

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 537 515**

51 Int. Cl.:

**H01L 51/46** (2006.01)

**C01B 31/02** (2006.01)

**H01L 51/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.06.2004 E 04767309 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.02.2015 EP 1634341**

54 Título: **Célula fotovoltaica que comprende nanotubos de carbono que tienen en sus superficies un pigmento**

30 Prioridad:

**11.06.2003 FR 0306977**

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

**09.06.2015**

73 Titular/es:

**AXSON SERVICES GMBH (100.0%)  
Technologiepark Basel, Hochbergerstrasse 60C  
4057 Basel, CH**

72 Inventor/es:

**SAINTE CATHERINE, JULIEN y  
FRAYSSE, JÉRÔME**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro**

**ES 2 537 515 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 que comprende nanotubos de carbono que tienen en sus superficies un pigmento.

5 La invención describe nanotubos de carbono, dispersiones de estos nanotubos, materiales compuestos y artículos de material compuesto que comprenden estos nanotubos de carbono. La invención también describe los procedimientos de fabricación de dichos productos.

La presente invención se refiere a un dispositivo constituido por una heterounión PN formada por al menos un polímero conjugado y al menos un tipo de nanoestructura tubular de carbono particular. Se han propuesto diferentes dispositivos para formar una célula fotovoltaica.

**ESTADO DE LA TÉCNICA:**

Desde su descubrimiento en 1991 (Iijima, S., Nature 354 (1991), 56-58) y gracias a sus propiedades únicas, los nanotubos de carbono suscitaron rápidamente el interés de los investigadores. Sus excepcionales elasticidad y resistencia a la tracción, sus muy buenas conductividades eléctrica y térmica así como sus estabildades química y térmica abren a los nanotubos numerosas aplicaciones potenciales en sectores tan variados como el electrónico, el médico o el aeronáutico.

Las propiedades de los nanotubos de carbono se han descrito de manera bastante exhaustiva en el pasado (R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, "Physical Properties of Carbon Nanotubes", Imperial College Press, Londres Reino Unido, 1998; J.-B. Donnet, T. K. Wang, J. C. M. Peng, S. Rebouillat [edi.], "Carbon Fibers", Marcel Dekker N.Y; EE. UU. 1998).

Los nanotubos de carbono monocapa (SWNT) se sintetizan generalmente mediante métodos físicos (arco eléctrico o láser) mientras que los nanotubos de carbono multicapa (MWNT) se producen a partir de un método químico que comprende una descomposición de gases hidrocarburo.

El diámetro de los nanotubos varía entre aproximadamente 0,4 nm y más de 3 nm para los SWNT y entre aproximadamente 1,4 nm y al menos 100 nm para los MWNT (Z. K. Tang et al., Science 292, 2462 (2001); R. G. Ding, G. Q. Lu, Z. F. Yan, M. A. Wilson, J. Nanosci. Nanotechnol. 1, 7 (2001)).

Ciertos trabajos han demostrado también que la incorporación de nanotubos de carbono en materias plásticas sólidas permite mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas de estas materias plásticas sólidas (M. J. Biercuk et al., Appl. Phys. Lett. 80, 2767 (2002); D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Randell, Appl. Phys. Lett. 76, 2868 (2000)).

Las propiedades de los nanotubos de carbono permiten utilizarlos para emisores de electrones, membranas o puntas para microscopía de fuerza atómica.

Además, los nanotubos pueden contribuir a evitar un cambio electrostático local, como el que se observa durante la aplicación de pintura en forma de polvo sobre una superficie metálica o plástica.

Para permitir una transmisión de las propiedades favorables de los nanotubos de carbono al material sólido al que se añaden, es necesario llegar a distribuir los nanotubos de manera homogénea en la matriz de la que está constituido el material. Para ello, es preciso preparar, en primer lugar, dispersiones de nanotubos de carbono en un medio líquido. Para que dichas dispersiones sean estables, es decir que no se produzca agregación o precipitación de los nanotubos en el medio líquido, las fuerzas adhesivas entre las partículas deben minimizarse. En efecto, los SWNT así como los MWNT tienen tendencia a reunirse en forma de haces que contienen varios nanotubos.

A tal efecto, la solicitud de patente WO02/076888 A1 describe suspensiones de nanotubos de carbono en un medio líquido que contiene hasta el 65% en peso de tubos de carbono revestidos de polímeros. Sin embargo, estas suspensiones son únicamente suspensiones en agua pura o en soluciones acuosas.

Ahora bien, es necesario, en particular, para fabricar materiales compuestos que contienen nanotubos, obtener dispersiones de nanotubos en disolventes orgánicos líquidos no solubles en, o no miscibles con, agua.

La patente US 6 099 965 describe dichas suspensiones en disolventes orgánicos, eventualmente en presencia de un dispersante, pero la concentración de nanotubos de carbono en estas suspensiones en medio líquido orgánico no supera el 0,1% en peso.

La patente US 6 187 823 B1 describe soluciones de nanotubos de carbono disueltos en un disolvente orgánico. Pero por una parte, los nanotubos de carbono son nanotubos monocapa que han sido modificados por unión a su superficie de una amina o de una alquilamina y, por otra parte, las propiedades intrínsecas de los nanotubos son

alteradas debido a su modificación química en superficie y a la destrucción de los enlaces carbono-carbono mediante injerto de grupos amina sobre la estructura.

En resumen, actualmente existen métodos para dispersar nanotubos en disolventes acuosos en concentraciones superiores al 10% pero ninguno que permita dispersar cantidades superiores al 0,1% en peso en disolventes orgánicos no solubles en, o no miscibles con, agua sin modificar químicamente los nanotubos.

La actual imposibilidad de poder dispersar dichas cantidades de nanotubos en disolventes orgánicos no solubles en, o no miscibles con, agua y posteriormente de integrar estos nanotubos de manera homogénea en una matriz orgánica no miscible o no soluble en agua constituye un freno a la utilización de nanotubos de carbono como carga.

Por otra parte, las células fotovoltaicas (denominadas también células solares) son uno de los más interesantes medios ecológicos de conversión de la energía que han aparecido en las últimas décadas. Se han realizado esfuerzos considerables en relación con el desarrollo de las células solares. Estas células se utilizan hoy en día como elementos de productos electrónicos de gran distribución, como las calculadoras de bolsillo. Aunque se han realizado progresos significativos en el desarrollo de las células fotovoltaicas, la mejora del rendimiento de conversión energética, la prolongación del periodo de vida y la reducción de los costes siguen siendo necesarias para abrir otros mercados, tales como el de las telecomunicaciones, del automóvil o de la domótica.

Un estado de la técnica consecuente existe en las células fotovoltaicas basadas en los materiales semiconductores convencionales, tales como silicio, arseniuro de galio o sulfuro de cadmio, etc. En estos dispositivos que incluyen una heterounión PN, la producción de corriente eléctrica se basa en la disociación de las cargas, inducida por los fotones, a nivel de la unión. La producción de los materiales semiconductores utilizados en estos dispositivos requiere temperaturas de fabricación elevadas y las prestaciones óptimas de las células fotovoltaicas solamente se realizan utilizando materiales monocristalinos. Estas limitaciones tecnológicas aumentan directa o indirectamente los costes de producción, y contribuyen en gran medida a reducir el campo de aplicaciones de las células fotovoltaicas basadas en materiales semiconductores.

La posibilidad de utilizar los polímeros conjugados como elementos activos (estructura donadora de electrones) de las células fotovoltaicas se demostró desde principio de los años 1980 (Propiedades fotovoltaicas de los polímeros conjugados: B. R. Weinberger, S. C. Gau y Z. Kiss, Appl. Phys. Lett., 38, 555 (1981); R. N. Marks, J. J. M. Halls, D. D. C. Bradley, R. H. Friend y A. B. Holmes, J. Phys.: Condens. Matter, 6, 1379 (1994)).

El documento JP 2002/335004 divulga una célula solar que comprende una heterounión que comprende una estructura donadora de electrones y una estructura aceptora de electrones en contacto una con la otra mediante un pigmento y enlaces covalentes.

En los materiales orgánicos, la absorción de los fotones engendra la creación de estados excitados y la generación de pares electrón-hueco: los excitones. En este caso, la producción de corriente eléctrica requiere la disociación de los excitones seguida del transporte de las cargas hacia los electrodos opuestos. La utilización de polímeros conjugados puede presentar importantes ventajas. Por ejemplo, permite una elección en el ancho de banda de energía prohibida del polímero (bien mediante una elección juiciosa del esqueleto conjugado, bien mediante funcionalizaciones de cadenas ramificadas) y podría permitir, de este modo, ajustar el espectro de absorción del polímero al del espectro solar. La facilidad de aplicación de los polímeros y, en particular, de los polímeros conjugados solubles, permite la fabricación de dispositivos de muy grande superficie; y se realizarían reducciones de costes importantes en comparación con las tecnologías existentes. Sin embargo, estos sistemas adolecen de un rendimiento más bajo y un periodo de vida menor que los dispositivos basados en materiales semiconductores monocristalinos.

Se han propuesto mejoras de las células fotovoltaicas basadas en los polímeros conjugados de tipo p (es decir, que se comportan como donadores de electrones). Por ejemplo, las patentes U.S. 5.454.880 y U.S. 5.986.206 describen respectivamente la incorporación de fullerenos y de pequeñas partículas de carbono que actúan como aceptores de electrones. Sin embargo, los dispositivos descritos presentan el inconveniente de una disipación limitada del calor así como de una evacuación limitada de las cargas (en particular de los electrones) hacia el exterior de la célula, lo que degrada el polímero conductor, limita el periodo de vida de las células fotovoltaicas y restringe su eficacia.

Los rendimientos están, sin embargo, restringidos por la disociación limitada de los excitones, el transporte limitado de las cargas hacia los electrodos y la disipación limitada del calor hacia el exterior de la célula. Todos estos inconvenientes limitan los dispositivos actuales a rendimientos fotoeléctricos reducidos.

#### **OBJETIVOS DE LA INVENCION:**

En una primera parte, la invención describe cómo paliar los inconvenientes de la técnica anterior proponiendo disminuir las interacciones interparticulares entre los nanotubos complejándolos para obtener dispersiones estables, homogéneas y a concentración elevada de nanotubos de carbono, en medios orgánicos no miscibles en agua.

En una segunda parte, la presente invención tiene principalmente por objetivo resolver los numerosos problemas técnicos enunciados anteriormente relativos a la conversión fotovoltaica y concretamente el que consiste en la

5 provisión de un dispositivo que consiste en una heterounión PN que comprende al menos un polímero conjugado (que funciona como una estructura donadora de electrones) y al menos un tipo de nanoestructura tubular de carbono (que funciona como una estructura aceptora de electrones), comprendiendo las nanoestructuras al menos un pigmento directamente adsorbido en su periferia y al menos un polímero que tiene un punto de anclaje en la capa de pigmento, constanding el punto de anclaje de interacciones de tipo Van der Waals que permiten de este modo mejorar el rendimiento y el periodo de vida de las células.

La presente invención también tiene como objetivo proporcionar procedimientos de fabricación de dichos dispositivos para utilizarlos como elemento de conversión fotovoltaica, concretamente utilizado en células fotovoltaicas.

10 El objetivo de la presente invención es mejorar las prestaciones en términos de eficacia de conversión de la energía y del periodo de vida de los dispositivos fotovoltaicos basados en polímeros conjugados.

Esta invención permitirá también ampliar el campo de aplicaciones de dichos dispositivos gracias a los reducidos costes de producción de dichas células en comparación con los otros métodos conocidos.

15 La presente invención tiene también como objetivo la mejora de las prestaciones generales de las células fotovoltaicas basadas en polímeros conjugados.

La mejora de las prestaciones está correlacionada concretamente con la disociación eficaz de los excitones.

20 Esto implica la presencia, en número bastante grande, de centros de disociación de los excitones. Estos centros son, en general, entidadesceptoras de cargas eléctricas (electrones o huecos). Los centros de disociación deben ser fácilmente accesibles para los excitones. Esto implica, por una parte, una buena intimidad entre las entidades donadoras (cadenas de polímeros conjugados y/o pigmentos) y los centros de disociación y, por otra parte, un tamaño preferido de los centros de disociación a escala molecular, para obtener una interfaz muy grande entre estos centros y las moléculas donadoras. La invención tiene como objetivo resolver este problema técnico.

Además de la disociación de los excitones, otros dos puntos son cruciales:

- 25 • El transporte eficaz de las cargas hacia los electrodos. Una vez que los excitones están disociados, es preciso evitar su recombinación y garantizar su transporte rápido hacia los electrodos a través de las fases separadas.
- 30 • Finalmente, la disipación del calor hacia el exterior de la célula debe garantizarse. En efecto, el calor puede, por una parte, modificar las características de la célula (por ejemplo alterando la conformación de las cadenas de polímeros) y, por otra parte, limitar el periodo de vida de las células degradando las cadenas de polímeros. La disipación del calor es, por lo tanto, un aspecto crucial de mejora de las células fotovoltaicas basadas en los polímeros conjugados.

La invención también tiene como objetivo proporcionar elementos activos de células fotovoltaicas en una forma que permite la constitución de células fotovoltaicas en formas y sobre soportes de forma variada.

### **DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION:**

35 En una primera parte:

40 En el contexto de la presente invención el término "nanotubo" designa un material a base de carbono como las nanofibras de carbono rectas y curvas, los nanotubos de carbono que pueden ser monocapa (SWNT), rectos y curvos, o de doble capa (DWNT), rectos y curvos, o multicapa (MWNT) rectos o curvos igual que las fibras de carbono cuyo crecimiento se realizó en fase de vapor (VGCF) y todas las estructuras carbonadas cilíndricas o tubulares. En lo sucesivo, se designará mediante las expresiones "nanotubos multicapa" tanto los nanotubos de doble capa como los nanotubos constituidos por tres y más capas. El término "nanotubo" designa también una mezcla de nanotubos de carbono con uno o más componentes, tales como carbono amorfo, grafito o un catalizador (forma en la que se encuentran los nanotubos después de la producción).

45 Por dispersión estable, en el marco de la presente invención, es preciso entender dispersiones que no presentan ni reagregación ni reprecipitación de los nanotubos de carbono en la dispersión al cabo de al menos cuatro días de almacenamiento a temperatura ambiente.

50 Por distribución de manera homogénea de los nanotubos en la dispersión, en el marco de la presente invención, es preciso entender que los nanotubos solamente forman pocos o ningún agregados y que, en el caso en el que dichos agregados se forman, estos agregados son, preferentemente, muy pequeños: inferiores a  $1 \mu\text{m}^2$ , y que están distribuidos por el conjunto de la dispersión.

Por nanotubos "desnudos", en el marco de la presente descripción, es preciso entender nanotubos que no se hayan sometido a ningún tratamiento de modificación de su superficie, ya sea químico o por complejación.

De este modo, en un primer objeto, la invención describe nanotubos de carbono complejados utilizables en el marco de la presente invención y constituidos por nanotubos de carbono desnudos que comprenden una capa de al menos un pigmento directamente adsorbido en su periferia externa, y al menos un polímero que tiene al menos un punto de anclaje en dicha capa de al menos un pigmento, constando el punto de anclaje de interacciones de tipo Van der Waals.

De acuerdo con la invención, los nanotubos pueden ser nanotubos monocapa (SWNT), nanotubos de doble capa (DWNT), nanotubos multicapa (MWNT), nanotubos cuyo crecimiento se realizó en fase de vapor (VGCF), nanofibras, o una estructura carbonada cilíndrica y sus mezclas.

Preferentemente, los nanotubos son nanotubos monocapa, nanotubos de doble capa, nanotubos multicapa o sus mezclas.

Aún más preferentemente, los nanotubos son nanotubos monocapa.

En cuanto al pigmento, puede ser un pigmento orgánico, tal como pigmentos azo, pigmentos monoazo amarillo y naranja, pigmentos diazo, pigmentos de naftol, pigmentos Naphthol AS (rojo naftol) lacas de pigmento azo, pigmentos de bencimidazolona, pigmentos de condensación diazo, pigmentos de complejos de metal, pigmentos de isoindolinona e isoindolina, pigmentos policíclicos, pigmentos de ftalocianina, una ftalocianina de cobre sulfonada que contiene, de media, de 0,5 a 3 grupos de ácido sulfónico, una ftalocianina de cobre clorada, una ftalocianina de aluminio, una ftalocianina bromada, una ftalocianina de hidróxido de aluminio, una ftalocianina sin metal, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de indatrona, pigmentos de diarilida amarilla, pigmentos de diazopirozolonina, pigmentos azo-metal, pigmentos de triarilcarbonio, pigmentos de rodamina laca, pigmentos de perileno, pigmentos de quinacridona y los pigmentos de dicetopirrolpirrol y las mezclas de dos o más de estos.

Preferentemente, el pigmento es ftalocianina.

En cuanto al polímero, se selecciona entre el grupo constituido por los polímeros de uno o más ácidos orgánicos o ácidos hidroxílicos orgánicos y sus derivados, los polímeros de aminas, de alcoholes o de tioles orgánicos, los copolímeros o copolímeros de bloques de uno o más ácidos orgánicos y de una o más poliaminas, polialcoholes o politioles orgánicos, los copolímeros de estireno con etileno, los copolímeros de estireno con propileno, los copolímeros de estireno con butadieno, los copolímeros de estireno con acrilatos, los copolímeros de estireno con metacrilatos y las combinaciones de dos o más de estos.

Preferentemente, dicho polímero es un copolímero de bloques de ácido hidroxiocetadecanoico y de aziridina.

En una realización preferida, la relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero está comprendida entre 1/1/1 y 1/5/1.

Ventajosamente, la relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/2/1.

En un segundo objeto, la invención describe una dispersión estable de nanotubos de carbono utilizable en el procedimiento de fabricación de acuerdo con la presente invención que comprende los nanotubos descritos en el primer objeto, distribuidos uniformemente en un disolvente orgánico, en el que dicho al menos un polímero es soluble.

El disolvente orgánico se selecciona entre el grupo constituido por hidrocarburos alifáticos, heptano, octano, decano, hidrocarburos aromáticos, benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, hidrocarburos aromáticos y alifáticos halogenados, monoclorobenceno, diclorobenceno, dicloroetileno, tricloroetileno, percloroetileno, tetraclorocarbono, acetatos, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, cetonas, diisobutilcetona, diisopropilcetona, metilpropilcetona y las mezclas de dos o más de estos.

Preferentemente, el disolvente orgánico es xileno.

En una realización preferida de la dispersión, el porcentaje en peso de nanotubos está comprendido entre el 0,01 y el 5% inclusive con respecto al peso total de dispersión, el porcentaje en peso del pigmento está comprendido entre el 0,01 y el 50% inclusive con respecto al peso total de la dispersión, y la relación en peso del polímero está comprendida entre el 0,01 y el 5% inclusive con respecto al peso total de la dispersión.

En un tercer objeto, la invención describe un dispositivo para vaporizar la dispersión de nanotubos utilizable en el procedimiento de fabricación de acuerdo con la presente invención que está constituido por un recipiente provisto de un dispositivo de vaporización que contiene la dispersión utilizable de acuerdo con la invención y un agente propulsor

En un cuarto objeto, la invención describe un procedimiento de fabricación de una dispersión de nanotubos de carbono utilizables de acuerdo con la invención, caracterizado porque comprende las etapas siguientes:

- a) adición de nanotubos desnudos, de al menos un polímero, y de al menos un pigmento, en un disolvente

orgánico en el que el polímero es soluble,

b) mezcla de la composición obtenida en la etapa a).

En una realización preferida del procedimiento de fabricación de una dispersión de nanotubos descrita en el cuarto objeto, la etapa a) comprende las etapas siguientes:

- 5 a<sub>1</sub>) mezcla de los nanotubos y de dicho al menos un pigmento,
- a<sub>2</sub>) adición de un disolvente orgánico en el que el polímero es soluble, a la mezcla obtenida en la etapa a<sub>1</sub>), y
- a<sub>3</sub>) adición del al menos un polímero a la mezcla obtenida en la etapa a<sub>2</sub>).

En este caso, preferentemente, la mezcla de la etapa a<sub>1</sub>) se efectúa por trituración.

10 En todos los casos, preferentemente, en el procedimiento de fabricación de una dispersión de nanotubos de carbono descrito en el cuarto objeto, la mezcla de la etapa b) se efectúa por sonicación con cuerno.

En una variante del procedimiento de fabricación de una dispersión de nanotubos de carbono descrito en el cuarto objeto, una etapa c) de evaporación de una parte del disolvente está prevista, después de la etapa b).

15 En todos los casos, el procedimiento de fabricación de una dispersión de nanotubos de carbono descrito anteriormente, se aplica a los nanotubos monocapa (SWNT), a los nanotubos de doble capa (DWNT), a los nanotubos multicapa (MWNT), a los nanotubos cuyo crecimiento se efectuó en fase de vapor (VGCF), a las nanofibras o a cualquier estructura carbonada cilíndrica y a sus mezclas.

Preferentemente, los nanotubos son nanotubos monocapa, nanotubos de doble capa, nanotubos multicapa o sus mezclas.

Más preferentemente, los nanotubos son nanotubos monocapa.

20 De acuerdo con una primera característica del procedimiento de fabricación de una dispersión de nanotubos de carbono descrito anteriormente, dicho al menos un pigmento se selecciona entre el grupo constituido por pigmentos azo, pigmentos monoazo amarillo y naranja, pigmentos diazo, pigmentos de naftol, pigmentos Naphthol AS (rojo naftol) lacas de pigmento azo, pigmentos de bencimidazolona, pigmentos de condensación diazo, pigmentos de complejos de metal, pigmentos de isoindolinona e isoindolina, pigmentos policíclicos, pigmentos de ftalocianina, una ftalocianina de cobre sulfonada que contiene, de media, de 0,5 a 3 grupos de ácido sulfónico, una ftalocianina de cobre clorada triturada, una ftalocianina de aluminio, una ftalocianina bromada, una ftalocianina de hidróxido de aluminio, una ftalocianina sin metal, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de indatrona, pigmentos de diarilida amarilla, pigmentos de diazopirozolona, pigmentos azo-metal, pigmentos de triarilcarbonio, pigmentos de rodamina laca, pigmentos de perileno, pigmentos de quinacridona y pigmentos de dicetopirrolpirrol y las mezclas de dos o más de estos.

30 En este caso, preferentemente, dicho al menos un pigmento es ftalocianina.

35 De acuerdo con otra característica del procedimiento de fabricación de una dispersión de nanotubos de carbono tal como se ha descrito anteriormente, dicho polímero se selecciona entre el grupo constituido por los polímeros de uno o más ácidos orgánicos o ácidos hidroxílicos orgánicos y sus derivados, polímeros de aminas, de alcoholes o de tioles orgánicos, copolímeros o copolímeros de bloques de uno o más ácidos orgánicos y de una o más poliaminas, polialcoholes o politioles orgánicos, copolímeros de estireno con etileno, copolímeros de estireno con propileno, copolímeros de estireno con butadieno, copolímeros de estireno con acrilatos, copolímeros de estireno con metacrilatos y las combinaciones de dos o más de estos.

Preferentemente, dicho polímero es un copolímero de bloques de ácido hidroxioctadecanoico y de aziridina.

40 De acuerdo con una realización preferida del procedimiento de fabricación de una dispersión de nanotubos de carbono **tal como se ha descrito anteriormente**, la relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero está comprendida entre 1/1/1 y 1/5/1.

Más preferentemente, la relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/2/1.

45 De acuerdo con otra característica más del procedimiento de fabricación de una dispersión de nanotubos de carbono tal como se ha descrito anteriormente, el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo constituido por hidrocarburos alifáticos, heptano, octano, decano, hidrocarburos aromáticos, benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, hidrocarburos aromáticos y alifáticos halogenados, monoclorobenceno, diclorobenceno, dicloroetileno, tricloroetileno, percloroetileno, tetraclorocarbono, acetatos, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, cetonas, diisobutilcetona, diisopropilcetona, metilpropilcetona y las mezclas de uno o más de estos.

50 Preferentemente, el disolvente orgánico es xileno.

De manera general, en el procedimiento de fabricación de una dispersión de nanotubos de carbono **tal como se ha descrito anteriormente**, el porcentaje en peso de nanotubos está comprendido entre el 0,01 y 5% inclusive con respecto al peso total de la dispersión, el porcentaje en peso del pigmento está comprendido entre el 0,01 y el 50% inclusive con respecto al peso total de la dispersión, y el porcentaje en peso del polímero está comprendido entre el 0,01 y el 5% inclusive con respecto al peso total de la dispersión.

**En un quinto objeto**, la invención **describe** un procedimiento de fabricación de una dispersión de nanotubos de carbono que consiste en colocar los nanotubos **descritos en** el primer objeto de la invención en forma de polvo en un disolvente orgánico en el que el polímero, anclado a la capa de pigmento que recubre la periferia externa de los nanotubos, es soluble y en mezclar con agitación el disolvente y los nanotubos de la invención.

De acuerdo con una característica de este procedimiento de fabricación de una dispersión de nanotubos de carbono, el disolvente orgánico se selecciona entre el grupo constituido por hidrocarburos alifáticos, heptano, octano, decano, hidrocarburos aromáticos, benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, hidrocarburos aromáticos y alifáticos halogenados, monoclorobenceno, diclorobenceno, dicloroetileno, tricloroetileno, percloroetileno, tetraclorocarbono, acetatos, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, cetonas, diisobutilcetona, diisopropilcetona, metilpropilcetona y las mezclas de dos o más de estos.

Preferentemente, el disolvente orgánico es xileno.

Más preferentemente, **en este** quinto objeto, la etapa de mezcla con agitación del disolvente orgánico y de los nanotubos se efectúa mediante sonicación con cuerno.

**En un sexto objeto**, la invención **describe** un procedimiento de fabricación de nanotubos de carbono **descritos en** el primer objeto, caracterizado porque comprende las etapas del procedimiento de fabricación de una dispersión **descritas en** el cuarto o el quinto objeto seguidas de una etapa d) de evaporación total del disolvente.

**En un séptimo objeto**, la invención **describe** un material compuesto, **utilizable en el marco de la presente invención**, del tipo que comprende una matriz orgánica insoluble en agua y nanotubos de carbono, caracterizado porque los nanotubos de carbono son nanotubos **tal como se han descrito anteriormente en el primer objeto**.

**En un octavo objeto**, la invención **describe** la utilización de los nanotubos **descritos en** el primer objeto de la invención, u obtenidos mediante el procedimiento **descrito en** el sexto objeto para la fabricación de artículos de material compuesto.

**En un noveno objeto**, la invención **describe** la utilización de la dispersión **descrita en** el segundo objeto, u obtenida mediante el procedimiento **descrito en** el cuarto o el quinto objeto para la fabricación de artículos de material compuesto. En estos dos últimos objetos, en particular, el artículo es una película o una capa fina.

**En un décimo objeto**, la invención **describe** la utilización del dispositivo **descrito en** el tercer objeto para la fabricación de películas o de capas finas.

**En un undécimo objeto**, la invención **describe** un procedimiento de fabricación de un artículo de material compuesto del tipo que comprende una matriz polimérica insoluble en, o no miscible con, agua y nanotubos de carbono, caracterizado porque comprende las etapas de fabricación de una dispersión de nanotubos de acuerdo con el procedimiento **descrito en** el cuarto o quinto objeto, seguidos de una etapa e) de disolución del material que constituye la matriz polimérica insoluble en agua en un disolvente orgánico en el que el material que constituye la matriz polimérica es soluble, de una etapa f) de mezcla de la solución obtenida en la etapa e) con la dispersión de nanotubos obtenidos mediante el procedimiento **descrito en** el cuarto o quinto objeto, de una etapa g) de conformación del artículo deseado, y porque el disolvente utilizado para fabricar la dispersión de nanotubos y el disolvente utilizado para disolver el material que constituye la matriz polimérica son solubles o miscibles uno en el otro.

Preferentemente, los dos disolventes son idénticos.

En este procedimiento, la matriz polimérica se selecciona entre el grupo constituido por polímeros termoplásticos, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), polietileno, poli(tereftalato de etileno), poli(óxido de metileno), poli(acrilonitrilo), poliésteres, poliuretanos, poliamidas, mezclas y copolímeros de dos o más de estos.

Preferentemente, la matriz polimérica es una poliamida

**La descripción de los objetos** se entenderá mejor y otras ventajas y características de **estos** serán más evidentes con la lectura de la descripción explicativa a continuación que se realiza en referencia a las figuras adjuntas, en la que:

- la figura 1 representa una vista en perspectiva parcialmente recortada de un nanotubo tal como se ha descrito anteriormente **y utilizable en el marco de la presente invención**,

- la figura 2 representa una fotografía al microscopio óptico con un aumento de 60 de una dispersión **tal como se ha descrito anteriormente y utilizable en el marco de la presente invención** indicada mediante XFF09 en la descripción a continuación,
- la figura 3 representa una fotografía al microscopio óptico con un aumento de 60 de otra dispersión **tal como se ha descrito anteriormente y utilizable en el marco de la presente invención** indicada mediante XFF05 en la descripción a continuación, y
- la figura 4 representa una fotografía al microscopio óptico con un aumento de 60 de una dispersión que no está en el marco **del segundo objeto descrito anteriormente** indicada mediante XFF010 en la descripción a continuación.

En la descripción, las reivindicaciones y las figuras a continuación, la referencia numérica 1 designa nanotubos de carbono “desnudos” como se ha definido anteriormente, la referencia numérica 2 designa la periferia externa de estos nanotubos 1 en contacto, bien con el aire, bien con el(los) disolvente(s), o la matriz polimérica, antes de su tratamiento de acuerdo con la invención y la referencia numérica 7 designa los nanotubos de carbono “complejados” de acuerdo con la invención.

Los nanotubos de carbono “complejados” **utilizables de acuerdo con la invención** se describirán en primer lugar en referencia a la figura 1.

Como se ve en la figura 1, el nanotubo de carbono “desnudo”, tal como puede adquirirse en el mercado y no tratado de acuerdo con la invención se indica mediante 1 y el nanotubo de acuerdo con la invención se indica mediante 7.

El nanotubo 7 está constituido, por lo tanto, por el nanotubo “desnudo” 1 que se ha recubierto con una capa de al menos un pigmento 3. La capa de pigmento 3 está adsorbida a la superficie periférica externa indicada mediante 2 del nanotubo 1.

La capa de pigmento 3 recubre únicamente la superficie externa de los nanotubos.

En efecto, los nanotubos están constituidos por una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Sin embargo, este tubo está “taponado” en los extremos por dos semiesferas lo que hace al interior del nanotubo inaccesible para el(los) pigmento(s) y para el(los) polímero(s). El pigmento 3 se adsorbe, por lo tanto, únicamente a la periferia externa de los nanotubos, ya que ésta es la única superficie que puede estar en contacto con el pigmento 3.

Además, el nanotubo 7 **utilizable** de acuerdo con la invención comprende al menos un polímero 5 unido a la capa de pigmento 3 mediante al menos un punto de anclaje indicado mediante 4.

Como puede verse en la figura 1, el polímero 5 puede tener un solo punto de anclaje 4 a la capa de pigmento 3 o puede tener varios de ellos, el resto de la cadena del polímero 5 flotando libremente y recubriendo y protegiendo la totalidad del nanotubo mediante impedimento estérico.

El pigmento 3 está unido a los nanotubos de carbono y el polímero 5 está unido a la capa de pigmento 3, mediante interacciones de tipo Van der **Waals**.

Es por ello que, en el presente documento, se entiende por “complejación” una interacción sin enlace químico.

El polímero 5 puede ser un homopolímero o un copolímero lineal o ramificado, preferentemente un copolímero de bloques.

Ejemplos de polímero 5 de uno o más ácidos orgánicos o ácidos hidroxílicos orgánicos y sus derivados. En particular, podrá tratarse de polímeros de aminas, de alcoholes o de tioles orgánicos, copolímeros o copolímeros de bloques de uno o más ácidos orgánicos con una o más poliaminas, polialcoholes o politioles orgánicos, copolímeros de estireno con etileno, copolímeros de estireno con propileno, copolímeros de estireno con butadieno, copolímeros de estireno con acrilatos, copolímeros de estireno con metacrilatos y combinaciones de dos o más de estos.

Preferentemente, dicho polímero es un copolímero de bloques de ácido hidroxiocetadecanoico y de aziridina.

De acuerdo con la superficie específica de los nanotubos de carbono “desnudos” 1, la relación en peso de nanotubos 1/pigmento 3/polímero 5 podrá variar. Está preferentemente comprendida entre 1/1/1 y 1/5/1, y aún más preferentemente de 1/2/1.

Los nanotubos **utilizables en el marco de** la invención tal como se han descrito anteriormente están en forma de polvo y pueden, por lo tanto, almacenarse, transportarse y manipularse fácilmente.

Sin embargo, para utilizarlos como carga en una matriz polimérica, es preciso, como se ha visto anteriormente, preparar una dispersión estable y con distribución uniforme de nanotubos de carbono.

Se recordará en el presente documento, que se considera que una dispersión es estable cuando no hay depósito en



el fondo del recipiente al cabo de 4 días o incluso varios meses.

Este depósito, en el marco de una dispersión no estable, se debe a la agregación de las partículas suspendidas durante diferentes tratamientos a los que se han sometido durante la fabricación de la dispersión, en particular durante el tratamiento con ultrasonidos.

- 5 Por distribución uniforme de los nanotubos de carbono, se entiende que la distribución de los nanotubos de carbono es homogénea en el conjunto de la dispersión, es decir que los nanotubos de carbono están distribuidos de forma homogénea en cualquier punto de la dispersión.

10 De este modo, un criterio que permite afinar la noción de “distribución uniforme” de los nanotubos de carbono en la dispersión es el tamaño de los agregados. Cuanto más pequeños son estos agregados, más uniforme es la dispersión, ya que hay menos aglomeración de nanotubos.

Sin embargo, una dispersión puede ser estable y con distribución uniforme de nanotubos de carbono pero con uniformidad de grandes agregados. Éste no es el caso preferido, pero se acepta en el marco de **la presente descripción**.

15 El caso perfecto es una dispersión estable y uniforme con una distribución homogénea en la dispersión de agregados muy pequeños o ningún agregado en absoluto, en cuyo caso los nanotubos están perfectamente individualizados.

De este modo, por distribución uniforme, se entiende una distribución homogénea en la dispersión de agregados de nanotubos, no debiendo estos agregados superar un tamaño límite que corresponde a una distribución ciertamente uniforme pero no homogénea.

20 De este modo, el tamaño de los agregados es un criterio, pero este criterio debe matizarse en función de la concentración de nanotubos de la dispersión.

25 De este modo, comparando las figuras 2, 3 y 4, se constata en la figura 2, que tenemos una dispersión con distribución uniforme de nanotubos de carbono con agregados muy pequeños, y en la figura 3, que tenemos también una dispersión con distribución uniforme de nanotubos con agregados más grandes, y en la figura 4, que tenemos una dispersión que no es de distribución uniforme de nanotubos, estando estos nanotubos agrupados en grandes agregados, lo que hace que no estén distribuidos de forma homogénea en toda la dispersión.

30 Los nanotubos **7 utilizables en el marco** de la invención pueden redispersarse en un disolvente orgánico 6 en el que el polímero 5 es soluble, y esto de manera estable, con una distribución uniforme. En estas dispersiones, la concentración en peso de nanotubos 7 puede variar entre el 0,01% y el 5% inclusive, típicamente entre el 0,2% y el 5% en peso, siendo el resto el disolvente orgánico.

El disolvente orgánico 6 es un medio líquido orgánico. Puede tratarse de un disolvente orgánico polar o, más preferentemente, de un disolvente orgánico apolar. El término “apolar” designa un líquido orgánico o una resina que posee una constante dieléctrica  $\epsilon$  típicamente inferior a 9,5.

35 Son ejemplos de disolvente orgánico 6 hidrocarburos alifáticos, heptano, octano, decano, hidrocarburos aromáticos, benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, hidrocarburos aromáticos y alifáticos halogenados, monoclorobenceno, diclorobenceno, dicloroetileno, tricloroetileno, percloroetileno, tetraclorocarbono, acetatos, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de isopropilo, acetato de butilo, cetonas, diisobutilcetona, diisopropilcetona, metilpropilcetona y las mezclas de dos o más de estos.

40 Esta redispersión de los nanotubos se realiza mediante simple mezcla de los nanotubos en el disolvente 6 seleccionado, en el que el polímero 5 es soluble, a temperatura ambiente.

La dispersión obtenida es estable durante varios meses y los nanotubos 7 complejados están distribuidos uniformemente en esta dispersión, como puede verse en la figura 2.

Sin embargo, dicha dispersión de nanotubos en el disolvente orgánico 6 definido anteriormente también puede obtenerse directamente.

45 De este modo, un procedimiento para obtener una dispersión estable de nanotubos de carbono en el disolvente orgánico 6 comprende las etapas siguientes:

a) adición de nanotubos 1, de al menos un polímero 5, de al menos un pigmento 3, en un disolvente orgánico 6 en el que el polímero 5 es soluble,

b) mezcla de la composición obtenida en la etapa a).

50 En una realización preferida, la etapa a) comprende las etapas siguientes:

a<sub>1</sub>) mezcla de los nanotubos y de dicho al menos un pigmento 3,

a<sub>2</sub>) adición de un disolvente orgánico 6 en el que el polímero 5 es soluble, a la mezcla obtenida en la etapa a<sub>1</sub>), y

a<sub>3</sub>) adición del al menos un polímero 5, a la mezcla obtenida en la etapa a<sub>2</sub>).

Preferentemente, la mezcla de la etapa b) se efectúa mediante sonicación con cuerno.

5 Para aumentar la concentración de nanotubos de esta dispersión, este procedimiento comprende además, después de la etapa b), una etapa c) de evaporación de una parte del disolvente 6.

En este procedimiento, los nanotubos 1, 7, el disolvente orgánico 6, el polímero 5 y el pigmento 3, que entran en la composición de estas dispersiones, son los mismos que los descritos anteriormente.

10 Del mismo modo, las proporciones y las concentraciones en peso de nanotubos de carbono 1, 7, de pigmento 3, de polímero 5 y disolvente orgánico 6 son idénticas a las descritas anteriormente.

A partir de esta dispersión, se pueden obtener los nanotubos **utilizables en el marco de** la invención en forma de polvo, procediendo, después de la etapa b) a una evaporación total del disolvente.

Las dispersiones **descritas anteriormente** podrán utilizarse tal cual para fabricar un material compuesto o un artículo de material compuesto.

15 En una realización particularmente ventajosa, las dispersiones se colocarán en un recipiente que comprende un dispositivo de vaporización y un agente propulsor, tal como un gas, eventualmente un gas licuado. Dicho dispositivo será particularmente ventajoso para realizar películas o capas finas de nanotubos de carbono.

En este caso, se podrá añadir a la dispersión de nanotubos de carbono **descritos anteriormente**, un agente formador de películas o un aglutinante, tal como una resina o un agente tensioactivo.

20 Se observa también al cabo de cuatro días y al cabo de varios meses, el tamaño de los agregados de nanotubos de carbono.

Los nanotubos **utilizables en el marco de** la invención así como las dispersiones **descritas anteriormente** podrán utilizarse de forma muy sencilla para la fabricación de material compuesto o de artículos de material compuesto.

25 Por artículo de material compuesto, se entiende también las películas y las capas finas que podrán fabricarse también incluso sin utilizar el dispositivo de vaporización **descrito anteriormente**.

Un procedimiento típico de fabricación de un material compuesto o de un artículo de material compuesto del tipo que comprende una matriz polimérica insoluble en agua y nanotubos de carbono comprende las etapas de los procedimientos de fabricación de una dispersión de nanotubos **descritos anteriormente**, seguidas de

30 – una etapa e) de disolución del material que constituye la matriz polimérica insoluble en agua, en un disolvente orgánico 7 en el que el material que constituye la matriz polimérica es soluble,

– una etapa f) de mezcla de la solución obtenida en la etapa e) con la dispersión de nanotubos obtenida mediante el procedimiento **descrito anteriormente**, y

– una etapa g) de conformación del artículo deseado, y el disolvente 6 utilizado para fabricar la dispersión de nanotubos,

35 siendo el disolvente 7 utilizado para disolver el material que constituye la matriz polimérica solubles uno en el otro.

Preferentemente, el disolvente 6 y el disolvente 7 son idénticos.

40 La matriz polimérica en la que se añaden los nanotubos 7 puede ser de cualquier material polimérico insoluble en aguas tales como los polímeros termoplásticos, poliestireno, poli(metacrilato de metilo), poli(cloruro de vinilo), polietileno, poli(tereftalato de etileno), poli(óxido de metileno), poli(acrilonitrilo), poliésteres, poliuretanos, poliamidas, las mezclas y copolímeros de dos o más de estos.

Para hacer entender mejor **la presente descripción**, a continuación se describirán varias realizaciones **de los objetos indicados anteriormente** que se dan solamente a título puramente ilustrativo y no limitante.

45 En primer lugar, se fabricaron 17 dispersiones de nanotubos de carbono con diferentes concentraciones en peso de nanotubos 1, de pigmento 3, de polímero 5. Se mantuvo constante la cantidad de disolvente, excepto para la muestra XF002.

A continuación se pusieron a prueba las 17 dispersiones obtenidas en cuanto a la estabilidad y a la distribución uniforme de los nanotubos de carbono, tal como se ha descrito anteriormente.

Los nanotubos de carbono utilizados eran nanotubos de carbono “desnudos” fabricados y comercializados por la compañía NANOLEDGE S.A., Montpellier, Francia.

El pigmento utilizado era una mezcla de pigmentos a base de ftalocianina comercializada por la compañía AVECIA S.A./N.V., Bruselas, Bélgica con la marca registrada Solsperse RTM 5000<sup>®</sup>.

5 El polímero era un copolímero de bloques de ácido hidroxioctadecanoico y de aziridina comercializado por la compañía AVECIA S.A./N.V., Bruselas, Bélgica con la marca registrada Solsperse RTM 24000SC<sup>®</sup>. El disolvente era xileno (mezcla de isómeros, puriss. p.a.) comercializado por SIGMA-ALDRICH CHIMIE S.A.R.L., 38299 Saint Quentin Fallavier Cedex.

10 A continuación se observan cada una de estas 17 dispersiones al microscopio óptico, con un aumento de 60, para evaluar la presencia eventual de agregados de nanotubos y, si había agregados de nanotubos, evaluar el tamaño de estos agregados. Esta medida es representativa de la distribución, uniforme o no de los nanotubos de carbono en la dispersión.

En las tablas, el tamaño de los agregados está indicado mediante de 1 a 5:

– la calificación 5 corresponde a un tamaño de agregados superior a 100.000 nm.

15 – la calificación 4 para el tamaño de los agregados designa agregados de un tamaño inferior a 100.000 nm pero superior a 10.000 nm,

– la calificación 3 designa agregados de un tamaño inferior a 10.000 nm pero superior a 1.000 nm,

– la calificación 2 designa agregados de un tamaño inferior o igual a 1.000 nm, y

– la calificación 1 designa agregados de un tamaño inferior a 1.000 nm, pero preferentemente igual a 250 nm.

20 Se ha visto que, cuando menor es el tamaño de los agregados, más uniforme es la distribución de los nanotubos de carbono en la dispersión.

A continuación se almacenó cada una de estas dispersiones a temperatura ambiente durante cuatro días y cuatro meses y se les examinaron de nuevo al cabo de cada uno de estos periodos para determinar si había una precipitación y/o una reaglomeración de los nanotubos de carbono

25 Ejemplo comparativo 1: indicado mediante XF001 en la tabla 1

En este caso, y a título de comparación, se fabricó una dispersión de nanotubos de carbono sin utilización de polímero.

Se mezclaron por trituración en seco en un molino de bolas 10,0 mg de nanotubos “desnudos” (1) con 20,0 mg de pigmento.

30 La relación en peso de nanotubos 1/pigmento 3/polímero 5 es, de este modo, de 1/2/0 en este ejemplo.

A continuación, se añadieron a esta mezcla 5000,3 mg de xileno y se mezclaron sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

Ejemplo comparativo 2: indicado mediante XF002 en la tabla 1

Esta dispersión también se fabricó a título de comparación.

35 En este ejemplo, la dispersión de nanotubos de carbono se fabricó sin utilizar pigmento. De este modo, se mezclaron por trituración en seco en un molino de bolas 6,8 mg de nanotubos de carbono desnudos con 3,7 mg de polímero. La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/0/0,54.

A esta mezcla se añaden 2503,0 mg de disolvente y se mezcla el conjunto sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

40 Los resultados de medida de tamaño de los agregados y de estabilidad se indican en la tabla 1.

Ejemplo comparativo 3: indicado mediante XF010 en la tabla 1

Se mezclan por trituración en seco en un molino de bolas 10,1 mg de nanotubos desnudos y 8,4 mg de polímero. En este caso, no había ningún pigmento.

La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/0/0,83 en este ejemplo.

45 Se añaden, a la mezcla triturada obtenida 4951,0 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15

minutos.

Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en esta dispersión se indican en la tabla 1.

Ejemplo 1: indicado mediante XF003 en la tabla 1

5 Se mezclaron por trituración en seco en un molino de bolas 9,5 mg de nanotubos de carbono desnudos, 12,3 mg de pigmento y 4,0 mg de polímero o sea una relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero de 1/0,3/0,42.

A esta mezcla se añaden 5000,13 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de la dispersión obtenida se indican en la tabla 1.

10 Ejemplo 2: indicado mediante XF004 en la tabla 1

Se mezclaron 9,8 mg de nanotubos de carbono desnudos con 20,3 mg de pigmento y 6,1 mg de polímero mediante trituración en seco en un molino de bolas.

La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/2,07/0,62.

A esta mezcla se añaden 5000,0 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

15 Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de la dispersión obtenida se indican en la tabla 1.

Ejemplo 3: indicado mediante XF005 en la tabla 1

Se mezclaron 9,9 mg de nanotubos de carbono desnudos con 1,0 mg de pigmento y 6,8 mg de polímero mediante trituración en seco en un molino de bolas.

20 La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/0,1/0,69.

A esta mezcla se añaden 5035,0 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de la dispersión obtenida se indican en la tabla 1.

Ejemplo 4: indicado mediante XF006

25 Se mezclan por trituración en seco en un molino de bolas 10,4 mg de nanotubos de carbono desnudos, 32,6 mg de pigmento y 8,3 mg de polímero.

La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/3,1/0,80 en este ejemplo.

Se añaden, a la mezcla triturada obtenida 5008,0 mg de xileno sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

30 Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en esta dispersión se indican en la tabla 1.

Ejemplo 5: indicado mediante XF007 en la tabla 1

Se mezclan por trituración en seco en un molino de bolas 10,3 mg de nanotubos desnudos, 2,7 mg de pigmento y 8,0 mg de polímero.

La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/0,26/0,78 en este ejemplo.

35 Se añaden, a la mezcla triturada obtenida, 5008,0 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en esta dispersión se indican en la tabla 1.

Ejemplo 6: indicado mediante XF008 en la tabla 1

40 Se mezclan por trituración en seco en un molino de bolas 10,2 mg de nanotubos desnudos, 3,9 mg de pigmento y 8,2 mg de polímero.

La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/0,38/0,80 en este ejemplo.

Se añaden, a la mezcla triturada obtenida 5000,2 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en esta dispersión se indican en la tabla 1.

5 Ejemplo 7: indicado mediante XF009 en la tabla 1

Se mezclan por trituración en seco en un molino de bolas 10,1 mg de nanotubos desnudos, 10,0 mg de pigmento y 8,4 mg de polímero.

La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/1/0,83 en este ejemplo.

10 Se añaden, a la mezcla triturada obtenida 5010,0 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en esta dispersión se indican en la tabla 1.

Ejemplo 8: indicado mediante XF011 en la tabla 1

15 Se mezclan por trituración en seco en un molino de bolas 10,3 mg de nanotubos desnudos, 1,6 mg de pigmento y 8,5 mg de polímero.

La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/0,15/0,82 en este ejemplo.

Se añaden, a la mezcla triturada obtenida 4991,0 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

20 Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en esta dispersión se indican en la tabla 1.

Ejemplo 9: indicado mediante XF012 en la tabla 1

Se mezclan por trituración en seco en un molino de bolas 9,8 mg de nanotubos desnudos, 30,5 mg de pigmento y 10,2 mg de polímero.

La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/3,1/1,04 en este ejemplo.

25 Se añaden, a la mezcla triturada obtenida 5006,0 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en esta dispersión se indican en la tabla 1.

Ejemplo 10: indicado mediante XF013 en la tabla 1

30 Se mezclan por trituración en seco en un molino de bolas 10,3 mg de nanotubos desnudos, 11,2 mg de pigmento y 10,3 mg de polímero.

La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/0,1/1 en este ejemplo.

Se añaden, a la mezcla triturada obtenida 5004,0 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

35 Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en esta dispersión se indican en la tabla 1.

Ejemplo 11: indicado mediante XF014 en la tabla 1

Se mezclan por trituración en seco en un molino de bolas 9,7 mg de nanotubos desnudos, 22,7 mg de pigmento y 10,5 mg de polímero.

40 La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/2,34/1,08 en este ejemplo.

Se añaden, a la mezcla triturada obtenida 4994,0 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en esta dispersión se indican en la tabla 1.

Ejemplo 12: indicado mediante XF015 en la tabla 1

Se mezclan por trituración en seco en un molino de bolas 10,3 mg de nanotubos desnudos, 20,2 mg de pigmento y 15,3 mg de polímero.

La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/1,96/1,48 en este ejemplo.

- 5 Se añaden, a la mezcla triturada obtenida 4994,0 mg de xileno, se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en esta dispersión se indican en la tabla 1.

Ejemplo 13: indicado mediante XF016 en la tabla 1

- 10 Se mezclan por trituración en seco en un molino de bolas 10,3 mg de nanotubos desnudos, 47,5 mg de pigmento y 16,4 mg de polímero.

La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/4,61/1,59 en este ejemplo.

Se añaden, a la mezcla triturada obtenida 4995,0 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

- 15 Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en esta dispersión se indican en la tabla 1.

Ejemplo 14: indicado mediante XF017 en la tabla 1

Se mezclan por trituración en seco en un molino de bolas 10,1 mg de nanotubos desnudos, 20,6 mg de pigmento y 33,2 mg de polímero.

- 20 La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/2/3,3 en este ejemplo.

Se añaden, a la mezcla triturada obtenida 5003,0 mg de xileno y se mezclan sonicando en baño 2 veces durante 15 minutos.

Los resultados de la evaluación de la estabilidad de la distribución uniforme de los nanotubos en esta dispersión se indican en la tabla 1.

25

TABLA 1

<u>Dispersión</u>	<b>Peso de nanotubos en mg</b>	<b>Peso de pigmento en mg</b>	<b>Peso de polímero en mg</b>	<b>Relación en peso de nanofibras/pigmento/polímero</b>	<b>Peso de xileno en mg</b>	<b>agregados</b>
<b>XF001</b>	10,0	20,0	0	1/2/0	5000,3	5
<b>XF002</b>	6,8	0,0	3,7	1/0/0,5	2503,0	5
<b>XF010</b>	10,1	0,0	8,4	1/0/0,8	4951,0	5
<b>XF003</b>	9,5	12,3	4,0	1/1,3/0,4	5013,0	3
<b>XF004</b>	9,8	20,3	6,1	1/2,1/0,6	5000,0	3
<b>XF005</b>	9,9	1,0	6,8	1/0,1/0,7	5035,0	3
<b>XF006</b>	10,4	32,6	8,3	1/3,1/0,8	5000,0	4
<b>XF007</b>	10,3	2,7	8,0	1/0,26/0,8	5008,0	3
<b>XF008</b>	10,2	3,9	8,2	1/0,38/0,8	5002,0	3
<b>XF009</b>	10,1	10,0	8,4	1/1/0,8	5010,0	3
<b>XF011</b>	10,3	1,6	8,5	1/0,15/0,8	4991,0	3
<b>XF012</b>	9,8	30,5	10,2	1/3,1/1	5006,0	2

<b>XF013</b>	10,1	11,2	10,3	1/0,1/1	5004,0	3
<b>XF014</b>	9,7	22,7	10,5	1/2,34/1,1	4994,0	1
<b>XF015</b>	10,3	20,2	15,3	1/1,96/1,5	4994,0	3
<b>XF016</b>	10,3	47,5	16,4	1/4,61/1,6	4995,0	2
<b>XF017</b>	10,1	20,6	33,2	1/2/2,3	5003,0	3

5 Todas las dispersiones obtenidas utilizando el pigmento y el polímero eran estables, es decir no presentaban ni precipitación ni reaglomeración de los nanotubos al cabo de 4 días de almacenamiento a temperatura ambiente, mientras que las dispersiones obtenidas utilizando el polímero o el pigmento en solitario solamente eran estables durante varios minutos.

Todas las dispersiones estables al cabo de 4 días de almacenamiento a temperatura ambiente lo eran también al cabo de 4 meses. Éstas eran incluso mejores, ya que se ha observado en este caso una disminución del tamaño de los agregados de nanotubos de carbono, al tiempo que se conservaba una distribución uniforme y homogénea y sin depósito en el fondo del recipiente de almacenamiento.

10 Se ve a partir de la tabla 1 que las dispersiones obtenidas sin pigmento y sin polímero presentan, todas, un tamaño de agregados de 5, lo que muestra que no eran de distribución uniforme.

De este modo, se considerará que la dispersión es de distribución uniforme cuando la calificación atribuida para el tamaño de los agregados es de 2 ó 1.

15 Se ve a partir de la tabla 1 que las dispersiones obtenidas en el ejemplo 10 (indicado mediante XF012 en la tabla 1) en el ejemplo 12 (indicado mediante XF014 en la tabla 1) y en el ejemplo 14 (indicado mediante XF016 en la tabla 1) permiten obtener una dispersión estable y con distribución uniforme de los nanotubos de carbono.

20 De este modo, aunque esta relación pueda variar en función de la superficie específica de los nanotubos de carbono desnudos utilizados para fabricar los nanotubos de carbono **utilizables en el marco de** la invención y las dispersiones de nanotubos de carbono desnudos utilizados para fabricar los nanotubos de carbono **utilizables en el marco de** la invención y las dispersiones de nanotubos de carbono **descritas anteriormente**, las relaciones preferidas en peso de nanotubos/pigmento/polímero están comprendidas entre 1/5/1 y 1/2/1 con los mejores resultados obteniéndose con una relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero de 1/2/1.

Los siguientes ensayos pretendieron encontrar el mejor método de fabricación de las dispersiones y de los nanotubos **utilizables en el marco de** la invención.

25 Para estos ensayos, se mantuvo la relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero constante es decir a una relación de 1/2/1.

Se hizo variar la cantidad de disolvente, de pigmento así como el método de mezcla del pigmento con los nanotubos de carbono y con el polímero, en el disolvente.

30 Se prepararon catorce nuevas dispersiones que tienen, todas, una relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero de 1/2/1.

Los nanotubos desnudos, el pigmento, el polímero y el disolvente utilizados para realizar estas dispersiones son los mismos que los utilizados para la fabricación de las dispersiones XF001 a XF017 descritas anteriormente.

Los diferentes pesos de nanotubos, de pigmento y de polímero así como de disolvente, en mg, se indican en la tabla 2 a continuación.

35 La concentración final, en peso, de nanotubos en la dispersión obtenida también se indica en la tabla 2, así como los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en la dispersión.

Las condiciones operatorias para fabricar estas dispersiones se indican en la tabla 3.

En la tabla 3:

- 40
- BM indica que la mezcla nanotubos/pigmento/polímero, ya se efectúe en una sola etapa a) o en tres etapas indicadas como a<sub>1</sub>) a<sub>2</sub>) y a<sub>3</sub>) en la descripción que precede, se efectuó mediante trituration manual en un mortero de porcelana, y que la trituration de estos polvos tuvo lugar añadiendo varias gotas de disolvente.
  - BBS indica que la mezcla de nanotubos/pigmento/polímero o nanotubos/pigmento se efectuó mediante

trituration en seco, sin disolvente, en un molino vibratorio automático Retsch MM 2000 Bioblock Scientific, Illkirch, Francia, de 600 Watt de potencia, frecuencia 20 kHz en el que se había colocado una sola bola de acero, reutilizando un ajuste de la amplitud de 70 y durante el periodo especificado en la tabla 3.

- 5 – BBH indica que la mezcla de nanotubos/pigmento/polímero o nanotubos/pigmento se efectuó en el mismo molino que anteriormente, en las mismas condiciones, salvo que los polvos de partida se humedecen con varias gotas de disolvente.

10 A la mezcla de nanotubos-pigmento o nanotubos-pigmento-polímero se le añade a continuación la totalidad del disolvente y se mezcla durante el periodo indicado en la tabla 3. Esta mezcla se efectúa bien mediante una sonicación en baño indicada mediante SB, bien mediante una sonicación con cuerno indicada mediante SC en la tabla 3.

La sonicación en baño corresponde al tratamiento por ultrasonidos de la dispersión, estando los ultrasonidos generados en un baño DELTASONIC P500 S/R. La dispersión está contenida en un recipiente y es sumergida en un baño de agua destilada, los ultrasonidos son transmitidos a la muestra a través del baño. El periodo de tratamiento se especifica en la tabla 3.

15 El tratamiento de sonicación con cuerno corresponde a un tratamiento de la dispersión con ultrasonidos generados por un cuerno. El equipo utilizado es un aparato BIOBLOCK SCIENTIFIC VIBRACELL 75455 con un impulso de valor 4 y una amplitud de valor 60. La dispersión está contenida en un recipiente de vidrio que se sumerge en un baño de agua destilada. La función del baño es exclusivamente refrigerar la muestra durante la aplicación de los ultrasonidos y no transmitir la energía. De hecho, el cuerno generador de ultrasonidos se sumerge directamente en la dispersión y los ultrasonidos se aplican directamente.

20 En algunos casos, se efectuó una etapa de evaporación parcial del disolvente para concentrar la dispersión. Para hacer esto, la dispersión se coloca en un recipiente de vidrio resistente al calor y se calienta con ayuda de una placa calentadora provista de un mezclador magnético. El calentamiento se mantiene durante el tiempo especificado en la tabla 3, al mismo tiempo, todo agitando la muestra. El periodo de agitación, indicado mediante A en la tabla 3 se indica en la tabla 3.

Para optimizar estas condiciones, se efectuó además el siguiente ensayo:

EJEMPLO 15: Muestra XFF013

Se mezclan mediante trituration en medio húmedo en un molino de bolas: 25,2 mg de nanotubos desnudos, 50,8 mg de pigmento y 524,3 mg de xileno.

30 Se añaden, a la mezcla triturada obtenida 4483,1 mg de xileno y se aplica un tratamiento de sonicación con cuerno durante 30 minutos a la mezcla obtenida.

A continuación se añaden 25,8 mg de polímero.

La relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero es de 1/2/1.

35 A continuación se evaporan 4605,2 mg de xileno. La dispersión obtenida de este modo tiene una concentración en % en peso de nanotubos, con respecto al peso total de la dispersión del 5% y permanece estable durante varios meses.

TABLA 2

<u>Muestra</u>	<b>Peso de nanotubos en mg</b>	<b>Peso de pigmento en mg</b>	<b>Peso de polímero en mg</b>	<b>Peso de xileno en mg</b>	<b>Concentración final en % en peso de nanotubos</b>	<u>Agregados</u>
<b>XFF001</b>	10,01	23,00	10,90	5000	0,2	4
<b>XFF002</b>	100,00	230,00	100,00	5000	1,9	4
<b>XFF003</b>	50,70	104,00	59,00	5000	1,0	4
<b>XFF004</b>	100,70	202,00	100,00	5000	1,9	4
<b>XFF005</b>	50,10	115,00	55,00	5000	1,0	3
<b>XFF006</b>	52,00	102,00	50,00	5000	1,0	3



ES 2 537 515 T3

<b>XFF007</b>	25,00	54,00	25,00	5000	0,5	2
<b>XFF008</b>	300,00	600,00	300,00	15000	1,9	3
<b>XFF009</b>	66,00	136,00	69,00	3300	1,8	2
<b>XPF010</b>	200,00	400,00	202,00	10000	1,9	5
<b>XFF011</b>	150,00	300,00	165,00	7500	1,9	3
<b>XFF012 a</b>	200,85	403,04	198,36	38970	0,5	2
<b>XFF012 b</b>	401,71	806,09	396,71	38970	1,0	3
<b>XFF012 c</b>	803,43	612,17	793,43	38970	2,0	3
<b>XFF013</b>	25,2	50,5	25,8	402	5,0	3

TABLA 3

	<u>BM</u>	<u>BBS</u>	<u>BBH</u>	<u>SB</u>	<u>SC</u>	<u>E</u>	<u>A</u>
<b>XFF001</b>	2 min			30 min			
<b>XFF002</b>	2 min			30 min			
<b>XFF003</b>	2 min						750 min
<b>XFF004</b>	2 min						750 min
<b>XFF005</b>	2 min				30 min	X	
<b>XFF006</b>	2 min					X	
<b>XFF007</b>					60 min	X	
<b>XFF008</b>	2 min				60 min		
<b>XFF009</b>		3 min			30 min	X	840 min
<b>XFF010</b>			3 min		30 min	X	
<b>XFF011</b>			5 min		60 min	X	
<b>XFF012 a</b>			3 min		75 min		
<b>XFF012 b</b>			3 min		75 min	X	
<b>XFF012 c</b>			3 min		75 min	X	
<b>XFF013</b>			3 min		30 min	X	

5 Los resultados de la evaluación de la estabilidad y de la distribución uniforme de los nanotubos en las dispersiones obtenidas muestran que solamente las dispersiones XFF009, XFF007 y XFF005 son dispersiones no solamente estables sino también con distribución uniforme de nanotubos de carbono, como puede verse comparando las figuras 2, 3 y 4 que muestran fotografías tomadas con microscopio óptico con un aumento de 60 de la dispersión XFF005 (figura 2) y la dispersión XFF009 (figura 3) y de la dispersión XFF010 (figura 4).

10 Se ve que el tamaño de los agregados en la dispersión XFF005 y XFF009 son claramente menores que el tamaño de los agregados en la dispersión XFF010, lo que indica una distribución uniforme de los nanotubos de carbono en las dispersiones XFF005 y XFF009 contrariamente a la dispersión XFF010. Es por esta razón que se considera que un tratamiento con ultrasonidos con cuerno en combinación con una trituración en un molino de bolas, preferentemente en medio húmedo, seguido de una evaporación parcial del disolvente es el mejor método para obtener dispersiones estables concentradas y con distribución uniforme de nanotubos.

15 Se observará también que, cuanto menor es la concentración de nanotubos de carbono, más pequeños son los

agregados. Sin embargo, se ve a partir del ejemplo 15, que se llega a aumentar la concentración de nanotubos “desnudos” hasta al menos el 5% en peso con respecto al peso total de la dispersión obteniendo una dispersión satisfactoria, en un disolvente orgánico.

Se realizó a continuación, a partir de la dispersión XFF013, una evaporación completa del disolvente.

- 5 Se obtiene un polvo constituido por nanotubos separados. La mezcla puede redispersarse añadiendo, por ejemplo 5 ml de xileno con agitación fuerte. La dispersión obtenida de este modo es estable y con distribución uniforme.

Se utilizó la dispersión obtenida de este modo para fabricar fibras de poliamida cargadas con nanotubos de carbono. Para hacer esto, la poliamida se disolvió en xileno, la dispersión de nanotubos obtenida anteriormente se mezcló con poliamida disuelta en el xileno, y la mezcla obtenida se extruyó.

- 10 Por supuesto, los **objetos anteriores no están** limitados en absoluto a las realizaciones descritas e ilustradas.

De este modo, aunque los nanotubos de carbono hayan sido descritos como láminas de grafito enrolladas sobre sí mismas, el experto en la materia comprenderá que se podrán tratar de la misma manera las nanofibras de carbono y las partículas de carbono para obtener dispersiones estables y con distribución uniforme en un disolvente orgánico y en una matriz polimérica sólida.

- 15 También, aunque el polímero descrito haya sido un copolímero de bloques, podrá utilizarse cualquier otro polímero, en particular polímeros ramificados.

En una segunda parte:

La invención permite resolver diversos problemas relacionados con la conversión fotovoltaica.

- 20 La invención permite resolver los diversos problemas técnicos enunciados proporcionando por primera vez un dispositivo tal como se describe a continuación. Este dispositivo **constituido por una heterounión PN** sirve principalmente para la fabricación de células fotovoltaicas.

- 25 La invención resuelve los problemas técnicos enunciados por el hecho de que las nanoestructuras descritas son capaces de inducir eficazmente la conversión fotovoltaica. Estando esta característica precedente debida en parte a la complejación de un pigmento sobre la nanoestructura pero también a la posibilidad de evacuar rápidamente el calor así como las cargas.

- 30 De este modo, de acuerdo con un primer aspecto, la invención se refiere a una heterounión PN que comprende una estructura donadora de electrones formada por al menos un polímero conjugado, y una estructura aceptora de electrones formada por al menos un tipo de nanoestructura tubular de carbono, estando las dos estructuras en contacto una con la otra, comprendiendo la nanoestructura tubular una capa de al menos un pigmento directamente adsorbido en su periferia y al menos un polímero que tiene un punto de anclaje en la capa de pigmento, constando el punto de anclaje de interacciones de tipo Van der Waals.

Ventajosamente, las nanoestructuras tubulares se seleccionan entre los nanotubos de carbono monocapa (SWNT), rectos y/o curvos, de doble capa (DWNT), rectos y/o curvos, y los nanotubos de carbono multicapa (MWNT), rectos y/o curvos, y una mezcla cualquiera de estos.

- 35 En esta segunda parte únicamente, los inventores entienden por nanotubo de carbono (SWNT, DWNT, MWNT) las estructuras formadas esencialmente por átomos de carbono unidos entre sí formando una molécula prácticamente cilíndrica y generalmente terminada en los extremos en una forma semiesférica, también constituida principalmente por átomos de carbono unidos entre sí. Estos nanotubos de carbono no forman necesariamente una estructura perfecta. En este marco, es posible considerar, por ejemplo, que los nanotubos de carbono multicapa (MWNT) forman una especie nanofibra o nanofibrilla, cuando estos nanotubos de carbono multicapa tienen un diámetro relativamente grande.

Las nanoestructuras poseen un carácter electronegativo, pero los siguientes tratamientos que permiten hacerlas aún más electronegativas son muy interesantes para obtener las propiedades buscadas.

Las nanoestructuras tubulares pueden halogenarse u oxidarse (térmica o químicamente).

- 45 También pueden comprender grupos más complejos, injertados en la superficie exterior de las nanoestructuras. Estos grupos pueden ser lineales o ramificados. Estos grupos comprenden generalmente átomos de carbono pero también heteroátomos tales como nitrógeno, azufre, oxígeno, fósforo así como todos los grupos funcionales bien conocidos por el experto en la materia, concretamente, tales como los grupos éter, éster, ácido carboxílico, amida, amina, carbamato, hidroxilo, isocianato, halógeno.

- 50 Ventajosamente, para aumentar la conductividad eléctrica de la nanoestructura tubular, se le puede someter a un tratamiento seleccionado entre el grupo constituido por el dopaje con boro de los nanotubos de carbono, pudiendo obtenerse este dopaje en los nanotubos multicapa durante la síntesis por descarga eléctrica, por ejemplo, entre los

electrodos BN y grafito, o por sustitución parcial de los átomos de carbono por átomos de boro en los nanotubos monocapa, por ejemplo, con  $B_2O_3$  (gaseoso) en atmósfera de nitrógeno a 1500-1700 K.

Ventajosamente, la nanoestructura tubular puede someterse a un tratamiento para mejorar su procesabilidad, tal como oxidación química o térmica de las nanoestructuras carbonadas.

- 5 Estas nanoestructuras tubulares poseen una estructura de carbono tal como se ha descrito anteriormente en la que está adsorbido un pigmento. Esta **adsorción o complejación** se efectúa preferentemente de manera similar a la descrita anteriormente en la primera parte de **la descripción**.

10 Los pigmentos se seleccionan preferentemente entre pigmentos azo, pigmentos monoazo amarillo y naranja, pigmentos diazo, pigmentos de naftol, los pigmentos Naphthol® AS (rojo naftol), lacas de pigmento azo, pigmentos de bencimidazolona, pigmentos de condensación diazo, pigmentos de complejos de metal, pigmentos de isoindolinona e isoindolina, pigmentos policíclicos, pigmentos de ftalocianina, una ftalocianina de cobre sulfonada que contiene, de media, de 0,5 a 3 grupos de ácido sulfónico, una ftalocianina de cobre clorada, una ftalocianina de aluminio, una ftalocianina bromada, una ftalocianina de aluminio, una ftalocianina sin metal, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de indatrona, pigmentos de diarilida amarilla, pigmentos de diazopirozolona, pigmentos azo-metal, pigmentos de triarilcarbonio, pigmentos de rodamina laca, pigmentos de perileno, pigmentos de quinacridona y pigmentos de dicetopirrolpirrol, y moléculas de porfirina o sus derivados y las mezclas de dos o más de todos los pigmentos mencionados anteriormente.

La invención también se refiere a una mezcla cualquiera de nanotubos **en los que están adsorbidos** pigmentos.

20 La adsorción de pigmentos en los nanotubos permite mejorar la absorción de ciertas longitudes de onda de la luz incidente. De este modo se puede ampliar el espectro de absorción induciendo estados excitados y maximizar, de este modo, la conversión de la energía luminosa en energía eléctrica dentro de la célula.

Ventajosamente, la **adsorción** de pigmentos en la superficie de las nanoestructuras contribuye adicionalmente a la dispersión homogénea de las nanoestructuras tubulares en la matriz de polímero conjugado.

25 Ventajosamente, las nanoestructuras tubulares sirven de centros de disociación de los estados excitados (trampa para electrones) de las moléculas excitadas de pigmento.

Ventajosamente, las nanoestructuras tubulares proporcionan una red conductora a los electrones aportados por las moléculas excitadas de pigmento.

30 Ventajosamente, la fase que formará la estructura aceptora de electrones puede contener eventualmente uno o más componentes, tales como carbono amorfo, grafito, moléculas jaula que comprenden carbono tales como fullerenos, uno o más catalizador(es) tales como níquel, itrio, cobalto, calcio, hierro, platino, paladio y que son concretamente residuos de la reacción de síntesis de los nanotubos.

35 Las nanoestructuras permiten también mejorar la disipación de calor procedente de la exposición de la célula a una fuente luminosa gracias a su conductividad térmica. Las nanoestructuras empleadas tienen forma fibrilar que tiene un factor de forma importante y una dimensión mínima típica inferior a 200 nanómetros. Estas características geométricas otorgan concretamente una gran superficie interfacial entre el polímero conjugado y las nanoestructuras, lo que permite resolver los problemas técnicos enunciados anteriormente.

40 Ventajosamente, el diámetro típico de las nanoestructuras tubulares está comprendido en la gama nanométrica, preferentemente comprendido entre 0,5 y 200 nanómetros, siendo las nanoestructuras los nanotubos de carbono, concretamente aquellos que tienen, para los nanotubos de carbono monocapa, un factor de forma superior a 150, y para los nanotubos de carbono multicapa un factor de forma preferido superior a 5.

El factor de forma se define como la relación entre la longitud típica y el diámetro típico de la estructura. Las nanoestructuras descritas son tubulares y pueden ser huecas o macizas y están constituidas esencialmente por átomos de carbono.

45 El diámetro típico de los nanotubos monocapa está comprendido generalmente entre aproximadamente 0,4 y 4 nanómetros. El diámetro típico de los nanotubos multicapa está comprendido generalmente entre aproximadamente 1,4 y al menos 100 nanómetros. Su longitud es típicamente de varios cientos de nanómetros pero puede alcanzar varios micrómetros. Los extremos de los tubos pueden estar abiertos o cerrados por estructuras semifulleroide.

Ventajosamente, las nanoestructuras tubulares funcionan como una estructura aceptora de electrones cuando se les deposita sobre un sustrato o bien cuando se les mezcla con un polímero conjugado.

50 El dispositivo de la presente invención necesita también una estructura donadora de electrones **formada por** polímeros conjugados. Por "polímero conjugado", los inventores entienden todos los polímeros semiconductores que presentan un sistema de electrones  $\pi$  deslocalizados. Una gama de polímeros adecuados, no limitante, es la siguiente:

- Los poliacetilenos, poliparafenilenos, sulfuros de polipirroles, sulfuros de poliparafenileno, politiofenos, poli(fenilenvinileno), poli-3 metiltiofeno, policarbazol, poliisotianafeno, poli(1,6-heptadiina), poli-3alquiltiofeno, cuyo alquilo se selecciona concretamente entre  $C_1$ - $C_5$ , poli(3,4-etilendioxitiofeno) o PEDOT, poliquinolina, poli-3alquilsulfonato, cuyo grupo alquilo se selecciona concretamente entre  $C_1$ - $C_5$ , y polianilina y sus derivados. Los polímeros preferidos son de la familia de poli(fenilenvinileno) (PPV) y de poli(3 octiltiofeno).
- Sin embargo, la invención no está limitada a estos polímeros conjugados y puede realizarse utilizando otros polímeros conjugados. Concretamente, la estructura donadora de electrones puede ser un polímero conjugado puro, una mezcla de varios polímeros conjugados o un copolímero de polímeros conjugados.
- La superficie interfacial entre la estructura aceptora de electrones y la estructura donadora de electrones debe ser la más grande posible para maximizar el número de sitios de disociación.
- El dispositivo de la presente invención forma una heterounión PN.**
- Ventajosamente, este dispositivo constituido por el contacto entre las nanoestructuras descritas y el polímero conjugado forma la parte central y esencial de la célula fotovoltaica.
- De acuerdo con un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un dispositivo **constituido por una heterounión PN** que comprende al menos un polímero conjugado (que forma una estructura donadora de electrones) y nanoestructuras **de carbono**. Este procedimiento comprende la formación de una estructura aceptora de electrones **formada por** al menos un tipo de nanoestructura tubular de carbono, seleccionadas entre las descritas anteriormente.
- Ventajosamente, los nanotubos se forman mediante técnicas de descarga eléctrica entre electrodos de carbono [D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S. De Vries, G. Gorman, R. Savoy, Nature 363, 605 (1993) así como C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fisher, Nature 388, 756 (1997)], de ablación láser, de deposición química en fase de vapor (CVD) tal como se describe en las siguientes publicaciones: M.J. Yacaman, M.M. Yoshida, L. Rendon, J.G. Santesban, Appl. Phys. Lett. 62, 202 (1993) o H. Dai, A.G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 260, 471 (1996) o bien técnicas de desproporción de monóxido de carbono [documento WO 0026138A1: Gas-Phase Nucleation and growth of Single-Wall Carbon Nanotubes from high-pressure CO], o cualquier otra técnica similar.
- Ventajosamente, la estructura donadora de electrones que comprende el polímero conjugado se forma mediante una técnica seleccionada entre el grupo constituido por las técnicas de conformación después de fusión del polímero (tal como extrusión en caliente, prensado en caliente), de conformación a partir de una solución (tal como recubrimiento), de polimerización radicalar o aniónica o de electropolimerización, y cualquier otra técnica similar.
- En una primera realización, el dispositivo está formado por al menos una estructura aceptora de electrones y una estructura donadora de electrones, discernibles entre sí, **estando** el dispositivo formado por una capa donadora de electrones en contacto con una capa aceptora de electrones.
- Ventajosamente, la estructura aceptora de electrones que comprende la nanoestructura tubular está ensamblada en forma de "papel" o tapete de nanotubos, mediante depósito a partir de una suspensión que comprende las nanoestructuras tubulares descritas anteriormente. Esta suspensión de nanotubos que posee pigmentos adsorbidos puede obtenerse tal como se ha descrito anteriormente. El depósito puede realizarse, por ejemplo, mediante filtración frontal de la suspensión de nanoestructuras tubulares complejadas en el disolvente. La parte sólida que queda en el filtro forma una especie de papel autosoportado, típicamente de varias decenas de micrómetros de grosor, y compuesto principalmente por nanoestructuras tubulares complejadas. El disolvente residual puede evaporarse en caso necesario. La formulación de la solución de nanotubos **que poseen** pigmentos **adsorbidos** contiene también un polímero aglutinante. El polímero aglutinante sirve para hacer interactuar al pigmento y al disolvente y para suspenderlos. La disposición de las nanoestructuras tubulares en el tapete de nanotubos es entonces aleatoria en el plano, otorgando una anisotropía planar.
- El aglutinante es generalmente un copolímero de bloques tal como se ha descrito más arriba.
- Ventajosamente, la estructura aceptora de electrones que comprende nanoestructuras tubulares ensambladas en forma de "papel" o tapete de nanotubos y que se pondrá en contacto posteriormente con la estructura donadora de electrones que comprende concretamente el polímero conjugado, se somete a un tratamiento para aumentar la superficie de contacto con la estructura donadora de electrones.
- Ventajosamente, el aumento de la superficie de contacto se efectúa mediante cualquier método que permita hacer salir a las nanoestructuras del plano, como por ejemplo, el polímero aglutinante se retira en una fracción del grosor de la capa conductora para dejar emerger las nanoestructuras, pudiendo realizarse esta operación mediante un ataque, o una combinación de ataques, químico, fotónico, tal como láser o UV, con partículas, tal como bombardeo electrónico o iónico, o mecánico tal como la abrasión.
- Ventajosamente, una capa autosoportada de papel de nanoestructuras tubulares puede servir directamente de

electrodo en una célula fotovoltaica.

Ventajosamente, una capa de metal, preferentemente aluminio u oro puede evaporarse en la capa autosoportada de papel de nanoestructuras tubulares para disminuir más la resistencia de contacto entre el electrodo colector de electrones y el circuito exterior.

5 Ventajosamente, la estructura donadora de electrones se deposita a partir de una solución de polímero(s) conjugado(s), o a partir de polímero(s) conjugado(s) fundido(s), o bien se forma mediante polimerización o electropolimerización a partir de la impregnación, total o parcial, de la capa de nanoestructuras con un monómero precursor, o a partir de cualquier otra preparación similar. Los polímeros conjugados preferidos en este último caso son polianilina y polipirrol.

10 Ventajosamente, el depósito de esta estructura donadora de electrones se realiza por inyección, depósito de un recubrimiento por rotación (*spin coating*), procedimiento de producción continua con rodillos (*roll to roll*). El polímero conjugado puede impregnar, parcial o totalmente, la capa de nanoestructuras.

De manera general, la estructura donadora de electrones que forma una capa que comprende al menos un polímero conjugado debe tener un grosor que permita a las ondas electromagnéticas alcanzar los sitios de disociación.

15 Preferentemente, la capa donadora de electrones tiene un grosor de aproximadamente 200 nm.

Preferentemente, la capa aceptora de electrones tiene un grosor de aproximadamente 150 nm

En una segunda realización ventajosa, el dispositivo es una estructura compuesta formada mediante la dispersión de nanoestructuras tubulares dentro del polímero conjugado.

20 En esta realización, las nanoestructuras dispersadas en el polímero conjugado forman preferentemente una red conductora de electrones que permite dirigir los electrones desde los sitios de disociación hasta el cátodo. Los electrones pueden desplazarse por esta red por las nanoestructuras y mediante «salto» (*hopping*) entre éstas.

25 Ventajosamente, las nanoestructuras tubulares, debido a su gran longitud, permiten la dirección de los electrones hacia el cátodo minimizando - o incluso anulando, el número de saltos entre nanoestructuras, que es el modo de conducción que limita la eficacia del transporte electrónico. La red conductora de electrones constituye entonces la estructura aceptora de electrones.

30 Ventajosamente, la estructura compuesta se realiza mediante mezcla en solución de dichas nanoestructuras complejadas con pigmentos, tal como se han descrito anteriormente, previamente dispersada, con el polímero conjugado en una solución orgánica (de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente). La dispersión de nanoestructuras en el polímero conjugado, en estado seco, puede ser homogénea o seguir un gradiente. Un gradiente de concentración de nanoestructuras puede obtenerse, por ejemplo mediante efecto de sedimentación durante un procedimiento de recubrimiento.

35 Para esta realización, es ventajoso con el objetivo de fabricar una célula fotovoltaica, aislar el electrodo transparente de la estructura compuesta por una capa de polímero conjugado que no contiene nanoestructuras de la invención. En efecto, sin este aislamiento, es frecuente que las nanoestructuras estén en contacto directo con el electrodo conductor, lo que crea un cortocircuito entre los dos electrodos.

De manera general, la estructura compuesta que forma una capa que comprende al menos un polímero conjugado debe tener un grosor que permita a las ondas electromagnéticas alcanzar los sitios de disociación.

Preferentemente, la estructura compuesta tiene un grosor comprendido entre aproximadamente 300 y 500 nm.

40 Ventajosamente, el depósito de esta capa se realiza por inyección, depósito de un recubrimiento por rotación (*spin coating*), procedimiento de producción continua con rodillos (*roll to roll*) o cualquier otro método similar.

De acuerdo con un tercer aspecto, la invención se refiere a una célula fotovoltaica que comprende un dispositivo **constituido por una heterounión PN** tal como se ha definido anteriormente.

45 De acuerdo con un cuarto aspecto, la invención se refiere a una célula fotovoltaica que comprende un dispositivo **constituido por una heterounión PN** formada mediante un procedimiento de fabricación tal como se ha definido anteriormente.

De acuerdo con un quinto aspecto, la invención se refiere a un método de producción de electricidad a partir de una onda electromagnética que comprende:

a) la utilización de un dispositivo tal como se ha definido anteriormente para efectuar una conversión fotovoltaica

50 De acuerdo con un sexto aspecto, la presente invención se refiere a un método de producción de electricidad a partir de una onda electromagnética que comprende:

a) el contacto de una célula fotovoltaica tal como se ha definido anteriormente con una onda electromagnética, concretamente emitida por el sol, y

b) la generación de electricidad a partir de dicha célula fotovoltaica. La célula fotovoltaica se forma mediante cualquier técnica conocida por el experto en la materia.

5 Ilustración de la utilización de los nanotubos de la presente invención para la conversión fotovoltaica:

- La figura 5 representa la sección de una célula fotovoltaica tipo con sus diferentes capas entre las cuales una capa aceptora de electrones a base de tapete de nanotubos
- La figura 6 representa una estructura esquemática de la sección de una célula fotovoltaica que comprende una capa compuesta aceptora de electrones a base de nanotubos.

10 La figura 5 ilustra una sección de una célula fotovoltaica estándar, la célula fotovoltaica (1A) comprende una capa donadora de electrones (10) y una capa aceptora de electrones (20). La estructura donadora de electrones está formada concretamente por un polímero conjugado tal como se ha descrito en la presente invención o una mezcla de polímeros conjugados.

15 En la invención presentada, la capa aceptora de electrones (20) está formada concretamente por al menos un tipo de nanoestructuras tubulares **de carbono** (22) tal como se ha descrito en la presente invención, es decir **en las que están adsorbidos** en su superficie al menos un pigmento (ilustrado en la figura 1). Después de la síntesis de los nanotubos de carbono, por ejemplo, mediante los métodos conocidos de arco eléctrico, mediante ablación láser o mediante deposición química en fase de vapor, las entidadesceptoras de electrones están formadas por **adsorción** de pigmentos **en** los nanotubos. **La adsorción** puede realizarse de acuerdo con un método ventajoso de mezcla mecánica íntima y a continuación las nanoestructuras resultantes pueden disolverse tal como se ha descrito anteriormente. A esta solución se le añade un aglutinante (21). Una solución de nanoestructuras tubulares en suspensión se deposita a continuación sobre el electrodo (30) mediante un método seleccionado entre depósito de un recubrimiento por rotación (*spin-coating*), impresión por inyección de tinta (*ink-jet printing*), y/o procedimiento de producción continua con rodillos (*roll to roll*). De este modo, la capa (20) contiene las nanoestructuras tubulares mezcladas con un aglutinante (21). La capa (10) es depositada a partir de una solución de polímeros conjugados o bien a partir de polímeros conjugados fundidos o a partir de cualquier otra preparación similar, o se realiza mediante impregnación de polímeros conjugados, parcial o total, en la capa de nanoestructuras tubulares, para recubrir en su totalidad la parte aceptora de electrones (20).

30 El conjunto, estructura donadora de electrones (10) y estructura aceptora de electrones (20), forma una heterounión PN.

La estructura aceptora de electrones (20) está en contacto con el electrodo conductor eléctrico (30) que es generalmente opaco y metálico (aluminio, etc.).

35 La estructura donadora de electrones (10) está en contacto con un electrodo transparente eléctricamente conductor (40). Habitualmente, la luz que permite el funcionamiento de la célula fotovoltaica es dirigida hacia el electrodo transparente (40).

40 La figura 6 representa esquemáticamente una sección de una célula fotovoltaica (1B). Esta estructura es idéntica a la de la figura 5 excepto el hecho de que la capa aceptora de electrones y la estructura donadora de electrones forman una sola capa que es compuesta. Esta capa compuesta está formada por nanoestructuras tubulares **de carbono** (122) tal como se han descrito en la figura 1 que forman una red conductora de electrones en la matriz de polímero conjugado (110). Esta estructura aceptora de electrones (120) está en contacto con un electrodo conductor eléctrico (130). Esta estructura (120) está también en contacto con una estructura donadora de electrones (150) formada esencialmente por un polímero conjugado en solitario o una mezcla de polímeros conjugados. Esta capa de polímero(s) conjugado(s) permite evitar un cortocircuito entre el electrodo (130) y el electrodo transparente conductor (140). Dicha realización permite la utilización de nanoestructuras tubulares de fuerte relación de forma permitiendo en particular el transporte directo de los electrones desde el lugar de disociación del excitón hacia el electrodo (130). Por otro lado, la utilización de estas nanoestructuras tubulares permite el transporte balístico de los electrones. Esta estructura compuesta (120) puede estar formada de diversas formas. Concretamente, las nanoestructuras pueden estar dispersadas aleatoriamente u orientadas en el caso de la aplicación de una fuerza de cizallamiento mecánico o de un campo eléctrico o magnético.

50 La dispersión aleatoria de nanoestructuras tubulares se efectúa mediante mezcla en solución con el polímero conjugado o a partir de polímero conjugado fundido, o mediante polimerización o electropolimerización del polímero conjugado, o mediante cualquier otra técnica similar. La dispersión de nanoestructuras tubulares en el polímero conjugado puede ser homogénea o seguir un gradiente. Por ejemplo un gradiente de concentraciones puede obtenerse mediante sedimentación de las estructuras tubulares más «grandes», las más pesadas: la fuerza figura 5 excepto el hecho de que la capa aceptora de electrones y la estructura donadora de electrones forman una sola capa que es compuesta. Esta capa compuesta está formada por nanoestructuras tubulares (122) tal como se ha

5 descrito en la figura 1 que forman una red conductora de electrones en la matriz de polímero conjugado (110). Esta estructura aceptora de electrones (120) está en contacto con un electrodo conductor eléctrico (130). Esta estructura (120) también está en contacto con una estructura donadora de electrones (150) formada esencialmente por un polímero conjugado en solitario o una mezcla de polímeros conjugados. Esta capa de polímero(s) conjugado(s) permite evitar un cortocircuito entre el electrodo (130) y el electrodo transparente conductor (140). Dicha realización permite la utilización de nanoestructuras tubulares con fuerte relación de forma que permiten en particular el transporte directo de los electrones desde el lugar de disociación del excitón hacia el electrodo (130). Por otra parte, la utilización de estas nanoestructuras tubulares permite el transporte balístico de los electrones. Esta estructura compuesta (120) puede formarse de diversas formas. Concretamente, las nanoestructuras pueden estar dispersadas aleatoriamente u orientadas en el caso de la aplicación de una fuerza de cizallamiento mecánica o de un campo eléctrico o magnético.

10 La dispersión aleatoria de nanoestructuras tubulares se efectúa mediante mezcla en solución con el polímero conjugado o a partir de polímero conjugado fundido, o mediante polimerización o electropolimerización del polímero conjugado, o mediante cualquier otra técnica similar. La dispersión de nanoestructuras tubulares en el polímero conjugado puede ser homogénea o seguir un gradiente. Por ejemplo un gradiente de concentraciones puede obtenerse mediante sedimentación de las estructuras tubulares más «grandes», las más pesadas: imponiéndose la fuerza gravitacional entonces sobre las interacciones de tipo electrostáticas.

15 Otros objetivos, características y ventajas de la invención serán evidentes para el experto en la materia después de la lectura de la descripción explicativa que hace referencia a ejemplos que se dan solamente a título de ilustración y que no limitarían de ninguna manera el alcance de la invención.

20 Los ejemplos a continuación forman parte integrante de la presente invención y otras características que parecen nuevas con respecto a un estado cualquiera de la técnica anterior a partir de la descripción tomada en su conjunto, incluyendo los ejemplos, forman parte integrante de la invención en su función y en su generalidad.

De este modo, cada ejemplo tiene un alcance general.

25 EJEMPLOS DE UTILIZACIONES DE ACUERDO CON LA INVENCION DE LOS NANOTUBOS PARA LA CONVERSION FOTOVOLTAICA:

En los ejemplos 16 a 21, el polímero conjugado puede ser polianilina o poli(parafenilenvinileno).

Ejemplo 16: Formación de acuerdo con la invención de una estructura aceptora de electrones en forma de tapete de nanotubos a partir de nanoestructuras tubulares:

30 Las estructurasceptoras de electrones se forman utilizando el método del arco eléctrico. Dos electrodos de grafito se colocan uno frente a otro en un recinto previamente puesto al vacío y a continuación llenado con un gas inerte. El ánodo está constituido por una barra de grafito que contiene catalizadores metálicos (níquel, itrio u otra mezcla de tierras raras) móvil en traslación soportada por un conjunto conductor, el cátodo es un bloque de grafito móvil refrigerado con agua.

35 Una vez conectado a corriente el sistema, el ánodo está lo suficientemente próximo al cátodo para poder generar un arco durante el paso de la corriente. El ánodo se mantiene en lo sucesivo a una distancia del orden de varios milímetros. La energía disipada por efecto Joule en el ánodo calienta la barra hasta la sublimación del grafito. La formación del arco está acompañada por la creación de un plasma cuya temperatura puede alcanzar 6000K. Durante la síntesis, el ánodo es trasladado continuamente en la dirección del cátodo a medida que se produce la erosión, para mantener constante la distancia entre los electrodos.

40 La producción de nanotubos monocapa se realiza de forma clásica, en un recinto de helio o incluso argón a una presión negativa de aproximadamente  $5 \times 10^4$  Pa, con una tensión del orden de 30 V y una intensidad cercana a 100 A.

45 Estas nanoestructuras son envueltas a continuación por pigmentos de acuerdo con el procedimiento descrito en la presente invención en los ejemplos 1 a 15.

50 La estructura aceptora de electrones se ensambla a continuación en forma de "papel" o tapete de nanotubos a partir de una suspensión de nanotubos complejados. Este papel se obtiene, por ejemplo, mediante filtración frontal de la suspensión. Esto conduce a la formación en el filtro de una capa de nanoestructuras cuyo grosor puede estar controlado por la cantidad y la concentración de la suspensión empleada. Esta etapa puede venir seguida opcionalmente por una etapa de aclarado. Un «papel» autosoportado puede retirarse a continuación del filtro y secarse. NB: durante de la filtración, la suspensión de nanoestructuras puede mantenerse ventajosamente homogénea por agitación de la solución.

Ejemplo 17: Formación de acuerdo con la invención de una estructura aceptora de electrones a partir de nanoestructuras tubulares, que eventualmente comprende un aglutinante:

Una estructura aceptora de electrones puede formarse a partir de una suspensión de nanotubos de carbono monocapa **a los que está adsorbido un pigmento** que comprende un aglutinante, tal como los mencionados en los ejemplos 1 a 15. En este caso, la estructura aceptora de electrones puede estar ventajosamente depositada sobre un soporte, tal como un electrodo conductor durante la realización de una célula fotovoltaica, mediante *spin-coating* (depósito de un recubrimiento por rotación). Esta etapa viene seguida por una etapa de secado destinada a evacuar el disolvente residual. La operación de depósito de un recubrimiento por rotación y de secado puede repetirse opcionalmente un número de veces deseado.

Ventajosamente, el empleo de un polímero aglutinante permite estabilizar la suspensión de nanotubos de carbono monocapa **a los que está adsorbido un pigmento** y aumentar su viscosidad, lo que amplía la gama de realizaciones posibles mediante el método de depósito de un recubrimiento por rotación.

La relación en masa de nanoestructuras /polímero aglutinante puede superar 1.

Ejemplo 18: Formación de una estructura aceptora de electrones basada en nanotubos de carbono tratados

Los nanotubos de carbono pueden estar dopados con boro para aumentar su conductividad eléctrica. Por ejemplo, este dopaje puede realizarse por sustitución parcial en los nanotubos monocapa, con  $B_2O_3$  (gaseoso) en atmósfera de nitrógeno a 1500-1700 K, tal como se describe en el documento B. Goldberg et al. Carbon 38 (2000) 2017.

Como alternativa, o bien de forma complementaria, los nanotubos de carbono pueden ser tratados para aumentar su electronegatividad, siguiendo los métodos de halogenación y de oxidación descritos en el documento L. Duclaux, Carbon 40(2002) 1751 y referencias incluidas.

En los nanotubos **se adsorbe** a continuación un pigmento tal como se ha descrito en los ejemplos 1 a 15.

Los procedimientos de formación de un papel de nanotubos (ejemplo 16) y de películas de nanotubos que comprenden un aglutinante (ejemplo 17) pueden seguirse a continuación.

Ejemplo 19: Formación de una estructura aceptora de electrones basada en nanotubos de carbono injertados.

Tratamientos tales como los descritos en la patente US 2002/004028 A1 o en la publicación Chem. Mater. 14 (2002) 1472-1476 permiten aumentar el carácter electrófilo de los nanotubos injertando nucleófilos en la superficie de los nanotubos.

En los nanotubos **se adsorbe** a continuación un pigmento tal como se ha descrito en los ejemplos 1 a 15.

Los procedimientos de formación de un papel de nanotubos (ejemplo 16) y de películas de nanotubos que comprenden un aglutinante (ejemplo 17) pueden seguirse a continuación.

Ejemplo 20: Formación de una heterounión PN que comprende dos capas distintas:

La estructura aceptora de electrones descrita en el ejemplo 1 está recubierta por una capa de polímero conjugado a partir de una solución de este polímero, mediante la técnica de depósito de un recubrimiento por rotación. Preferentemente, la capa de polímero conjugado es inferior a 100 nm. Una capa semitransparente de aluminio (inferior a 100 nanómetros) se deposita a continuación por evaporación sobre la cara opuesta a la de la estructura aceptora de electrones para constituir un electrodo. El otro electrodo puede estar constituido directamente por el papel autosoportado de nanotubos o bien mediante cualquier transferencia conductora electrónica sobre éste.

Como alternativa, la estructura aceptora de electrones descrita en el ejemplo 17 se prepara en un sustrato conductor de óxido mixto de indio y de estaño (*Indium Tin Oxide*) ITO. Ventajosamente, el polímero aglutinante se degrada al menos superficialmente mediante tratamiento térmico (calentamiento al vacío a alta temperatura). Una fina capa (preferentemente inferior a 100 nm) de polímero conjugado se deposita a continuación sobre este dispositivo mediante deposición de un recubrimiento por rotación a partir de una solución de este polímero conjugado. Una capa semitransparente de aluminio (inferior a 100 nanómetros) se deposita a continuación por evaporación sobre la cara opuesta a la del ITO para constituir el segundo electrodo.

Como alternativa también, una fina capa (preferentemente inferior a 100 nm) de polímero conjugado se deposita sobre un sustrato de ITO mediante depósito de un recubrimiento por rotación a partir de una solución de este polímero conjugado. La estructura aceptora de electrones se prepara sobre este dispositivo tal como se ha descrito en ejemplo 17. El dispositivo se seca a continuación al vacío en la estufa para extraer el disolvente, pero a temperatura moderada. Una capa de aluminio de varios cientos de nanómetros se deposita a continuación por evaporación sobre la cara opuesta a la del ITO para constituir el otro electrodo.



Ejemplo 21: Formación de una heterounión PN que comprende una capa compuesta:

Una fina capa (preferentemente inferior a 100 nm) de polímero conjugado se deposita sobre un sustrato de ITO mediante depósito de un recubrimiento por rotación a partir de una solución de este polímero conjugado. Esta preparación se deja varios minutos a temperatura ambiente, en un secador, en nitrógeno.

- 5 Los nanotubos de carbono (mono o multicapa) después de haberse mezclado íntimamente de forma mecánica con el pigmento de acuerdo con el método descrito en los ejemplos 1 a 15 se incorporan y se mezclan con otra solución de este mismo polímero conjugado. Esta preparación se deposita mediante *spin coating* sobre el sustrato obtenido anteriormente. Hay que tener un cuidado particular para evitar cualquier contaminación por polvo durante esta elaboración. La operación de depósito/secado puede renovarse un número deseado de veces después de varios minutos de secado en nitrógeno. El dispositivo se seca a continuación al vacío en la estufa para extraer el disolvente, pero a temperatura moderada.
- 10

Una capa de aluminio de varios cientos de nanómetros se deposita a continuación por evaporación sobre la cara opuesta a la del ITO para constituir el otro electrodo.

15

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Heterounión PN que comprende una estructura donadora de electrones (10) formada por al menos un polímero conjugado, y una estructura aceptora de electrones (20) formada por al menos un tipo de nanoestructura tubular de carbono (1), estando las dos estructuras en contacto una con la otra, **caracterizada porque** la nanoestructura tubular (1) comprende una capa de al menos un pigmento (3) directamente adsorbido en su periferia externa (2) y al menos un polímero (5) que tiene un punto de anclaje en la capa de pigmento (3), constando el punto de anclaje de interacciones de tipo Van der Waals.
- 10 2. Heterounión PN de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada porque** la nanoestructura tubular (1) se selecciona entre el grupo constituido por nanotubos de carbono monocapa (SWNT), rectos y/o curvos, de doble capa (DWNT), rectos y/o curvos, y nanotubos de carbono multicapa (MWNT), rectos y/o curvos, y una mezcla cualquiera de estos.
- 15 3. Heterounión PN de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada porque** el pigmento (3) adsorbido en la nanoestructura tubular se selecciona entre pigmentos azo, pigmentos monoazo amarillo y naranja, pigmentos diazo, pigmentos de naftol, pigmentos Naphthol® AS (rojo naftol), lacas de pigmento azo, pigmentos de bencimidazolona, pigmentos de condensación diazo, pigmentos de complejos de metal, pigmentos de isoindolinona e isoindolina, pigmentos policíclicos, pigmentos de ftalocianina, una ftalocianina de cobre sulfonada que contiene, de media, 0,5 a 3 grupos de ácido sulfónico, una ftalocianina de cobre clorada, una ftalocianina de aluminio, una ftalocianina bromada, una ftalocianina de aluminio, una ftalocianina sin metal, pigmentos de quinoftalona, pigmentos de indatrona, pigmentos de diarilida amarilla, pigmentos de diazopirozolona, pigmentos azo-metal, pigmentos de triarilcarbonio, pigmentos de rodamina laca, pigmentos de perileno, pigmentos de quinacridona y pigmentos de dicetopirrololpirrol y moléculas de porfirina o sus derivados y las mezclas de dos o más de todos estos.
- 20 25 4. Heterounión PN, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el diámetro típico de las nanoestructuras (1) en cuestión está en la gama nanométrica, preferentemente comprendido entre 0,5 y 200 nanómetros, siendo las nanoestructuras preferidas los nanotubos de carbono, que tienen, para los nanotubos de carbono monocapa, un factor de forma preferido superior a 150, y para los nanotubos de carbono multicapa, un factor de forma preferido superior a 5.
- 30 5. Heterounión PN, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el polímero (5) unido a dicha capa de al menos un pigmento (3) es un copolímero de bloques de ácido hidroxioctadecanoico y de aziridina.
- 35 6. Heterounión PN, de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada porque** la relación en peso de nanotubos/pigmento/polímero está comprendida entre 1/1/1 y 1/5/1.
- 40 7. Heterounión PN, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el pigmento (3) es ftalocianina.
- 45 8. Heterounión PN, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el polímero conjugado se selecciona entre el grupo constituido por poliacetilenos, poliparafenilenos, sulfuros de polipirroles, sulfuros de poliparafenileno, politiofenos, poli(fenilenvinileno), poli-3 metiltiofeno, policarbazol, polisotianafeno, poli(1,6-heptadiina), poli-3alquiltiofeno, cuyo alquilo se selecciona concretamente entre C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, poli(3,4-etilendioxitiofeno) o PEDOT, poliquinolina, poli-3alquilsulfonato, cuyo grupo alquilo se selecciona concretamente entre C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, polianilina y sus derivados, y preferentemente poli(fenilenvinileno) y poli(3ociltiofeno).
- 50 9. Heterounión PN, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la nanoestructura tubular funciona como una estructura aceptora de electrones en mezcla con un polímero aglutinante, preferentemente el polímero aglutinante representa menos del 50% en peso de la estructura aceptora de electrones.

10. Heterounión PN, de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la estructura aceptora de electrones y la estructura donadora de electrones son discernibles entre sí o forman una estructura compuesta.

5

11. Heterounión PN de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada porque** la estructura aceptora de electrones y la estructura donadora de electrones son discernibles entre sí, comprendiendo la heterounión PN una capa de estructura aceptora de electrones recubierta por una capa de estructura donadora de electrones.

10 12. Heterounión PN de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada porque** la estructura aceptora de electrones y la estructura donadora de electrones forman una estructura compuesta por dispersión de la estructura aceptora de electrones dentro de una matriz constituida por la estructura donadora de electrones.

15 13. Procedimiento de fabricación de una heterounión PN tal como se define en la reivindicación 11, **caracterizado porque** comprende

20 - una etapa de formación de una estructura aceptora de electrones formada por al menos un tipo de nanoestructura tubular de carbono (1) que comprende una capa de al menos un pigmento (3) directamente adsorbido en su periferia externa (2) y al menos un polímero (5) que tiene un punto de anclaje en la capa de pigmento (3), constanding el punto de anclaje de interacciones de tipo Van der Waals, estando dichas nanoestructuras tubulares ensambladas en forma de papel o tapete de nanotubos, mediante depósito a partir de una suspensión que comprende nanoestructuras tubulares, y

25 - una etapa de puesta en contacto de la estructura aceptora de electrones con la estructura donadora de electrones mediante depósito a partir de una solución de polímero conjugado o bien a partir de polímero conjugado fundido, realizándose el depósito mediante inyección o depósito de un recubrimiento por rotación (*spin coating*).

30 14. Procedimiento de fabricación de una heterounión PN tal como se define en la reivindicación 12, **caracterizado porque** la estructura compuesta se realiza mediante mezcla en solución de las nanoestructuras tubulares con el polímero conjugado o por vía fundida, pudiendo la dispersión de nanoestructuras en el polímero conjugado ser homogénea o seguir un gradiente.

35 15. Célula fotovoltaica **caracterizada porque** comprende una heterounión PN, tal como se define en las reivindicaciones 1 a 12.

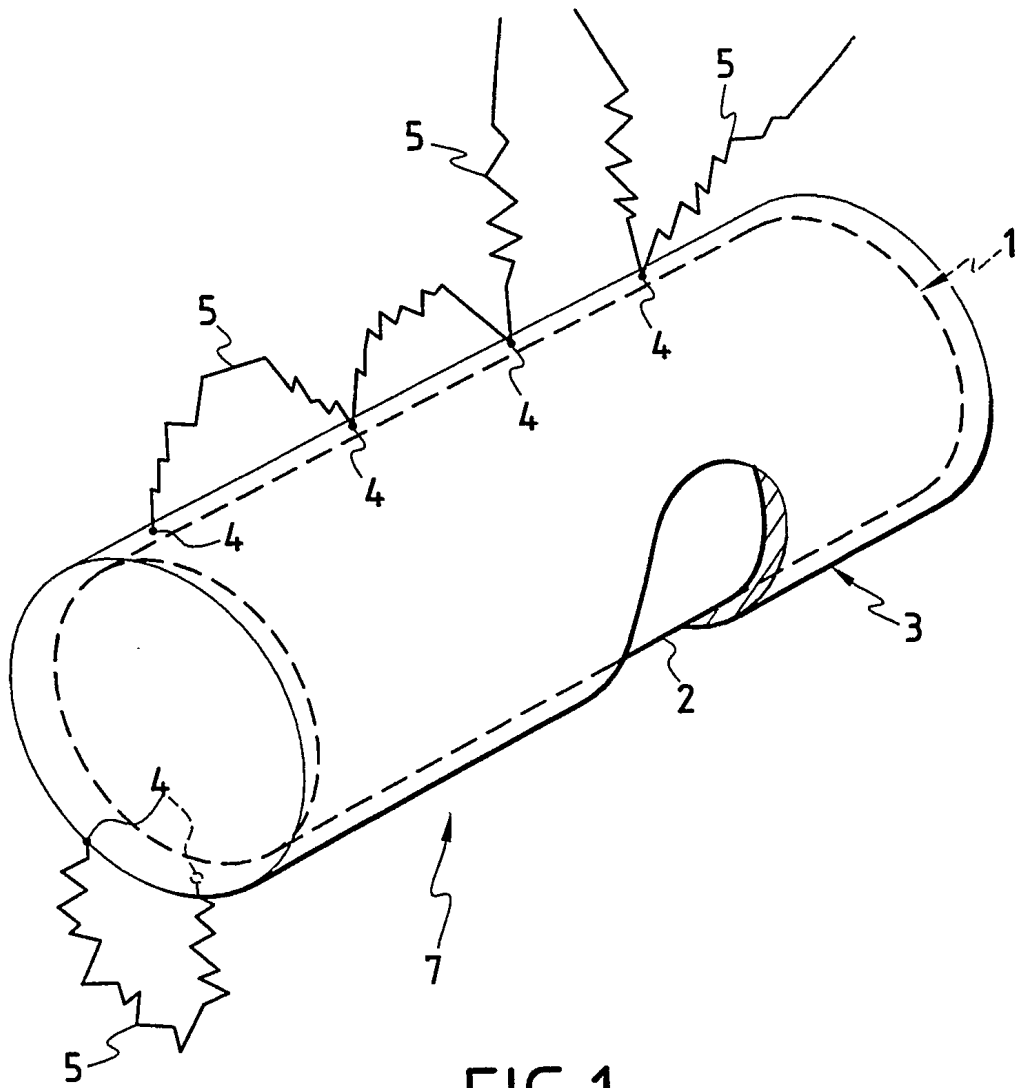


FIG.1

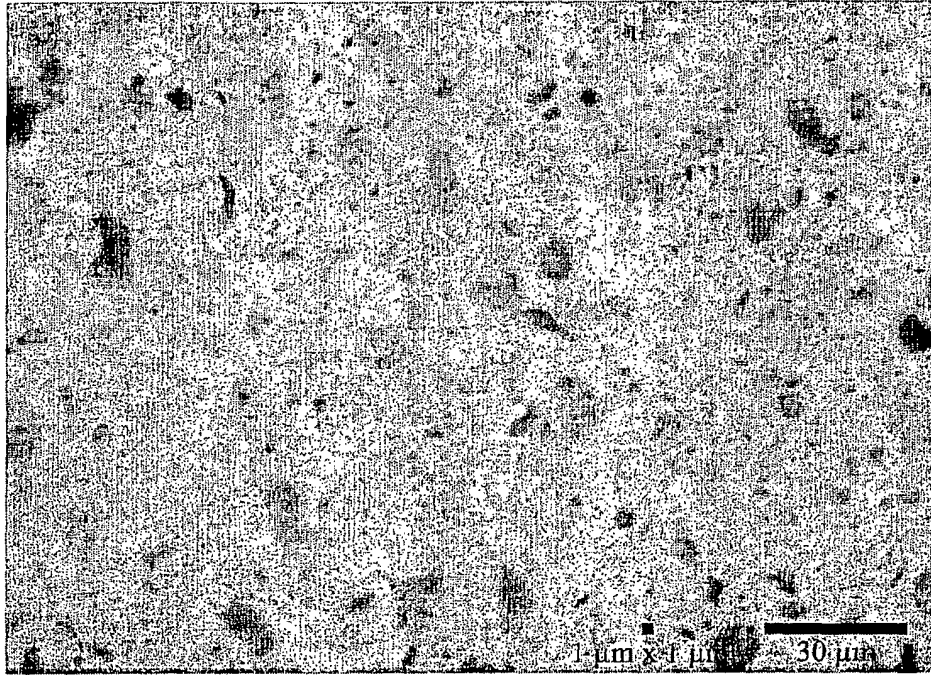


FIG.2

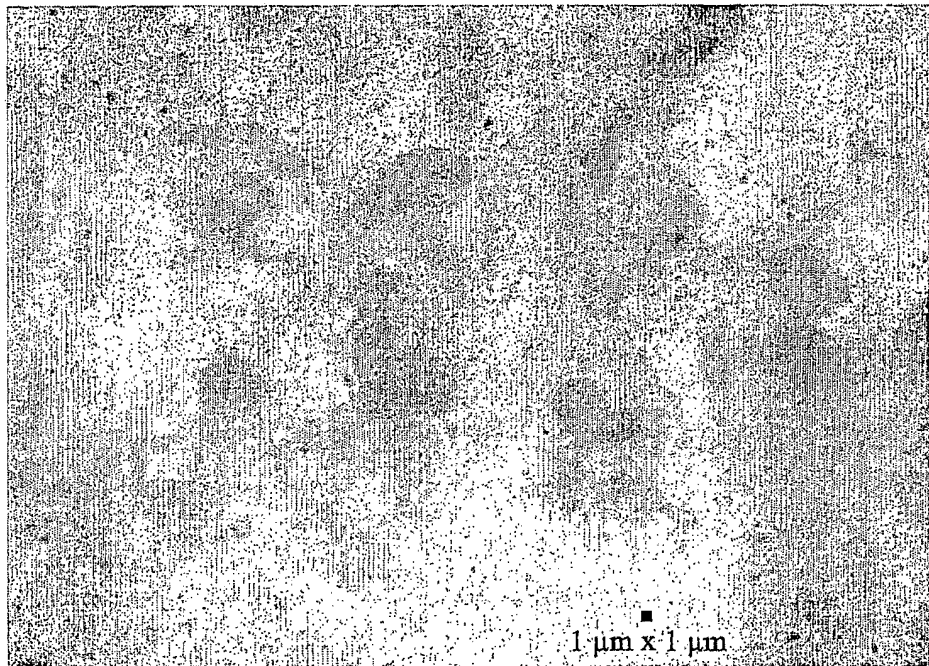


FIG.3

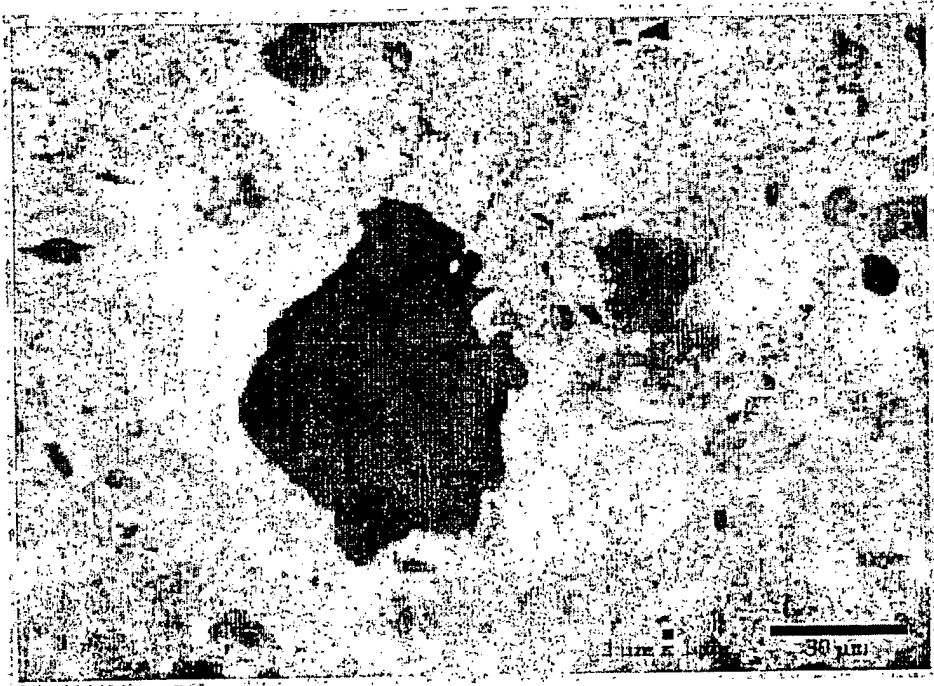


FIG.4

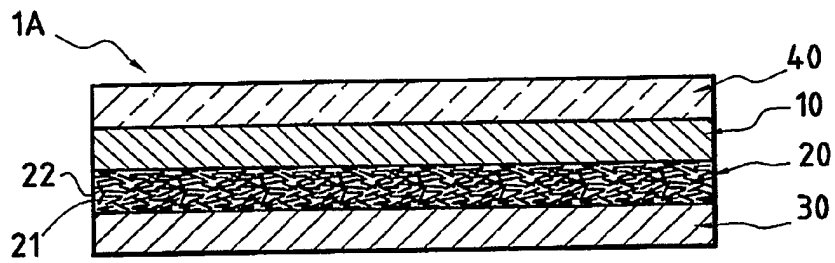


FIG.5

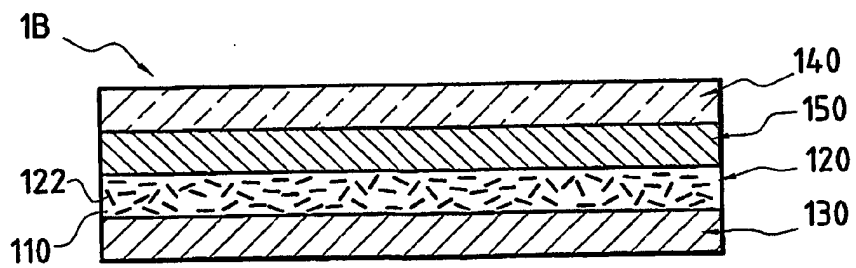


FIG.6