

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 814**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/00** (2006.01)

**C08K 3/10** (2006.01)

**H01L 51/00** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

**H01L 51/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.07.2014 PCT/US2014/045992**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.01.2015 WO15006473**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2014 E 14745301 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.05.2017 EP 3020071**

54 Título: **Capas de composite separadas por fases y sus aplicaciones**

30 Prioridad:

**09.07.2013 US 201361844223 P**

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

**09.10.2017**

73 Titular/es:

**WAKE FOREST UNIVERSITY (100.0%)  
391 Technology Way Suite 199  
Winston-Salem NC 27101, US**

72 Inventor/es:

**CARROLL, DAVID**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 636 814 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

Capas de composite separadas por fases y sus aplicaciones

### Campo

5 La presente invención se refiere a películas de nanocomposite y, en particular, a películas de nanocomposite que muestran arquitecturas de fases separadas.

### Antecedentes

10 Las películas delgadas orgánicas continúan siendo investigadas intensamente para su aplicación en una variedad de campos que incluyen dispositivos orgánicos emisores de luz (OLEDs), dispositivos fotovoltaicos y fotodetectores orgánicos. Los materiales usados para construir dispositivos optoelectrónicos orgánicos son relativamente baratos en comparación con sus equivalentes inorgánicos, proporcionando por ello ventajas de coste sobre los dispositivos optoelectrónicos fabricados con materiales inorgánicos. Además, los materiales orgánicos proporcionan propiedades físicas deseables, tales como flexibilidad mecánica, que permiten construcciones de dispositivos no alcanzables con materiales cristalinos rígidos.

15 Las películas delgadas orgánicas, sin embargo, tienen desventajas de rendimiento en comparación con materiales inorgánicos cristalinos. Por ejemplo, algunos dispositivos fotovoltaicos orgánicos muestran eficiencias de 1% o menos. Las bajas eficiencias que a menudo se muestran en los dispositivos fotovoltaicos orgánicos son el resultado de una discrepancia de escala severa entre la longitud de difusión del excitón ( $L_D$ ) y el grosor de la capa orgánica. La absorción eficiente de la radiación electromagnética visible requiere generalmente un grosor de película orgánica de 20 500 nm o más. Este grosor excede en gran medida de la longitud de difusión del excitón que es típicamente de alrededor de 50 nm, dando lugar a menudo a la recombinación de excitones. Dada la disparidad de rendimiento, los dispositivos fotovoltaicos orgánicos han encontrado dificultades significativas para desafiar a los dispositivos inorgánicos tradicionales.

### Sumario

25 En un aspecto, se describen aquí capas de composite que muestran arquitecturas de fases separadas que, en algunas realizaciones, pueden mitigar las desventajas de rendimiento de capas orgánicas anteriores de dispositivos optoelectrónicos. Una capa orgánica de composite descrita aquí comprende nodos de nanoclúster y nanopartículas de carbono dispuestas en una matriz polimérica conjugada, en la que las nanopartículas de carbono están substancialmente separadas de fase de la matriz polimérica conjugada formando estructuras laminares de nanofibrillas de carbono alrededor o que se extienden radialmente desde los nodos de nanoclúster.

30 En algunas realizaciones, por ejemplo, las nanofibrillas de carbono se extienden radialmente hasta una distancia de por lo menos 500 nm o por lo menos 1  $\mu\text{m}$  de los nodos de nanoclúster proporcionando caminos mejorados para la disociación y transporte de excitones.

35 En otro aspecto, se describen aquí aparatos fotovoltaicos. Un aparato fotovoltaico comprende un primer y un segundo electrodo y una capa fotosensible colocada entre el primer y segundo electrodo, comprendiendo la capa fotosensible nodos de nanoclúster y nanopartículas de carbono dispuestas en una matriz polimérica conjugada, en el que las nanopartículas de carbono están substancialmente separadas de fase de la matriz polimérica conjugada formando estructuras laminares de nanofibrillas de carbono alrededor o que se extienden radialmente desde los nodos de nanoclúster.

40 En un aspecto adicional, se describen aquí métodos para producir capas de composite. Un método para producir una capa de composite comprende mezclar nanopartículas inorgánicas, fase polimérica conjugada y nanopartículas de carbono en un disolvente orgánico, agregar las nanopartículas inorgánicas en la fase polimérica conjugada para proporcionar nodos de nanoclúster y separar de fase las nanopartículas de carbono de la fase polimérica conjugada en forma de estructuras laminares de nanofibrillas de carbono alrededor de o que se extienden radialmente desde los nodos de nanoclúster durante la retirada del disolvente orgánico.

45 Estas y otras realizaciones se describen adicionalmente en la siguiente descripción detallada.

### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una imagen de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de una sección de una capa de composite según una realización descrita aquí.

50 La Figura 2 es una imagen de TEM de una sección de una capa comparativa formada por polímero conjugado y nanopartículas de carbono no empleando nodos de nanoclúster.

Las Figuras 3(a)-(d) son imágenes de TEM de secciones de capas de composite según algunas realizaciones descritas aquí.

Las figuras 4(a)-(c) son imágenes de TEM de secciones de capas de composite según algunas realizaciones descritas aquí.

La Figura 5 es un histograma que detalla el grosor de nanofibrilla en respuesta a la carga de nanopartículas inorgánicas en capas de composite según algunas realizaciones descritas aquí.

- 5 Las Figuras 6(a)-(d) son imágenes de TEM de secciones de capas de composite según algunas realizaciones descritas aquí.

La Figura 7 es un histograma que detalla el grosor de nanofibrilla en respuesta a la velocidad de retirada de disolvente orgánico en capas de composite según algunas realizaciones descritas aquí.

- 10 Las Figuras 8(a)-(b) son gráficos de densidad de corriente para aparatos fotovoltaicos que emplean varias capas de composite descritas aquí con relación a un aparato fotovoltaico comparativo.

Las Figuras 8(c)-(d) ilustran la EQE e IQE de un aparato fotovoltaico que emplea varias capas de composite descritas aquí con relación a un aparato fotovoltaico comparativo.

Las Figuras 9(a)-(b) son imágenes de TEM de secciones de capas de composite según algunas realizaciones descritas aquí.

- 15 La Figura 9(c) son imágenes de TEM de secciones una capa de composite en la que no están presentes nanopartículas inorgánicas.

### Descripción detallada

- 20 Las realizaciones descritas aquí se pueden entender más fácilmente por referencia a la siguiente descripción detallada y ejemplos y a sus descripciones anteriores y siguientes. Los elementos, aparatos y métodos descritos aquí, sin embargo, no están limitados a las realizaciones específicas presentadas en la descripción detallada y en los ejemplos. Se debe reconocer que estas realizaciones son meramente ilustrativas de los principios de la presente invención. Numerosas modificaciones y adaptaciones serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica sin apartarse del alcance de la invención.

#### I. Capas de composite

- 25 Se describen aquí capas de composite que muestran arquitecturas de fases separadas. Tales arquitecturas de fases separadas, en algunas realizaciones, pueden mitigar las desventajas de rendimiento de capas orgánicas anteriores de dispositivos optoelectrónicos. Por ejemplo, las arquitecturas de fases separadas de capas de composite descritas aquí pueden proporcionar caminos mejorados para la separación y recogida de excitones en aparatos fotovoltaicos, logrando por ello eficiencias mejoradas.

- 30 Una capa orgánica de composite descrita aquí comprende nodos de nanoclúster y nanopartículas de carbono dispuestas en una matriz polimérica conjugada, en la que las nanopartículas de carbono están substancialmente separadas de fase de la matriz polimérica conjugada formando estructuras laminares de nanofibrillas de carbono que se extienden radialmente desde los nodos de nanoclúster. La Figura 1 es una imagen de TEM de una sección de una capa de composite según una realización descrita aquí. Como se ilustra en la Figura 1, la sección (10) de capa de composite comprende un clúster (11) de nanopartículas y estructuras laminares de nanofibrillas (12) de carbono que se extienden radialmente desde el clúster (11) de nanopartículas. En la realización de la figura 1, las nanofibrillas (12) de carbono están formadas de fullereno conjugado 1-(3-metoxicarbonil)propil-1-fenil-(6,6)C<sub>61</sub>, (PCBM) separadas de fase de la matriz (13) polimérica conjugada de poli[4,4-didodecilentateno[1,2-b]ditiófenocó-5-octil-5H-tieno[3,4-c]pirrol-4,6-diona. Las nanofibrillas (12) de carbono se extienden hacia fuera desde el nanoclúster (11) distancias bastante por encima de 500 nm. Además, la matriz (13) polimérica conjugada también puede formar nanofibrillas que alternan con las nanofibrillas (12) de carbono en la estructura laminar.

- Volviendo ahora a los componentes específicos, una capa de composite descrita aquí comprende una matriz polimérica conjugada. La matriz polimérica conjugada puede estar formada por cualquier polímero conjugado que funcione para participar en la formación de estructuras laminares descritas aquí. En algunas realizaciones, por ejemplo, un polímero conjugado apropiado muestra una energía superficial menor que las nanopartículas que forman el clúster de nanopartículas. Además, la matriz polimérica conjugada y las nanopartículas de carbono muestran una diferencia en las energías superficiales suficiente para inducir la separación de fases en presencia de los nodos de nanoclúster. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la matriz polimérica conjugada exhibe una energía superficial menor que las nanopartículas de carbono. Como se discute aquí adicionalmente, las energías superficiales del polímero conjugado se pueden alterar y/o adaptar por la presencia de cadenas laterales hidrófobas o hidrófilas del polímero conjugado.

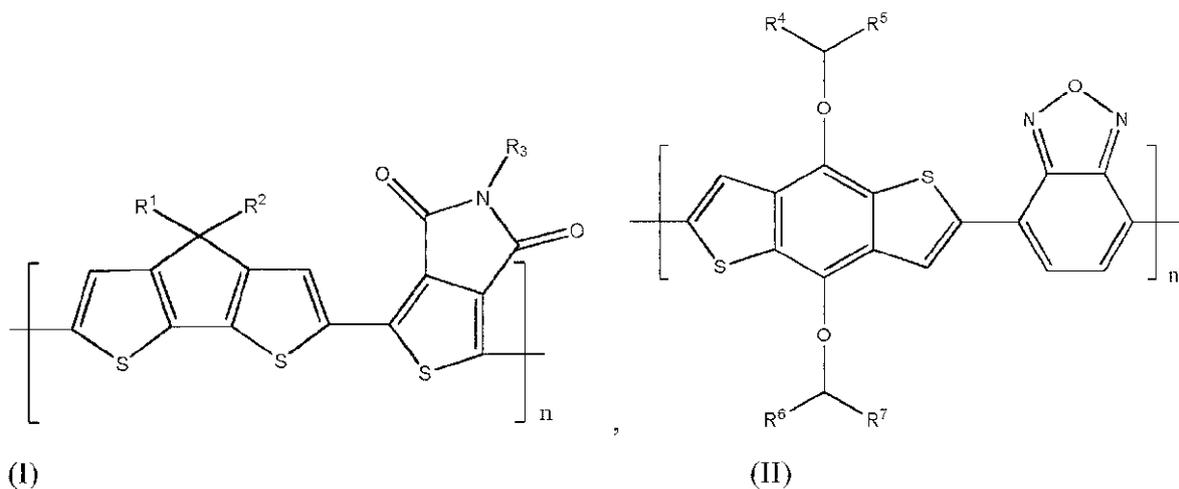
En algunas realizaciones, la matriz polimérica conjugada puede comprender politiofenos, derivados de politiofeno o sus mezclas. Los derivados de politiofeno pueden incluir mono- o di-tiofenos copulados con restos de tienopirrol, restos de benzoxadiazol o restos de benzotiadiazol. Además, a los politiofenos se les puede proporcionar cadenas

5 laterales de hidrocarburo y/o alcóxido de longitud apropiada para adaptar la energía superficial del polímero para la separación de fases y/o la interacción con nanopartículas de carbono formando las nanofibrillas de carbono. Las cadenas laterales de polímero conjugado pueden ser lineales, ramificadas o cíclicas y generalmente están formadas, por lo menos, por 10 átomos de carbono. En algunas realizaciones, las cadenas laterales de hidrocarburo incorporan 12-20 átomos de carbono. La Tabla I proporciona varios politiofenos que se pueden usar en la fase polimérica conjugada según algunas de las presentes realizaciones.

Tabla I - Politiofenos de fase polimérica conjugada

Poli[4,4-didodecylpentaleno[1,2-b]ditiófeno-co-5-octil-5H-tieno[3,4-c]pirrol-4,6-diona
Poli[4,8-bis(1-pentilhexiloxi)-benzo[1,2-b:4,5-b'] ditiófeno-2,6-diil-alt-2,1,3-benzoxadiazol-4,7-diilo
Poli(3-ciclohexil-4-metiltiofeno)
Poli(3-ciclohexiltiofeno-2,5-diilo)
Poli(3-deciloxtiofeno-2,5-diilo)
Poli(3-octiltiofeno-2,5-diil-co-3-deciloxtiofeno-2,5-diilo)
Poli(3-deciltiofeno-2,5-diilo)
Poli[(2,5-dideciloxi-1,4-fenileno)-alt-(2,5-tienileno)]

10 Además, el politiofeno de la fase polimérica conjugada puede tener una estructura seleccionada de las fórmulas I y II a continuación.



15 en las que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup> se seleccionan del grupo que consiste en alquilo de C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, alqueno de C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo, arilo, heteroarilo, alquilarilo, alquilheteroarilo y alquicicloalquilo y R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, alqueno de C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, cicloalquilo, arilo, heteroarilo, alquilarilo, alquilheteroarilo y alquicicloalquilo.

20 La matriz polimérica conjugada también puede estar formada por otros polímeros conjugados o semiconductores que muestran suficiente diferencia en la energía superficial con las nanopartículas de carbono u otras nanopartículas conductoras de electricidad para inducir la separación de fases en presencia de los nodos de nanoclúster. Por ejemplo, la matriz polimérica puede estar formada por polímeros semiconductores que incluyen fenilvinileno, tales como poli(fenilvinileno) y poli(p-fenilvinileno) (PPV), y sus derivados. En algunas realizaciones, los polímeros semiconductores pueden comprender polifluorenos, naftalenos y sus derivados. En algunas realizaciones, los polímeros semiconductores comprenden poli(2-vinilpiridina) (P2VP), poliamidas, poli(N-vinilcarbazol) (PVCZ), polipirrol (PPy) y polianilina (PAN). En algunas realizaciones, un polímero semiconductor comprende poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b;3,4-b']ditiófeno)-alt-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)] (PCPDTBT).

25 Como se describe aquí, la matriz polimérica conjugada puede exhibir una energía superficial más baja que las nanopartículas de carbono, dando como resultado la separación de fases con las nanopartículas de carbono en presencia de los nodos de nanoclúster. Se pueden usar cadenas laterales hidrófobas o hidrófilas para modificar la energía superficial de la matriz polimérica conjugada. Por ejemplo, se pueden emplear cadenas laterales de alquilo o

alqueniolo ramificado para reducir el componente polar de la energía superficial del polímero conjugado. En algunas realizaciones, las matrices poliméricas conjugadas apropiadas tienen un componente polar que contribuye de 1% a 9% a la energía superficial total del polímero. En algunas realizaciones, el componente polar del polímero conjugado apropiado contribuye al 1-5% de la energía superficial total del polímero.

- 5 La matriz polimérica conjugada puede estar presente en la capa de composite en cualquier cantidad que no sea incompatible con los objetivos de la presente invención. La matriz polimérica conjugada, por ejemplo, puede estar presente en la capa de composite en una cantidad de 20-80% en peso. En algunas realizaciones, la matriz polimérica conjugada está presente en una cantidad de 30-70% en peso o 40-60% en peso.

10 Como se describe aquí, los nodos de nanoclúster están dispuestos en la matriz polimérica conjugada. Los nodos de nanoclúster se pueden formar de un material que tiene una energía superficial más alta que la matriz polimérica conjugada que conduce al agrupamiento del material cuando se pone en contacto con la matriz polimérica. Los nodos de nanoclúster, por ejemplo, se pueden formar de nanopartículas inorgánicas. Una energía superficial más alta de las nanopartículas inorgánicas induce la agregación de las nanopartículas en nanoclústeres en la matriz polimérica conjugada. Las nanopartículas inorgánicas pueden comprender nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxido metálico, nanopartículas semiconductoras o sus mezclas. En algunas realizaciones, las nanopartículas metálicas son nanopartículas de metales de transición. Adicionalmente, las nanopartículas de óxido metálico pueden comprender óxidos metálicos de transición. Los óxidos metálicos de transición pueden incluir óxidos de elementos metálicos de los Grupos IIB-VIB de la Tabla Periódica. Los óxidos metálicos también pueden incluir óxidos de metales alcalinotérreos. En algunas realizaciones, por ejemplo, las nanopartículas de óxido metálico son ZnO y TiO<sub>2</sub>.

20 Al igual que la matriz polimérica conjugada, las nanopartículas inorgánicas exhiben una energía superficial apropiada para formar las composiciones de fases separadas descritas aquí. En algunas realizaciones, las nanopartículas inorgánicas con una energía superficial extremadamente alta, tales como las nanopartículas de óxido de plata, evitan la formación de estructuras de laminillas de fases separadas. Sin embargo, las nanopartículas de energía superficial inferior que incluyen ZnO, TiO<sub>2</sub> y especies similares, son apropiadas para las composiciones de fases separadas descritas aquí.

25 Las nanopartículas que forman nodos de nanoclúster en la matriz polimérica conjugada pueden tener cualquier tamaño y forma que no sean incompatibles con los objetivos de la presente invención. En algunas realizaciones, las nanopartículas de un nanoclúster tienen un tamaño medio que varía de 5-30 nm o 10-20 nm. Además, los nodos de nanoclúster en la matriz polimérica conjugada pueden tener un diámetro medio de 100-500 nm. Además, los nodos de nanoclúster pueden mostrar una variedad de geometrías que incluyen forma esférica, elíptica o irregular. Los nodos de nanoclúster generalmente pueden estar presentes en la matriz polimérica conjugada en una cantidad de 0,1-10% en peso. En algunas realizaciones, los nodos de nanoclúster están presentes en la matriz polimérica conjugada en una cantidad de 0,5-5% en peso.

30 Además de los nodos de nanoclúster, las nanopartículas de carbono también están dispuestas en la matriz polimérica, en la que las nanopartículas de carbono están separadas de fase de la matriz polimérica conjugada que forma nanofibrillas de carbono que se extienden radialmente desde los nodos de nanoclúster. En algunas realizaciones, las nanopartículas de carbono apropiadas tienen una energía superficial mayor que la matriz polimérica conjugada. Además, las nanopartículas de carbono y la matriz polimérica conjugada muestran una diferencia en energías superficiales suficiente para inducir la separación de fases en presencia de los nodos de nanoclúster.

35 Las nanopartículas de carbono, según algunas realizaciones, comprenden fullerenos y derivados de fullereno. Como se muestra aquí adicionalmente, 1-(3-metoxicarbonil)propil-1-fenil-(6,6)C<sub>61</sub>, (PCBM) puede servir como nanopartículas de carbono que forman las nanofibrillas separadas de fase. Otros derivados de fullereno pueden incluir fullerenos de orden superior (C<sub>70</sub> y superiores) y endometalo-fullerenos (fullerenos que tienen por lo menos un átomo de metal en los mismos). Las nanopartículas de carbono también pueden comprender nanotubos de carbono de una sola pared (SWNT), nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWNT) o sus mezclas. Las superficies de nanopartículas de carbono se pueden modificar con una o más cadenas laterales para adaptar la energía superficial de las nanopartículas para la separación de fases y/o la interacción con la fase polimérica conjugada.

40 Las nanopartículas de carbono están presentes en la matriz polimérica conjugada en una cantidad suficiente para formar las nanofibrillas de carbono separadas de fase. En algunas realizaciones, las nanopartículas de carbono están presentes en la matriz polimérica conjugada en una cantidad de 20 a 80% en peso. Las nanopartículas de carbono pueden estar presentes en la matriz polimérica conjugada en una cantidad de 30 a 70% en peso o de 35 a 65% en peso. Además, las nanopartículas de carbono pueden estar presentes en la matriz polimérica conjugada en una cantidad de 50 a 66% en peso.

45 Como se describe aquí, la fase de nanopartículas de carbono se separa de la fase polimérica conjugada en presencia de los nanoclústeres que forman estructuras laminares de nanofibrillas de carbono con la fase polimérica conjugada. Las nanofibrillas se pueden extender radialmente desde los nodos de nanoclúster una distancia o longitud considerable dentro de la matriz polimérica conjugada. En algunas realizaciones, las nanofibrillas se

extienden radialmente una distancia de por lo menos 1  $\mu\text{m}$  de uno o más nodos de nanoclúster. Las nanofibrillas de carbono, en algunas realizaciones, se extienden radialmente una distancia de un nodo de nanoclúster, a una distancia proporcionada en la Tabla II.

Tabla II - Distancia o longitud de las nanofibrillas de carbono ( $\mu\text{m}$ )

$\geq 1,5$
$\geq 2$
$\geq 3$
$\geq 4$
0,5-5
1-5
0,5-10
1-7

5

Además de la longitud, las nanofibrillas de carbono de fase separada pueden mostrar varios grosores. Por ejemplo, las nanofibrillas de carbono pueden tener grosores que varían de 5 a 30 nm. En algunas realizaciones, las nanofibrillas de carbono tienen grosores de 10 a 20 nm o de 10 a 15 nm. Como se discute más adelante, el grosor de las nanofibrillas de carbono se puede controlar mediante una o más condiciones de procesamiento de la capa de composite.

10

En algunas realizaciones, las nanopartículas de carbono se pueden reemplazar por una o más especies de nanopartículas inorgánicas para formar nanofibrillas inorgánicas conductoras o semiconductoras que se extienden radialmente desde los nodos de nanoclúster en la matriz polimérica conjugada. Por ejemplo, se pueden usar nanopartículas inorgánicas que muestran diferencias en energía superficial con la matriz polimérica conjugada suficientes para inducir la separación de fases en nanofibrillas conductoras de electricidad en presencia de los nodos de nanoclúster. En algunas realizaciones tales nanopartículas comprenden nanopartículas semiconductoras, que incluyen nanopartículas semiconductoras III/V y/o II/VI o puntos cuánticos. Además, las nanopartículas inorgánicas pueden comprender nanopartículas metálicas, que incluyen nanopartículas de metales de transición.

15

## II. Aparatos fotovoltaicos

20

En otro aspecto, se describen aquí aparatos fotovoltaicos. Un aparato fotovoltaico comprende un primer y un segundo electrodo y una capa fotosensible colocada entre el primer y el segundo electrodo, comprendiendo la capa fotosensible nodos de nanoclúster y nanopartículas de carbono dispuestas en una matriz polimérica conjugada, en la que las nanopartículas de carbono están substancialmente separadas de fase de la matriz polimérica conjugada formando estructuras laminares de nanofibrillas de carbono que se extienden radialmente desde los nodos de nanoclúster.

25

Volviendo ahora a los componentes específicos, el aparato fotovoltaico comprende un primer y un segundo electrodo. El primer y segundo electrodo puede estar formado de cualquier material conductor de electricidad que no sea incompatible con los objetivos de la presente invención. El primer y segundo electrodo, por ejemplo, puede estar formado de metal o aleación, incluyendo aluminio o metales de transición o aleaciones. En algunas realizaciones, uno o ambos de los electrodos primero y segundo son transmisores de radiación. Un electrodo transmisor de radiación puede estar formado por un óxido conductor transmisor de la radiación. Los óxidos conductores transmisores de radiación, en algunas realizaciones, pueden comprender óxido de indio y estaño (ITO), óxido de galio-indio-estaño (GITO) u óxido de cinc-indio-estaño (ZITO). En otra realización, un electrodo transmisor de radiación puede comprender un material polimérico transmisor de radiación tal como polianilina (PANI) y sus parientes químicos. En algunas realizaciones, el 3,4-polietilendioxitiofeno (PEDOT) puede ser un material polimérico transmisor de radiación apropiado para el primer y/o segundo electrodo. En otras realizaciones, un electrodo transmisor de radiación puede comprender una capa de metal o de nanotubos de carbono que tiene un grosor que funciona para dejar pasar por lo menos parcialmente la radiación electromagnética visible.

30

35

Además del primer y un segundo electrodo, el aparato fotovoltaico descrito aquí comprende una capa fotosensible que comprende nodos de nanoclúster y nanopartículas de carbono dispuestas en una matriz polimérica conjugada, en la que las nanopartículas de carbono están substancialmente separadas de fase de la matriz polimérica conjugada formando estructuras laminares de nanofibrillas de carbono que se extienden radialmente desde los nodos de nanoclúster. Los componentes de la capa fotosensible, que incluyen los nodos de nanoclúster, matriz polimérica conjugada y nanopartículas de carbono, pueden tener parámetros de composición y/o propiedades

40

descritas para los mismos en la Sección I anterior. Además, las nanofibrillas de carbono formadas por separación de fases de las nanopartículas de carbono de la matriz polimérica conjugada pueden tener cualquiera de las propiedades descritas en la Sección I.

5 La matriz polimérica conjugada de la capa fotosensible puede mostrar varios perfiles de absorción de radiación electromagnética. El polímero conjugado, por ejemplo, se puede seleccionar para que tenga máximos de absorción en la región visible del espectro electromagnético. En algunas realizaciones, el polímero conjugado también puede absorber longitudes de onda en las regiones ultravioleta y/o infrarroja del espectro. Los excitones se generan en la capa fotosensible por absorción de radiación por la fase polimérica conjugada. Además, la disociación de excitones se puede precipitar en heterouniones formadas entre la matriz polimérica conjugada y las nanofibrillas de carbono de la capa fotosensible. La matriz polimérica conjugada, por ejemplo, sirve como material donante y las nanofibrillas de carbono sirven como material aceptor, formando de este modo heterouniones que funcionan para la separación de excitones en agujeros y electrones.

15 Dada su estructura a grandes distancias, las nanofibrillas de carbono de la capa fotosensible facilitan el transporte de carga, mejorando por ello la recogida de carga y la eficiencia del aparato fotovoltaico. Además, la capa fotosensible se puede hacer más gruesa para obtener características de absorción mejoradas debido a la estructura extendida de las nanofibrillas de carbono. Por ejemplo, la capa fotosensible puede tener un grosor de 200 nm a 1 µm. En algunas realizaciones, la capa orgánica fotosensible tiene un grosor superior a 1 µm.

20 El aparato fotovoltaico descrito aquí puede comprender adicionalmente capas adicionales tales como una o más capas de bloqueo de excitones. Una capa de bloqueo de excitones (EBL) puede actuar para confinar excitones fotogenerados en la región cerca de la interfase de disociación y prevenir el enfriamiento parásito de excitones en una interfase fotosensible capa/electrodo. Además de limitar el camino sobre el que se pueden difundir los excitones, una EBL puede actuar adicionalmente como una barrera de difusión para substancias introducidas durante la deposición de los electrodos. En algunas realizaciones, una EBL puede tener un grosor suficiente para llenar orificios o defectos de cortocircuito que de otro modo podrían hacer inoperable un dispositivo fotovoltaico orgánico.

25 Una EBL puede comprender un material polimérico tal como polietilendioxitiofeno-poliestirenosulfonato (PEDOT:PSS). Alternativamente, una EBL puede comprender un material de composite. Por ejemplo, una EBL puede comprender nanopartículas de carbono dispersas en 3,4-polietilendioxitiofeno:poliestirenosulfonato (PEDOT:PSS). En otra realización, una EBL comprende nanopartículas de carbono dispersas en poli(cloruro de vinilideno) y/o sus copolímeros. En realizaciones adicionales, las EBL pueden comprender cualquier polímero que tenga una energía de función de trabajo operable para permitir el transporte de agujeros mientras impide el paso de electrones. En algunas realizaciones, una EBL puede estar dispuesta entre el ánodo y la capa fotosensible del aparato fotovoltaico.

35 Adicionalmente, se puede introducir una o más capas de óxido metálico en la arquitectura fotovoltaica. Por ejemplo, se puede colocar una capa de  $\text{Li}_2\text{O}$  y/o  $\text{MoO}_3$  entre la capa fotosensible y el cátodo. Alternativamente, se puede colocar una capa de LiF entre la capa fotosensible y el cátodo.

40 Los electrodos del aparato fotovoltaico, en algunas realizaciones, pueden servir como soporte(s) para la capa fotosensible. Alternativamente, la construcción fotovoltaica puede estar soportada por un sustrato externo. Los sustratos externos apropiados pueden ser planos o curvos. En algunas realizaciones, un sustrato de soporte externo comprende una lámina plana de vidrio o plástico. Además, un sustrato externo puede tener una geometría cilíndrica. Un sustrato cilíndrico puede ser un tubo o fibra, tal como una fibra óptica. En realizaciones en las que el soporte es una fibra óptica, la radiación electromagnética se puede suministrar a la capa fotosensible desde el interior de la fibra y/o lados de la fibra. En construcciones tubulares, se pueden hacer fluir varios líquidos a través del interior del tubo para la recogida de energía térmica. La fibra óptica y los sustratos tubulares se describen con mayor detalle en los números de serie de solicitud de patente estadounidense 12/298.942 y 13/880.310, respectivamente.

45 Como se describe aquí, las nanofibrillas de carbono pueden proporcionar caminos mejorados para la separación y recogida de excitones en aparatos fotovoltaicos, logrando así eficiencias mejoradas. Por ejemplo, un aparato fotovoltaico descrito aquí, en algunas realizaciones, puede mostrar una eficiencia cuántica externa (EQE) mayor de 20% a una o más longitudes de onda en el espectro visible. En algunas realizaciones, un aparato fotovoltaico descrito aquí muestra EQE de 20-25% a una o más longitudes de onda más en el espectro visible.

### III. Métodos de producción de capas compuestas

55 En un aspecto adicional, se describen aquí métodos para producir capas de composite. Un método de producción de una capa de composite comprende la mezcla de nanopartículas inorgánicas, fase polimérica conjugada y nanopartículas de carbono en un disolvente orgánico, la agregación de nanopartículas inorgánicas en la fase polimérica conjugada para proporcionar nodos de nanoclúster y la separación de fase de las nanopartículas de carbono de la fase polimérica conjugada en forma de estructuras laminares de nanofibrillas de carbono que se extienden radialmente desde los nodos de nanoclúster durante la retirada del disolvente orgánico.

Los componentes de los métodos descritos aquí, que incluyen las nanopartículas inorgánicas, la fase polimérica conjugada y las nanopartículas de carbono, pueden tener parámetros de composición y/o propiedades descritas para los mismos en la Sección I anterior. Por ejemplo, las nanopartículas inorgánicas pueden comprender nanopartículas de óxido de metal de transición mientras que la fase polimérica conjugada está formada por un polilitiofeno listado en la Tabla I anterior, y las nanopartículas de carbono pueden comprender fullerenos o derivados de fullereno. Además, las nanofibrillas formadas por separación de fases de las nanopartículas de carbono de la fase polimérica conjugada pueden tener cualquiera de las propiedades descritas en la presente Sección I.

Como se discute adicionalmente aquí, el grosor de las nanofibrillas de carbono separadas de fase se puede alterar dependiendo de diversas condiciones de procesamiento, incluyendo la velocidad de retirada del disolvente orgánico. Por ejemplo, el grosor de nanofibrilla puede ser inversamente proporcional a la velocidad de retirada del disolvente que proporciona la capacidad de adaptar arquitecturas separadas de fase de la capa de composite. La velocidad de retirada del disolvente se puede variar usando disolventes orgánicos de diferente presión de vapor y/o el uso de diferentes temperaturas de secado. En algunas realizaciones, el(los) aditivo(s) se puede(n) combinar con disolvente orgánico para alterar la presión de vapor del disolvente, produciendo la deseada velocidad de secado y morfología de nanofibrilla.

Estas y otras realizaciones se ilustran adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitantes.

#### Ejemplo 1 - Capa de composite

Se formó una capa de composite proporcionando una mezcla de nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) (10-20 nm), PCBM y polímero conjugado de poli[4,4-didodecylpentaleno[1,2-b]ditiófeno-co-5-octilo-5H-tieno[3,4-c]pirrol-4,6-diona en clorobenceno como disolvente. El polímero conjugado y PCBM estaban presentes en la mezcla con una relación de 1:1 (polímero:PCBM). Además, las nanopartículas de ZnO estaban presentes en una cantidad suficiente para conseguir alrededor de un 1,5% en peso de carga en la capa de composite final. La mezcla se depositó sobre un sustrato de rejilla de cobre por moldeo por centrifugación, y el disolvente clorobenceno se eliminó por secado.

La capa de composite resultante se ilustra en la vista de la sección por TEM de la Figura 1. Como se ilustra en la Figura 1, la sección (10) de capa de composite comprende un clúster (11) de nanopartículas y estructuras laminares de nanofibrillas (12) de carbono y nanofibrillas (13) de polímero conjugado que se extienden radialmente desde el clúster (11) de nanopartículas. En la realización de la Figura 1, las nanofibrillas (12) de carbono están formadas por una fase de fullereno conjugado 1-(3-metoxycarbonil)propil-1-fenil-(6,6)C<sub>61</sub>, (PCBM) separadas de fase de las nanofibrillas (13) de la matriz de poli[4,4-didodecylpentaleno[1,2-b]ditiófeno-co-5-octil-5H-tieno[3,4-c]pirrol-4,6-diona. Las nanofibrillas (12) de carbono se extienden hacia fuera desde el nanoclúster (11) distancias bastante superiores a 500 nm.

Se produjo una capa comparativa de una manera substancialmente idéntica, siendo la diferencia la ausencia de nanopartículas de ZnO en la mezcla. Como se muestra en la Figura 2, la capa resultante no mostró ninguna arquitectura específica de fases separadas y se asemejaba a películas orgánicas anteriores que incorporan PCBM.

#### Ejemplo 2 - Capa de composite

Se formó una capa de composite según el protocolo del Ejemplo 1, siendo la diferencia que las nanopartículas de ZnO estaban presentes en una cantidad suficiente para conseguir alrededor de un 0,75% en peso de carga en la capa de composite final. Las Figuras 9(a) y 9(b) son imágenes de TEM de una sección de la capa de composite resultante con aumentos diferentes. La barra de escala en la Figura 9(a) es de 500 nm, y la barra de escala en la Figura 9(b) es de 2 μm. Como se ilustra en la Figura 9(b), las nanofibrillas de carbono se extienden desde el clúster de nanopartículas de ZnO distancias del orden de micrómetros. A efectos comparativos, se preparó una capa de composite según el Ejemplo 1, en la que no se emplearon nanopartículas de ZnO. La ausencia de las nanopartículas de ZnO impedía la formación de estructuras de laminillas como se muestra en la TEM de la Figura 9(c).

#### Ejemplo 3 - Capa de composite

Se formó una capa de composite según el protocolo del Ejemplo 1, siendo la diferencia que las nanopartículas de ZnO se reemplazaron con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (10-20 nm). La capa de composite resultante mostró estructuras laminares de nanofibrillas de carbono que se extienden radialmente desde nodos de nanoclúster, similares a las mostradas en la Figura 1.

#### Ejemplo 4 - Carga de PCBM en la capa de composite

Se produjeron capas 3-6 de composite según el Ejemplo 1, en las que se incrementó la carga de PCBM en la capa de composite para proporcionar las relaciones polímero conjugado:PCBM de la Tabla III.

TABLA III – Relaciones polímero de la capa de composite:PCBM.

Capa de composite	Relación polímero conjugado:PCBM	Figura
3	1:1	3(a)
4	1:2	3(b)
5	1:3	3(c)
6	1:4	3(d)

5 Como se ilustra en las Figuras 3(a)-(d), las nanofibrillas de carbono separadas de fase se forman fácilmente a relaciones de 1:1 y 1:2. A relaciones más altas de 1:3 y 1:4, el PCBM comienza a cristalizar en grandes clústeres perdiendo la morfología de las nanofibrillas próximas a los nanoclústeres. Se observó, sin embargo, que para una relación de 1:4, la morfología de nanofibrillas se restableció en regiones distantes de los nodos de nanoclústeres [Figura 3(d)].

Ejemplo 5 - Carga de nanopartículas inorgánicas en la capa de composite

10 Se produjeron capas 7-9 de composite según el Ejemplo 1, en las que la carga de las nanopartículas de ZnO varió según la Tabla IV, y la relación de polímero conjugado:PCBM se mantuvo constante a 1:2 para cada capa de composite.

Tabla IV - Cargas de nanopartículas inorgánicas de la capa de composite

Capa de composite	Carga de nanopartículas de ZnO (% en peso)	Figura
7	5	4(a)
8	2,5	4(b)
9	1,2	4(c)

15 Como se ilustra en las Figuras 4 (a)-(c), la carga aumentada de nanopartículas de ZnO incrementó el tamaño de nanoclúster, lo que contribuyó a la distribución de grosor de polímero conjugado/nanofibrilla de carbono como se proporciona en la Figura 5. Como se proporciona en la Figura 5, el tamaño de partícula del nanoclúster variaba de 148 nm a 799 nm. Un estudio estadístico del grosor de polímero conjugado/nanofibrilla de PCBM que se extiende desde diferentes tamaños de nodo de nanoclúster indicaba que las muestras de fibrillas mostraban una distribución gaussiana típica de un proceso de camino aleatorio. Los nanoclústeres más pequeños, por ejemplo, produjeron nanofibrillas de grosor reducido (por ejemplo, 10 nm) mientras que los nanoclústeres más grandes produjeron nanofibrillas tienen un grosor de hasta 25 nm.

Ejemplo 6 - Velocidad de retirada de disolvente

25 Se produjeron capas 10-13 de composite según el Ejemplo 1, siendo la diferencia la alteración del disolvente CB como se detalla en la Tabla V.

TABLA V - Parámetros de composición del disolvente

Capa de composite	Composición del disolvente orgánico	Figura
10	1,2-diclorobenceno (DCB)/clorobenceno (CB)	6(a)
11	DCB/CB y 1% en volumen de 1-cloronaftaleno (CN)	6(b)
12	DCB/CB y 2% en volumen de CN	6(c)
13	DCB/CB y 6% en volumen de CN	6(d)

Como se muestra en el histograma de la Figura 7, la desviación estándar de los cuatro sistemas de disolvente orgánico era similar a juzgar por la forma de las curvas. Sin embargo, el valor esperado se desplaza de 10-12 nm

para el disolvente DCB/CB de la forma de moldeo por centrifugación de película de secado rápido a 14-15 nm para las capas de composite moldeadas en DCB/CB/2% en volumen de CN y hasta 16-18 nm para capas de composite moldeadas en DCB/CB/6% en volumen de CN.

Ejemplo 7 - Aparato fotovoltaico

- 5 Los aparatos fotovoltaicos que tienen la construcción listada en la Tabla VI se construyeron sobre sustratos ITO. Se depositaron EBLs de PEDOT:PSS sobre sustratos de ITO por moldeo por centrifugación hasta un grosor de alrededor de 80 nm. Las capas fotosensibles producidas según el Ejemplo 1 se depositaron sobre las EBLs por moldeo por centrifugación hasta un grosor de 100 nm. El polímero conjugado de las capas fotosensibles era poli[4,4-didodecilentano[1,2-b]ditiófeno-co-5-octil-5H-tieno[3,4-c]pirrol-4,6-diona (P1) y las nanopartículas de carbono eran de PCBM. La relación de P1:PCBM era 1:2. Si están presentes, las nanopartículas inorgánicas que forman nanoclústeres eran ZnO. Se depositó MoO<sub>3</sub> y Al sobre la capa fotosensible.

Tabla VI – Construcción del aparato fotovoltaico

Aparato fotovoltaico	Ánodo	EBL	Capa fotosensible	Capa de óxido metálico	Cátodo
1 (comparativo)	ITO	PEDOT:PSS	P1:PCBM (1:2)	MoO <sub>3</sub>	Al
2	ITO	PEDOT:PSS	P1:PCBM (1:2) y 0,1% en peso de nanopartículas de ZnO	MoO <sub>3</sub>	Al
3	ITO	PEDOT:PSS	P1:PCBM (1:2) y 0,3% en peso de nanopartículas de ZnO	MoO <sub>3</sub>	Al
4	ITO	PEDOT:PSS	P1:PCBM (1:2) y 0,6% en peso de nanopartículas de ZnO	MoO <sub>3</sub>	Al
5	ITO	PEDOT:PSS	P1:PCBM (1:2) y 1,2% en peso de nanopartículas de ZnO	MoO <sub>3</sub>	Al
6	ITO	PEDOT:PSS	P1:PCBM (1:2) y 2,5% en peso de nanopartículas de ZnO	MoO <sub>3</sub>	Al

- 15 El aparato fotovoltaico de la Tabla VI fue subsecuentemente probado para determinar la densidad de corriente, EQE e IQE después de la exposición a la radiación en la región visible del espectro electromagnético. Los resultados se proporcionan en las Figuras 8(a)-(d). Como se ilustra en las Figuras 8(a) y (b), las densidades de corriente para aparatos fotovoltaicos que emplean capas de composite aquí descritas que comprenden estructuras laminares de fases separadas de nanofibrillas de carbono son substancialmente más altas que el aparato fotovoltaico comparativo de capa fotosensible P1:PCBM. Además, el EQE y el IQE para el aparato fotovoltaico que emplea capas de composite descritas aquí son un 20-92% más altos que el aparato fotovoltaico comparativo.

Ejemplo 8 - Aparato fotovoltaico

- 25 Se produjeron aparatos fotovoltaicos que tienen la construcción de la Tabla VI, siendo la diferencia que el polímero conjugado de la capa fotosensible se cambió a poli[4,8-bis(1-pentilhexiloxi)-benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófeno-2,6-diil-alt-2,1,3-benzoxadiazol-4,7-diilo. Los aparatos fotovoltaicos se probaron para determinar la densidad de corriente, EQE e IQE después de la exposición a la radiación en la región visible del espectro electromagnético. Los resultados de la prueba fueron similares a los detallados en el Ejemplo 7.

- 30 Se han descrito varias realizaciones de la invención en cumplimiento de los diversos objetivos de la invención. Se debe reconocer que estas realizaciones son meramente ilustrativas de los principios de la presente invención. Numerosas modificaciones y adaptaciones de los mismos serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica sin apartarse del alcance de la invención.

**REIVINDICACIONES**

1. Una capa de composite que comprende:  
 5 nodos de nanoclúster y nanopartículas de carbono dispuestas en una matriz polimérica conjugada, en el que las nanopartículas de carbono están substancialmente separadas de fase de la matriz polimérica conjugada formando estructuras laminares de nanofibrillas de carbono que se extienden radialmente desde los nodos de nanoclúster.
2. La capa de composite de la reivindicación 1, en la que las nanofibrillas de carbono tienen un grosor de 5-25 nm.
3. La capa de composite de la reivindicación 1, en la que las nanofibrillas de carbono se extienden radialmente  
 10 una distancia de 500 nm a 5 µm desde los nodos de nanoclúster.
4. La capa de composite de la reivindicación 1, en la que las nanofibrillas de carbono se extienden radialmente una distancia de por lo menos 1 µm desde los nodos de nanoclúster.
5. La capa de composite de la reivindicación 1, en la que los nodos de nanoclúster están formados de un material que tiene una energía superficial mayor que la de la matriz polimérica conjugada y nanopartículas de  
 15 carbono.
6. La capa de composite de la reivindicación 1, en la que los nodos de nanoclúster están formados de nanopartículas inorgánicas.
7. La capa de composite de la reivindicación 5, en la que las nanopartículas inorgánicas comprenden nanopartículas de metal u óxido metálico.
8. La capa de composite de la reivindicación 1, en la que los nodos de nanoclúster tienen un diámetro de 100-  
 20 500 nm.
9. La capa de composite de la reivindicación 1, en la que las nanopartículas de carbono y la matriz polimérica conjugada muestran una diferencia de energías superficiales suficiente para inducir la separación de fases en presencia de los nodos de nanoclúster.
10. La capa de composite de la reivindicación 1, en la que las nanopartículas de carbono comprenden PCBM.
11. La capa de composite de la reivindicación 1, en la que las nanopartículas de carbono están presentes en la capa en una cantidad suficiente para formar las nanofibrillas de carbono.
12. La capa de composite de la reivindicación 1, en la que las nanopartículas de carbono están presentes en una cantidad de 30-66 por ciento en peso de la capa de composite.
13. La capa de composite de la reivindicación 1, en la que los nanoclústeres están presentes en una cantidad  
 30 de 0,5 a 5 por ciento en peso de la capa de composite.
14. Un aparato fotovoltaico que comprende:  
 primer y segundo electrodo; y  
 una capa fotosensible colocada entre el primer y segundo electrodo, siendo la capa fotosensible una capa de  
 35 composite según la reivindicación 1.
15. El aparato fotovoltaico de la reivindicación 14, en el que la capa de composite es como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 2-8.
16. El aparato fotovoltaico de la reivindicación 14, en el que la capa fotosensible tiene un grosor de 300 nm a 1 µm.
17. Un método para producir una capa de composite según la reivindicación 1, que comprende:  
 mezclar nanopartículas inorgánicas, fase polimérica conjugada y nanopartículas de carbono en un disolvente orgánico;  
 agregar las nanopartículas inorgánicas en la fase polimérica conjugada para proporcionar nodos de nanoclúster; y  
 45 separar de fase las nanopartículas de carbono de la fase polimérica conjugada en forma de estructuras laminares de nanofibrillas de carbono que se extienden radialmente desde los nodos de nanoclúster durante la retirada del disolvente orgánico.

18. El método de la reivindicación 17, en el que la capa de composite producida es una capa de composite según cualquiera de las reivindicaciones 3, 4, o 9.
19. El método de la reivindicación 17, en el que las nanopartículas inorgánicas comprenden metal u óxido metálico.
- 5 20. El método de la reivindicación 17 que comprende adicionalmente alterar el grosor de las nanofibrillas de carbono alterando la velocidad de retirada del disolvente orgánico.
21. El método de la reivindicación 20, en el que el grosor de las nanofibrillas de carbono es inversamente proporcional a la velocidad de retirada del disolvente orgánico.

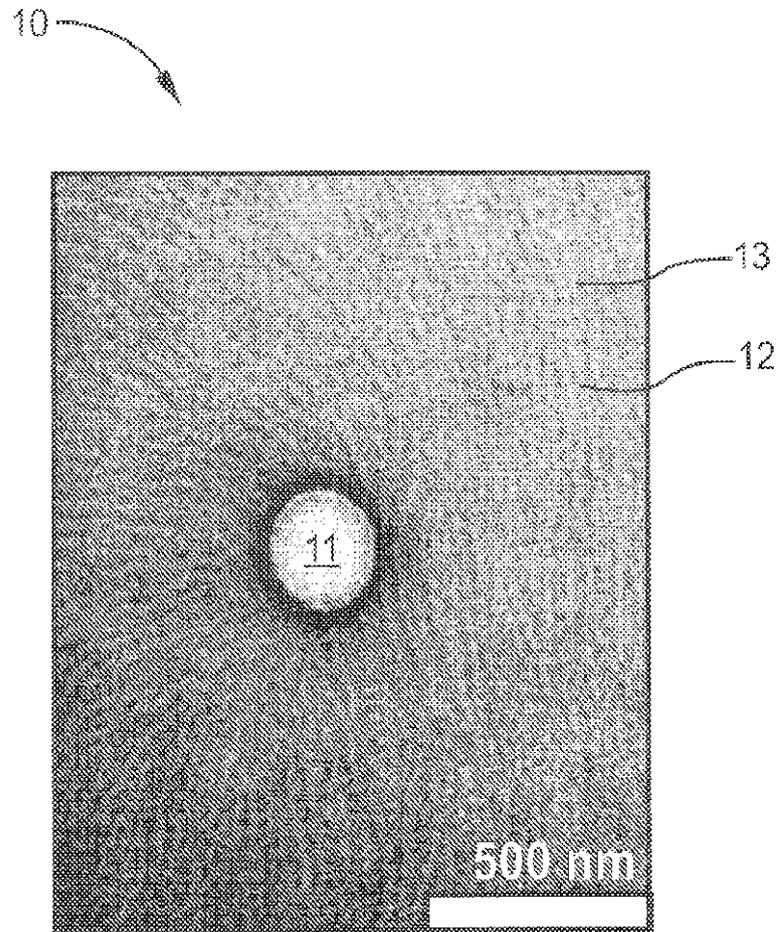


FIGURA 1

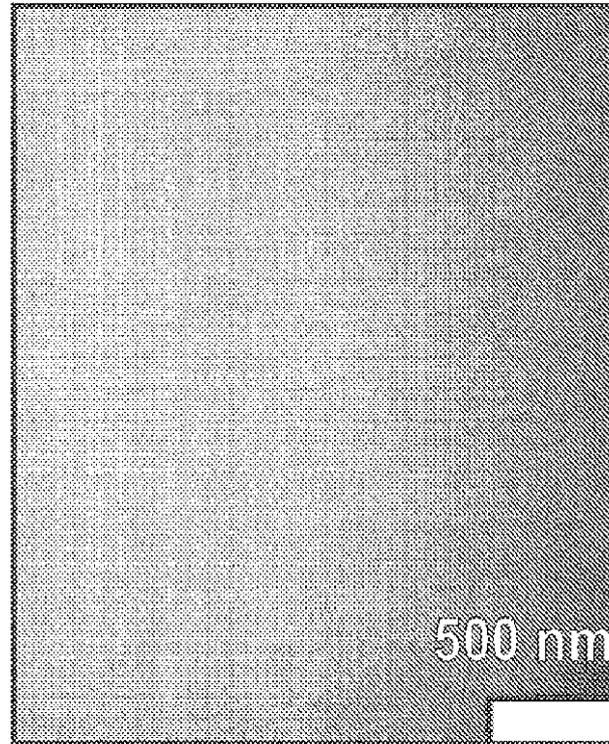
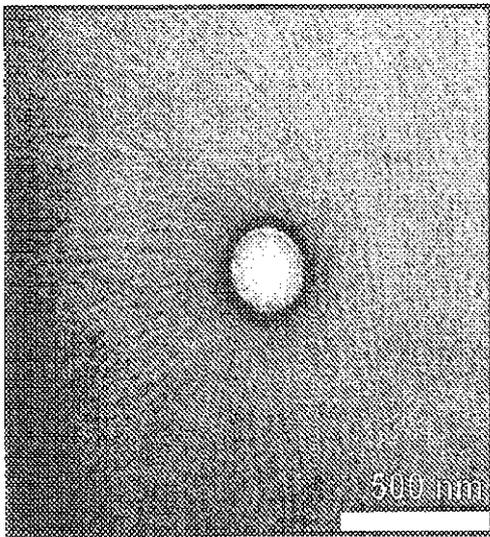
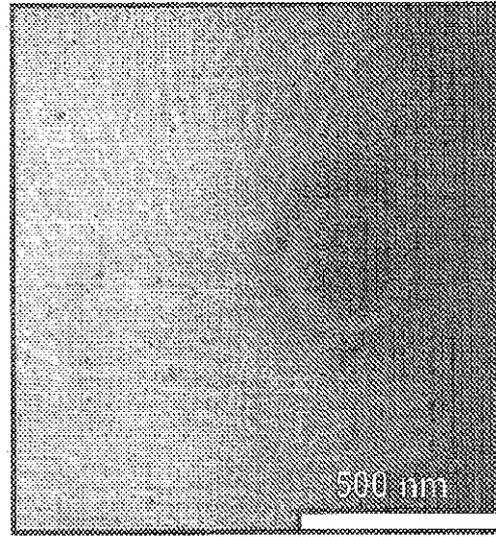


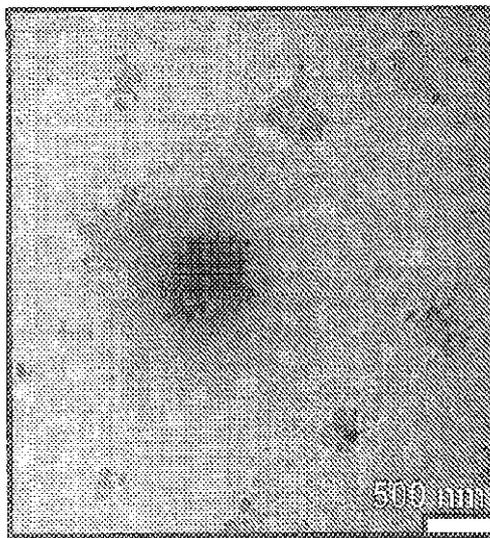
FIGURA 2



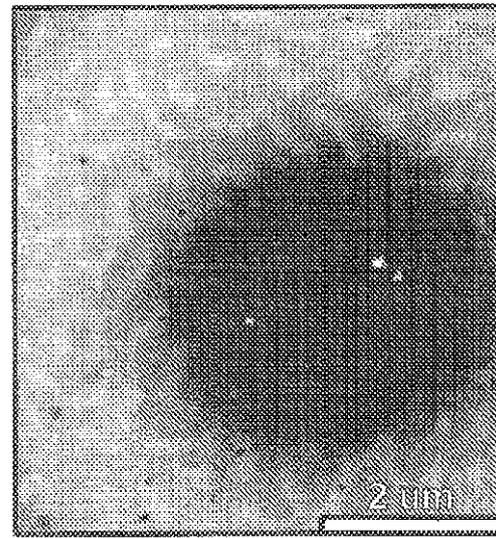
(a)



(b)

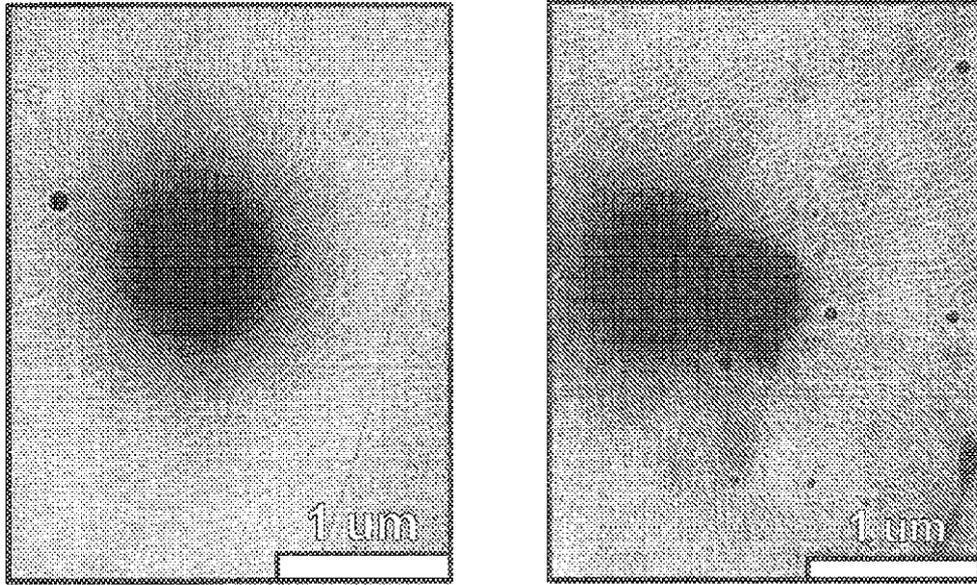


(c)



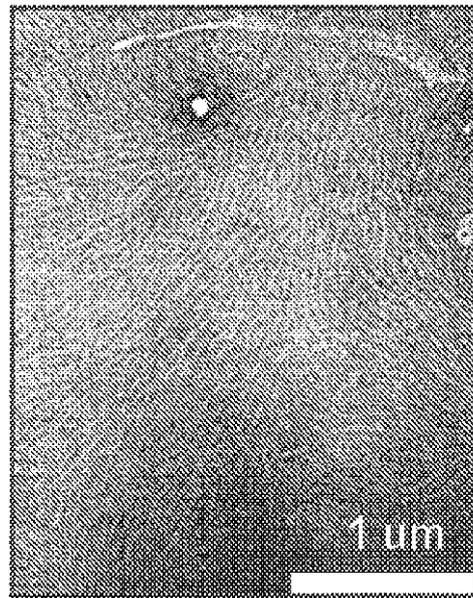
(d)

FIGURA 3



(a)

(b)



(c)

FIGURA 4

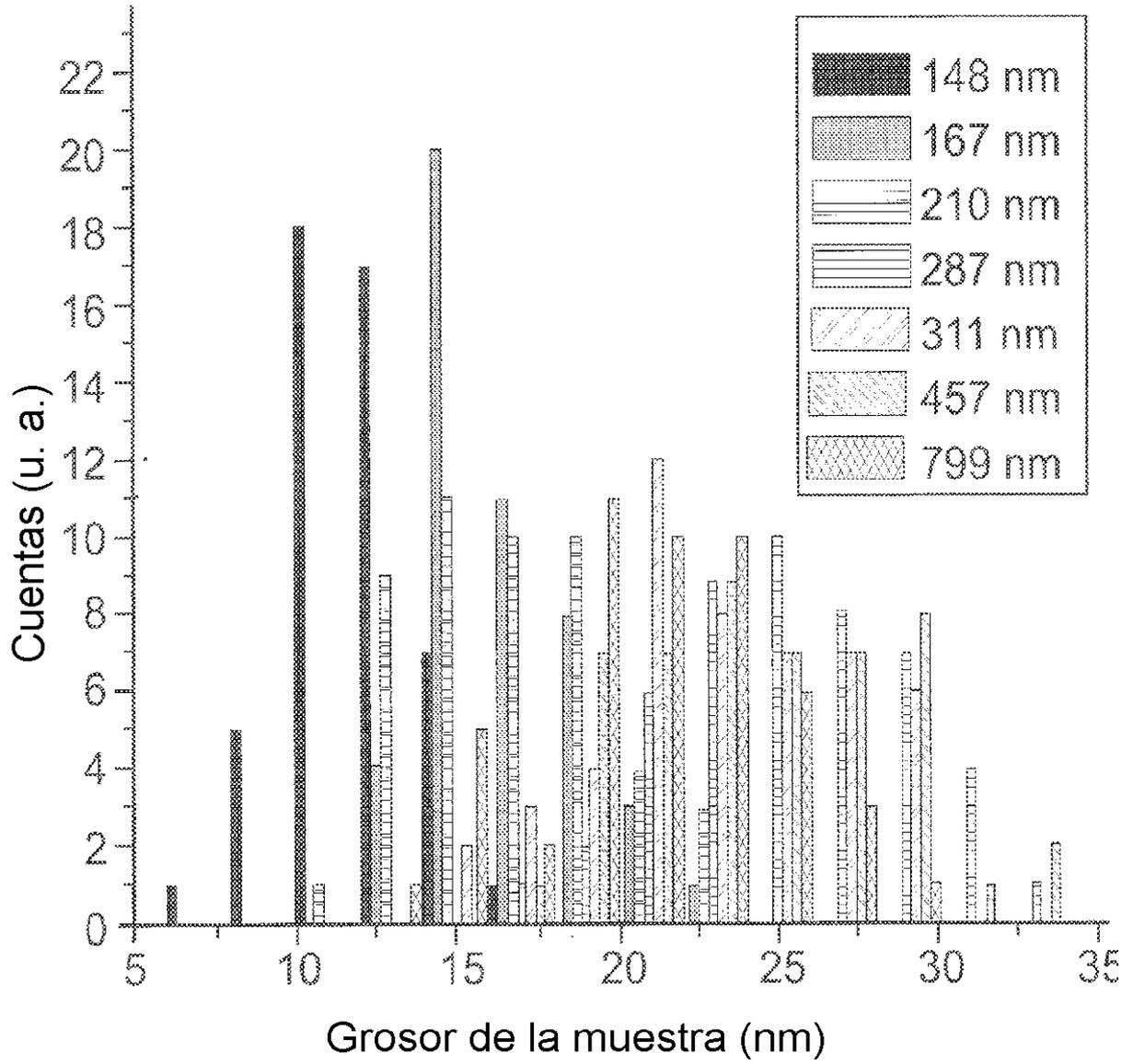
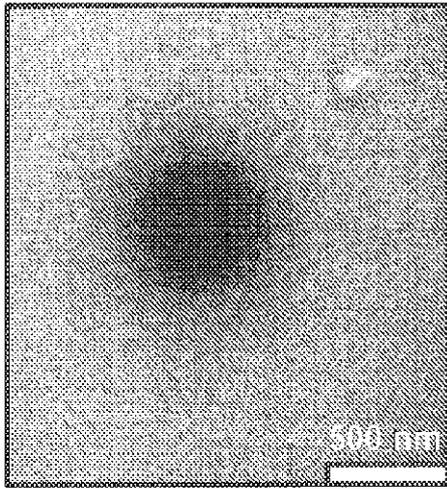
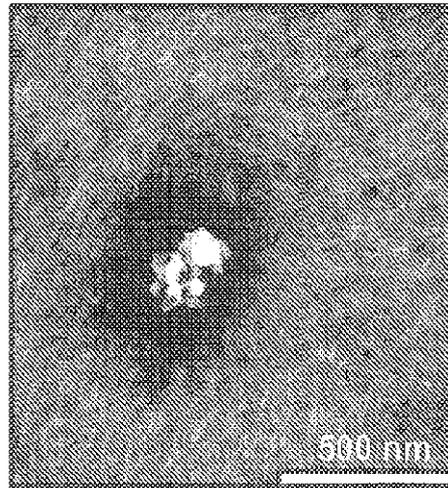


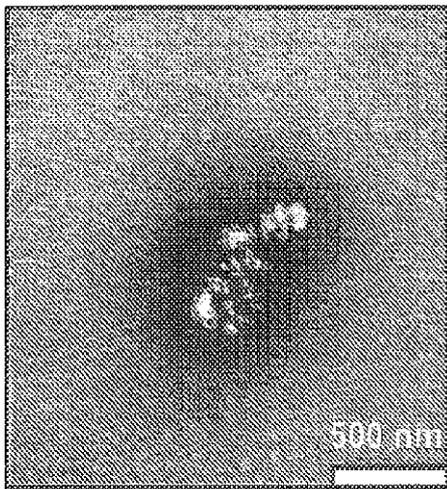
FIGURA 5



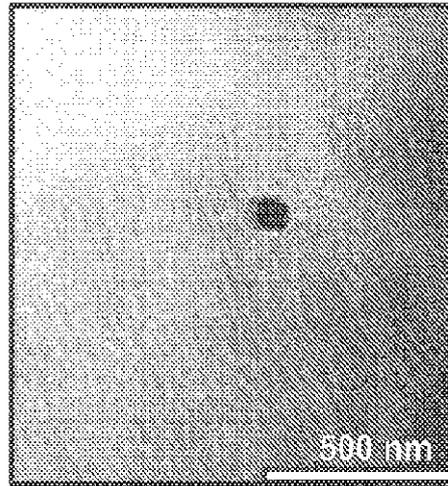
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA 6

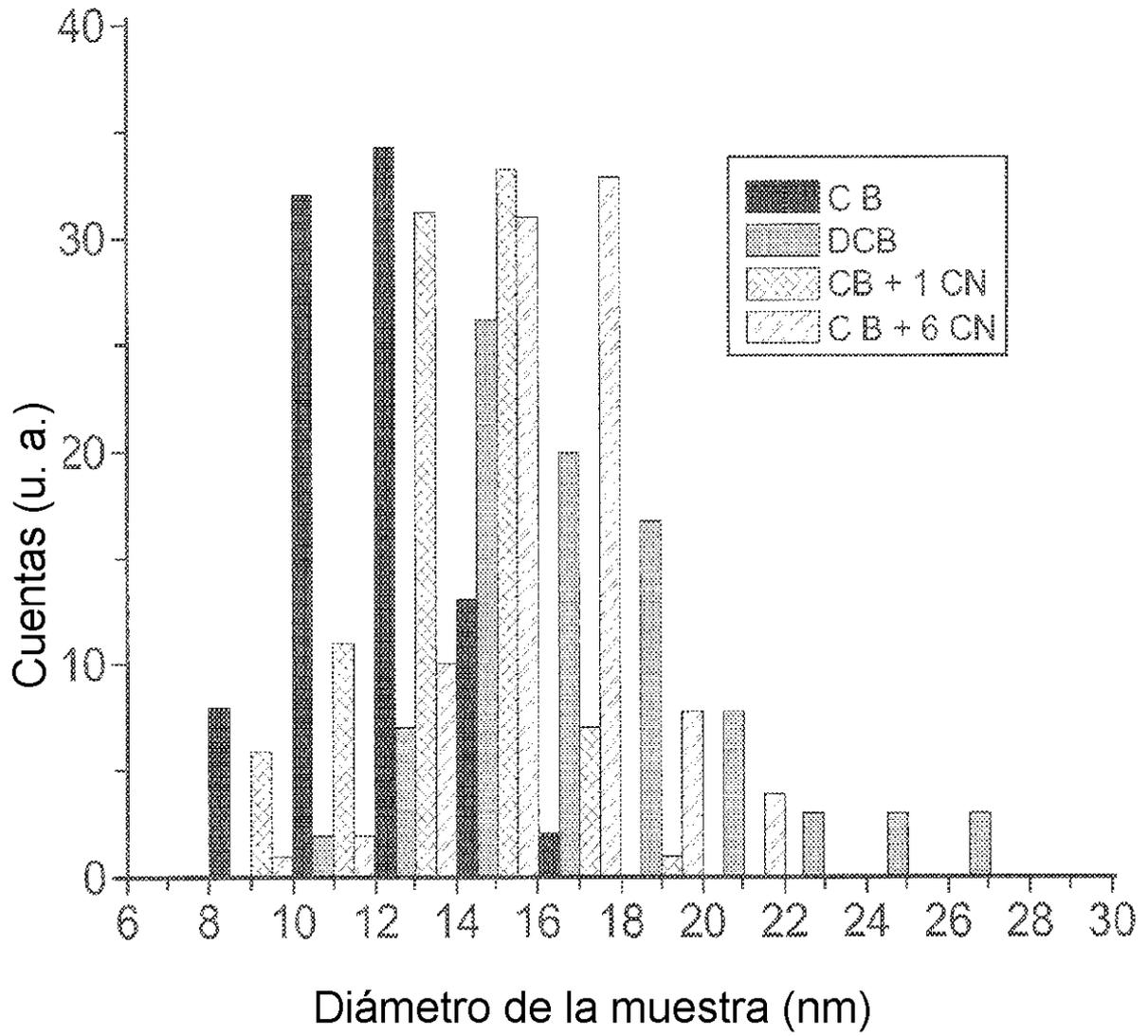


FIGURA 7

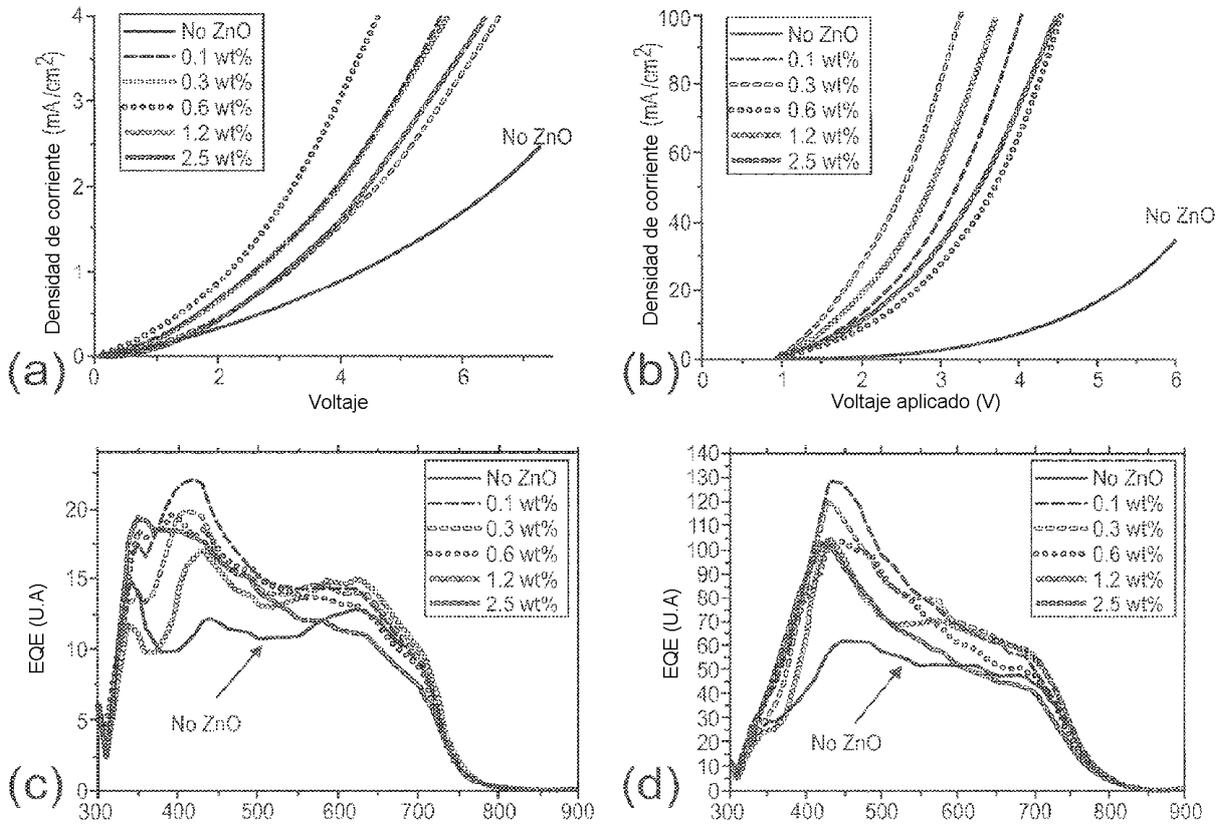
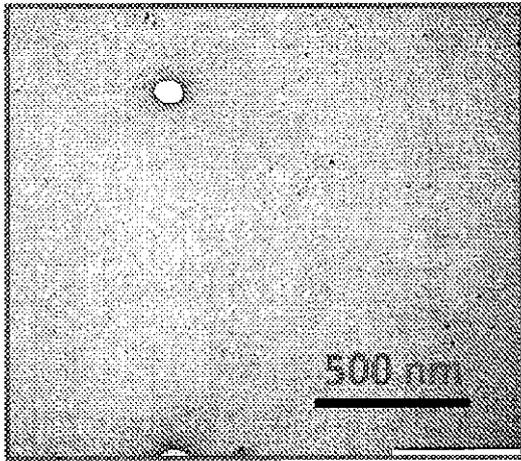
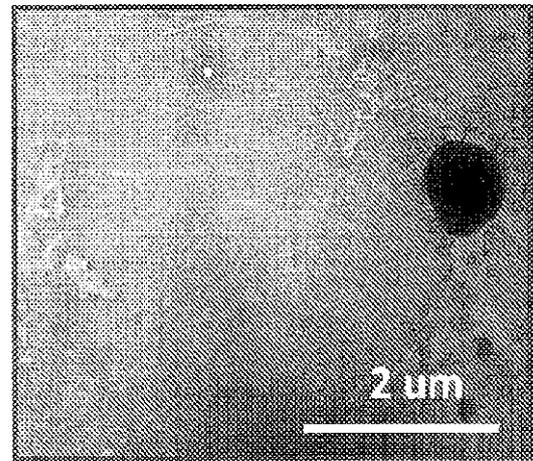


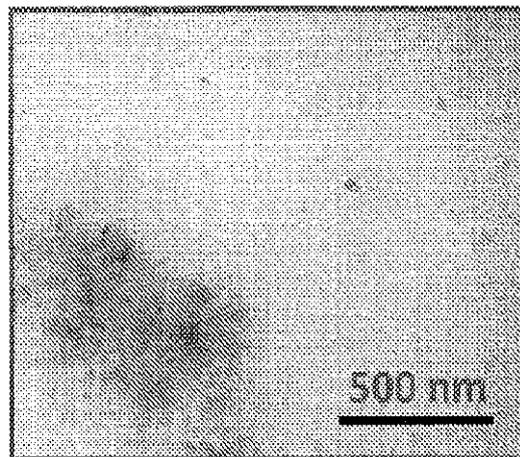
FIGURA 8



(a)



(b)



(c)

FIGURA 9