

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 689**

21 Número de solicitud: 201001172

51 Int. Cl.:

C09K 11/85 (2006.01)

C03C 10/16 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN PREVIO

B2

22 Fecha de presentación: **04.09.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2012**

Fecha de la concesión: **15.11.2012**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **27.11.2012**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
27.11.2012

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA
OTRI. EDIFICIO CENTRAL
C/ DELGADO BARRETO, S/N
38200 LA LAGUNA, Tenerife, ES**

72 Inventor/es:

**YANES HERNÁNDEZ, Ángel Carlos;
DEL CASTILLO VARGAS, Francisco Javier;
MÉNDEZ RAMOS, Jorge y
RODRÍGUEZ ARMAS, Vicente Daniel**

74 Agente/Representante:

No consta

54 Título: **MATERIAL QUE CONVIERTE SIMULTÁNEAMENTE ENERGÍA UV E IR EN VISIBLE.**

57 Resumen:

Material vitrocerámico transparente nanoestructurado dopado con tres iones de tierras raras (Eu^{3+} - Yb^{3+} - Er^{3+}), preparado por la técnica sol-gel, en el que coexisten simultáneamente dos fases nanocristalinas (SnO_2 y LaF_3) dispersas en una matriz de SiO_2 , quedando los iones de tierras raras incorporados en estos nanocristales. Ambas fases nanocristalinas proporcionan las propiedades luminiscentes necesarias para la conversión simultánea de energía infrarroja y ultravioleta al rango visible, lo que permite aumentar la eficiencia de las células solares fotovoltaicas.

ES 2 377 689 B2

DESCRIPCIÓN

Material que convierte simultáneamente energía UV e IR en visible.

5 Sector de la técnica

Física de materiales. Espectroscopia.

10 Materiales luminiscentes transparentes nanoestructurados dopados con iones de tierras raras. Elaboración y caracterización.

Introducción

15 La eficiencia de las actuales células solares fotovoltaicas puede ser apreciablemente aumentada mediante procesos que convierten fotones del infrarrojo cercano y de la región UV-azul al visible, donde la célula solar presenta una respuesta óptima (“up-conversion” y “down-shifting”, respectivamente). Estos procesos de conversión de fotones se pueden obtener mediante capas luminiscentes añadidas a la célula solar sin interferir con el material activo. Es ampliamente conocida la aplicación de estas capas luminiscentes a células solares comerciales, sin embargo, el diseño de estas capas está orientada inicialmente, bien para aprovechar por un lado longitudes de onda largas, o por otro lado, longitudes de onda cortas. Por lo tanto, no existen hasta donde sabemos, materiales nano-vitrocereámicos luminiscentes capaces de convertir simultáneamente ambas zonas del espectro en fotones visibles de la zona óptima para las células fotovoltaicas. En este sentido, la presente invención da cuenta de un material conversor simultáneo de energía UV e IR a visible, basado en un vitrocereámico transparente nanoestructurado preparado por la técnica sol-gel, en el que coexisten dos fases nanocristalinas.

Estado de la técnica

30 El aumento en la eficiencia de las células solares fotovoltaicas es, hoy en día, un desafío en la lucha contra el cambio climático mediante fuentes de energía renovables. La relativamente limitada respuesta frente al amplio espectro solar de una célula fotovoltaica comercial, basada en materiales semiconductores como el silicio, constituye la principal causa de pérdidas energéticas [1, 2].

35 Los fotones con energía mayor que el ancho del gap del semiconductor pueden ser absorbidos produciendo pares electrón-hueco y generando corriente eléctrica (efecto fotoeléctrico), aunque la eficiencia de este proceso disminuye cuando aumenta la energía del fotón [1, 3]. Además el exceso de energía de estos fotones, por encima del ancho del gap, se pierde por procesos de termalización que provocan el calentamiento de la célula.

40 Los fotones con energía por debajo del ancho del gap son transmitidos a través de la célula solar, con lo que se desaprovecha una parte importante de energía solar incidente [3].

45 Por estos motivos, la eficiencia de las actuales células solares fotovoltaicas podría ser apreciablemente aumentada mediante procesos de “down-shifting” y “up-conversion”, que convierten fotones de la región UV-azul y del infrarrojo cercano a la región visible, respectivamente, donde las células solares presentan una respuesta óptima. Estos procesos de conversión de fotones se pueden obtener mediante capas luminiscentes añadidas a la célula solar sin interferir con el material activo [1]. Los materiales nano-estructurados dopados con iones de tierras raras pueden ser útiles debido a su particular estructura de niveles de energía, dando lugar a transiciones en todo el rango óptico (UV-VIS-NIR) [4, 5]. Estos iones exhiben altas eficiencias cuánticas de luminiscencia cuando están en entornos de baja energía fonónica, aunque con la desventaja de presentar bajos coeficientes de absorción. Este problema se podría resolver utilizando un componente que actúe como antena o receptor, con una capacidad de absorción mucho mayor, y además que presente una transferencia de energía muy eficiente hacia los iones de tierras raras emisores. Es de destacar que los nanocristales semiconductores de óxido de estaño, SnO₂ (puntos cuánticos), presentan una banda ancha de absorción de energía en un amplio rango UV y una eficiente transferencia de energía hacia los iones de tierras raras dando lugar a emisiones visibles [6, 7]. Por otra parte, el fluoruro de lantano, LaF₃, es un excelente material matriz para todos los iones de tierras raras debido a su considerable solubilidad y muy baja energía fonónica (300-400 cm⁻¹) que reduce la inhibición de la luminiscencia y permite obtener una conversión muy eficiente de fotones infrarrojos al visible, mediante el dopaje con pares de iones, por ejemplo Yb³⁺ y Er³⁺ [8-10].

60 Es importante mencionar, con respecto a las técnicas de obtención de materiales vítreos y vitrocereámicos, que el proceso sol-gel es un método de preparación que presenta numerosas ventajas, como son las bajas temperaturas del proceso (temperatura ambiente), la homogeneidad a nivel molecular, el bajo costo y la fácil preparación de polvos, fibras, películas delgadas y monolitos, sin los requerimientos y dificultades asociadas a técnicas de fundido a altas temperaturas en atmósferas controladas [11, 6-8].

65 Es conocida la aplicación de capas luminiscentes a células solares comerciales para producir fenómenos de conversión de fotones. Sin embargo, el diseño de estas capas está orientada, inicialmente, bien para aprovechar las longitudes de onda largas para transformarla en el visible (up-conversion), o bien el correspondiente aprovechamiento de las

longitudes de onda cortas (down-shifting). No existen, hasta donde sabemos, materiales nano-vitrocéramicos luminiscentes capaces de convertir simultáneamente ambas zonas del espectro solar en fotones visibles, zona de óptima de respuesta espectral de las células solares fotovoltaicas.

5

Referencias

- [1] **Richards**, B.S.; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2006, 90, 1189.
- [2] **Strümpel**, C.; **McCann**, M.; **Beaucarne**, G.; **Arkhipov**, V.; **Slaoui**, A.; **Svrcek**, V.; del **Cañizo**, C.; **Tobias**, I.; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2007, 91, 238.
- [3] **Shalav**, A.; **Richards**, B.S.; **Green**, M.A.; *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2007, 91, 829.
- [4] **Y. Wang** and **J. Ohwaki**, *Appl. Phys. Lett.* 1993, 63, 3268.
- [5] Patente US005420080A.
- [6] **Yanes**, A.C.; del-**Castillo**, J.; **Torres**, M.E.; **Peraza**, J.; **Rodríguez**, V.D; and **Méndez-Ramos**, J.; *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85, 2343.
- [7] **Nogami**, M.; **Enomoto**, T.; **Hayakawa**, T.; *J. Lumin* 2002, 97, 147.
- [8] **Biswas** A, **Maciel** G.S, **Friend** C.S. and. **Prasad** P.N, *J. Non-Cryst Solids* 2003, 316, 393.
- [9] **Rodríguez** VD, del-**Castillo** J, **Yanes** AC, **Méndez-Ramos** J, **Torres** ME, **Peraza** J, *Opt. Mater*, 2007, 29, 1557.
- [10] Solicitud de patente de número de prioridad P200701609.
- [11] **Brinker** JC, **Sherer** GW (1990) Sol-gel science. The physics and Chemistry of sol-gel processing. *Academic Press Inc*, NY.

Descripción de la invención

Breve descripción de la invención

La presente invención da cuenta de un material vitrocéramico transparente nanoestructurado dopado con tres iones de tierras raras (Eu^{3+} - Yb^{3+} - Er^{3+}) preparado por la técnica sol-gel. En el material coexisten simultáneamente dos fases nanocristalinas (SnO_2 y LaF_3) dispersas en una matriz de SiO_2 , quedando los iones de tierras raras incorporados en estos nanocristales. Ambas fases nanocristalinas proporcionan las propiedades luminiscentes necesarias para la conversión simultánea de energía infrarroja y ultravioleta al rango visible, lo que permite aumentar la eficiencia de las células solares fotovoltaicas.

45

Descripción detallada de la invención

La presente invención consiste en un material vitrocéramico obtenido por la técnica sol-gel, donde coexisten nanocristales de SnO_2 y LaF_3 dopados con los iones Eu^{3+} , Yb^{3+} y Er^{3+} , lo que proporciona unas características luminiscentes que permiten convertir simultáneamente fotones del rango infrarrojo y del ultravioleta hacia el visible, y con ello una mejora en la respuesta espectral de las células solares fotovoltaicas convencionales. En cuanto a la síntesis del material, los nano-vitrocéramicos son obtenidos a partir de un tratamiento térmico de vidrios transparentes precursores preparados por la técnica sol-gel. Este proceso de síntesis es un método de preparación a temperatura ambiente que presenta ventajas por su simplicidad, bajo costo y control de la homogeneidad del material resultante a nivel molecular, sin los requerimientos técnicos y las dificultades asociadas a las técnicas de fundido a altas temperaturas en atmósferas controladas.

Posteriormente y tras un tratamiento térmico adecuado, cristales de tamaño nanométrico de ambas fases, SnO_2 y LaF_3 , precipitan en su interior permaneciendo dispersos en la matriz de SiO_2 y quedando los iones de tierras raras utilizados incorporados en los nanocristales.

Descripción de las figuras

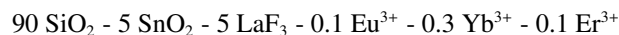
65

En la Figura 1 se muestran imágenes de microscopía electrónica de transmisión que, junto con los diagramas de difracción de rayos X, confirman la presencia simultánea de las dos fases nanocristalinas de SnO_2 y LaF_3 .

En la Figura 2 se presentan las propiedades luminiscentes del material objeto de nuestra invención: Fig. 2a muestra la banda ancha de absorción de energía en un amplio rango UV, característica del SnO₂. Excitando esta banda se obtiene emisión de los iones Eu³⁺ que están en el interior de los nanocristales de SnO₂ y que emiten luz roja, junto con la emisión intrínseca visible del SnO₂, (down-shifting, DS) ver Fig. 2b. Por otra parte (Fig. 2c), el material es capaz de absorber energía infrarroja y convertirla en visible mediante la pareja de iones Yb³⁺-Er³⁺ (up-conversion, UC).

Modos de realización de la invención

Como ejemplo, se plantea las características correspondientes a un material nano-vitrocerámico transparente obtenido por un tratamiento térmico a 900°C durante 4 horas de un vidrio precursor sintetizado por la técnica sol-gel, de acuerdo con la composición de la siguiente fórmula en mol%:



La obtención del nano-vitrocerámico mediante una sola etapa de tratamiento térmico del vidrio sol-gel, permite el control sobre la formación y crecimiento de los nanocristales y nivel de dopante, simplificando el proceso y reduciendo el coste. El dopaje llevado a cabo con los tres iones de tierras raras utilizados (Eu³⁺-Yb³⁺-Er³⁺), permite la obtención de luz en el rango visible, bajo excitación ultravioleta o infrarroja. El material de la presente invención en el que coexisten dos fases nanocristalinas permite la conversión simultánea de energía UV e IR a visible para mejorar la respuesta espectral de las células solares fotovoltaicas.

REIVINDICACIONES

5 1. Material que convierte simultáneamente energía UV e IR en Visible, **caracterizado** por una matriz de SiO₂, LaF₃ y SnO₂, dopada con alguno de los siguientes elementos Yb³⁺, Er³⁺ y Eu³⁺ cada uno agregado en una proporción entre 0.01-10%.

2. Material que convierte simultáneamente energía UV e IR en Visible, **caracterizado** por una matriz de 90% SiO₂, 5 mol % de LaF₃ y 5 mol % de SnO₂, dopada con 0.3 mol % de Yb³⁺, 0.1 mol % de Er³⁺ y 0.1 mol % de Eu³⁺.

10 3. Procedimiento para la formación de dos fases nanocristalinas coexistentes en el material **caracterizado** según reivindicación 1, que consiste en someter al vidrio precursor a un tratamiento térmico, desde temperatura ambiente a una temperatura de 900°C con una rampa de calentamiento alrededor de 60°C/hora, y una vez alcanzados los 900°C mantenerlo alrededor de 4 horas.

15

20

25

30

35

40

45

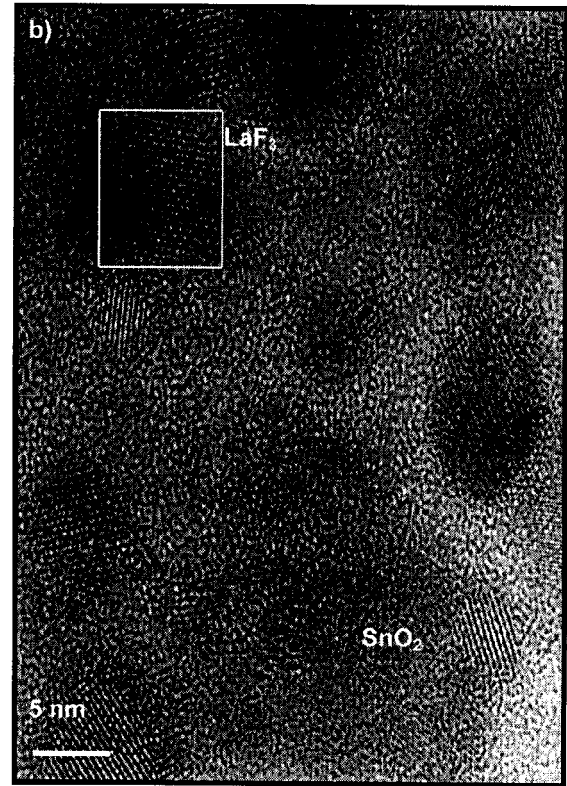
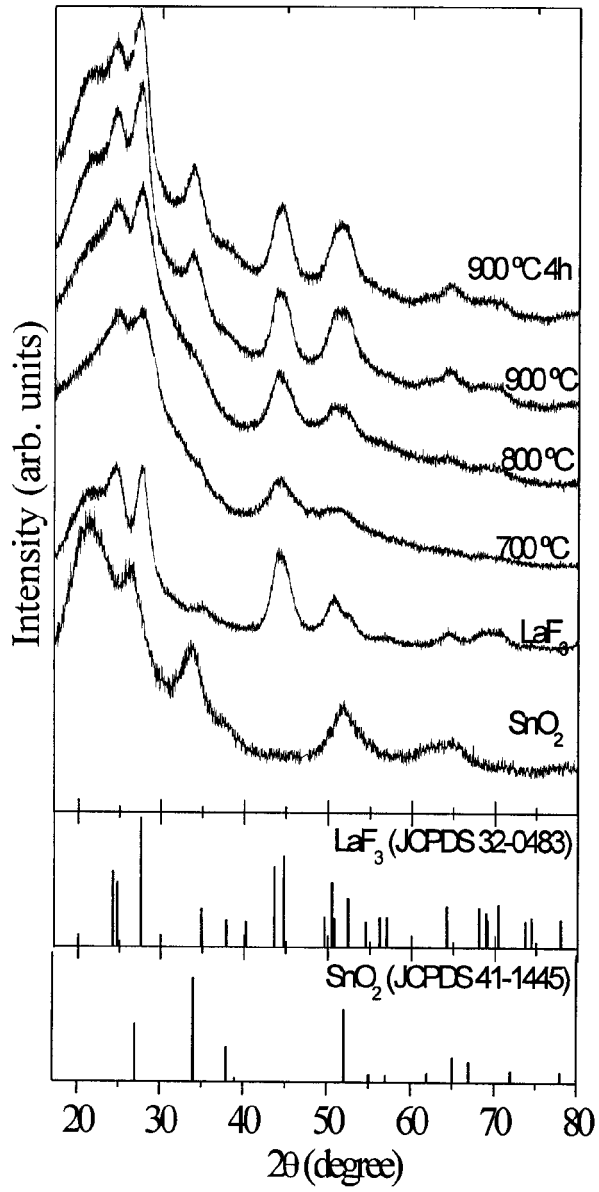
50

55

60

65

Figura 1



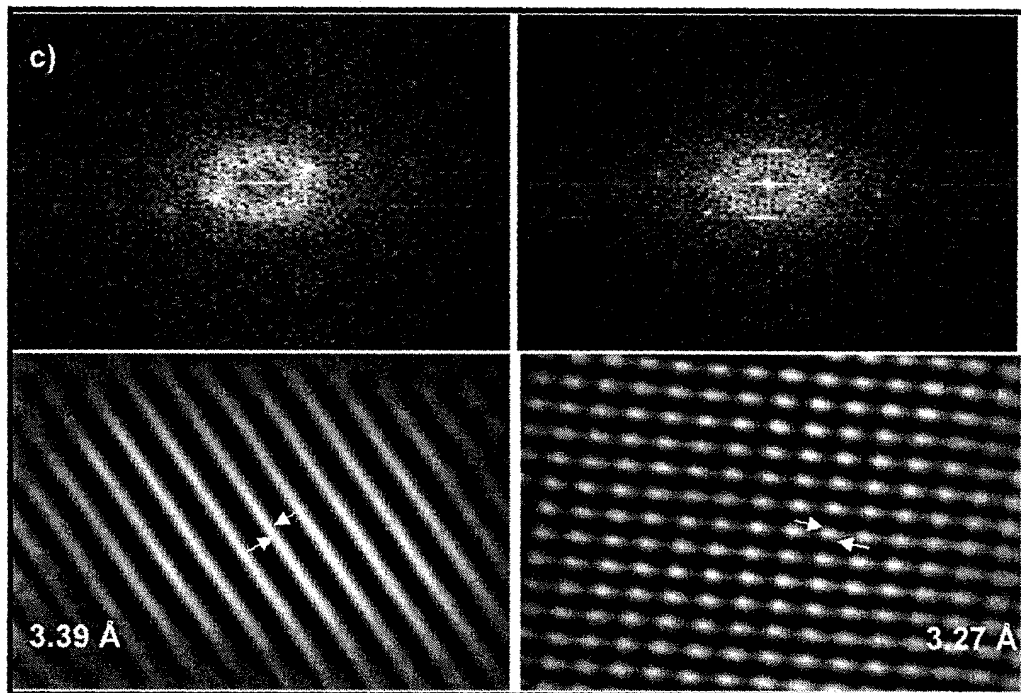
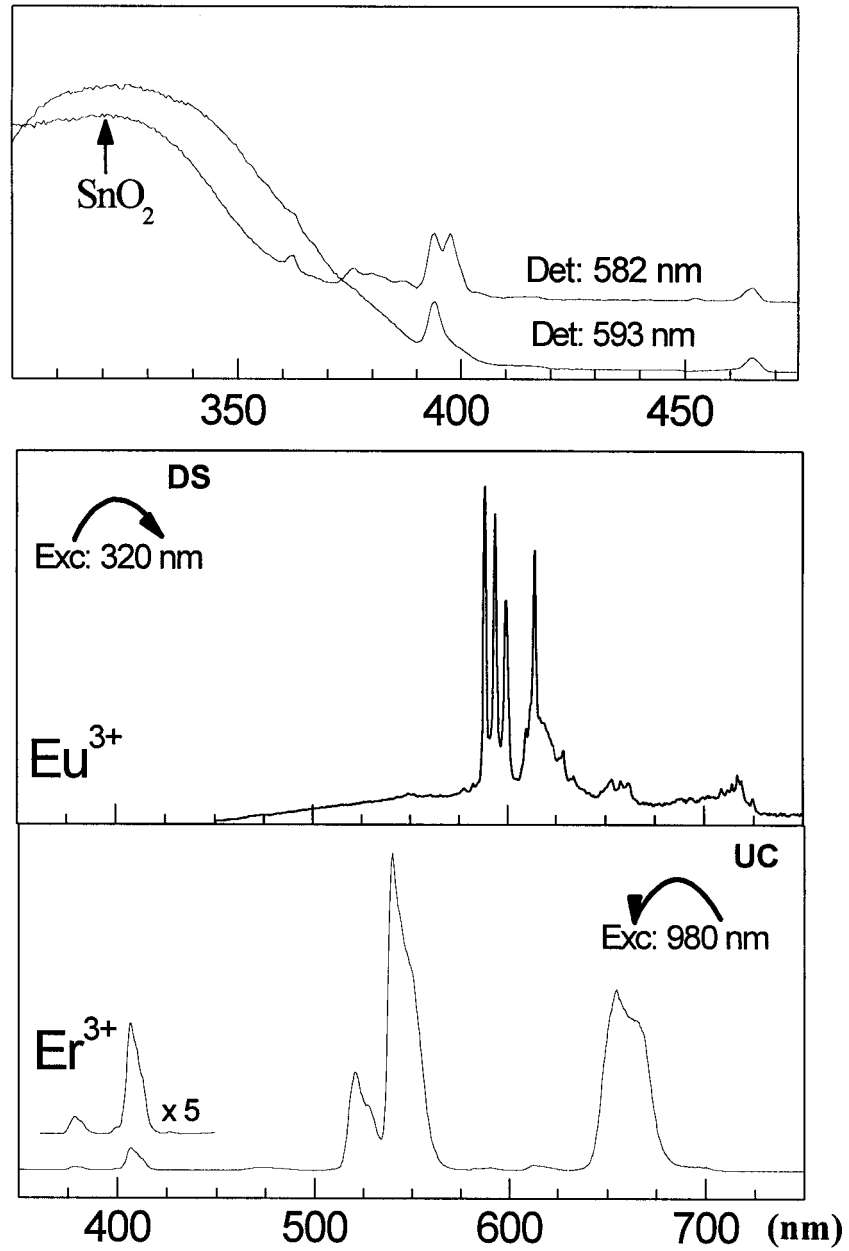


Figura 2





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

② N.º solicitud: 201001172

② Fecha de presentación de la solicitud: 04.09.2010

③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: **C09K11/85** (2006.01)
C03C10/16 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2319044 A1 (UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA) 01.05.2009, todo el documento.	1-3
A	SANTANA-ALONSO, A., et al., White light up-conversion in transparent sol-gel derived glass-ceramics containing Yb ³⁺ -Er ³⁺ -Tm ³⁺ triply-doped YF ₃ nanocrystals, Materials Chemistry and Physics, 2010, Vol. 124, págs. 699-703. Disponible en línea el 19 de agosto de 2010, doi:10.1016/j.matchemphys.2010.07.038. Resumen; apartado "2.Experimental"; fig.5.	1-3
A	LEON-LUIS, S.F., et al., Up-conversion and color tuneability in Yb ³⁺ -Er ³⁺ -Tm ³⁺ co-doped transparent nano-glass-ceramic, Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol. 479, págs. 557-560. Resumen; apartados: "2.Experimental" y "3.3. Up-conversion process"; fig.3.	1-3
A	LAKSHMINARAYANA, G., et al., Photoluminescence of Pr ³⁺ , Sm ³⁺ , and Dy ³⁺ : SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -LiF-GdF ₃ glass ceramics and Sm ³⁺ , Dy ³⁺ : GeO ₂ -B ₂ O ₃ -ZnO-LaF ₃ glasses, Physica B, 2009, Vol. 404, págs. 1169-1180. Resumen y conclusiones.	1-3
A	DEL-CASTILLO, J., et al., Luminescent properties of Eu ³⁺ -Tb ³⁺ -doped SiO ₂ -SnO ₂ -based nano-glass-ceramics prepared by sol-gel method, Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol. 473, págs. 571-575. Resumen; apartados: "2.Experimental" y "4.Conclusions"; fig.4.	1-3

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
08.09.2011

Examinador
M. M. García Poza

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C09K, C03C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, HCAPLUS, XPESP, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 08.09.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-3	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-3	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2319044 A1 (UNIVERSIDAD DE LA LAGUNA)	01.05.2009
D02	SANTANA-ALONSO, A., et al., White light up-conversion in transparent sol-gel derived glass-ceramics containing Yb ³⁺ -Er ³⁺ -Tm ³⁺ triply-doped YF ₃ nanocrystals, Materials Chemistry and Physics, 2010, Vol. 124, págs. 699-703. Disponible en línea el 19 de agosto de 2010, doi:10.1016/j.matchemphys.2010.07.038.	
D03	LEON-LUIS, S.F., et al., Up-conversion and color tuneability in Yb ³⁺ -Er ³⁺ -Tm ³⁺ co-doped transparent nano-glass-ceramic, Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol. 479, págs. 557-560.	
D04	LAKSHMINARAYANA, G., et al., Photoluminescence of Pr ³⁺ , Sm ³⁺ , and Dy ³⁺ : SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -LiF-GdF ₃ glass ceramics and Sm ³⁺ , Dy ³⁺ : GeO ₂ -B ₂ O ₃ -ZnO-LaF ₃ glasses, Physica B, 2009, Vol. 404, págs. 1169-1180.	
D05	DEL-CASTILLO, J., et al., Luminescent properties of Eu ³⁺ -Tb ³⁺ -doped SiO ₂ -SnO ₂ -based nano-glass-ceramics prepared by sol-gel method, Journal of Alloys and Compounds, 2009, Vol. 473, págs. 571-575.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un material con una matriz de SiO₂, LaF₃ y SnO₂ dopada con tierras raras que convierte simultáneamente energía UV e IR en visible.

El documento D01 divulga un material con una matriz de SiO₂ con nanocristales de LaF₃ dopada con Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, que convierte energía infrarroja en visible. Este material se prepara utilizando la técnica de sol-gel.

El documento D02 divulga un material con una matriz de SiO₂ con nanocristales de YF₃ dopada con Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, que convierte energía infrarroja en visible. Este material se prepara utilizando la técnica de sol-gel.

El documento D03 divulga un material con una matriz de 30SiO₂-15AlO_{1,5}-29CdF₂-22PbF₂-1,5YF₃ dopada con 1,5YbF₃-0,5ErF₃-0,5TmF₃, que convierte la energía infrarroja en visible. Este material se prepara por tratamiento térmico de la mezcla de óxidos y fluoruros.

El documento D04 divulga un material con una matriz de SiO₂-Al₂O₃-LiF-GdF₃ dopada con Pr³⁺, Sm³⁺, y Dy³⁺, y un material con una matriz de GeO₂-B₂O₃-ZnO-LaF₃ dopada con Sm³⁺ y Dy³⁺. Este material se prepara por tratamiento térmico de la mezcla de óxidos y fluoruros.

El documento D05 divulga un material con una matriz de SiO₂-SnO₂ dopada con Eu³⁺-Tb³⁺, que convierte energía ultravioleta en visible. Este material se prepara utilizando la técnica de sol-gel.

Ninguno de los documentos citados anteriormente divulga un material con una matriz de SiO₂-LaF₃-SnO₂ dopada con Yb³⁺, Er³⁺ y Eu³⁺, que convierte simultáneamente energía ultravioleta e infrarroja en visible. Tampoco sería obvio para el experto en la materia llegar a obtener este material a partir de dichos documentos. Por lo tanto el objeto de la invención, tal y como se define en las reivindicaciones 1 a 3, se considera nuevo y con actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).