionados entre alquilo C1-C10. R^2 en la fórmula (2) se puede seleccionar adicionalmente de H. Dichos alquilos C1-C10 pueden estar parcialmente o totalmente halogenados.

30 En una realización preferida, R^1 - R^{10} , en tanto en cuanto estén presentes, son todos H, o por lo menos uno es alquilo y todos los demás son H, y R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, son independientemente seleccionados entre alquilo C1-C10. Alguno o más de uno entre dichos alquilos pueden estar parcialmente o totalmente halogenados. R_2 en la fórmula (2) además se puede seleccionar de H. En particular, en el compuesto de piridinio
35 (1), al menos uno de R^1 - R^5 se selecciona entre H y un hidrocarburo distinto de H,

preferiblemente un alquilo (opcionalmente parcialmente o totalmente halogenado), siendo los otros H.

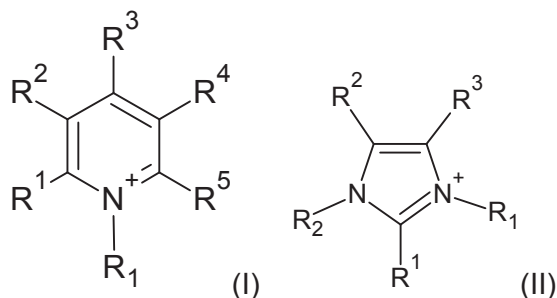
En una realización, A⁺ se selecciona del grupo de los compuestos de piridinio, imidazolio y/o pirrolidinio. Preferiblemente, A⁺ se selecciona del grupo de compuestos de piridinio y / o de imidazolio.

5

En una realización, dicho compuesto de piridinio, imidazolio y/o pirrolidinio, es un anillo de piridina, imidazol y pirrolidina, respectivamente, que está sustituido en el nitrógeno, y que puede comprender otros sustituyentes. En el caso del imidazolio, uno o preferiblemente ambos de los átomos de nitrógeno del anillo pueden estar sustituidos.

10

En una realización preferida, A⁺ se selecciona de los compuestos de fórmulas (I) y (II), respectivamente,



donde:

R₁ y R₂, en tanto en cuanto estén presentes, son seleccionados independientemente entre alquilo, alqueno, alquino o arilo sustituido o no sustituido, que, independientemente, puede estar halogenado total o parcialmente;

20

R¹ a R⁵, en tanto en cuanto estén presentes, se seleccionan independientemente entre H y alquilo, alqueno, alquino o arilo sustituido o no sustituido, que, independientemente, puede estar total o parcialmente halogenado.

25

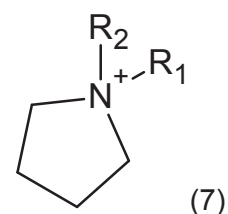
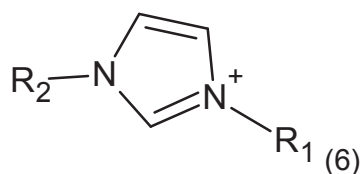
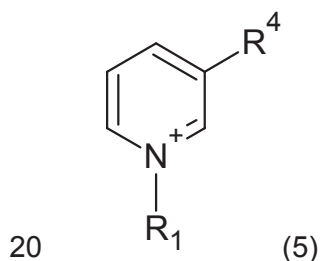
En una realización preferida, en las fórmulas (I)-(II), R¹ a R⁵, en tanto en cuanto estén presentes, son H. En la estructura de la fórmula (I), al menos uno de R¹ a R⁵ se selecciona entre H y alquilo, preferiblemente al menos uno de R¹ a R⁵ es un alquilo. Preferiblemente R⁴ en la fórmula (I) es un alquilo. Dicho alquilo puede estar totalmente o parcialmente halogenado.

30

En una realización preferida, en las fórmulas (I)-(II), R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, son seleccionados independientemente entre alquilo, alqueno, y alquino sustituido o no sustituido. Dicho alquilo, alqueno y alquino puede estar, independientemente, total o parcialmente halogenado. Preferiblemente, R^1 a R^5 , en tanto en cuanto estén presentes, son H o alquilo. Dicho alquilo puede estar total o parcialmente halogenado.

Preferiblemente, R^1 a R^5 , R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, se selecciona independientemente de alquilo C1-C15, alqueno C2-C15, alquino C2-C15 y de arilo C6-C15, alquilo, alqueno, alquino y/o arilo, los cuales pueden estar parcial o totalmente halogenados, y R^1 a R^8 , además se puede seleccionar de un H. Preferiblemente, dicho alquilo, alqueno, alquino o arilo se selecciona de alquilo C1-C10, alqueno C2-C10, alquino C2-C10 y de arilo C6-C12. Más preferentemente, R_1 y R_2 se seleccionan entre alquilo C1-C10, R^4 en la fórmula (I) se selecciona de alquilo C1-C10 y de H, y R^1 a R^3 y R^5 son H.

En una realización preferida, A^+ se selecciona entre los compuestos de fórmulas (5) a (7), respectivamente,



donde:

R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, se seleccionan independientemente entre alquilo, alqueno, alquino o arilo sustituido o no sustituido, donde dicho alquilo, alqueno, alquino o arilo puede estar, independientemente, parcial o totalmente halogenado, y R^4 se selecciona de alquilo y H, donde dicho alquilo puede estar parcial o totalmente halogenado. Preferiblemente, dicho alquilo, alqueno, alquino o arilo se selecciona de alquilo C1-C15, alqueno C2-C15, alquino C2-C15 y de C6-C15 arilo. Preferiblemente, dichos alquilo, alqueno, alquino o arilo se selecciona de alquilo C1-C10, alqueno C2-C10, alquino C2-C10 y de arilo C6-C12. Lo más preferiblemente, R_1 y R_2 se seleccionan de alquilo C1-C10 y R^4 se selecciona de alquilo C1-C10 y de H.

En una realización preferida, en uno cualquiera de dichos compuestos de piridinio, imidazolio y/o pirrolidinio, por ejemplo, de estructuras (1)-(7) o (I)-(II), R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, son seleccionados independientemente de alquilo C1-C10, donde uno o ambos de dichos alquilo C1-C10 puede estar, independientemente, parcial o totalmente halogenado. En estas realizaciones, R^1 a R^{10} , en tanto en cuanto estén presentes, son preferentemente H o alquilo. Si uno cualquiera o más de R^1 a R^{10} es alquilo, uno cualquiera o más de dichos alquilos pueden estar total o parcialmente halogenados.

En una realización, dicho catión A^+ es un di-alquil-imidazolio, donde uno o ambos de dichos grupos alquilo puede estar, independientemente, total o parcialmente halogenado.

En una realización, dicho catión A^+ es un metil- alquil- imidazolio, donde dicho alquilo puede estar total o parcialmente halogenado. Por ejemplo, dicho alquilo puede ser un alquilo C1-C10, que puede estar total o parcialmente halogenado, por ejemplo fluorado.

En una realización preferida, dicho catión A^+ se selecciona de 1-butil-3-metil-piridinio, 1-butil-3-metil-imidazolio y 1-metil-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,6- nonafluorohexilo)-1H-imidazol-3-io (MFHI +), en particular de 1-butil-3-metilpiridin-1-io y 1-butil-3-metil-1H-imidazol-3-io. Preferiblemente, el anión en este caso puede ser TFSI (Bis (trifluorometilsulfonil)imida) $((CF_3SO_2)_2N^-)$ y/o yoduro, por ejemplo.

El catión MFHI⁺ mencionado anteriormente es un ejemplo de un catión A^+ que comprende un sustituyente alquilo, que está parcialmente fluorado. En este caso, el sustituyente alquilo es $-CH_2-CH_2-(CF_2)_4-CF_3$. El solicitante observó que la presencia de MFHI⁺ yoduro mejora la estabilidad de los dispositivos de la invención.

El líquido iónico puede comprender cualquier anión adecuado. Para el propósito de ilustración, se proporcionan unas pocas estructuras, de las cuales se pueden seleccionar los aniones. En una realización, dicho líquido iónico comprende un anión seleccionado de haluros, tales como cloruro, bromuro, fluoruro, yoduro y de $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3CO_2)_2N^-$, BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2C^-$, $(CF_3CO_2)_2C^-$, y $N(CN)_2^-$. Los aniones preferidos son TFSI 15 y / o yoduro.

En una realización, la composición de transporte de huecos de la invención comprende una combinación de dos o más líquidos iónicos diferentes. Los dos o más líquidos iónicos

comprenden preferiblemente cationes A^+ que tienen estructuras diferentes. Los aniones pueden ser los mismos o diferentes.

5 En una realización, la composición de la invención comprende dos líquidos iónicos diferentes, que comprenden cationes $A1^+$ y $A2^+$, donde $A1^+$ y $A2^+$ se seleccionan independientemente a partir de cationes A^+ tal como se define en otra parte en esta memoria descriptiva.

10 En una realización preferida, uno de los líquidos iónicos diferentes comprende un compuesto de piridinio y el otro comprende un compuesto de imidazolio. Preferiblemente, se selecciona $A1^+$ de compuestos de piridinio y $A2^+$ se selecciona de compuestos de imidazolio como se define en la presente memoria descriptiva.

15 En una realización preferida, la composición de transporte de huecos comprende un compuesto ($A1^+$) de fórmula (1) y un compuesto ($A2^+$) de fórmula (2) como se define anteriormente. Preferiblemente, la composición de transporte de huecos comprende un compuesto ($A1^+$) de fórmula (I) y un compuesto ($A2^+$) de fórmula (II) como se define anteriormente. Preferiblemente, la composición de transporte de huecos comprende un compuesto ($A1^+$) de fórmula (5) y un compuesto ($A2^+$) de fórmula (6) como se define
20 anteriormente.

En una realización preferida, la composición de transporte de huecos comprende 1-butil-1-metilpiridinio y 1-butil-3-metilimidazolio.

25 Para los fines de la presente memoria descriptiva, el total de los porcentajes en peso (100 en peso%) está formado por el total de los materiales orgánicos de transporte de carga, los uno o más líquidos iónicos presentes en la composición y compuestos o aditivos adicionales opcionales. Preferiblemente, la composición del transporte de huecos se considera libre de cualquier disolvente, y cualquier disolvente residual no está incluido en los porcentajes
30 proporcionados en esta memoria descriptiva.

No se excluye que la composición comprenda varios materiales orgánicos de transporte de carga estructuralmente diferentes. En una realización preferida, la composición comprende sólo un material orgánico de transporte de carga estructuralmente definido, que es
35 preferiblemente una molécula pequeña o un polímero caracterizado particularmente, como

se discute en esta memoria descriptiva en otro lugar. En una realización preferida, la composición de transporte de huecos está libre de otros aditivos además del material de transporte de carga y uno o más líquidos iónicos, o comprende menos de 5% en peso o menos de 10% molar de otros aditivos, además del material orgánico de transporte de carga y el uno o más líquidos iónicos.

En una realización preferida, la composición de transporte de huecos comprende de 0,1% hasta 50% en peso de los líquidos iónicos y del 50% hasta 99,9% en peso del material orgánico de transporte de carga.

En una realización preferida, la composición de transporte de huecos comprende de 0,3% hasta 30% en peso de líquidos iónicos y del 70% hasta 99,7% en peso del material orgánico de transporte de carga y opcionalmente otros aditivos. Los otros aditivos opcionales están por lo tanto incluidos en el porcentaje del material orgánico de transporte de carga (60 a 99,9% en peso).

Preferiblemente, la composición de transporte de huecos comprende de 0,5% hasta 20% en peso de líquidos iónicos y del 80% hasta 99,5% en peso de material orgánico de transporte de carga y opcionalmente otros aditivos.

En una realización, la composición de transporte de huecos comprende del 1,0% hasta el 15% en peso de líquidos iónicos y del 85% hasta 99,0% en peso del material orgánico de transporte de carga y opcionalmente otros aditivos.

En una realización, la composición de transporte de huecos comprende del 1,25% hasta el 10% en peso de líquidos iónicos y del 90% hasta el 98,75% en peso del material orgánico de transporte de carga y opcionalmente otros aditivos.

En una realización, la composición de transporte de huecos comprende del 1,5% hasta el 8% en peso de líquidos iónicos y del 92% hasta el 98,5% en peso del material orgánico de transporte de carga y opcionalmente otros aditivos, preferiblemente de 1,8% hasta 5% en peso de los líquidos iónicos y del 95% hasta el 98,2% en peso del material orgánico de transporte de carga y opcionalmente otro aditivos.

En una realización, la composición de transporte de huecos comprende del 0,05% al 6,0% en peso de líquidos iónicos, preferiblemente menos de 5% en peso, y lo más preferiblemente menos del 1,0% al 5% en peso de líquidos iónicos.

- 5 En una realización preferida, la composición de transporte de huecos está libre de otros dopantes o aditivos. Preferiblemente, la composición del transporte de huecos está libre de 4-terc-butilpiridina (t-BP) y/o de litio. Preferiblemente, la composición de transporte de huecos comprende menos de 4% en peso, más preferiblemente menos de 2% en peso, incluso más preferiblemente menos de 1% en peso y lo más preferiblemente menos de 0,5%
10 en peso de uno cualquiera del grupo seleccionado entre litio y t-BP. Se prefiere particularmente una baja cantidad o la ausencia de iones de litio.

Si el material orgánico de transporte de huecos es una molécula pequeña (en contraposición a un polímero), las concentraciones molares de los líquidos iónicos en comparación con el
15 material orgánico de transporte de carga pueden también ser significativas.

En una realización, la composición de transporte de huecos comprende del 0,5% hasta el 50% molar de los líquidos iónicos y del 50% hasta 99,5% molar del material orgánico de transporte de carga y opcionalmente otros aditivos. Los otros aditivos opcionales se incluyen
20 en el porcentaje del material orgánico de transporte de carga (del 50 al 99,9 % molar). Preferiblemente, la composición de transporte de huecos comprende de 1,0% hasta 40% molar de los líquidos iónicos y del 60% hasta el 99,0% molar del material orgánico de transporte de carga y, opcionalmente, otros aditivos.

25 En una realización, la composición de transporte de huecos comprende del 2,5% hasta 30% molar de los líquidos iónicos y del 70% hasta 97,5% molar del material orgánico de transporte de carga y opcionalmente otros aditivos.

En una realización, la composición de transporte de huecos comprende del 3% hasta el 25%
30 molar de líquidos iónicos y del 75% hasta el 97% molar del material orgánico de transporte de carga y opcionalmente otros aditivos.

En una realización, la composición de transporte de huecos comprende del 4,5% hasta el 20% molar de los líquidos iónicos y del 80% al 95,5% molar del material orgánico de
35 transporte de carga y opcionalmente otros aditivos, preferentemente de 5% al 15% molar de

líquidos iónicos y del 85% al 95% molar del material orgánico de transporte de carga y, opcionalmente, otros aditivos.

5 Como se ha indicado anteriormente, la composición de transporte de huecos esta preferiblemente sustancialmente libre de otros dopantes o aditivos. Preferiblemente, la composición de transporte de huecos comprende menos del 4% molar, más preferiblemente menos de 2,5% molar, incluso más preferiblemente menos de 1% molar y lo más preferiblemente menos de 0,5% molar de uno cualquiera del grupo seleccionado entre litio y t-BP. Preferiblemente, los iones de litio están ausentes o presentes en bajas
10 concentraciones, como se ha indicado.

La composición de transporte de huecos comprende preferiblemente un líquido iónico. De acuerdo con la definición generalmente usada del término, un "líquido iónico" es una sal que es líquida a 100 ° C. En una realización, el líquido iónico de la invención es líquido a 50 ° C,
15 preferiblemente a 40 ° C.

Un material se considera líquido, si tiene propiedades líquidas medibles, en particular, si tiene la propiedad de un fluido (en oposición a un cuerpo sólido) y cualquier viscosidad medible. De acuerdo con una realización preferida, un material se considera como líquido, si
20 tiene una viscosidad de 20.000 cps (centipoises) o inferior, preferiblemente 15.000 cps o inferior, más preferiblemente 10.000 cps o inferior, lo más preferiblemente 5.000 cps o inferior. Los términos "fundido" o "co-fundido" también se refieren a "líquido" como se define aquí. El término líquido no se refiere al estado gaseoso.

25 De acuerdo con una realización preferida, el líquido iónico usado en la presente invención es líquido a temperatura ambiente o superior. El término "temperatura ambiente" se refiere a la temperatura de 25°C.

La composición de transporte de huecos comprende un material de transporte de cargas,
30 preferiblemente un material de transporte de huecos (HTM). El material de transporte de cargas es preferiblemente un material orgánico de transporte de cargas, tal como un HTM orgánico. Un material orgánico de transporte de carga está caracterizado porque las cargas eléctricas, en particular los agujeros y electrones, se mueven por medio de movimiento electrónicos a través del material. Las cargas generalmente no son transportadas por
35 difusión de moléculas, como sería el caso en electrolitos líquidos, por ejemplo. En

consecuencia, la composición orgánica de transporte de carga y/o el material de transporte de carga de la presente invención preferiblemente no es un electrolito.

5 En una realización preferida, el material de transporte de cargas es Spiro-OMeTAD (2,2', 7,7'-tetraquis (N, N-di-p-metoxifenilamino) -9,9-espirobifluoreno). Sin embargo, la presente invención no se limita a un HTM en particular, y HTMs distintos de Spiro-OMeTAD pueden ser dopados o complementados con uno o más líquidos iónicos de acuerdo con la presente invención.

10 WO 2007/107961 da a conocer un material orgánico de transporte de carga, tal como tris(pmetoxietoxifenil)amina (TMPA) y otros compuestos. Una particularidad de estos compuestos es que pueden estar en forma líquida al menos durante el procesamiento de los dispositivos optoelectrónicos. Estos compuestos se pueden utilizar como materiales de transporte de carga de acuerdo con la presente invención.

15 Abate et al, Energy Environ. Sci., 2015,8, 2946-2953, describen trifenilaminas enlazadas por silolotiofeno como materiales de transporte de huecos estables para células solares basadas en perovskita con una alta eficiencia. Estos materiales de transporte de carga también se pueden usar para el propósito de la presente invención.

20 F. J. Ramos et al, RSC Adv., 2015,5, 53426-53432, y R. Kasparas et al, "Triazatruxene-based Hole Transporting Materials for Highly Efficient Perovskite Solar Cells, Journal of the American Chemical Society, 2015, 137 (51), 16172-16178 da a conocer 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-
25 (hexiloxi)fenil)-10,15-dihidro-5H-diindolo [3,2-a:3',2'-c] carbazol (HPDI) y otros materiales de transporte de carga basados en un núcleo de triazatruxeno.

En una realización, el material orgánico de transporte de carga se selecciona de espirofluorenos, tales como spiro-OMeTAD (2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-p-metoxifenil amina)-
30 9,9-espirobifluoreno) y derivados de este y otros espirofluorenos, carbazol y sus derivados, triazatruxeno y derivados de los mismos, compuestos que comprenden el núcleo de tiofeno y derivados de los mismos, trifenilamina y sus derivados, acene y derivados de los mismos, y 2',7'-bis(4-metoxifenil)amino)espiro[ciclopenta [2,1-b:3,4-b']ditiofeno-4,9'-fluoreno y derivados de los mismos.

35

En una realización, el material orgánico de transporte de carga es de 2',7'-bis(4-metoxifenil)amino)espiro[ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditiófono-4,9'-fluoreno (FDT). Este compuesto mostró propiedades interesantes como materiales orgánicos de transporte de carga, en particular, cuando se combina con el aditivo de líquido iónico de acuerdo con la invención.

En una realización preferida, el material orgánico de transporte de carga es un compuesto no polimérico y/o una molécula pequeña. Para el propósito de esta memoria descriptiva, una molécula pequeña es un compuesto que tiene un peso molecular (o masa molecular) de ≤ 5.000 , preferiblemente ≤ 4.000 , más preferiblemente ≤ 3.000 y lo más preferiblemente ≤ 2.000 (dalton).

En una realización alternativa, el material orgánico de transporte de carga puede ser un compuesto polimérico. Ejemplos de materiales orgánicos de transporte de carga son poli-3,4-etilendioxitiofeno (PEDOT), en particular PEDOT: PSS, politriarilaminas, tales como (PTAA) y sus derivados que contienen fluoreno e indenofluoreno, llamado PF8-TAA, y PIF8-TAA, derivados de polifluoreno (PFO, TFB y PFB), polianilina (PANI), poli (p-fenileno) (PPP), politiofeno (PT) y sus derivados, tales como tiofeno poli3-hexil tiofeno (P3HT) y poli (4,4 'bis (N-carbazolilo) -1,1'-bifenil) (PPN).

En una realización, el material orgánico de transporte de carga comprende uno o más seleccionados a partir del grupo de: PTAA (poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amina]), P3HT (poli(3-hexiltiofeno-2,5-diilo)), PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioxitiofeno): poliestireno sulfonato), PF8-TAA (poli[[2,4-dimetilfenil)imino]-1,4-fenileno(9,9-dioctil-9H-fluoreno-2,7-diilo)-1,4fenileno]), PIF8-TAA (poli[[2,4-dimetilfenil)imino]-1,4-fenileno(6,12-dihidro-6,6,12,12-tetraoctilindeno[1,2-b]fluoreno-2,8-diilo)-1,4-fenileno]), PFO (poli(9,9-dioctilfluorenil-2,7-diilo)), TFB (poli[(9,9-dioctil fluorenilo-2,7-diilo)-co-(4,4'-(N-(4-sec-butilfenil)difenilamina))]), PFB (poli(9,9-dioctilfluoreno-co-bis-N,N-(4-butilfenil)-bis-N,N-fenil-1,4-fenilendiamina)), PANI (polianilina), PPP (poli (p-fenileno)), PT (politiofeno), PPN (poli(4,4'-bis(N-carbazolilo)-1,1'-bifenil)), S197 (oligomero de triarilamina sustituida con (2,4-dimetoxi-fenilo), PCPDTBT (poli-[2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diilo[4,4-bis(2-etilhexil)4H-ciclopenta[2,1-b:3,4b']ditiófono-2,6-diilo]), PCDTBT (poli-[[9-(1-octilnonil)-9H-carbazol-2,7-diilo]-2,5-tiofenodiilo-2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diilo-2,5-tiofenodiilo]), PCBTDPP (Poli[N-90-heptadecanyl-2,7carbazol-alt-3,6-bis(tiofen-5-il)-2,5-dioctil-2,5-dihidropirrol[3,4] pirrol-1,4-diona]), PDPPDBTE (poli[2,5-bis(2-decildodecil)pirrol[3,4-c]pirrol-1,4(2H, 5H)-diona-(E)-1,2-

di(2,2-bitiofen-5-il)eteno]), PTB7-Th (poli[[2,6'-4,8-di(5-etilhexiltienil) benzo[1,2-b;3,3-b]ditiofeno][3-fluoro-2[(2-etilhexil)carbonil]tien[3,4-b]tifenodiilo]]), PBDTTT-C (poli[(4,8-bis-(2-etilhexiloxi)benzo [1,2-b;4,5-b']ditiofeno)-2,6-diilo-alt-(4- (2-etilhexanoil)-tieno[3,4-b]tiofeno)-2,6-diilo]), PDPP3T (poli[{2,5-bis(2-hexildecilo) -2,3,5,6-tetrahidro-3,6-dioxopirrol [3,4-c]pirrol-1,4-diilo}-alt-{{2,2 ': 5', 2"-terctiofeno] -5,5 "-diilo}}]), y derivados de uno o más de los anteriormente citados.

Los materiales de transporte de carga no poliméricos y polímeros mencionados anteriormente son ejemplos de materiales orgánicos que pueden ser dopados por medio de la adición de un líquido iónico de acuerdo con la presente invención.

La presente invención abarca dispositivos optoelectrónicos y/o electroquímicos que comprenden una capa de transporte de huecos que comprende la composición de transporte de huecos de la invención. Ejemplos de dispositivos son células solares, como las células solares sensibilizadas, por ejemplo células solares sensibilizadas por colorante o células solares sensibilizadas por perovskita. En una realización, la célula solar es una célula solar de una perovskita orgánica-inorgánica o una basada en óxidos de perovskita. Preferiblemente, las células solares sensibilizadas son dispositivos de estado sólido y / o carecen de un electrolito, en particular, un electrolito líquido que comprende un par redox. En una realización, la célula solar es una célula solar híbrida basada en estado sólido.

Las figuras 7 y 8 ilustran esquemáticamente las células solares 1 preparadas de acuerdo con la invención. Las células solares de la invención son generalmente dispositivos planos y/o en capas, que comprenden dos lados opuestos 7 y 8. El dispositivo de la figura 7 comprende una capa 5 conductora colectora de corriente, una capa 2 de semiconductor de tipo n, un recolector de luz o capa sensibilizada 3, una capa de transporte de huecos 4 y una capa conductora 6 que proporciona corriente, donde la capa de transporte de huecos 4 se encuentra entre dicha capa de recolección de la luz 3 y dicha capa 6 para proporcionar corriente, dicha capa transportadora de huecos comprendiendo una composición de transporte de carga de la invención.

En otra realización, la invención proporciona una célula solar 1, como se ilustra en la Figura 8, que comprende una estructura de aumento de superficie 9. Los números de referencia restantes son como se da a conocer con respecto a la figura 7. La estructura de aumento de superficie 9 puede ser una estructura nanoporosa, mesoscópica, que puede estar hecha a

partir de nanopartículas, por ejemplo. La estructura de aumento superficie 9 puede ser un óxido aislante, por ejemplo, alúmina (Al_2O_3), zirconia, óxido de silicio (SiO_2), etc., o un material semiconductor tipo-n y / o puede comprender el mismo material que la capa 2. Se pueden usar dióxido de titanio (TiO_2) u otros materiales semiconductores de óxido de metal para las capas 2 y/o 9, por ejemplo. La capa de recolección de luz 3 se proporciona preferiblemente entre la estructura de aumento de superficie 9 y la capa de transporte de huecos 4 que comprende la composición de la invención.

Ejemplos 1-4 y Ejemplos comparativos 5-6

10 Material y métodos

Los productos químicos fueron adquiridos en Sigma Aldrich o Agros y fueron empleados tal cual. Spiro-OMeTAD representa 2,2', 7,7'-tetrakis (N, N-di-p-metoxifenilamina)-9,9-espirobifluoreno (Spiro-MeOTAD) se adquirió de Merck KGaA, mientras el yoduro de metilamina, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ (IMA), se sintetizó de acuerdo con la bibliografía conocida.

15

Fabricación de dispositivos:

Los dispositivos de células solares de perovskita (CSP) fueron fabricados en vidrio recubierto con FTO (TEC, Pilkington) modelada con patrón mediante grabado láser. Antes de cualquier deposición, los sustratos se limpiaron utilizando una solución de Hellmanex® y se enjuagaron con agua desionizada y etanol. Después de esto, se sometieron a ultrasonidos en acetona, se enjuagaron con etanol y 2-propanol y se secaron a través de aire comprimido. Una capa compacta de TiO_2 se depositó mediante pirólisis por pulverización a 450 °C usando 1 ml de bis diisopropóxido de titanio (acetil acetato) como solución precursora (75% en 2-propanol, Sigma Aldrich) en 19 ml de etanol puro usando O_2 como gas portador. Después de la deposición de la capa de bloqueo (capa compacta de TiO_2), los sustratos se mantuvieron durante 30 minutos más a 450 °C para la formación de la fase anatasa. Una vez que las muestras alcanzaron la temperatura ambiente, se trataron con tetracloruro de titanio (TiCl_4) (inmersión en una solución 0,02 M de TiCl_4 en agua desionizada a 70 °C durante 30 minutos) con el objetivo de obtener una capa homogénea. A continuación, las muestras se lavaron con agua desionizada, se calentaron a 500 °C durante 10 minutos y se enfriaron a temperatura ambiente. Después de esto, una capa mesoporosa de TiO_2 (Dyesol, 30NRD) fue depositada por recubrimiento por centrifugación (4.000 rpm durante 30 s con una aceleración de 2.000 rpm segundos⁻¹) y las muestras fueron recocidas por calentamiento de las mismas de manera progresiva a 450 °C durante 2 horas. Encima

de esto, una perovskita mixta de catión y haluro ((FAPbI₃)_{0,85}(MAPbBr₃)_{0,15}) fue depositada por un método en un paso.

Una mezcla 1,4 M de yoduro de plomo (PbI₂), bromuro de plomo (PbBr₂) y una mezcla de yoduro de formamidio (FAI) y bromuro de metilamonio (MABR) se mezclaron en una mezcla de disolventes de N, N-dimetilformamida (DMF) y dimetilsulfóxido (DMSO). La solución se preparó dentro de una caja de guantes de argón bajo condiciones controladas de humedad y oxígeno (nivel de H₂O: <1 ppm y el nivel de O₂: <10 ppm) y se mantuvo en agitación a 80 °C durante la noche con el fin de disolver completamente el PbI₂. La deposición de la perovskita se llevó a cabo por un método de un paso con ingeniería de disolvente. En este método, la solución precursora de perovskita se depositó por recubrimiento por centrifugación sobre la parte superior de la capa mesoporosa a 1.000 rpm durante 10 segundos y, a continuación 6.000 rpm durante 30 segundos. Durante el segundo paso, el clorobenceno se goteó en el centro del sustrato en los últimos 15 segundos. Después del tratamiento con disolvente, las películas se transfirieron a una placa caliente y se recoció a 100 °C durante 60 minutos.

Preparación del HTM:

Para el material de transporte de huecos, se disolvieron 72,3 mg de Spiro-MeOTAD en 1 ml de clorobenceno. El líquido iónico 1-butil-1-metilpiridin-1-ilo bis(trifluorometilsulfonil) imida (BMP TFSI) se utilizó como dopante / aditivo para Spiro-MeOTAD.

La solución madre de líquido iónico se preparó añadiendo 35 mg de 1-butil-1-metilpiridin-1-ilo bis (trifluorometilsulfonil)imida (BMP TFSI) en 1 ml de acetonitrilo. Luego, las soluciones de la capa de transporte de huecos se prepararon añadiendo diferentes cantidades de esta solución madre de líquido iónico en la solución de 72,3 mg / ml Spiro-MeOTAD para obtener 0 mM, 3,2 mM, 4,7 mM, 6,1 mM y 7,5 mM de concentración de BMP TFSI respectivamente. Para la comparación, la solución estándar dopada de Spiro-MeOTAD se preparó disolviendo 72,3 mg de Spiro-MeOTAD en 1 ml de clorobenceno, y añadiendo como aditivos estándar 17,5 µl de una solución madre de bis- (trifluorometilsulfonil)imida de litio (LiTFSI) (520 mg de LiTFSI en 1 ml de acetonitrilo), 21,9 µl de una solución madre de FK209 (Tris (2- (1H-pirazol-1-ilo)-4-terc-butilpiridina)-cobalto (III)Tris(bis(trifluorometilsulfonil)imida))) (400 mg en 1 ml de acetonitrilo) y 28,8 µl de 4-terc-butilpiridina (t-BP).

A continuación, 35 μ l de cada solución HTM se gotearon sobre los sustratos de perovskita de la muestras de células solares descritos anteriormente, y las muestras se recubrieron por centrifugación a 4.000 rpm durante 30 segundos.

- 5 Después, se usaron 80 nm de oro como cátodo el cual se evaporó térmicamente sobre el HTM bajo un vacío entre $1 \cdot 10^{-6}$ y $1 \cdot 10^{-5}$ torr, tal como para obtener células solares de los ejemplos.

Caracterización:

- 10 Las curvas de densidad de corriente-tensión se registraron con un equipo de medida Keithley 2.400 bajo iluminación AM 1,5 G, 100 $\text{mW} \cdot \text{cm}^2$ de un simulador solar de 450 W (Oriel 94023 A) con certificado de Clase AAA certificada, 450 W. La potencia de la luz se calibró usando una célula solar de silicio monocristalino certificada calibrada. Una máscara de metal negro ($0,16 \text{ cm}^2$) se utilizó sobre el área activa de la célula solar cuadrada ($0,5$
- 15 cm^2) para reducir la influencia de la luz dispersada.

Las mediciones de IPCE se realizaron utilizando una lámpara de Xenón de 150 W Newport acoplado a un monocromador Oriel Cornerstone 260 motorizado de $\frac{1}{4}$ m como fuente de luz, y un 2936-R Medidor de energía para medir la corriente de cortocircuito.

20

Resultados y discusión:

El rendimiento fotovoltaico de los dispositivos preparados se muestra en las figuras 1 y 2 y en la Tabla 1 a continuación.

- 25 Tabla 1: Propiedades fotovoltaicas de los dispositivos preparados usando diferentes concentraciones del líquido iónico BMP TFSI y comparación con Spiro-OMeTAD usando FK209 como dopante, la sal LiTFSI y aditivos t-BP.

Ejemplo	Composición de HTM	J_{sc} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
1	Spiro + BMP (3,2 mM)	21,69	0,99	58,68	12,60
2	Spiro + BMP (4,7 mM)	21,17	1,02	65,12	14,06
3	Spiro + BMP (6,1 mM)	21,12	1,00	57,91	12,24
4	Spiro + BMP (7,5 mM)	20,74	1,00	58,90	12,19
5	Spiro estándar + LiTFSI + t-BP + FK209	21,37	0,95	73,45	14,96

6	Spiro solo	18,38	0,57	32,53	3,45
---	------------	-------	------	-------	------

Todos los HTM con BMP TFSI mostraron al menos bueno o mejor rendimiento que HTM 6 que contiene sólo Spiro-OMeTAD. La célula del Ejemplo 2 mostró el mejor rendimiento de todos dispositivos, y, en particular, un mayor rendimiento que la célula del Ejemplo 3 y 4, que tenían una mayor concentración de BMP. En el caso de la célula solar del Ejemplo 6 (comparativo) que contiene Spiro-OMeTAD puro, el voltaje de circuito abierto (Voc) y la densidad de corriente de cortocircuito (Jsc) eran alrededor de 0,57 V y 18,38 mA.cm⁻², respectivamente. Mientras que en el caso de la célula solar de Ejemplo 2, los valores Voc y Jsc se han mejorado en gran medida a 1,02 V y 21,17 mA.cm⁻², respectivamente. El factor de llenado (FF), que revela la resistencia intrínseca y el grado de recombinación de carga, también aumentó de aproximadamente 32,5% a 65,1%. Aparentemente, los dispositivos del Ejemplo 2 exhiben la concentración óptima de líquido iónico BMP TFSI para HTM Spiro-OMeTAD y mostró el mejor comportamiento al lograr una eficiencia de conversión de energía (PCE) de 14,06%. Este valor PCE es muy próximo al de las células solares convencionales basadas en HTM spiro-OMeTAD que contiene FK209 como dopante, y los aditivos LiTFSI y t-BP (PCE = 14,96%, Ejemplo comparativo 5).

Estos resultados muestran que los líquidos iónicos son unos candidatos prometedores para el dopaje carga orgánica materiales de transporte.

La Figura 2 revela, además, que en todos los ejemplos 1-4, se observó una amplia meseta sobre la totalidad visible de rango espectral y hasta 85% de los fotones pueden ser convertidos con éxito en electricidad en el caso de la concentración optimizada usada en los Ejemplos 1-4. El IPCE más alto se observó en la célula del Ejemplo 2. Estos resultados estaban en acuerdo con las mediciones J-V.

La Tabla 2 muestra las cantidades en porcentaje en peso y el porcentaje en moles de HTM y líquido iónico en las composiciones de transporte de huecos de los Ejemplos 1-4.

Tabla 2: Porcentajes molar y en peso de HTM y LI (Líquido iónico) en las composiciones de transporte de huecos de la invención.

Ejemplo	Ratio molar (LI/HTM)	Mol (%) HTM)	Mol (%) LI)	Ratio en peso (LI/HTM)	Peso (%) HTM)	Peso (%) LI)	PCE (%)
---------	----------------------	--------------	-------------	------------------------	---------------	--------------	---------

1	0,0562	94,7	5,3	0,0194	98,1	1,9	12,60
2	0,0843	92,2	7,8	0,0290	97,2	2,8	14,06
3	0,1124	89,9	10,1	0,0387	96,3	3,7	12,24
4	0,1404	87,7	12,3	0,0484	95,4	4,6	12,19
5			0,0			0,0	14,96
6	0,0000	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0	3,45

Los valores de las eficiencias de conversión de potencia (PCE) en la Tabla 2 fueron tomados de la Tabla 1. Los valores más altos fueron para los dispositivos de los Ejemplos 1-4, pero comenzó a disminuir ligeramente en Ejemplo 3. En consecuencia, se lograron resultados especialmente buenos cuando las composiciones de transporte de huecos (100% = HTM + LI) contenían aproximadamente desde 5,3% hasta 12,3% molar de líquido iónico (87,7-94,7% molar de HTM orgánico) y 1,9% a 4,6% en peso de líquido iónico (98,1% a 95,4% en peso de HTM), respectivamente.

10 **Ejemplos 7-12: combinaciones de líquidos iónicos BMIM**

Se prepararon células solares como se ha descrito anteriormente para los Ejemplos 1-6, usando 1-butil-3-metil-1H-imidazol-3-io bis((trifluorometil)sulfonil)imida (BMIM TFSI) (Ejemplo 7) y combinaciones de BMIM TFSI con 1-butil-3-metilpiridin-1-io bis((trifluorometil)sulfonil)imida (BMP TFSI).

15

En los Ejemplos 7-12, la cantidad y las concentraciones molares del líquido iónico (Ejemplo 7) o la combinación de líquidos iónicos (Ejemplos 8-12) se mantuvo constante en los valores correspondientes al Ejemplo 2 anterior (4,7 mM). Se observa que el peso molecular de BMIM TFSI y BMP TFSI son muy similares, de tal manera que las relaciones indicadas en la

20 Tabla 3 reflejan relaciones en peso, así como relaciones molares de los dos cationes (P.M. (BMP TFSI) = 430,05; P.M. (BMIM TFSI) = 419,36).

Tabla 3: Eficiencias de conversión de potencia en las células solares basadas en el líquido iónico BMIM TFSI y combinaciones de los líquidos iónicos.

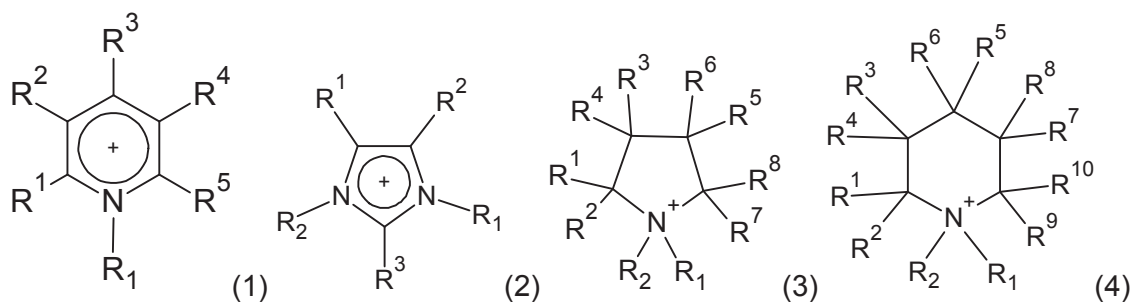
Ejemplo	Composición de HTM	Voc (V)	Jsc (mA·cm ⁻²)	FF (%)	PCE (%)
7	BMIM (4,7 mM)	1,01	17,61	51,24	9,09

8	BMIM:BMP 3:2 (4,7 mM)	0,98	15,75	49,75	7,66
9	BMIM:BMP 2:3 4,7 mM)	0,99	15,53	49,51	7,64
10	BMIM:BMP 1:1 (4,7 mM)	0,95	19,47	46,77	8,63
11	BMIM:BMP 2:1 (4,7 mM)	0,87	15,09	32,08	4,21
12	BMIM:BMP 1:2 (4,7 mM)	0,88	19,53	40,08	6,87

En los Ejemplos 7-12, las células solares que contienen composiciones de transporte de huecos que contienen combinaciones de diferentes líquidos iónicos en materiales orgánicos de transporte de huecos no alcanzaron eficiencias de conversión de potencia tan altas como las células que contienen un solo líquido iónico como dopante/aditivo. Por otra parte, las combinaciones proporcionan ventajas adicionales con respecto a la estabilidad de las células solares.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de transportes de huecos que comprende un material orgánico de transporte de carga y un líquido iónico que comprende un catión A^+ , donde A^+ es un anillo heterocíclico sustituido o no sustituido de 5 ó 6 miembros que tiene 1-3 heteroátomos, que se seleccionan de forma independiente de N, S y O, con la condición de que al menos uno de los heteroátomos es un átomo de nitrógeno cuaternario.
2. La composición de transporte de huecos de la reivindicación 1, en la que dicho anillo de 5 ó 6 miembros comprende un átomo de nitrógeno sustituido y opcionalmente sustituyentes en los átomos de carbono.
3. La composición de transporte de huecos de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho anillo de 5 ó 6 miembros comprende un sustituyente en los átomos de carbono.
4. La composición de transporte de huecos de la reivindicación 1, en la que A^+ se selecciona del grupo de los compuestos de piridinio, imidazolio y/o pirrolidinio.
5. La composición de transporte de huecos de la reivindicación 4, en la que dicho compuesto de piridinio, imidazolio y/o pirrolidinio es un anillo de piridina, imidazol y pirrolidina, respectivamente, que está sustituido en el nitrógeno, y que puede comprender otros sustituyentes.
6. La composición de transporte de huecos de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde A^+ se selecciona de entre los compuestos de fórmulas (1) a (4),

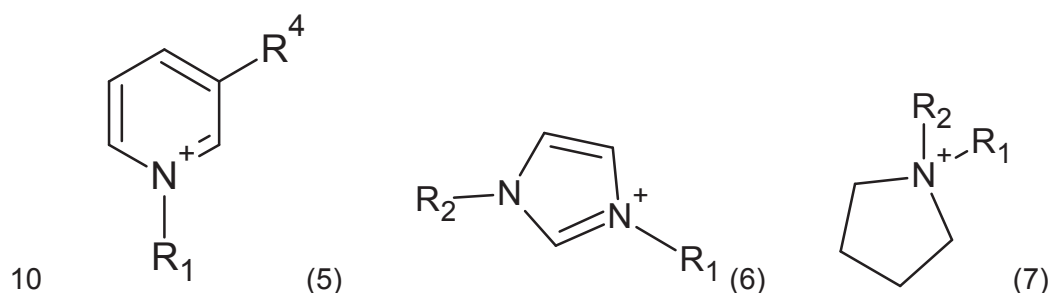


donde:

R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, se seleccionan independientemente de alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo sustituido o no sustituido, donde dicho alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo puede, independientemente, estar parcial o totalmente halogenado;

R^1 a R^{10} , en tanto en cuanto estén presentes, se seleccionan independientemente de H y de alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo sustituido o no sustituido, donde dicho alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo puede estar, independientemente, parcial o totalmente halogenado.

7. La composición de transporte de huecos de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que A^+ se selecciona a partir de los compuestos de las fórmulas (5) a (7),



donde:

R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, se seleccionan independientemente de alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo sustituido o no sustituido, donde dicho alquilo, alquenilo, alquinilo o arilo puede estar, independientemente, parcial o totalmente halogenado, y R^4 , en tanto en cuanto esté presente, se selecciona de alquilo y de H, donde dicho alquilo puede estar parcial o totalmente halogenado.

8. La composición de transporte de huecos de cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, en la que, en dichos compuestos de piridinio, imidazolio y/o pirrolidinio, R_1 y R_2 , en tanto en cuanto estén presentes, son seleccionados independientemente de alquilo C1-C10, R^4 se selecciona de H y de alquilo C1-C10, donde uno cualquiera o ambos de dicho alquilo C1-C10 puede estar, independientemente, parcial o totalmente halogenado.

9. La composición de transporte de huecos de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que A^+ se selecciona de 1-butil-1-metilpiridinio, 1-butil-3-metilimidazolio, y 1-metil-3-(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexil)-1 H-imidazol-3-io.

10. La composición de transporte de huecos de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho líquido iónico comprende un anión seleccionado de haluros, tales

como cloruro, bromuro, fluoruro, yoduro y de $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(CF_3CO_2)_2N^-$, BF_4^- , PF_6^- , NO_3^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2C^-$, $(CF_3CO_2)_2C^-$, y $N(CN)_2^-$.

5 11. La composición de transporte de huecos de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende de 0,1% hasta el 50% en peso de líquidos iónicos y del 50% hasta 99,9% en peso del material orgánico de transporte de carga.

10 12. La composición de transporte de huecos de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho material orgánico de transporte de carga se selecciona de espirofluorenos, tales como spiro-OMeTAD (2,2',7,7'- tetraquis (N, N-di-p-metoxifenil amina) -9,9-espirobifluoreno), derivados de este y otros espirofluorenos, carbazol y sus derivados, triaza-truxeno y sus derivados, compuestos que comprenden el núcleo de tiofeno y sus derivados, trifenilamina y derivados de los mismos, acene y sus derivados, 2',7'-bis(4-metoxifenil) amino) espiro [ciclopenta [2,1-b:3,4-b'] ditiofeno-4,9'-fluoreno y derivados de los
15 mismos.

13. Un dispositivo optoelectrónico y/o electroquímico, que comprende la composición del transporte de huecos de cualquiera de las reivindicaciones 1-12.

20 14. El dispositivo optoelectrónico y/o electroquímico de la reivindicación 13, que comprende un capa de transporte de huecos, comprendiendo la capa de transporte de huecos la composición del transporte de huecos de cualquiera de reivindicaciones 1-13.

25 15. El dispositivo optoelectrónico y/o electroquímico de la reivindicación 13 o 14, el cual es una célula solar sensibilizada por colorante o por recolección de luz.

30 16. El dispositivo optoelectrónico y/o electroquímico de cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15, el cual es una célula solar basada en perovskita orgánica-inorgánica u óxidos de perovskita.

17. El uso de la composición de transporte de huecos de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 como un dopante y/o aditivo a una célula solar de perovskita.

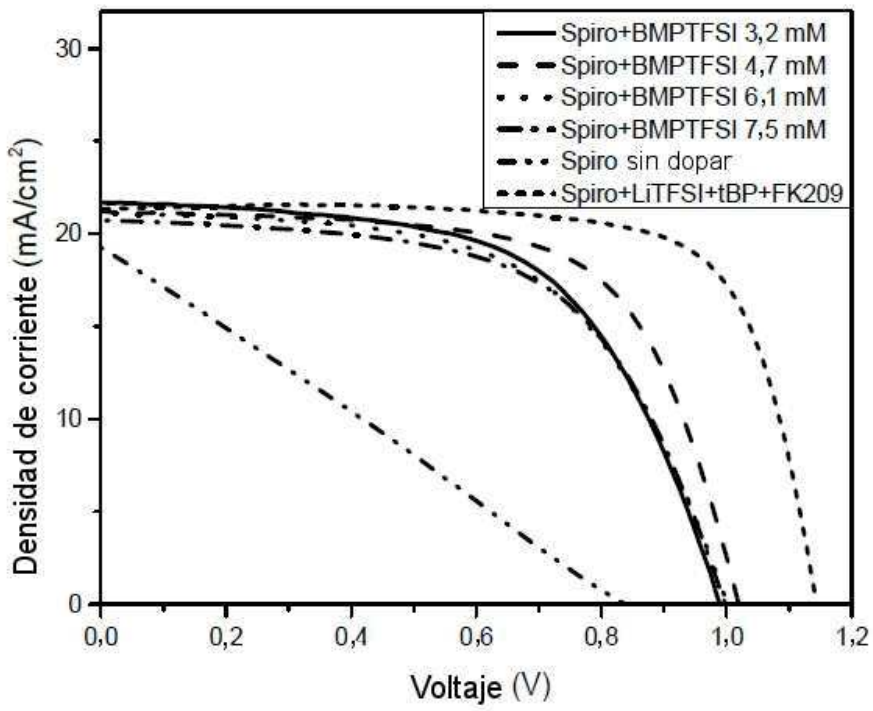


Figura 1

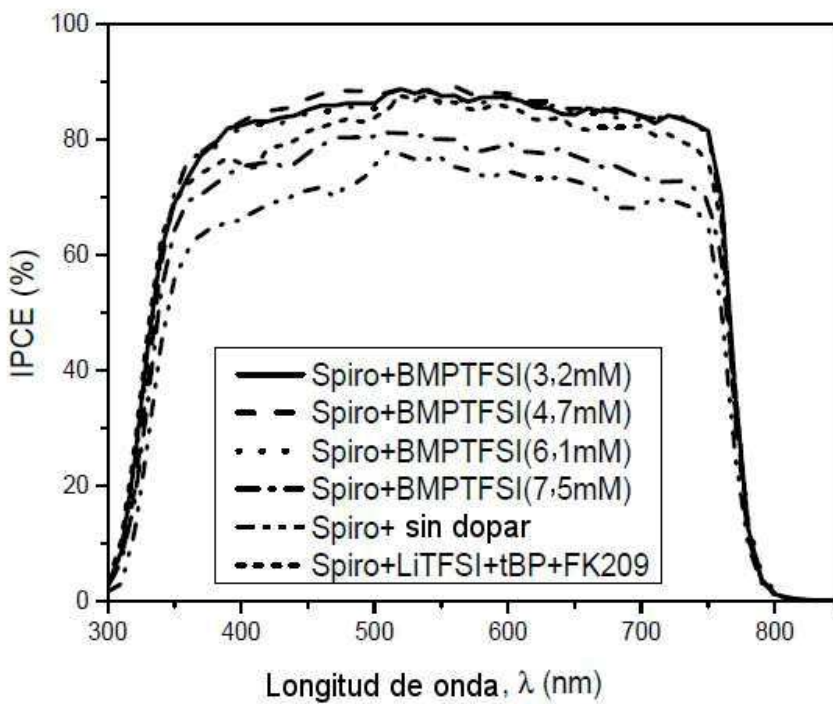


Figura 2

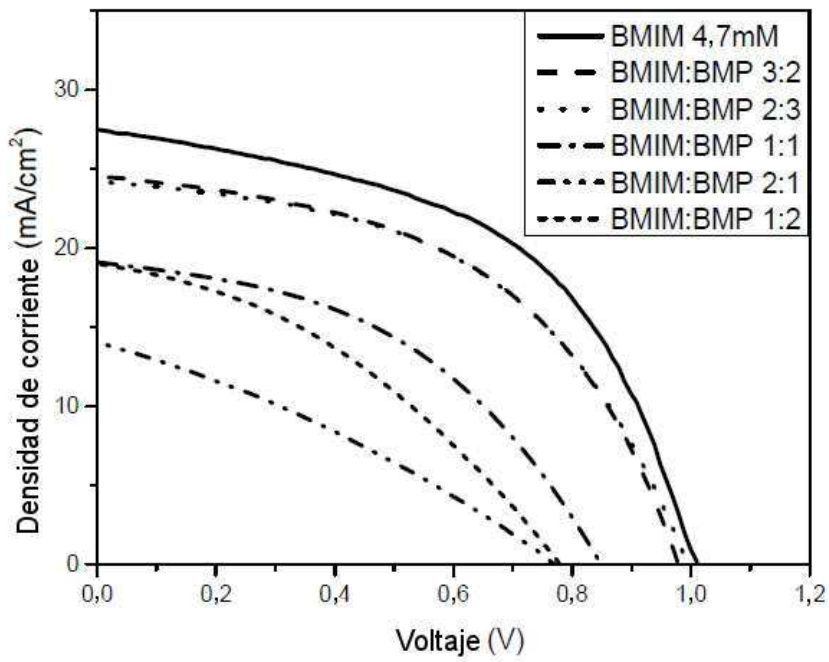


Figura 3

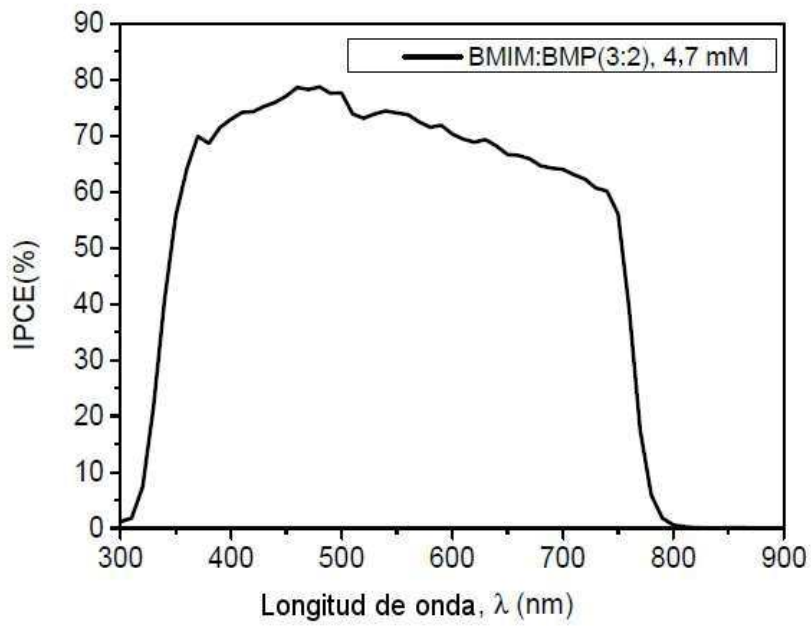


Figura 4

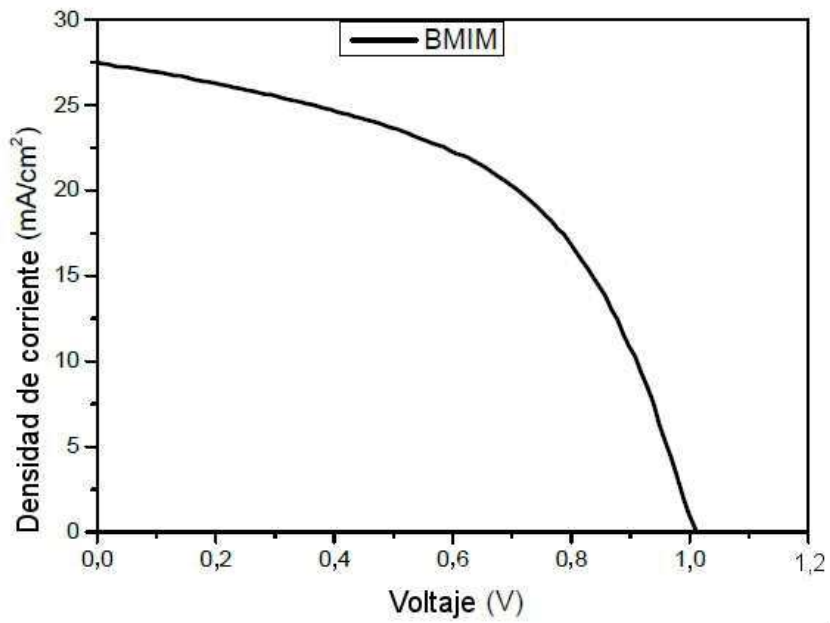


Figura 5

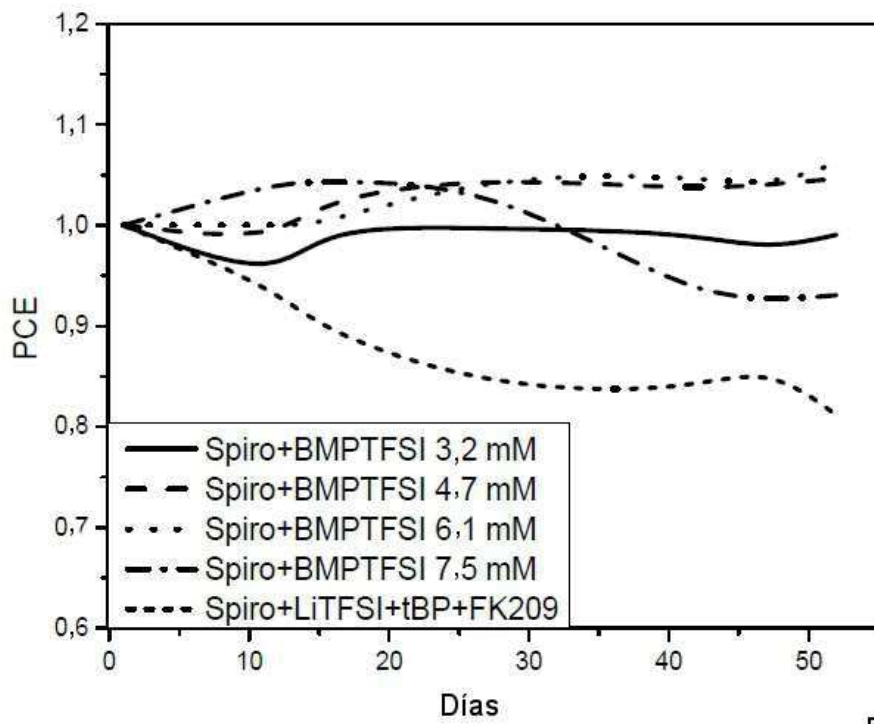


Figura 6

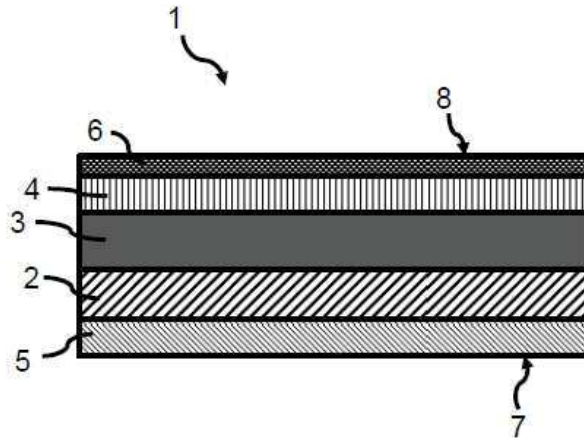


Figura 7

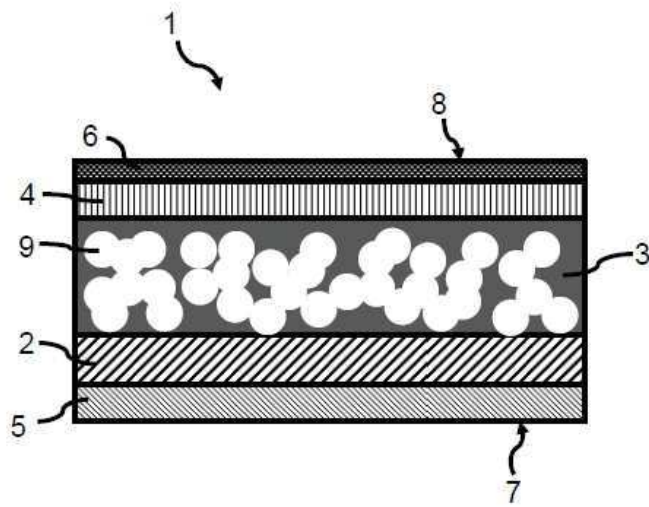


Figura 8