

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 553**

51 Int. Cl.:

**H10K 30/40** (2013.01)

**H10K 30/20** (2013.01)

**H10K 30/30** (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.02.2018 PCT/IB2018/051045**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.08.2018 WO18154444**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.02.2018 E 18710145 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2024 EP 3586383**

54 Título: **Célula fotovoltaica polimérica con estructura invertida y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

**23.02.2017 IT 201700020775**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**26.08.2024**

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)  
Piazzale Enrico Mattei, 1  
00144 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**COMINETTI, ALESSANDRA y  
PO, RICCARDO**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 977 553 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Célula fotovoltaica polimérica con estructura invertida y procedimiento para su preparación

5 La presente invención se refiere a una célula fotovoltaica (o célula solar) polimérica con una estructura invertida.

Más en particular, la presente invención se refiere a una célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de conformidad con la reivindicación 1.

10 Dicha célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida presenta altos valores de eficiencia de conversión fotoeléctrica ( $\eta$ ), es decir, una eficiencia de conversión fotoeléctrica ( $\eta$ ) mayor o igual al 4,5%, y buenos valores de tensión en circuito abierto ( $V_{oc}$ ), densidad de corriente en cortocircuito ( $J_{sc}$ ) y factor de llenado (FF por sus siglas en inglés). Además, dicha célula fotovoltaica (o célula solar) polimérica con estructura invertida es capaz de mantener dichos valores a lo largo del tiempo, en particular, en términos de eficiencia de conversión fotoeléctrica ( $\eta$ ).

15 La presente invención también se refiere a un proceso para preparar la citada célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) con una estructura invertida de conformidad con la reivindicación 16.

20 Los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) son dispositivos capaces de convertir la energía de la radiación luminosa en energía eléctrica. En la actualidad, la mayoría de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) que pueden utilizarse para aplicaciones prácticas aprovechan las propiedades químicas/físicas de los materiales fotoactivos inorgánicos, en particular el silicio cristalino de gran pureza. Sin embargo, debido a los elevados costes de producción del silicio, la investigación científica se centra desde hace algún tiempo en el desarrollo de materiales orgánicos alternativos con estructura polimérica [las denominadas células fotovoltaicas (o células solares) poliméricas]. En efecto, a diferencia del silicio cristalino de gran pureza, dichos materiales orgánicos se caracterizan por ser relativamente fáciles de sintetizar, baratos de producir y el correspondiente dispositivo fotovoltaico orgánico (o dispositivo solar) tiene un peso menor, además de permitir que dichos materiales orgánicos sean reciclados al final del ciclo de vida del dispositivo en el que se utilizan.

30 Por lo tanto, las ventajas mencionadas hacen que el uso de dichos materiales orgánicos sea energética y económicamente atractivo a pesar de la posible menor eficiencia de conversión fotoeléctrica ( $\eta$ ) de la radiación solar de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) orgánicos obtenida con respecto a los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) inorgánicos. El funcionamiento de los dispositivos fotovoltaicos orgánicos (o dispositivos solares), como las células fotovoltaicas poliméricas (o células solares), se basa en el uso combinado de un compuesto aceptor de electrones y un compuesto donador de electrones.

40 En el estado de la técnica, el compuesto donante de electrones más utilizado para la producción de células fotovoltaicas poliméricas (o células solares) es el poli(3-hexiltiofeno) regiorregular (P3HT). Este polímero posee excelentes características electrónicas y ópticas [por ejemplo, buenos valores de los orbitales HOMO y LUMO, un buen coeficiente de absorción molar ( $\epsilon$ )], buena solubilidad en los disolventes utilizados para producir células fotovoltaicas poliméricas (o células solares) y una movilidad razonable de los huecos de electrones.

45 Algunos ejemplos de polímeros que pueden utilizarse ventajosamente como compuestos donantes de electrones son: el polímero PCDTBT {poli[N-9"-heptadecanil-2,7-carbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-tenil-2',1',3'-benzotiadiazol)}], el polímero PCPDTBT {poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b:3,4-b']-ditiófeno)-alt-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)}], el polímero PffBT4T-2OD {poli[(5,6-difluoro-2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil)-alt-(3,3"-di(2-octildodecil)-2,2';5',2";5",2"-quatertiofeno-5,5"-diil)}].

50 En el estado de la técnica, los compuestos aceptores de electrones más frecuentemente utilizados en la construcción de células fotovoltaicas poliméricas (o células solares) son derivados del fullereno como, por ejemplo, el éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-butírico (PCBM), el éster metílico del ácido (6,6)-fenil-C<sub>71</sub>-butírico (PC71BM). Dichos derivados de fullereno han dado lugar a las mayores eficiencias de conversión fotoeléctrica ( $\eta$ ) cuando se mezclan con compuestos donantes de electrones seleccionados de polímeros  $\pi$ -conjugados tales como, por ejemplo, politiofenos ( $\eta > 5\%$ ), policarbazoles ( $\eta > 6\%$ ), derivados de poli(tienotiofeno)benzotiofeno (PTB) ( $\eta > 8\%$ ), polímeros fluorados de benzotiadiazol ( $\eta > 10\%$ ).

El proceso elemental de conversión de la luz en corriente eléctrica en una célula fotovoltaica polimérica (o células solares) tiene lugar a través de los siguientes pasos:

60 1. absorción de un fotón por el compuesto donante de electrones con la formación de un excitón, es decir, un par de portadores de carga electrón-agujero (o hueco);  
 2. difusión del excitón en una región del compuesto donante de electrones hasta la interfase con el compuesto aceptor de electrones, en la que puede tener lugar su disociación;  
 3. disociación del excitón en los dos portadores de carga: electrón (-) en la fase aceptora (es decir, en el compuesto aceptor de electrones) y hueco (o agujero) electrónico (+) en la fase donadora (es decir, en el compuesto donador de electrones);

4. transportar las cargas así formadas al cátodo [electrón (-) a través del compuesto aceptor de electrones] y al ánodo [hueco (u orificio) de electrones (+) a través del compuesto donador de electrones], con la generación de una corriente eléctrica en el circuito de la célula fotovoltaica polimérica (o célula solar).

5 El proceso de fotoabsorción con la formación del excitón y la posterior pérdida de un electrón al compuesto aceptor de electrones implica la excitación de un electrón desde el HOMO (por sus siglas en inglés (Orbital Molecular Más Altamente Ocupado)) al LUMO (por sus siglas en inglés (Orbital Molecular Más Bajo Desocupado)) del compuesto donante de electrones y, posteriormente, la transferencia desde éste al LUMO del compuesto aceptor de electrones.

10 Dado que la eficiencia de una célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) depende del número de electrones libres generados por la disociación de los excitones, una de las características estructurales de los compuestos donantes de electrones que más influye en dicha eficiencia es la diferencia de energía entre los orbitales HOMO y LUMO del compuesto donante de electrones (la denominada brecha de banda). Esta diferencia depende, en particular, de la longitud de onda de los fotones que el compuesto donante de electrones es capaz de captar y convertir eficazmente en energía eléctrica (el denominado proceso de captación de fotones o captación de luz).

15 Desde el punto de vista de las características electrónicas, las mejoras en relación con los materiales utilizados en la construcción de células fotovoltaicas poliméricas (o células solares) son posibles a través del diseño de la estructura molecular del compuesto donador de electrones y del compuesto aceptor de electrones con el fin de sintonizar los niveles de energía (HOMO-LUMO) de ambos de forma óptima. En concreto, para conseguir la disociación del excitón formado en el proceso y evitar la recombinación de cargas, es necesario que la diferencia tanto entre los HOMOs del compuesto donador de electrones y del compuesto aceptor de electrones, como entre los LUMOs del compuesto donador de electrones y del compuesto aceptor de electrones, tenga un valor óptimo que oscile entre 0,3 eV y 0,5 eV. Además, la brecha de banda, es decir, la diferencia de energía entre el HOMO y el LUMO del compuesto donante de electrones, no debe ser, por una parte, demasiado alta para permitir la absorción del mayor número de fotones y, por otra, demasiado baja para no reducir la tensión en los electrodos de la célula fotovoltaica polimérica (o célula solar).

20 Otra característica importante de los materiales utilizados en la construcción de células fotovoltaicas poliméricas (o células solares) es la movilidad de los electrones en el compuesto aceptor de electrones y de los huecos (o agujeros) de electrones en el compuesto donante de electrones, lo que conduce a la facilidad con la que las cargas eléctricas, una vez fotogeneradas, llegan a los electrodos.

25 La movilidad de los electrones, es decir, la movilidad de los electrones en el compuesto aceptor de electrones y de los huecos (o agujeros) de electrones en el compuesto donador de electrones, además de ser una propiedad intrínseca de las moléculas, también está fuertemente influenciada por la morfología de la capa activa que las contiene, que a su vez depende de la miscibilidad mutua de los compuestos utilizados en dicha capa activa y de su solubilidad. Para ello, las fases de dicha capa activa no deben estar ni demasiado dispersas ni demasiado segregadas.

30 La morfología de la capa activa también es crítica en relación con la eficacia de la disociación de los pares electrón-agujero fotogenerados. De hecho, el tiempo de vida medio del excitón es tal que puede difundirse en el material orgánico a una distancia media no superior a 10 nm-20 nm. En consecuencia, las fases del compuesto donante de electrones y del compuesto aceptor de electrones deben organizarse en nanodominios de dimensiones comparables con esta distancia de difusión. Además, el área de contacto entre el compuesto donador de electrones y el compuesto aceptor de electrones debe ser lo más grande posible y debe haber caminos preferenciales hacia los contactos eléctricos. Además, dicha morfología debe ser reproducible y no cambiar con el tiempo.

35 En el método operativo más sencillo, las células fotovoltaicas poliméricas (o células solares) se fabrican introduciendo entre dos electrodos, normalmente de óxido de indio y estaño (ITO) (ánodo) y aluminio (Al) (cátodo), una capa fina (de aproximadamente 100 nanómetros) de una mezcla del compuesto aceptor de electrones y el compuesto donante de electrones [heterounión en bloque]. Generalmente, para crear una capa de este tipo, se prepara una solución de los dos compuestos (es decir, el compuesto aceptor de electrones y el compuesto donador de electrones) y, posteriormente, se crea una capa activa sobre el ánodo [óxido de indio y estaño (ITO)] basada en dicha solución, haciendo uso de técnicas de aplicación apropiadas, como el revestimiento por rotación, el revestimiento por pulverización, la impresión por chorro de tinta, el revestimiento por troquel ranurado, la impresión por huecograbado, la impresión serigráfica y similares. Por último, el contraelectrodo [es decir, el cátodo de aluminio (Al)] se deposita sobre la capa activa seca mediante técnicas conocidas, por ejemplo, por evaporación.

40 Opcionalmente, entre el ánodo y la capa activa y/o entre el cátodo y la capa activa, se pueden introducir otras capas adicionales (conocidas como capas tampón) capaces de realizar funciones específicas de naturaleza eléctrica, óptica o mecánica.

45 Generalmente, por ejemplo, con el fin de ayudar a los huecos (o agujeros) de electrones a alcanzar el ánodo [óxido de indio y estaño (ITO)] y al mismo tiempo impedir el transporte de electrones, mejorando así la captación de carga por el ánodo e inhibiendo los fenómenos de recombinación, antes de crear la capa activa a partir de la mezcla del compuesto aceptor de electrones y el compuesto donante de electrones descrita anteriormente, se deposita una capa basada en una suspensión acuosa que comprende PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):sulfonato de poliestireno], utilizando técnicas

de aplicación apropiadas como, por ejemplo, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por pulverización, impresión por chorro de tinta, recubrimiento por troquel de ranura, impresión por huecograbado, serigrafía y similares.

5 Se pueden encontrar más detalles sobre las diferentes técnicas de deposición, por ejemplo, en Krebs F. C., en "*Solar Energy Materials & Solar Cells*" (2009), Vol. 93, pág. 394-412.

10 Las células fotovoltaicas poliméricas (o células solares) con estructura invertida, generalmente mencionadas en la literatura comprenden, en cambio, las siguientes capas: (i) un soporte de material transparente; (ii) un cátodo de óxido de indio y estaño (ITO); (iii) una capa tampón catódica que tiene la función de portadora de electrones y de barrera de huecos (o agujeros) de electrones, que comprende generalmente óxido de zinc; (iv) una capa activa que comprende un compuesto donador de electrones y un compuesto aceptor de electrones generalmente seleccionados entre los mencionados anteriormente; (v) una capa tampón anódica que tiene la función de portadora de huecos (o agujeros) de electrones y de barrera de electrones que comprende un material transportador de huecos, generalmente seleccionado entre óxido de molibdeno, óxido de wolframio, óxido de vanadio, (vi) un ánodo, generalmente de plata (Ag), oro (Au) o aluminio (Al).

15 Generalmente, con el fin de proteger dichas células fotovoltaicas (o células solares) poliméricas, bien con arquitectura tradicional, bien con estructura invertida, de los esfuerzos mecánicos y de los agentes atmosféricos, y para su utilización en condiciones reales, dichas células fotovoltaicas (o células solares) se encapsulan con un material apropiado [por ejemplo, películas híbridas multicapa a base de tereftalato de polietileno], óxidos inorgánicos].

20 Generalmente, la citada capa tampón anódica se obtiene mediante un proceso de deposición del óxido de molibdeno (o, alternativamente, del óxido de wolframio o vanadio) realizado mediante evaporación al vacío de dicho óxido de molibdeno, a alta temperatura y alto vacío (por ejemplo,  $10^{-5}$  mm Hg- $10^{-7}$  mm Hg). Sin embargo, dicho proceso de deposición presenta algunos inconvenientes como, por ejemplo: tiempos largos ya que es necesario llevar la cámara de deposición a las presiones requeridas y se necesita tiempo suficiente para alcanzar el espesor de material necesario para el funcionamiento de la célula fotovoltaica (o célula solar) final y, por tanto, tiempos de proceso más largos y un aumento de los costes del proceso; consumos energéticos elevados; desperdicio significativo de material debido principalmente a que los vapores de óxido llenan la cámara de deposición y se depositan uniformemente sobre una superficie mucho mayor que la efectivamente necesaria, correspondiente a la célula fotovoltaica (o célula solar) final.

30 Para que las mencionadas células fotovoltaicas (o células solares) polimérica con estructura invertida puedan utilizarse en aplicaciones industriales a gran escala, es necesario desarrollar procesos de producción adecuados, capaces de superar las desventajas mencionadas. Por lo tanto, se han realizado esfuerzos con este fin.

35 Por ejemplo, Välimäki M. et al., en "*Nanoscale*" (2015), Vol. 7, pág. 9570-9580, describen un proceso para fabricar módulos fotovoltaicos orgánicos (OPV) con estructura invertida mediante impresión de rollo a rollo (R2R) utilizando las siguientes técnicas de deposición: huecograbado y serigrafía rotativa. En dichos módulos fotovoltaicos orgánicos (OPV) de estructura invertida la capa tampón anódica comprende PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato] y se obtiene mediante serigrafía rotativa.

40 Sin embargo, como informan, por ejemplo, Dkhil S. B. et al., en "*Advanced Energy Materials*" (2016), Vol. 6, 1600290, el uso de capas tampón anódicas que comprenden materiales diferentes del óxido de molibdeno provoca generalmente una reducción de las eficiencias de las células solares orgánicas obtenidas: de hecho, las células solares orgánicas en las que la capa tampón anódica se obtiene mediante un proceso de deposición del óxido de molibdeno realizado por evaporación al vacío de dicho óxido de molibdeno, pueden alcanzar eficiencias superiores al 9%.

45 Además, el uso de PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato], generalmente en suspensión acuosa o en disolventes mixtos agua/alcohol, como material para la capa tampón del ánodo, presenta algunas desventajas desde un punto de vista práctico, conocidas por un experto en la materia. La primera desventaja está representada por la fuerte acidez de la solución utilizada que generalmente tiene un pH igual a 2 o 3, lo que conduce a la inestabilidad a largo plazo de las células fotovoltaicas poliméricas (o células solares), causada por la corrosión gradual del ánodo con el que dicha capa tampón anódica está en contacto, o del cátodo, siguiendo la lenta difusión de los iones  $H^+$  a través de la capa activa. Una segunda desventaja está representada por el hecho de que la suspensión acuosa tiene propiedades de humectabilidad muy pobres con respecto a la capa activa: esto provoca una cobertura no uniforme de la propia capa y, por lo tanto, una reducción de la eficacia de la capa tampón anódica en su acción como capa portadora de agujeros de electrones. Es posible superar este inconveniente modificando dicha suspensión con la adición de tensioactivos adecuados, pero esto, por un lado, conlleva un aumento del coste del material y, por otro, una reducción de la conductividad de dicha capa tampón anódica, ya que los tensioactivos se comportan como aislantes eléctricos.

60 Por lo tanto, el uso de PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato], no es una solución óptima en la fabricación de células fotovoltaicas poliméricas (o células solares) y, por lo tanto, es de gran interés identificar rutas alternativas.

65 Entre los materiales alternativos al PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato] propuestos por la comunidad científica, pueden citarse, por ejemplo, los derivados solubles de molibdeno o vanadio. Por ejemplo, Xu M.-F. et al., en "*Organic Electronics*" (2013), Vol. 14, pág. 657-664, describen el uso de una solución acuosa de óxido de

molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) como capa tampón anódica en células solares orgánicas convencionales [que comprenden poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y fullereno] con una heterounión a granel. Sin embargo, esta solución no puede utilizarse en células solares orgánicas con estructura invertida, ya que dicha solución acuosa no sería capaz de humedecer adecuadamente la capa activa.

5

Liu J. et al., en "*Journal of Materials Chemistry C*" (2014), Vol. 2, pág. 158-163, describen el uso de una solución de óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) en amoníaco-agua como capa tampón anódica que se deposita sobre el ánodo [óxido de indio-estaño (ITO)] mediante recubrimiento por rotación y posteriormente se somete a recocido a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 20 minutos. Dicha solución también se utiliza en células solares orgánicas convencionales [que comprenden poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y fullereno] con una heterounión a granel y no puede utilizarse en células solares orgánicas con una estructura invertida debido a los mismos inconvenientes descritos anteriormente. Además, el mencionado recocido se realiza a una temperatura que no es compatible con el uso de soportes plásticos flexibles o durante demasiado tiempo para un proceso de deposición de alta velocidad (10 m-50 m por minuto).

10

15

Murase S. et al., en "*Advanced Materials*" (2012), Vol. 24, pág. 2459-2462, describen el uso de una solución de  $\text{MoO}_3$  obtenida por descomposición térmica, en agua desionizada, de heptamolibdato de amonio como precursor, como capa tampón anódica que se deposita sobre el ánodo [óxido de indio-estaño (ITO)] mediante recubrimiento por rotación. También en este caso la solución se utiliza en células solares orgánicas convencionales (es decir, sin estructura invertida) debido a los problemas de humectabilidad de la capa activa.

20

Hammond S. R. et al., en "*Journal of Materials Chemistry*" (2012), Vol. 22, pág. 3249-3254, describen el uso de una solución de óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_x$ ) obtenida por descomposición térmica, en acetonitrilo, de tricarboniltris(propionitrilo)molibdeno como precursor, como capa tampón del ánodo que se deposita sobre el ánodo [óxido de indio-estaño (ITO)] mediante spin-coating. La solución de tricarboniltris(propionitrilo)molibdeno se prepara en atmósfera inerte debido a la inestabilidad de dicho precursor. Dicha inestabilidad, el coste muy elevado del precursor y la toxicidad conocida de los derivados metalo-carbonílicos, hacen que el proceso descrito en el mismo no sea adecuado para su uso en un proceso industrial a gran escala.

25

Zilberg K. et al., en "*Applied Materials & Interfaces*" (2012), Vol. 4, pág. 1164-1168, describen el uso de una solución de  $\text{MoO}_x$  obtenida por descomposición térmica, en iso-propanol (que contiene aproximadamente 0,1% de agua), de bis(2,4-pentanedionato) dióxido de molibdeno (IV) como precursor, como capa tampón anódica que se deposita sobre el ánodo (Ag) mediante spin-coating y posteriormente se somete a recocido a  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 1 hora. Estos tiempos son absolutamente incompatibles con un proceso de deposición a alta velocidad (10 m-50 m por minuto).

30

35

Zhu Y. et al., en "*Journal of Materials Chemistry A*" (2014), Vol. 2, pág. 1436-1442, describen el uso de una solución de ácido fosfomolibdico (PMA), en iso-propanol, como capa tampón anódica que se deposita sobre el ánodo (Ag) mediante spin-coating y posteriormente se somete a recocido a  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , durante 90 minutos. Se dice que las células solares orgánicas con una estructura invertida que comprende dicha capa tampón tienen eficiencias que son comparables o ligeramente superiores a las de las células solares con una estructura invertida que comprende una capa tampón anódica obtenida mediante un proceso de deposición de óxido de molibdeno realizado mediante evaporación de dicho óxido de molibdeno. Sin embargo, la acidez intrínseca del ácido fosfomolibdico representa un elemento potencialmente corrosivo para las células solares orgánicas obtenidas. Además, los largos tiempos para realizar dicho tratamiento térmico no son compatibles con un proceso de impresión rollo a rollo (R2R).

40

45

La solicitud de patente china CN 103400941 se refiere a una célula solar orgánica basada en una capa anódica modificada que comprende: un cátodo, una capa tampón catódica modificada, una capa activa de heterounión masiva, una capa tampón anódica modificada y un ánodo; en la que dicha capa tampón anódica modificada se basa en un heteropoliácido que tiene la fórmula  $\text{H}_x(\text{MM}'_{12}\text{O}_{40})$  en la que M es fósforo (P) o silicio (Si), M' es molibdeno (Mo) o wolframio (W), X es 3 ó 4; el cátodo es de óxido de indio y estaño (ITO); la capa tampón del cátodo modificado es de óxido de zinc; la capa activa de heterounión es una mezcla de compuestos como poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) y fullereno; el ánodo es de plata o aluminio. Sin embargo, también en este caso, la acidez del heteropoliácido utilizado como capa tampón del ánodo, representa un elemento potencialmente corrosivo para la célula solar orgánica.

50

Vasilopoulou M. et al., en "*Journal of the American Chemical Society*" (2015), Vol. 137(21), pág. 6844-6856, describen el uso de polioxometalatos (POM) del tipo Keggin y Dawson como capas tampón catódicas en dispositivos optoelectrónicos de alta eficiencia. Dichas capas tampón catódicas actúan como portadores de electrones y bloqueadores de huecos.

55

Kim J.-H. et al., en "*Electronic Materials Letters*" (2016), Vol. 12, No. 3, pág. 383-387, describen una célula solar orgánica con estructura invertida basada en P3HT:PCBM que tiene propiedades mejoradas de transporte de carga gracias al uso de nanopartículas de óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$  NPs) como capa transportadora de huecos situada entre la capa activa de P3HT:PCBM y la capa tampón anódica de PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato]. Dicha célula solar orgánica tiene una eficiencia de conversión fotoeléctrica ( $\eta$ ) un 4,11% superior a la de una célula solar orgánica sin la mencionada capa transportadora de huecos de nanopartículas de óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$  NPs) que es, de hecho, igual al 3,70%.

60

65

El documento US2011139252 describe una célula fotovoltaica polimérica invertida (o célula solar) con la misma estructura

invertida que la reivindicación 1 y una segunda capa tampón anódica obtenida mediante un proceso diferente.

El Solicitante se ha enfrentado al problema de encontrar una célula fotovoltaica (o célula solar) polimérica con una estructura invertida que tenga mejores niveles de rendimiento.

El Solicitante ha descubierto ahora que el uso de una primera capa tampón anódica y una segunda capa tampón anódica, en la que dicha segunda capa tampón anódica comprende un material transportador de huecos, obteniéndose dicho material transportador de huecos mediante el proceso definido en la reivindicación 1 que permite obtener una célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) con una estructura invertida que tiene niveles de rendimiento mejorados. En particular, el Solicitante ha descubierto ahora que el uso de dicha primera capa tampón anódica y de dicha segunda capa tampón anódica permite obtener una célula fotovoltaica (o célula solar) polimérica con estructura invertida que presenta unos valores de eficiencia de conversión fotoeléctrica ( $\eta$ ) elevados, es decir, una eficiencia de conversión fotoeléctrica ( $\eta$ ) mayor o igual al 4,5%, y unos buenos valores de tensión en circuito abierto (Voc), densidad de corriente en cortocircuito (Jsc) y factor de llenado (FF). Además, dicha célula fotovoltaica (o célula solar) polimérica con estructura invertida es capaz de mantener dichos valores a lo largo del tiempo, en particular, en términos de eficiencia de conversión fotoeléctrica ( $\eta$ ).

Por lo tanto, el objeto de la presente invención es una célula fotovoltaica (o célula solar) polimérica con una estructura invertida como se define en la reivindicación 1, y un proceso para preparar dicha célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) como se define en la reivindicación 16.

A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, las definiciones de los intervalos numéricos siempre incluyen los extremos a menos que se especifique lo contrario.

A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, el término "Tabla Periódica de los Elementos" se refiere a la "Tabla Periódica de los Elementos de la IUPAC", versión del 8 de enero de 2016, disponible en el siguiente sitio web: <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements/>.

A los efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, el término "metal de transición perteneciente a los grupos 5 ó 6 de la Tabla Periódica de los Elementos" designa los metales pertenecientes a dichos grupos 5 ó 6, con exclusión de los metales transuránicos.

A efectos de la presente invención, puede utilizarse cualquier sal o complejo de un metal de transición perteneciente al grupo 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos con un anión orgánico o con un ligando orgánico como se indica en la reivindicación 1 y siempre que sea soluble en el disolvente orgánico seleccionado.

A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, el término "soluble en el disolvente orgánico" significa que dicha sal o complejo de un metal de transición perteneciente al grupo 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos con un anión orgánico o con un ligando orgánico como se indica en la reivindicación 1 tiene una constante de disociación tal que hace que el catión esté disponible para la reacción.

A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, los términos primera capa tampón anódica y segunda capa tampón anódica deben considerarse indicados como tales como un simple orden de descripción y no como un orden de deposición durante el proceso de preparación de dicha célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) con estructura invertida que se describe a continuación.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho ánodo puede estar hecho de metal, dicho metal se selecciona preferentemente, por ejemplo, de plata (Ag), oro (Au), aluminio (Al); o puede estar constituido por rejillas de material conductor, dicho material conductor se selecciona preferentemente, por ejemplo, de plata (Ag), cobre (Cu), grafito, grafeno, y por un polímero conductor transparente, dicho polímero conductor transparente se selecciona preferentemente de PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato], polianilina (PANI); o puede estar constituido por una tinta a base de nanocables metálicos, siendo dicho metal preferentemente seleccionado, por ejemplo, entre plata (Ag), cobre (Cu).

Dicho ánodo puede obtenerse depositando dicho metal sobre dicha primera capa tampón anódica mediante técnicas de deposición conocidas en el estado de la técnica, como la evaporación al vacío, la impresión flexográfica, el recubrimiento con cuchilla sobre el borde, el recubrimiento por pulverización o la serigrafía. Alternativamente, dicho ánodo puede obtenerse mediante la deposición sobre dicha primera capa tampón anódica de dicho polímero conductor transparente mediante revestimiento por centrifugado, o impresión en huecograbado, o impresión flexográfica, o revestimiento por troquel ranurado, seguido de la deposición de dichas rejillas de material conductor mediante evaporación, o serigrafía, o recubrimiento por pulverización, o impresión flexográfica. Alternativamente, dicho ánodo puede obtenerse mediante la deposición sobre dicha primera capa tampón de ánodo de dicha tinta basada en nanocables metálicos mediante revestimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o impresión flexográfica, o revestimiento por troquel ranurado.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha primera capa tampón anódica puede seleccionarse, por ejemplo, entre PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato], polianilina (PANI),

preferentemente PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato].

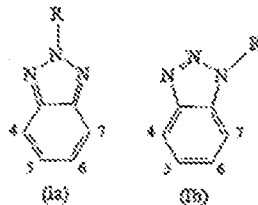
Las dispersiones o soluciones de PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato] que pueden utilizarse ventajosamente para los fines de la presente invención y que actualmente están disponibles en el mercado son los productos Clevios™ de Heraeus, Orgacon™ de Agfa.

Con el fin de mejorar la deposición y las propiedades de dicha primera capa tampón anódica, pueden añadirse uno o más aditivos a dichas dispersiones o soluciones, tales como, por ejemplo disolventes polares, tales como alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, propanol), dimetilsulfóxido, o mezclas de los mismos; tensioactivos aniónicos, tales como, por ejemplo, carboxilatos,  $\alpha$ -olefina sulfonato, alquilbencenosulfonatos, alquilsulfonatos, ésteres de alquil éter sulfonatos, trietanolamina alquil sulfonato, o mezclas de los mismos; tensioactivos catiónicos tales como, por ejemplo, sales de alquiltrimetilamonio, cloruros de dialquildimetilamonio, cloruros de alquilpiridina, o mezclas de los mismos tensioactivos anfólicicos como, por ejemplo, alquilcarboxibetaina, o sus mezclas; tensioactivos no iónicos como, por ejemplo, dietanolamidas carboxílicas, polioxiétilen alquiléteres, polioxiétilen alquilfeniléteres, o sus mezclas; compuestos polares (por ejemplo, imidazol), o sus mezclas; o sus mezclas. Pueden encontrarse más detalles sobre la adición de dichos aditivos, por ejemplo, en: Synooka O. y otros, "ACS Applied Materials & Interfaces" (2014), Vol. 6(14), pág. 11068-11081; Fang G. y otros, "Macromolecular Chemistry and Physics" (2011), Vol. 12, número 17, pág. 1846-1851.

Dicha primera capa tampón anódica puede obtenerse depositando el PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):sulfonato de poliestireno], o polianilina (PANI), en forma de dispersión o solución, sobre el ánodo mediante técnicas de deposición conocidas en el estado de la técnica, como la evaporación al vacío, el revestimiento por centrifugación, el colado por goteo, el colado con rasqueta, el revestimiento por centrifugación, el revestimiento con matriz de ranura, la impresión en huecograbado, la impresión flexográfica, el revestimiento con cuchilla sobre el borde, el revestimiento por pulverización, la serigrafía.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho polímero orgánico fotoactivo puede seleccionarse, por ejemplo, entre:

- (a) politiofenos tales como, por ejemplo, poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regiorregular, poli(3-octiltiofeno), poli(3,4-etilendioxitiofeno), o mezclas de los mismos;
- (b) copolímeros conjugados alternativos o estadísticos que comprenden:
  - al menos una unidad de benzotriazol (B) de fórmula general (Ia) o (Ib):



en el que el grupo R se selecciona entre grupos alquilo, grupos arilo, grupos acilo y grupos tioacilo, estando dichos grupos alquilo, arilo, acilo y tioacilo opcionalmente sustituidos;

- al menos una unidad estructural conjugada (A), en la que cada unidad (B) está conectada a al menos una unidad (A) en cualquiera de las posiciones 4, 5, 6 o 7, preferentemente en las posiciones 4 o 7;

- (c) copolímeros alternantes conjugados que comprendan unidades de benzotiadiazol, tales como, por ejemplo, PCDTBT {polietil[N-9"-heptadecanil-2,7-carbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiadiazol)]7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole}}, PCPDTBT {poli[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexil)-4H-cyclopenta [2,1-b; 3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzotiadiazole)]};

(d) copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades de tieno[3,4-b]pirazidina;

(e) copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades de quinoxalina;

(f) copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades monoméricas sililadas como, por ejemplo, copolímeros de 9,9-dialquil-9-silafluoreno;

(g) copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades de tiofeno condensadas, como, por ejemplo, copolímeros de tieno[3,4-b]tiofeno y de benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno;

(h) copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades de benzotiadiazol o naftotiadiazol sustituidas con al menos un átomo de flúor y unidades de tiofeno sustituidas con al menos un átomo de flúor, tales como, por ejemplo, PffBT4T-2OD {poli[(5,6-difluoro-2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil)-alt-(3,3''-(2-octildodecil)-2,2',5',2'';5'',2'''-quatertiofeno-5,5'''-diil)], PBTff4T-2OD {poli[(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil)-alt-(4',3''-difluoro-3,3'''-(2-octildodecil)-2,2',5',2'';5'',2'''-quatertiofeno-5,5'''-diil)], PNT4T-2OD {poli[nafto[1,2-c:5,-c']bis [1,2,5] tiadiazole-5,10-diil)-alt-(3,3''-(2-octildodecil)-2,2',5',2'';5'',2'''-quatertiofeno-5,5'''-diil)];

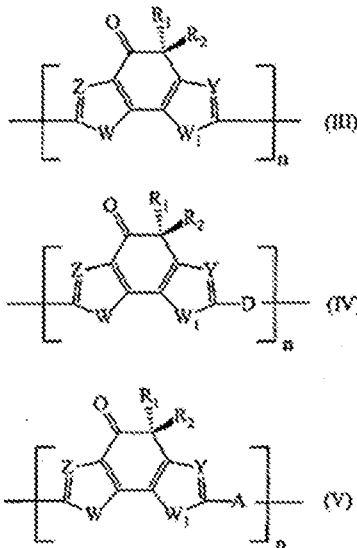
(i) copolímeros conjugados que comprenden unidades de tieno[3,4-c]pirrol-4,6-diona como, por ejemplo, PBDTPD {poli[[5-(2-etilhexil)-5,6-dihidro-4,6-dioxo-4H-tieno[3,4-c]pirrol-1,3-diil]][4,8-bis[(2-etilhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b'] ditiófeno-

2,6-diil};

(l) copolímeros conjugados que comprenden unidades de tienotieno como, por ejemplo, PTB7 {poli({4,8-bis[(2-etilhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b'] ditiotieno-2,6-diil)-{3-fluoro-2-[(2-etilhexil)carbonil]tieno[3,4-b]tifenediil}};

(m) polímeros que comprenden un derivado de la indacen-4-ona de fórmula general (III), (IV) o (V):

5



donde:

- 10 - W y W<sub>1</sub>, idénticos o diferentes, preferentemente idénticos, representan un átomo de oxígeno; un átomo de azufre; un grupo N-R<sub>3</sub> en el que R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>;
- 15 - Z e Y, idénticos o diferentes, preferentemente idénticos, representan un átomo de nitrógeno; o un grupo C-R<sub>4</sub> en el que R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos, grupos alcoxi lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, R<sub>5</sub>-O-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub> - grupos polietileno en los que R<sub>5</sub> se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, y n es un número entero comprendido entre 1 y 4, grupos -R<sub>6</sub>-OR<sub>7</sub> en los que R<sub>6</sub> se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, y R<sub>7</sub> representa un átomo de hidrógeno o se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, o se selecciona entre grupos R<sub>5</sub> -[OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>- polietileno en los que R<sub>5</sub> tiene los mismos significados indicados anteriormente y n es un número entero comprendido entre 1 y 4, grupos -COR<sub>8</sub> en los que R<sub>8</sub> se selecciona entre grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, preferentemente de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>; grupos -COOR<sub>9</sub> en los que R<sub>9</sub> se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>; o representan un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);
- 20 - R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, preferentemente idénticos, se seleccionan de entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos; grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos; grupos alcoxi lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>; R<sub>5</sub>-O-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub> - grupos polietileno en los que R<sub>5</sub> tiene el mismo significado indicado anteriormente y n es un número entero comprendido entre 1 y 4; -R<sub>6</sub>-OR<sub>7</sub> grupos en los que R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> tienen el mismo significado indicado anteriormente; grupos -COR<sub>8</sub> en los que R<sub>8</sub> tiene el mismo significado que arriba; o grupos -COOR<sub>9</sub> en los que R<sub>9</sub> tiene el mismo significado que arriba; o representan un grupo CHO, o un grupo ciano (-CN);
- 25 - D representa un grupo electrón-donante;
- 30 - A representa un grupo aceptor de electrones;
- 35 - n es un número entero comprendido entre 10 y 500, preferentemente entre 20 y 300.

Se pueden encontrar más detalles sobre los copolímeros alternantes o estadísticos conjugados (b) que comprenden al menos una unidad de benzotriazol (B) y al menos una unidad estructural conjugada (A) y sobre el proceso para su preparación, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 2010/046114 a nombre del Solicitante.

- 40 Pueden encontrarse más detalles sobre los copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades de benzotiadiazol (c), copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades de tieno[3,4-b]pirazidina (d), copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades de quinoxalina (e), copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades monoméricas sililadas (f), copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades de tieno condensado (g), por ejemplo, en Chen J. et al., "Accounts of chemical research" (2009), Vol. 42, Núm. 11, pág. 1709-1718; Po' R. et al., "Macromolecules" (2015), Vol. 48(3), pág. 453-461.
- 45

Pueden encontrarse más detalles sobre los copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades de benzotiadiazol o naftotiadiazol sustituidas con al menos un átomo de flúor y unidades de tiofeno sustituidas con al menos un átomo de flúor (h), por ejemplo, en Liu Y. et al., "*Nature Communications*" (2014), Vol. 5, Article no. 5293 (DOI: 10.1038/ncomms6293). Pueden encontrarse más detalles sobre copolímeros conjugados que comprenden unidades de tieno[3,4-c]pirrol-4,6-diona (i), por ejemplo, en Pan H. et al., "*Chinese Chemical Letters*" (2016), Vol. 27, Número 8, pág. 1277-1282.

Se pueden encontrar más detalles sobre los copolímeros conjugados que comprenden unidades de tienotiofeno (l), por ejemplo, en Liang Y. et al., "*Journal of the American Chemical Society*" (2009), Vol. 131(22), pág. 7792-7799; Liang Y. et al., "*Accounts of Chemical Research*" (2010), Vol. 43(9), pág. 1227-1236.

Pueden encontrarse más detalles sobre polímeros que comprenden un derivado de indacen-4-ona (q), por ejemplo, en la solicitud de patente italiana MI2015A000676 a nombre del Solicitante.

De acuerdo con una realización particularmente preferida de la invención, dicho polímero orgánico fotoactivo puede seleccionarse, por ejemplo de: PffBT4T-2OD {poli[(5,6-difluoro-2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil)-alt-(3,3''-(2-octildodecil)-2,2',5',2'';5'',2'''-quatertiofeno-5,5'''-diyl)]}, PBDTPD {{poli[[5-(2-etilhexil)-5,6-dihidro-4,6-dioxo-4H-tieno[3,4-c]pirrole-1,3-diil][4,8-bis[(2-etilhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiotieno-2,6-diil]}, PTB7 {poli({4,8-bis[(2-etilhexil)oxo]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiotieno-2,6-diil)}-{3-fluoro-2-[(2-etilhexil)carbonil]tieno[3,4-b]tiofenodiil)}}. Se prefiere PTB7 tal como {poli({4,8-bis[(2-etilhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiotieno-2,6-diil)}-{3-fluoro-2-[(2-etilhexil)carbonil]tieno[3,4-b]tiofenediil)}}.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho compuesto orgánico aceptor de electrones puede seleccionarse, por ejemplo, de derivados de fullereno, como el éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-éster metílico del ácido butírico (PCBM), éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-butírico (PC71BM), bis-ácido indeno-C<sub>60</sub> (ICBA), bis(1-[3-(metoxicarbonil)propil]-1-fenil)-[6,6]C62 (Bis-PCBM). Se prefieren el éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-butírico (PCBM), el éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-butírico (PC71BM).

De acuerdo con otra realización preferida de la presente invención, dicho compuesto orgánico aceptor de electrones puede seleccionarse, por ejemplo, entre compuestos no fullerénicos, opcionalmente poliméricos, tales como, por ejemplo, compuestos basados en perileno-diidmidas o naftaleno-diidmidas y anillos aromáticos fusionados; indenotiofeno con grupos terminales pobres en electrones; compuestos que tienen un núcleo aromático capaz de rotar simétricamente, por ejemplo, derivados de corannuleno o truxenona. 3,9-bis[2-metilen-[3-(1,1-dicianometilen)-indanona]]-5,5,11,11-tetrakis(4-hexilfenil)-ditiotieno[2,3-d:2',3'-d']-s-indaceno[1,2-b:5,6-b']-ditiotieno; se prefiere el poli {[N,N'-bis (2-octildodecil)-1,4,5,8-naftalendiimida-2,6-diil]-alt-5,5'-(2,2'-bitiofeno)}.

Se pueden encontrar más detalles sobre dichos compuestos no fullerénicos, por ejemplo, en Nielsen C. B. et al., "*Accounts of Chemical Research*" (2015), Vol. 48, pag. 2803-2812; Zhan C. et al., "*RSC Advances*" (2015), Vol. 5, pag. 93002-93026.

Dicha capa activa puede obtenerse depositando sobre dicha capa tampón catódica una solución que contenga al menos un polímero orgánico fotoactivo y al menos un compuesto orgánico aceptor de electrones, seleccionados de entre los mencionados anteriormente, utilizando técnicas de deposición apropiadas como, por ejemplo, el recubrimiento por centrifugación, el recubrimiento por pulverización, la impresión por chorro de tinta, el recubrimiento por troquel ranurado, el huecograbado o la serigrafía.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha capa tampón catódica puede comprender óxido de zinc, óxido de titanio, preferentemente óxido de zinc.

Dicha capa tampón catódica puede obtenerse depositando una solución precursora de óxido de zinc sobre dicho cátodo mediante técnicas de deposición conocidas en el estado de la técnica como, por ejemplo, la evaporación al vacío, el revestimiento por centrifugación, el colado por goteo, el colado por rasqueta, el revestimiento por troquel ranurado, el huecograbado, la impresión flexográfica, el revestimiento con cuchilla sobre el borde, el revestimiento por pulverización o la serigrafía.

Se pueden encontrar más detalles sobre la formación de dicha capa tampón catódica basada en una solución precursora de óxido de zinc, por ejemplo, en Pò R. et al., "*Energy & Environmental Science*" (2014), Vol. 7, pág. 925-943.

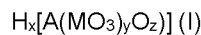
De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho cátodo puede estar hecho de un material seleccionado, por ejemplo, entre: óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), óxido de zinc dopado con óxido de gadolinio (GZO); o puede estar constituido por rejillas de material conductor, siendo dicho material conductor preferentemente seleccionado, por ejemplo, entre plata (Ag), cobre (Cu), grafito, grafeno, y por un polímero conductor transparente, siendo dicho polímero conductor transparente preferentemente seleccionado, por ejemplo, entre PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato], polianilina (PANI); o puede estar constituida por una tinta a base de nanocables metálicos, seleccionándose preferentemente dicho metal, por ejemplo, entre plata (Ag), cobre (Cu).

Dicho cátodo puede obtenerse mediante técnicas conocidas en el estado de la técnica como, por ejemplo, deposición

asistida por haz de electrones, pulverización catódica. Alternativamente, dicho cátodo puede obtenerse mediante la deposición de dicho polímero conductor transparente por recubrimiento por centrifugación, o impresión en huecograbado, o impresión flexográfica, o recubrimiento de matriz ranurada, precedido por la deposición de dichas rejillas de material conductor por evaporación, o serigrafía, o recubrimiento por pulverización, o impresión flexográfica. Alternativamente, dicho cátodo puede obtenerse mediante la deposición de dicha tinta basada en nanocables metálicos a través de revestimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o impresión flexográfica, o revestimiento por troquel ranurado. La deposición puede tener lugar sobre la capa de soporte seleccionada entre las que se enumeran a continuación.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho cátodo puede estar asociado con una capa de soporte que puede estar hecha de un material rígido transparente como, por ejemplo, vidrio, o de un material flexible como, por ejemplo, tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN), polietilenimina (PI), policarbonato (PC), polipropileno (PP), poliimida (PI), triacetilcelulosa (TAC), o sus copolímeros.

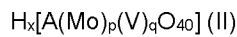
De acuerdo con una realización de la presente invención, dicho al menos un heteropoliácido se selecciona de, heteropoliácidos que tengan fórmula general (I):



en la que:

- A representa un átomo de silicio, o un átomo de fósforo;
- M representa un átomo de un metal de transición perteneciente al grupo 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferentemente seleccionado entre molibdeno, wolframio;
- x es un número entero que depende de la valencia de A; preferentemente es 3 ó 4;
- y es 12 ó 18;
- z es 4 ó 6.

De acuerdo con una realización alternativa de la presente invención, dicho al menos un heteropoliácido se selecciona de heteropoliácidos que tengan fórmula general (II):



en la que:

- A representa un átomo de silicio, o un átomo de fósforo;
- x es un número entero que depende de la valencia de A; preferentemente es 3 ó 4;
- p es 6 ó 10;
- q es 2 ó 6.

Para el propósito de la invención presente, dicho heteropoliácidos habiendo fórmula general (I) y dicho heteropoliácidos habiendo fórmula general (II) puede ser utilizado en hydrated forma, o en solución alcohólica, por ejemplo, en etanol, isopropanol, o mezclas del mismo).

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos heteropoliácidos de fórmula general (I) y dichos heteropoliácidos de fórmula general (II) pueden seleccionarse, por ejemplo, de entre: hidrato de ácido fosfomolibdico  $\{H_3[P(MoO_3)_{12}O_4] \cdot nH_2O\}$ , ácido fosfomolibdico  $\{H_3[P(MoO_3)_{12}O_4]\}$  en solución alcohólica, hidrato de ácido fosfotúngstico  $\{H_3[P(WO_3)_{12}O_4] \cdot nH_2O\}$ , ácido fosfotúngstico en solución alcohólica  $\{H_3[P(WO_3)_{12}O_4]\}$ , hidrato de ácido silicomolibdico  $\{H_4[Si(MoO_3)_{12}O_4] \cdot nH_2O\}$ , ácido silicomolibdico  $\{H_4[Si(MoO_3)_{12}O_4]\}$  en solución alcohólica, hidrato de ácido silicotúngstico  $\{H_4[Si(WO_3)_{12}O_4] \cdot nH_2O\}$ , ácido silicotúngstico  $\{H_4[Si(WO_3)_{12}O_4]\}$  en solución alcohólica, hidrato de ácido fosfomolibdico vanádico  $\{H_3[P(Mo)_6(V)_6O_{40}] \cdot nH_2O\}$ , ácido fosfomolibdico vanádico  $\{H_3[P(Mo)_6(V)_6O_{40}]\}$  en solución alcohólica, hidrato de ácido fosfomolibdico vanádico  $\{H_3[P(Mo)_{10}(V)_2O_{40}] \cdot nH_2O\}$ , ácido fosfomolibdico vanádico  $\{H_3[P(Mo)_{10}(V)_2O_{40}]\}$  en solución alcohólica, o mezclas de ellos. Se prefieren el hidrato de ácido fosfomolibdico  $\{H_3[P(MoO_3)_{12}O_4] \cdot nH_2O\}$ , el ácido fosfomolibdico  $\{H_3[P(MoO_3)_{12}O_4]\}$  en solución alcohólica, el hidrato de ácido silicotúngstico  $\{H_4[Si(WO_3)_{12}O_4] \cdot nH_2O\}$ .

Los heteropoliácidos de fórmula general (I) o (II) están disponibles comercialmente.

De acuerdo con la presente invención, dicha al menos una sal o complejo de un metal de transición perteneciente al grupo 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos con un anión orgánico o con un ligando orgánico se selecciona de: bis(acetilacetato)dioxomolibdeno (VI) (Cas No. 17524-05-9), dióxido de molibdeno(VI) bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato (núm. CAS 34872-98-5), bis(terc-butilimido)(bis)(dimetilamido)molibdeno (VI) (núm. CAS 923956-62-1). 923956-62-1), 2,6-di-iso-propilfenil imido-neofilideno molibdeno (VI) bis(terc-butóxido) (Núm. CAS 126949-65-3), 2,6-di-iso-propilfenilimidoneofilideno molibdeno (VI) bis(hexafluoro-terc-butóxido) ("catalizador de Schrock") (Núm. CAS. 139220-25-0), aducto de 2,6-di-iso-propilfenilimidoneofilideno-molibdeno (VI)bis(trifluoro-metanosulfonato) dimetoxietano (Núm. CAS. 126949-63-1), 2,6-di-iso-propilfenilimidonaofilideno-[rac-BIPHEN] molibdeno (VI) ("catalizador rac-Schrock's-Hoveyda") (núm. CAS 300344-02-9), 2,6-di-iso-propilfenilimidonaofilideno[R-(+)-BIPHEN]molibdeno (VI) ["(R) catalizador Schrock's-Hoveyda"] (núm. CAS 329735-77-5), 2,6-di-iso-propilfenilimidonaofilideno [S-(-)-BIFENO]molibdeno (VI) ["(S)

5 catalizador de Schrock's-Hoveyda"] (Núm. CAS 205815-80-1), oxitriisopropóxido de vanadio(V) (Núm. CAS 5588-84-1), bis (acetilacetato) oxovanadio (IV) (Núm. CAS 3153-26-2), acetilacetato de vanadio (III), tetraquis(dimetilamino)vanadio (IV) (Núm. CAS 19824-56-7), tetraquis (dietilamino)vanadio (IV) (Núm. CAS 219852-96-7), o mezclas de los mismos. Se prefieren el dióxido de molibdeno(VI) bis(acetilacetato) (Núm. CAS 17524-05-9), el vanadio(V) oxitriisopropóxido (Núm. CAS 5588-84-1), el bis (acetilacetato) oxovanadio (IV) (Núm. CAS 3153-26-2).

Las sales anteriores de un metal de transición perteneciente al grupo 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos, con un anión orgánico, o con un ligando orgánico, están disponibles comercialmente.

10 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos alcoholes pueden seleccionarse, por ejemplo, entre: metanol, etanol, trifluoroetanol, n-propanol, iso-propanol, hexafluoro-iso-propanol, n-butanol, o mezclas de los mismos, iso-propanol, n-butanol, son preferidos.

15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichas cetonas pueden seleccionarse, por ejemplo, entre ciclohexanona, acetona, metiletacetona o mezclas de las mismas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dichos ésteres pueden seleccionarse, por ejemplo, de butirólactona, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, butirato de etilo, o mezclas de los mismos.

20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho proceso puede llevarse a cabo a una temperatura que oscila entre 25 °C y el punto de ebullición del disolvente utilizado, y durante un tiempo que oscila entre 15 minutos y 8 horas, preferiblemente entre 30 minutos y 5 horas.

25 Hay que señalar que al final del proceso según la presente invención se obtiene un material transportador de agujeros en forma de solución, teniendo dicha solución un pH que oscila entre 6 y 7.

30 Dicha segunda capa tampón anódica puede obtenerse depositando el material transportador de huecos en forma de solución obtenido al final del proceso mencionado sobre la capa activa mediante técnicas de deposición conocidas en el estado de la técnica como, por ejemplo, evaporación al vacío, revestimiento por centrifugación, colada en gota, colada en rasqueta, recubrimiento por rotación, recubrimiento por troquelado, impresión en huecogrado, impresión flexográfica, recubrimiento con cuchilla sobre el borde, recubrimiento por pulverización, serigrafía, ajustando caso por caso los parámetros reológicos de dicho material transportador de orificios en forma de solución (por ejemplo, la viscosidad) en función de los requisitos de la técnica de deposición utilizada.

35 Como se ha mencionado anteriormente, el ánodo, el cátodo, la primera capa tampón anódica y la capa tampón catódica presentes en la citada célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida, pueden depositarse mediante técnicas conocidas en el estado de la técnica.

40 Se pueden encontrar más detalles sobre dichas técnicas, por ejemplo, en: Pò R. et al., "*Interfacial Layers*, in "*Organic Solar Cells-Fundamentals, Devices, and Upscaling*" (2014), Chapter 4, Richter H. and R y B. Eds., Pan Stanford Publishing Pte Ltd.; Yoo S. et al., "*Electrodes in Organic Photovoltaic Cells*, in "*Organic Solar Cells-Fundamentals, Devices, and Upscaling*" (2014), Chapter 5, Richter H. and Rand B. Eds., Pan Stanford Publishing. Pte Ltd.; Angmo D. et al., "*Journal of Applied Polimer Science*" (2013), Vol. 129, Issue 1, pág. 1-14.

45 Como se ha mencionado anteriormente, la presente invención también se refiere a un proceso para preparar la citada célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) con una estructura invertida.

50 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el proceso para preparar la célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) con una estructura invertida comprende:

- la formación del cátodo mediante pulverización catódica; o mediante deposición asistida por haz de electrones; o mediante deposición de un polímero transparente conductor mediante recubrimiento por rotación, o impresión en huecogrado, o impresión flexográfica, o recubrimiento por troquelado, precedida por la deposición de rejillas de material conductor mediante evaporación, o serigrafía, o recubrimiento por pulverización, o impresión flexográfica; o mediante deposición de una tinta basada en nanocables metálicos mediante recubrimiento por rotación, o impresión en huecogrado, o impresión flexográfica, o recubrimiento por troquelado;
- la formación de la capa tampón del cátodo mediante recubrimiento por rotación, o impresión en huecogrado, o impresión flexográfica, o troquelado de ranura por encima de dicho cátodo;
- la formación de la capa activa mediante revestimiento por rotación, impresión en huecogrado o troquelado de ranura, por encima de dicha capa tampón catódica;
- la formación de la segunda capa tampón anódica mediante revestimiento por rotación, o impresión en huecogrado, o serigrafía, o impresión flexográfica, o troquelado de ranura, por encima de dicha capa activa; formación de la primera capa tampón anódica mediante revestimiento por rotación, o impresión en huecogrado, o serigrafía, o impresión flexográfica, o troquelado de ranura, por encima de dicha segunda capa tampón anódica;
- 65 - la formación del ánodo mediante evaporación al vacío, serigrafía, recubrimiento por pulverización o impresión flexográfica, por encima de dicha primera capa tampón anódica; o mediante depósito de un polímero transparente

conductor por recubrimiento por rotación, huecograbado, impresión flexográfica o recubrimiento por troquel ranurado, seguido del depósito de rejillas de material conductor por evaporación, serigrafía, recubrimiento por pulverización o impresión flexográfica, por encima de dicha primera capa tampón anódica; o por deposición de una tinta a base de nanocables metálicos mediante revestimiento por rotación, impresión en huecograbado, impresión flexográfica o revestimiento por troquel ranurado, por encima de dicha primera capa tampón anódica.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en la célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) con una estructura invertida según la presente invención:

- el ánodo puede tener un espesor comprendido entre 50 nm y 150 nm, preferentemente entre 80 nm y 120 nm;
- la primera capa tampón anódica puede tener un espesor comprendido entre 10 nm y 2000 nm, preferentemente entre 15 nm y 1000 nm;
- la segunda capa tampón anódica puede tener un espesor comprendido entre 1 nm y 100 nm, preferentemente entre 2 nm y 40 nm;
- la capa activa puede tener un espesor comprendido entre 50 nm y 500 nm, preferentemente entre 70 nm y 360 nm;
- la capa tampón catódica puede tener un espesor comprendido entre 10 nm y 100 nm, preferentemente entre 20 nm y 50 nm;
- el cátodo puede tener un espesor comprendido entre 50 nm y 150 nm, preferentemente entre 80 nm y 100 nm.

La presente invención se ilustrará ahora con más detalle a través de una realización con referencia a la FIG. 1 proporcionada a continuación, que representa una vista en sección transversal de una célula fotovoltaica de polímero (o célula solar) con una estructura invertida según la presente invención.

Con referencia a la FIG. 1, la célula fotovoltaica (o célula solar) de polímero con estructura invertida (1) comprende:

- un soporte transparente (7), por ejemplo, de vidrio o plástico;
- un cátodo (2), por ejemplo un cátodo de óxido de indio y estaño (ITO); o un cátodo obtenido mediante la deposición de un polímero transparente conductor por recubrimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o impresión flexográfica, o recubrimiento de ranura, precedido por la deposición de rejillas de material conductor por evaporación, o impresión serigráfica, o recubrimiento por pulverización, o impresión flexográfica; o un cátodo obtenido mediante la deposición de tinta a base de nanocables metálicos por recubrimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o impresión flexográfica, o recubrimiento de ranura;
- una capa tampón catódica (3), que comprende, por ejemplo, óxido de zinc;
- una capa de material fotoactivo (4) que comprende al menos un polímero orgánico fotoactivo, por ejemplo, PTB7 {polietil(4,8-bis[(2-etilhexil)oxi]-benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno-2,6-diil)-{3-fluoro-2-[(2-etilhexil)-carbonil]-tieno[3,4-b]tíofenediil}} y al menos un fullereno no funcionalizado, por ejemplo, éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-butírico (PC<sub>71</sub>BM);
- una segunda capa tampón anódica (5b), que comprende el material transportador de huecos obtenido como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, fosfomolibdato de molibdenilo, fosfomolibdato de vanadilo, silicotungstato de vanadilo; y la sal de metal orgánico o el complejo de metal como se definió anteriormente;
- una primera capa tampón anódica (5a), que comprende, por ejemplo, PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato];
- un ánodo (6), por ejemplo un ánodo de plata (Ag), o un ánodo obtenido mediante la deposición de un polímero conductor transparente por recubrimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o impresión flexográfica, o recubrimiento por troquel ranurado, seguido de la deposición de rejillas de material conductor por evaporación, o serigrafía, o recubrimiento por pulverización, o impresión flexográfica; o un ánodo obtenido mediante la deposición de tinta a base de nanocables metálicos por recubrimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o impresión flexográfica, o recubrimiento por troquel ranurado.

Con el fin de comprender mejor la presente invención y llevarla a la práctica, a continuación, se exponen algunos ejemplos ilustrativos y no limitativos de la misma.

#### EJEMPLO 1

Preparación de fosfomolibdato de vanadilo en isopropanol

En un matraz de 250 mL se colocaron 211 mg de bis (acetilacetato) oxovanadio (IV) (Núm. CAS 3153-26-2) (Strem Chemicals) (0,797 mmoles) disueltos en 20 mL de isopropanol (Aldrich) y, a continuación, se añadieron 4,845 g de una solución al 20% en peso de ácido fosfomolibdico en etanol (Aldrich) y 65 mL de isopropanol (Aldrich). 845 g de una solución al 20% en peso de ácido fosfomolibdico en etanol (Aldrich) (0,531 mmoles) y 65 mL de isopropanol (Aldrich): la mezcla obtenida se calentó a 65 °C, durante 2,5 horas, obteniéndose gradualmente una solución de color azul verdoso oscuro que, al cabo de 24 horas, se vuelve gradualmente amarillo pálido. La solución obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25 °C) y se transfirió a un recipiente de vidrio con tapón: se colocó una gota de dicha solución sobre una tira de papel tornasol húmedo para medir el pH, que fue igual a 6-7 aproximadamente.

**EJEMPLO 2**

Preparación de silicotungstato de vanadilo en isopropanol

5 En un matraz de 250 mL se colocaron 1,14 g de hidrato de ácido silicotúngstico (Fluka) (0,359 mmoles) disueltos en 20 mL de isopropanol (Aldrich) y, posteriormente, se añadieron 116 g de oxitriisopropóxido de vanadio(V) (Núm. CAS 5588-84-1) (Aldrich) (0,475 mmoles) disueltos en 60 mL de isopropanol (Aldrich): la mezcla obtenida se calentó a 70 °C, durante 3 horas, obteniéndose una solución incolora. La solución obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25 °C) y se transfirió a un recipiente de vidrio con tapón: se colocó una gota de dicha solución sobre una tira de papel tornasol húmedo para medir el pH, que fue igual a 6-7 aproximadamente.

10

**EJEMPLO 3**

Preparación de fosfomolibdato de molibdenilo en isopropanol

15 En un matraz de 250 mL se colocaron 260 mg de bis(acetilacetato) de dióxido de molibdeno(VI) (Núm. CAS 17524-05-9) (Strem Chemicals) (0,797 mmoles) disueltos en 50 mL de isopropanol (Aldrich): la suspensión así obtenida se calentó a 80 °C. Posteriormente, se añadieron 998 mg de ácido fosfomolibdico trihidratado (Aldrich) (0,531 mmoles) disueltos en 50 mL de iso-propanol (Aldrich): la mezcla así obtenida se mantuvo a 80 °C, durante 3 horas, obteniéndose una solución de color verde esmeralda muy intenso. La solución obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25 °C) y se transfirió a un recipiente de vidrio con tapón: se colocó una gota de dicha solución sobre una tira de papel tornasol mojado para medir el pH, que fue igual a 6-7 aproximadamente.

20

**EJEMPLO 4 (INVENCION)**

25 Célula solar con PTB7:PC<sub>71</sub> BM, fosfomolibdato de vanadilo y PEDOT:PSS

Se preparó un dispositivo basado en polímeros sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO (óxido de indio y estaño) (Kintec Company-Hong Kong), previamente sometido a un proceso de limpieza consistente en una limpieza manual, frotando con un paño sin pelusas empapado en un detergente diluido en agua destilada. A continuación, el sustrato se enjuagó con agua destilada. Posteriormente, el sustrato se limpió a fondo mediante los siguientes métodos en secuencia: baños ultrasónicos en (i) agua destilada más detergente (seguidos de secado manual con un paño sin pelusa); (ii) agua destilada [seguida de secado manual con un paño sin pelusa]; (iii) acetona (Aldrich) y (iv) iso-propanol (Aldrich) en secuencia. En concreto, el sustrato se introdujo en un vaso de precipitados que contenía el disolvente, colocado en un baño de ultrasonidos a 40 °C, durante un tratamiento de 10 minutos. Después de los tratamientos (iii) y (iv), el sustrato se secó con una corriente de nitrógeno comprimido.

35

Posteriormente, el vidrio/ITO se limpió más a fondo en un dispositivo de plasma de aire (tipo Tucano-Gambetti), directamente antes de pasar al siguiente paso.

40 El sustrato así tratado estaba listo para la deposición de la capa tampón catódica. Para ello, la capa tampón de óxido de zinc se obtuvo a partir de una solución 0,162 M del complejo [Zn<sup>2+</sup>]-etanolamina (Aldrich) en butanol (Aldrich). La solución se depositó por rotación sobre el sustrato, operando a una velocidad de rotación igual a 600 rpm (aceleración igual a 300 rpm/s), durante 2 minutos y 30 segundos, y posteriormente a una velocidad de rotación igual a 1500 rpm, durante 5 segundos. Inmediatamente después de la deposición de la capa tampón catódica, se obtuvo la formación de óxido de zinc tratando térmicamente el dispositivo a 140 °C, durante 5 minutos, sobre una placa caliente en aire ambiente. La capa tampón catódica así obtenida tenía un espesor de 30 nm: posteriormente, dicha capa tampón catódica se eliminó parcialmente de la superficie con ácido acético 0,1 M (Aldrich), dejando la capa sólo en la porción deseada del sustrato.

45

Una solución de PTB7 {poli({4,8-bis[(2-etilhexil)-oxi]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófen-2,6-diil}-[3-fluoro-2-[(2-etilhexil)-carbonil]-tieno[3,4-b]tiofenediil})} (Aldrich) y éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-butírico (PC<sub>71</sub> 13 M) (Aldrich), 1:15 (p:p) en clorobenceno se preparó con una concentración de PTB7 igual a 10 mg/mL: dicha solución se dejó, bajo agitación, a 45 °C, toda la noche. Posteriormente, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente (25 °C) y se añadió 1,8-diiodooctano (3% en peso con respecto al peso total de la solución): todo se dejó, bajo agitación, a temperatura ambiente (25 °C), durante 90 minutos, al final de los cuales la solución se dejó reposar, a temperatura ambiente (25 °C), durante 30 minutos. La capa activa se depositó, a partir de la solución así obtenida, mediante recubrimiento por centrifugación, operando a una velocidad de rotación igual a 2000 rpm (aceleración igual a 1000 rpm/s) durante 2 minutos. El espesor de la capa activa era de 90 nm. Al final de la deposición, todo se mantuvo en vacío (aproximadamente 10<sup>-3</sup> MPa (10<sup>-2</sup> bar)), durante unos 20 minutos.

55

60 La segunda capa tampón anódica se depositó sobre la capa activa así obtenida, que se obtuvo partiendo de la solución de fosfomolibdato de vanadilo en isopropanol obtenida como se describe en el Ejemplo 1, diluida 1:1 en isopropanol, operando a una velocidad de rotación de 5000 rpm (aceleración igual a 2500 rpm/s), durante 30 segundos. El espesor de la segunda capa tampón anódica era de 15 nm: posteriormente, dicha segunda capa tampón anódica se eliminó parcialmente de la superficie con ácido acético 0,1 M (Aldrich), dejando la capa sólo en la porción deseada del sustrato.

65

La primera capa tampón anódica se depositó sobre dicha segunda capa tampón anódica, mediante recubrimiento por

centrifugación a partir de una suspensión que comprendía PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato] (Clevios™ HTL Solar-Heraeus Co.) con una concentración de PEDOT:PSS igual a 1,2 mg/mL, operando a una velocidad de rotación de 5000 rpm (aceleración igual a 2500 rpm/s), durante 90 segundos: inmediatamente después de la deposición de la capa tampón anódica, el dispositivo se trató a 120 °C, durante 3 minutos, sobre una placa caliente en aire ambiente. El espesor de la primera capa tampón anódica era de 20 nm: posteriormente, dicha primera capa tampón anódica se eliminó parcialmente de la superficie con ácido acético 0,1 M (Aldrich), dejando la capa sólo en la porción deseada del sustrato.

El ánodo de plata (Ag) se depositó sobre dicha primera capa tampón anódica, teniendo el ánodo un espesor de 100 nm, mediante evaporación al vacío, enmascarando adecuadamente la zona del dispositivo para obtener un área activa de 0,25 mm<sup>2</sup>.

La deposición del ánodo se realizó en una cámara de evaporación al vacío estándar que contenía el sustrato y un recipiente de evaporación equipado con un elemento calefactor que contenía 10 disparos de plata (Ag) (diámetro 1 mm-3 mm) (Aldrich). El proceso de evaporación se realizó al vacío, a una presión de aproximadamente 1×10<sup>-7</sup> MPa (1×10<sup>-6</sup> bar). Tras la evaporación, la plata (Ag) se condensó en las partes no enmascaradas del dispositivo.

Los espesores se midieron con un perfilómetro Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.).

La caracterización eléctrica del dispositivo obtenido se realizó en atmósfera controlada (nitrógeno) en una caja de guantes a temperatura ambiente (25 °C). Las curvas corriente-voltaje (I-V) se adquirieron con un multímetro Keithley® 2600A conectado a un PC para la recogida de datos. La fotocorriente se midió exponiendo el dispositivo a la luz de un simulador solar ABET SUN® 2000-4, capaz de proporcionar radiación AM 1,5G con una intensidad de 90 mW/cm<sup>2</sup> (0,9 soles), medida con un medidor de potencia Ophir Nova® II conectado a un sensor térmico 3A-P. La tabla 1 muestra los parámetros característicos como valores medios.

#### EJEMPLO 5 (INVENCION)

Célula solar con PTB7:PC<sub>71</sub> BM, fosfomolibdato de molibdenilo y PEDOT:PSS

Se preparó un dispositivo basado en polímeros sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO (óxido de indio y estaño) (Kintec Company-Hong Kong), previamente sometido a un proceso de limpieza que funcionaba como se describe en el Ejemplo 4.

La deposición de la capa tampón catódica, la deposición de la capa activa y la deposición de la primera capa tampón anódica se realizaron como se describe en el Ejemplo 4; la composición de dicha capa tampón catódica, la composición de dicha capa activa y la composición de dicha primera capa tampón anódica son las mismas que las indicadas en el Ejemplo 4; el espesor de dicha capa tampón catódica, el espesor de dicha capa activa y el espesor de dicha primera capa tampón anódica son los mismos que los indicados en el Ejemplo 4. La segunda capa tampón anódica se depositó sobre la capa activa obtenida, mediante recubrimiento por rotación a partir de la solución de fosfomolibdato de molibdenilo en isopropanol obtenida como se describe en el Ejemplo 3, diluida en isopropanol, operando a una velocidad de rotación de 5000 rpm (aceleración igual a 2500 rpm/s), durante 30 segundos. El espesor de la segunda capa tampón anódica era de 15 nm: posteriormente, dicha segunda capa tampón anódica se eliminó parcialmente de la superficie con ácido acético 0,1 M (Aldrich), dejando la capa sólo en la porción deseada del sustrato.

La deposición del ánodo de plata (Ag) se realizó como se describe en el Ejemplo 4: el espesor de dicho ánodo de plata es el mismo que el indicado en el Ejemplo 4.

Los espesores se midieron con un perfilómetro Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.). La caracterización eléctrica del dispositivo, las curvas corriente-voltaje (I-V) y la fotocorriente, se midieron como se describe en el Ejemplo 4. La Tabla 1 muestra los parámetros característicos como valores medios.

#### EJEMPLO 6 (COMPARATIVO)

Célula solar con PTB7:PC<sub>71</sub> BM y óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>)

Se preparó un dispositivo basado en polímeros sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO (óxido de indio y estaño) (Kintec Company-Hong Kong), previamente sometido a un proceso de limpieza que funcionaba como se describe en el Ejemplo 4.

La deposición de la capa tampón catódica y la deposición de la capa activa se realizaron como se describe en el Ejemplo 4; la composición de dicha capa tampón catódica y la composición de dicha capa activa son las mismas que las indicadas en el Ejemplo 4; el espesor de dicha capa tampón catódica y el espesor de dicha capa activa son los mismos que los indicados en el Ejemplo 4.

Sobre la capa activa obtenida se depositó la capa tampón anódica, obtenida depositando óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>)

(Aldrich) mediante un proceso térmico: el espesor de la capa tampón anódica era de 10 nm. El ánodo de plata (Ag) se depositó sobre la capa tampón anódica, teniendo el ánodo un espesor de 100 nm, mediante evaporación al vacío, enmascarando adecuadamente el área del dispositivo para obtener un área activa de 0,25 mm<sup>2</sup>.

5 Las deposiciones de la capa tampón del ánodo y del ánodo se realizaron en una cámara de evaporación al vacío estándar que contenía el sustrato y dos recipientes de evaporación equipados con un elemento calefactor que contenía 10 mg de óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>) en polvo y 10 disparos de plata (Ag) (diámetro 1 mm-3 mm) (Aldrich), respectivamente. El proceso de evaporación se realizó al vacío, a una presión de aproximadamente 1×10<sup>-7</sup> MPa (1×10<sup>-6</sup> bar). El óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>) y la plata (Ag), tras la evaporación, se condensaron en las partes no enmascaradas del dispositivo.

10 Los espesores se midieron con un perfilómetro Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.). La caracterización eléctrica del dispositivo, las curvas corriente-voltaje (I-V) y la fotocorriente, se midieron como se describe en el Ejemplo 4. La Tabla 1 muestra los parámetros característicos como valores medios.

### 15 EJEMPLO 7 (COMPARATIVO)

Célula solar con PTB7:PC<sub>71</sub>BM y PEDOT:PSS

20 Se preparó un dispositivo basado en polímeros sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO (óxido de indio y estaño) (Kintec Company-Hong Kong), previamente sometido a un proceso de limpieza que funcionaba como se describe en el Ejemplo 4.

25 La deposición de la capa tampón catódica, la deposición de la capa activa y la deposición de la primera capa tampón anódica se realizaron como se describe en el Ejemplo 4; la composición de dicha capa tampón catódica, la composición de dicha capa activa y la composición de dicha primera capa tampón anódica son las mismas que las indicadas en el Ejemplo 4; el espesor de dicha capa tampón catódica, el espesor de dicha capa activa y el espesor de dicha primera capa tampón anódica son los mismos que los indicados en el Ejemplo 4. La deposición del ánodo de plata (Ag) se realizó como se describe en el Ejemplo 4: el espesor de dicho ánodo de plata es el mismo que el indicado en el Ejemplo 4.

30 No se realizó la deposición de la segunda capa tampón anódica entre la capa activa y el ánodo de plata (Ag).

35 Los espesores se midieron con un perfilómetro Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.). La caracterización eléctrica del dispositivo, las curvas corriente-voltaje (I-V) y la fotocorriente, se midieron como se describe en el Ejemplo 4. La Tabla 1 muestra los parámetros característicos como valores medios.

### EJEMPLO 8 (COMPARATIVO)

Célula solar con PTB7:PC<sub>71</sub>BM y fosfomolibdato de vanadilo

40 Se preparó un dispositivo basado en polímeros sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO (óxido de indio y estaño) (Kintec Company-Hong Kong), previamente sometido a un proceso de limpieza que funcionaba como se describe en el Ejemplo 4.

45 La deposición de la capa tampón catódica, la deposición de la capa activa y la deposición de la segunda capa tampón anódica se realizaron como se describe en el Ejemplo 4; la composición de dicha capa tampón catódica, la composición de dicha capa activa y la composición de dicha segunda capa tampón anódica son las mismas que las indicadas en el Ejemplo 4; el espesor de dicha capa tampón catódica, el espesor de dicha capa activa y el espesor de dicha segunda capa tampón anódica son los mismos que los indicados en el Ejemplo 4. La deposición del ánodo de plata (Ag) se realizó como se describe en el Ejemplo 4: el espesor de dicho ánodo de plata es el mismo que el indicado en el Ejemplo 4.

50 No se realizó la deposición de la primera capa tampón anódica entre la segunda capa tampón anódica y el ánodo de plata (Ag).

55 Los espesores se midieron con un perfilómetro Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.). La caracterización eléctrica del dispositivo, las curvas corriente-voltaje (I-V) y la fotocorriente, se midieron como se describe en el Ejemplo 4. La Tabla 1 muestra los parámetros característicos como valores medios.

### EJEMPLO 9 (COMPARATIVO)

60 Célula solar con PTB7:PC<sub>71</sub>BM y mezcla de fosfomolibdato de vanadilo/PEDOT:PSS

65 Se preparó un dispositivo basado en polímeros sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO (óxido de indio y estaño) (Kintec Company-Hong Kong), previamente sometido a un proceso de limpieza que funcionaba como se describe en el Ejemplo 4.

La deposición de la capa tampón catódica y la deposición de la capa activa se realizaron como se describe en el Ejemplo

4; la composición de dicha capa tampón catódica y la composición de dicha capa activa son las mismas que las indicadas en el Ejemplo 4; el espesor de dicha capa tampón catódica y el espesor de dicha capa activa son los mismos que los indicados en el Ejemplo 4.

5 Se depositó una capa tampón anódica sobre la capa activa obtenida por recubrimiento por rotación a partir de la solución obtenida mezclando, a temperatura ambiente (25 °C), durante 120 minutos, 0,8 mL de una suspensión que comprendía PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato] (Clevios™ HTL Solar-Heraeus Co.) con una concentración de PEDOT:PSS de 1.2 mg/mL, 0,1 mL de iso-propanol, y 0,1 mL de la solución de fosfomolibdato de vanadilo en iso-propanol obtenida como se describe en el Ejemplo 1, funcionando a una velocidad de rotación de 5000 rpm (aceleración igual a 2500 rpm/s), durante 30 segundos: inmediatamente después de la deposición de la capa tampón anódica, el dispositivo se trató a 120 °C, durante 3 minutos, sobre una placa caliente en aire ambiente. El espesor de la capa tampón anódica fue de 15 nm: posteriormente, dicha capa tampón anódica se eliminó parcialmente de la superficie con ácido acético 0,1 M (Aldrich), dejando la capa sólo en la porción deseada del sustrato.

15 La deposición del ánodo de plata (Ag) se realizó como se describe en el Ejemplo 4: el espesor de dicho ánodo de plata es el mismo que el indicado en el Ejemplo 4.

20 Los espesores se midieron con un perfilómetro Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.). La caracterización eléctrica del dispositivo, las curvas corriente-voltaje (I-V) y la fotocorriente, se midieron como se describe en el Ejemplo 4. La Tabla 1 muestra los parámetros característicos como valores medios.

**EJEMPLO 10 (COMPARATIVO)**

25 Célula solar con PTB7:PC71BM, vanadio(V) oxitriisopropóxido y PEDOT:PSS

Se preparó un dispositivo basado en polímeros sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO (óxido de indio y estaño) (Kintec Company-Hong Kong), previamente sometido a un proceso de limpieza que funcionaba como se describe en el Ejemplo 4.

30 La deposición de la capa tampón catódica, la deposición de la capa activa y la deposición de la primera capa tampón anódica se realizaron como se describe en el Ejemplo 4; la composición de dicha capa tampón catódica, la composición de dicha capa activa y la composición de dicha primera capa tampón anódica son las mismas que las indicadas en el Ejemplo 4; el espesor de dicha capa tampón catódica, el espesor de dicha capa activa y el espesor de dicha primera capa tampón anódica son los mismos que los indicados en el Ejemplo 4. La segunda capa tampón anódica se depositó sobre la capa activa obtenida, obteniéndose la capa tampón mediante recubrimiento por centrifugación a partir de una solución de oxitriisopropóxido de vanadio(V) (Núm. CAS 5588-84-1) (Strem) en isopropanol (Aldrich) a una concentración de 6,9 mg/mL, operando a una velocidad de rotación de 5000 rpm (aceleración igual a 2500 rpm/s), durante 30 segundos: inmediatamente después de la deposición de la segunda capa tampón anódica, el dispositivo se trató a 120 °C, durante 1 minuto, sobre una placa caliente en aire ambiente. El espesor de la segunda capa tampón anódica era de 15 nm: posteriormente, dicha segunda capa tampón anódica se eliminó parcialmente de la superficie con ácido acético 0,1 M (Aldrich), dejando la capa sólo en la porción deseada del sustrato.

45 La deposición del ánodo de plata (Ag) se realizó como se describe en el Ejemplo 4: el espesor de dicho ánodo de plata es el mismo que el indicado en el Ejemplo 4.

Los espesores se midieron con un perfilómetro Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.). La caracterización eléctrica del dispositivo, las curvas corriente-voltaje (I-V) y la fotocorriente, se midieron como se describe en el Ejemplo 4. La Tabla 1 muestra los parámetros característicos como valores medios.

50 Tabla 1

Ejemplo	FF <sup>(1)</sup>	Voc <sup>(2)</sup> (mV)	Jsc <sup>(3)</sup> (Ma/cm <sup>2</sup> )	H <sup>(4)</sup> (%)
4 (invención)	0,59	0,77	11,09	5,05
(después de 1 mes)	0,59	0,76	10,78	4,84
5 (invención)	0,61	0,77	12,21	5,71
(después de 1 mes)	0,61	0,76	11,76	5,48
6 (comparativo)	0,62	0,73	11,33	5,09
7 (comparativo)	0,46	0,73	11,33	3,99
8 (comparativo)	0,47	0,66	11,65	3,68
9 (comparativo)	0,40	0,34	9,34	1,27
10 (comparativo)	0,50	0,62	3,77	1,16

<sup>(1)</sup>: factor de relleno;

<sup>(2)</sup>: voltaje de circuito abierto;

<sup>(3)</sup>: densidad de fotocorriente de corto-circuito;

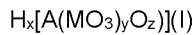
<sup>(4)</sup>: eficiencia de conversión fotoeléctrica.  
De los datos de la tabla 1 se deduce que:

- 5 - la célula solar que tiene una primera capa tampón anódica que comprende PEDOT:PSS y una segunda capa tampón anódica que comprende fosfomolibdato de vanadilo de acuerdo con la presente invención [Ejemplo 4 (invención)], tiene niveles de rendimiento comparables, si no superiores, en particular en términos de eficiencia de conversión fotoeléctrica ( $\eta$ ), que permanecen estables 1 mes después de que se haya fabricado la célula solar, tanto con respecto a los de las células solares que tienen una única capa tampón anódica que comprende óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) [Ejemplo 6 (comparativa)] o PEDOT:PSS [Ejemplo 7 (comparativo)] o fosfomolibdato de vanadilo [Ejemplo 8 (comparativo)] o una mezcla de PEDOT:PSS y fosfomolibdato de vanadilo [Ejemplo 9 (comparativo)], y con respecto a las de una célula solar que tiene una primera capa tampón anódica que comprende PEDOT:PSS y una segunda capa tampón anódica que comprende oxitriisopropóxido de vanadio(V) [Ejemplo 10 (comparativo)];
- 10 - la célula solar que tiene una primera capa tampón anódica que comprende PEDOT:PSS y una segunda capa tampón anódica que comprende fosfomolibdato de molibdenilo de acuerdo con la presente invención [Ejemplo 5 (invención)], tiene niveles de rendimiento más altos, en particular en términos de eficiencia de conversión fotoeléctrica ( $\eta$ ), que permanecen estables 1 mes después de que se haya fabricado la célula solar, tanto con respecto a los de las células solares que tienen una única capa tampón anódica que comprende óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) [Ejemplo 6 (comparativa)] o PEDOT:PSS [Ejemplo 7 (comparativo)] y con respecto a las de una célula solar que tiene una primera capa tampón anódica que comprende PEDOT:PSS y una segunda capa tampón anódica que comprende oxitriisopropóxido de vanadio(V) [Ejemplo 10 (comparativo)].
- 15
- 20

REIVINDICACIONES

1. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de una estructura invertida que comprende en el siguiente orden:

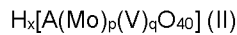
- 5 - un ánodo (6);  
 - una primera capa tampón anódica (5a);  
 - una capa activa que comprende al menos un polímero orgánico fotoactivo como donante de electrones y al menos un compuesto orgánico aceptor de electrones;  
 - una capa tampón catódica (3);  
 10 - un cátodo (2);  
 - un soporte transparente (7) colocado bajo el cátodo (2);  
 donde entre dicha primera capa tampón anódica (5a) y dicha capa activa (4) se coloca una segunda capa tampón anódica (5b) que comprende un material transportador de huecos, caracterizado porque dicho material transportador de huecos se obtiene mediante un procedimiento que comprende:  
 15 - hacer reaccionar al menos un heteropoliácido que contenga al menos un metal de transición perteneciente al grupo 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos, dicho al menos un heteropoliácido se selecciona de heteropoliácidos que tengan fórmula general (I):



20 donde:

- A representa un átomo de silicio, o un átomo de fósforo;  
 - M representa un átomo de un metal de transición perteneciente al grupo 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos, preferentemente seleccionado entre molibdeno, tungsteno;  
 25 - x es un número entero que depende de la valencia de A;  
 - y es 12 ó 18;  
 - z es 4 ó 6;

30 o de heteropoliácidos que tengan fórmula general (II):



35 donde:

- A representa un átomo de silicio, o un átomo de fósforo;  
 - x es un número entero que depende de la valencia de A;  
 - p es 6 ó 10;  
 40 - q es 2 ó 6

con

- una cantidad equivalente de al menos una sal o un complejo de un metal de transición perteneciente al grupo 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos con un anión orgánico, o con un ligando orgánico, dicha al menos una sal o un complejo de un metal de transición perteneciente al grupo 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos con un anión orgánico o con un ligando orgánico, seleccionado entre: bis(acetilacetato)dioxomolibdeno (VI) (Núm. CAS 17524-05-9), dióxido de molibdeno(VI) bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato (Núm. CAS 34872-98-5), bis(terc-butylimido){bis}{dimetilamido}molibdeno (VI) (Núm. CAS 923956-62-1 }, 2,6-di-iso-propilfenil imido-neofilideno molibdeno (VI) bis(terc-butóxido) (Núm. CAS 126949-65-3), 2,6-di-iso-propilfenilimidoneofilideno molibdeno (VI) bis(hexafluoro-tert-butóxido) ("catalizador de Schrock") (Núm. CAS 139220-25-0), aducto de 2,6-di-iso-propilfenilimidoneofilideno-molibdeno (VI)bis(trifluoro metanosulfonato) dimetoxietano (Núm. CAS 126949-63-1), 2,6-di-iso propilfenilimidonaofilideno-[BIFENO racémico] molibdeno (VI) ("rac catalizador de Schrock-Hoveyda") (Núm. CAS 300344-02-9), 2,6-di-iso propilfenilimidonaofilideno[R-(+)-BIFENO]molibdeno (VI) f'(R) catalizador Schrock's Catalizador de Hoveyda"]. (Núm. CAS 329735-77-5), 2,6-di-iso-propilfenilimidoneofilideno [S-(-)BIPHEN]molibdeno (VI) f'(S) catalizador Hoveyda de Schrock"]. (Núm. CAS 205815-80-1), oxitriisopropóxido de vanadio (V) (Núm. CAS 5588-84-1), oxovanadio (IV) bis(acetilacetato) (Núm. CAS 3153-26-2), acetilacetato de vanadio (111), tetraquis(dimetilamino)vanadio (IV) (Núm. CAS 19824-56-7), tetraquis dietilamino)vanadio (IV) (Núm. CAS 219852-96-7) o mezclas de los mismos;  
 55 en presencia de al menos un disolvente orgánico seleccionado entre alcoholes, cetonas, ésteres.

2. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según la reivindicación 1, donde el ánodo (6) está hecho de metal, siendo dicho metal preferentemente seleccionado entre plata (Ag), oro (Au), aluminio (Al); o está constituido por rejillas de material conductor, siendo dicho material conductor preferentemente seleccionado entre plata (Ag), cobre (Cu), grafito, grafeno, y por un polímero conductor transparente, siendo dicho polímero conductor transparente preferentemente seleccionado entre PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato], polianilina (PANI); o está constituida por una tinta basada en nanocables metálicos, siendo dicho metal preferentemente seleccionado entre plata (Ag), cobre (Cu).

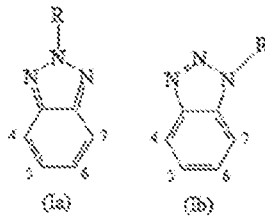
3. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según la reivindicación 1 ó 2, donde dicha primera capa tampón anódica (5a) se selecciona de PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno):poliestireno sulfonato, polianilina (PANI)].

5 4. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho polímero orgánico fotoactivo se selecciona entre:

(a) politiofenos, como el poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regiorregular, el poli(3-octiltiofeno), el poli(3,4-etilendioxitiofeno), o mezclas de los mismos;

10 (b) copolímeros conjugados estadísticos o alternos que comprendan:

- al menos una unidad de benzotriazol (B) de fórmula general (Ia) o (Ib):



15 en la que el grupo R se selecciona entre grupos alquilo, grupos arilo, grupos acilo y grupos tioacilo;

- al menos una unidad estructural conjugada (A), en la que cada unidad (B) está conectada a al menos una unidad (A) en cualquiera de las posiciones 4, 5, 6 ó 7,

20 (c) copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades de benzotiadiazol, como PCDTBT {polietil[N-9"-heptadecanil-2,7-carbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiadiazol)]7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)}; PCPDTBT {poli[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4H-cyclopenta [2,1-b; 3,4-b']-dithiophene)-alt-4,7-(2,1,3-benzotiadiazole)};};

(d) copolímeros alternantes conjugados que comprenden unidades de tieno[3,4-b] pirazidina;

25 (e) copolímeros alternantes conjugados que comprendan unidades de quinoxalina;

(f) copolímeros alternantes conjugados que comprendan unidades monoméricas de sílice, como los copolímeros de 9,9-dialquil-9-silafluoreno;

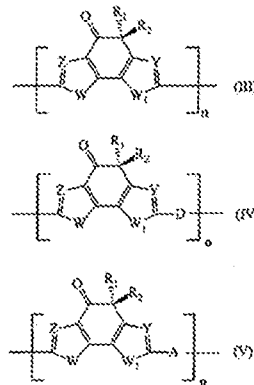
(g) copolímeros alternantes conjugados que comprendan unidades condensadas de tiofeno, como los copolímeros de tieno[3,4-b] tiofeno y benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno;

30 (h) copolímeros alternantes conjugados que comprendan unidades benzotiadiazol o unidades de naftiadiazol o sustituidas con al menos un átomo de flúor y unidades de tiofeno sustituidas con al menos un átomo de flúor, como PffBT4T-2OD {poli[(5,6-difluoro-2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil)-alt-(3,3''-(2-octildodecil)-2,2',5',2'';5'',2'''-quatertiofeno-5,5'''-diil)}; PBTff4T-2OD {poli[(2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diil)-alt-(4',3''-difluoro-3,3''-(2-octildodecil)-2,2',5',2'';5'',2'''-quatertiofeno-5,5'''-diil)}; PNT4T-2OD {poli(nafto[1,2-c:5,-c']bis [1,2,5] tiadiazole-5,10-diil)-alt-(3,3''-(2-octildodecil)-2,2',5',2'';5'',2'''-quatertiofeno-5,5'''-diil)};};

35 (i) copolímeros conjugados que comprenden unidades de tieno[3,4-c]pirrol-4,6-diona como, por ejemplo, PBDTTPD {poli[[5-(2-ethylhexil)-5,6-dihidro-4,6-dioxo-4H-tieno[3,4-c]pirrol-1,3-diil]][4,8-bis[(2-ethylhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b'] ditiófeno-2,6-diil]};};

40 (l) copolímeros conjugados que comprenden unidades de tienotiofeno como, por ejemplo, PTB7 {poli({4,8-bis[(2-ethylhexil)oxi]benzo[1,2-b:4,5-b'] ditiófeno-2,6-diil)-{3-fluoro-2-[(2-ethylhexil)carbonil]tieno[3,4-b]tifenediil)};};

(m) polímeros que comprenden un derivado de la indacen-4-ona de fórmula general (III), (IV) o (V):



45 en las que:

- W y W<sub>1</sub>, idénticos o diferentes, representan un átomo de oxígeno; un átomo de azufre; un grupo N-R<sub>3</sub> donde R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>;
  - Z e Y, idénticos o diferentes, representan un átomo de nitrógeno; o un grupo C-R<sub>4</sub> en el que R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, grupos cicloalquilo, grupos arilo, grupos heteroarilo, grupos alcoxi lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, R<sub>5</sub>-O-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>- grupos polietilenoóxido en los que R<sub>5</sub> se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, y n es un número entero comprendido entre 1 y 4, grupos -R<sub>6</sub>-OR<sub>7</sub> en los que R<sub>6</sub> se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, y R<sub>7</sub> representa un átomo de hidrógeno o se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, o se selecciona entre grupos R<sub>5</sub>-[OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>-polietilenoóxido en los que R<sub>5</sub> tiene los mismos significados indicados anteriormente y n es un número entero comprendido entre 1 y 4, grupos -COR<sub>8</sub> en los que R<sub>8</sub> se selecciona entre grupos alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; grupos -COOR<sub>9</sub> en los que R<sub>9</sub> se selecciona entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; o representan un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);
  - R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, idénticos o diferentes, se seleccionan de entre grupos alquilo lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferentemente de C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>; grupos cicloalquilo; grupos arilo; grupos heteroarilo; grupos alcoxi lineales o ramificados de C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; grupos R<sub>5</sub>-O-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>-polietilenoóxido en los que R<sub>5</sub> tiene el mismo significado indicado anteriormente y n es un número entero comprendido entre 1 y 4; -R<sub>6</sub>-OR<sub>7</sub> grupos en los que R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> tienen el mismo significado indicado anteriormente; grupos -COR<sub>8</sub> en los que R<sub>8</sub> tiene el mismo significado anterior; o grupos -COOR<sub>9</sub> en los que R<sub>9</sub> tiene el mismo significado anterior; o representan un grupo CHO, o un grupo ciano (-CN);
  - D representa un grupo electrón-donante;
  - A representa un grupo aceptor de electrones;
  - n es un número entero comprendido entre 10 y 500.
5. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho compuesto orgánico aceptor de electrones se selecciona entre:
- derivados de fullereno, como el éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C<sub>61</sub>-éster metílico del ácido butírico (PCBM), éster metílico del ácido [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-butírico (PC71BM), bis-ácido indeno-C<sub>80</sub>(ICBA), bis(1-[3-(metoxicarbonil)propil]-1-fenil)-[6,6]C<sub>62</sub> (Bis-PCBM); o
  - compuestos no fullerénicos, tales como compuestos basados en perileno-diimidazoles o naftaleno-diimidazoles y anillos aromáticos fusionados; indacenoditiofeno con grupos terminales pobres en electrones; compuestos que tienen un núcleo aromático capaz de rotar simétricamente, como derivados de corannuleno o truxenona.
6. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha capa también catódica comprende óxido de zinc, óxido de titanio.
7. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho cátodo (2) está hecho de un material seleccionado entre: óxido de indio y estaño (ITO), óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), óxido de zinc dopado con óxido de gadolinio (GZO); o está constituido por rejillas de material conductor, siendo dicho material conductor seleccionado entre plata (Ag), cobre (Cu), grafito, grafeno, y por un polímero conductor transparente, siendo dicho polímero conductor transparente preferentemente seleccionado entre PEDOTPSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno): sulfonato de poliestireno], polianilina (PANI); o está constituida por una tinta a base de nanocables metálicos, dicho metal se selecciona preferentemente entre plata (Ag), cobre (Cu).
8. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho cátodo (2) está asociado a una capa de soporte (7) que está hecha de un material rígido transparente como el vidrio, o de un material flexible como el tereftalato de polietileno (PET), el naftalato de polietileno (PEN), polietilenoimina (PI), policarbonato (PC), polipropileno (PP), poliimida (PI), triacetilcelulosa (TAC) o sus copolímeros.
9. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho al menos un heteropoliácido se selecciona entre los heteropoliácidos de fórmula general (I) y dichos heteropoliácidos que tienen fórmula general (ii) se seleccionan entre:
- hidrato de ácido fosfomolibdico {H<sub>3</sub>[P(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>O<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O}, ácido fosfomolibdico {H<sub>3</sub>[P(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>O<sub>4</sub>] en solución alcohólica, hidrato de ácido fosfotúngstico {H<sub>3</sub>[P(WO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>O<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O}, ácido fosfotúngstico en solución alcohólica {H<sub>3</sub>[P(WO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>O<sub>4</sub>]}, hidrato de ácido silicomolibdico {H<sub>4</sub>[Si(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>O<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O}, ácido silicomolibdico {H<sub>4</sub>[Si(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>O<sub>4</sub>] en solución alcohólica, hidrato de ácido silicotúngstico {H<sub>4</sub>[Si(WO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>O<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O}, ácido silicotúngstico {H<sub>4</sub>[Si(WO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>O<sub>4</sub>] en solución alcohólica, hidrato de ácido fosfomolibdico vanádico {H<sub>3</sub>[P(Mo)<sub>6</sub>(V)<sub>6</sub>O<sub>40</sub>]·nH<sub>2</sub>O}, ácido fosfomolibdico vanádico {H<sub>3</sub>[P(Mo)<sub>6</sub>(V)<sub>6</sub>O<sub>40</sub>] en solución alcohólica, hidrato de ácido fosfomolibdico vanádico {H<sub>3</sub>[P(Mo)<sub>10</sub>(V)<sub>2</sub>O<sub>40</sub>]·nH<sub>2</sub>O}, ácido fosfomolibdico vanádico {H<sub>3</sub>[P(Mo)<sub>10</sub>(V)<sub>2</sub>O<sub>40</sub>] en solución alcohólica, o mezclas de ellos.
10. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según la reivindicación 9, donde dichos heteropoliácidos tienen fórmula general (I) y dichos heteropoliácidos que tienen fórmula general (II) se seleccionan entre: hidrato de ácido fosfomolibdico {H<sub>3</sub>[P(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>O<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O}, el ácido fosfomolibdico {H<sub>3</sub>[P(MoO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>O<sub>4</sub>] en solución alcohólica, el hidrato de ácido silicotúngstico {H<sub>4</sub>[Si(WO<sub>3</sub>)<sub>12</sub>O<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O}.

- 5 11. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha al menos una sal o un complejo de un metal de transición perteneciente al grupo 5 o 6 de la Tabla Periódica de los Elementos con un anión orgánico o con un ligando orgánico, se selecciona entre: bis(acetilacetato)dioxomolibdeno (VI) (Cas No. 17524-05-9), oxitrisopropóxido de vanadio(V) (Núm. CAS 5588-84-1), bis (acetilacetato) oxovanadio (IV) (Núm. CAS 3153-26-2).
- 10 12. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dichos alcoholes se seleccionan de entre: metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, hexafluoro-iso-propanol, n-butanol, o mezclas de los mismos.
- 15 13. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dichas cetonas se seleccionan de entre: ciclohexanona, acetona, metiletilcetona, o mezclas de las mismas.
- 20 14. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dichos ésteres se seleccionan entre: butirolactona, acetato de etilo, acetato de propilo, acetato de butilo, butirato de etilo, o mezclas de los mismos.
- 25 15. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicho proceso se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 25 °C y el punto de ebullición del disolvente utilizado, y durante un tiempo comprendido entre 15 minutos y 8 horas.
- 30 16. Proceso de preparación de la célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende:
- formar el cátodo (2) mediante pulverización catódica; o mediante deposición asistida por haz de electrones; o mediante deposición de un polímero transparente conductor mediante recubrimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o impresión flexográfica, o recubrimiento por troquel ranurado, precedida de la deposición de rejillas de material conductor mediante evaporación, o serigrafía, o recubrimiento por pulverización, o impresión flexográfica; o mediante deposición de una tinta basada en nanocables metálicos mediante recubrimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o impresión flexográfica, o recubrimiento por troquel ranurado;
  - formar la capa tampón del cátodo (3) mediante revestimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o impresión flexográfica, o troquelado de ranura por encima de dicho cátodo;
  - 35 - formar la capa activa (4) mediante revestimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o troquel de ranura, por encima de dicha capa tampón catódica (3);
  - formar la segunda capa tampón anódica (5b) mediante revestimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o serigrafía, o impresión flexográfica, o troquel de ranura, por encima de dicha capa activa (4);
  - 40 - formar la primera capa tampón anódica (5a) mediante revestimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o serigrafía, o impresión flexográfica, o troquel de ranura, por encima de dicha segunda capa tampón anódica;
  - formar el ánodo (6) mediante evaporación al vacío, serigrafía, recubrimiento por pulverización o impresión flexográfica, por encima de dicha primera capa tampón anódica (5a);
  - 45 o mediante deposición de un polímero transparente conductor mediante recubrimiento por rotación, huecograbado, impresión flexográfica o recubrimiento con troquel de ranura, seguido del depósito de rejillas de material conductor mediante evaporación, serigrafía, recubrimiento por pulverización o impresión flexográfica, por encima de dicha primera capa tampón anódica (5a);
  - 50 o mediante deposición de una tinta basada en nanocables metálicos mediante recubrimiento por rotación, o impresión en huecograbado, o impresión flexográfica, o recubrimiento por troquel ranurado, por encima de dicha primera capa amortiguadora anódica (5a).
- 55 17. Célula fotovoltaica polimérica (o célula solar) de estructura invertida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde:
- el ánodo (6) tiene un espesor comprendido entre 50 nm y 150 nm;
  - la primera capa tampón anódica (5a) tiene un espesor comprendido entre 10 nm y 2000 nm;
  - la segunda capa tampón anódica (5b) tiene un espesor comprendido entre 1 nm y 100 nm;
  - la capa activa (4) tiene un espesor comprendido entre 50 nm y 500 nm;
  - la capa tampón catódica (3) tiene un espesor comprendido entre 10 nm y 100 nm;
  - 60 - el cátodo (2) tiene un espesor comprendido entre 50 nm y 150 nm.

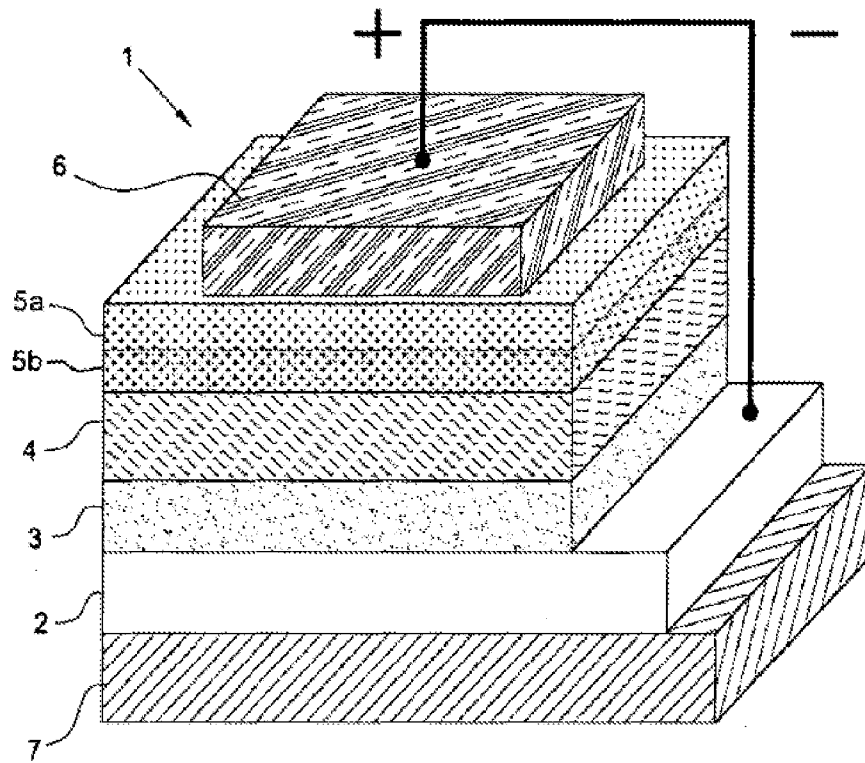


FIGURA 1