

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 283**

51 Int. Cl.:

**H01L 31/054** (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.01.2016 PCT/IB2016/000032**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.07.2016 WO16116803**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.01.2016 E 16702196 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3248225**

54 Título: **Concentrador solar luminiscente incoloro, libre de metales pesados, a base de nanocristales semiconductores de calcogenuros por lo menos ternarios con absorción que se extiende a la región del infrarrojo cercano**

30 Prioridad:

**19.01.2015 IT MI20150041**

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

**14.11.2019**

73 Titular/es:

**UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO -  
BICOCCA (100.0%)  
Piazza dell'Ateneo Nuovo, 1  
20126 Milano, IT**

72 Inventor/es:

**BROVELLI, SERGIO;  
MEINARDI, FRANCESCO y  
CARULLI, FRANCESCO**

74 Agente/Representante:

**CURELL SUÑOL, S.L.P.**

**ES 2 731 283 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

Concentrador solar luminiscente incoloro, libre de metales pesados, a base de nanocristales semiconductores de calcogenuros por lo menos ternarios con absorción que se extiende a la región del infrarrojo cercano.

5 La presente invención se refiere a un concentrador solar según el preámbulo de la reivindicación principal.

10 Tal como es conocido, los concentradores solares luminiscentes (CSL) comprenden un guíaondas de vidrio o plástico que forma el cuerpo del concentrador, recubierto o dopado con elementos o componentes altamente emisores, comúnmente conocidos como fluoróforos. La luz solar directa y/o difusa resulta absorbida por estos fluoróforos y reemitida a una longitud de onda más elevada. La luminiscencia generada de esta manera se propaga hacia los bordes del guíaonda mediante reflexión interna total y es convertida en energía eléctrica por celdas fotovoltaicas de alta eficiencia acopladas con el perímetro del cuerpo del concentrador.

15 El documento US2004/095658A da a conocer composiciones para aplicaciones fotovoltaicas.

20 Más particularmente, un concentrador solar luminiscente está compuesto convencionalmente por un cuerpo (es decir, el guíaondas mencionado anteriormente) que presenta una forma generalmente de tipo hoja o paralelepípeda, dopado con fluoróforos orgánicos u organometálicos. Los fluoróforos absorben la luz incidente y la reemiten mediante fluorescencia o fosforescencia. La luz emitida es guiada por reflexión interna total a los bordes del guíaondas, donde es convertida en electricidad por las celdas fotovoltaicas situadas a lo largo de las caras laterales del guíaondas. Mediante una elección apropiada de la concentración de fluoróforo en el guíaondas y sus propiedades ópticas, resulta posible proporcionar dispositivos coloreados con un grado deseado de transparencia y en cualquier forma que pueden incorporarse fácilmente en la arquitectura, en forma de ventanas fotovoltaicas, por ejemplo.

30 Adicionalmente, estos dispositivos o concentradores pueden utilizarse para minimizar el número de celdas fotovoltaicas utilizado mediante concentración de la luz de una zona grande sobre zonas más pequeñas, haciendo de esta manera que resulte financieramente viable utilizar módulos fotovoltaicos no estándares que de otro modo resultarían excesivamente caros. Para producir concentradores solares eficientes, los fluoróforos deben ser altamente fotoestables y presentar un espectro de absorción amplio en la región espectral visible y del infrarrojo cercano, elevada eficiencia de luminiscencia y la separación de energías más grande posible entre el espectro de absorción intrínseca y el espectro de emisión óptica (indicada mediante la expresión «desplazamiento de Stokes»). El último requisito mencionado resulta fundamental para la fabricación de concentradores grandes en los que la luz emitida por un fluoróforo dado debe cubrir distancias relativamente grandes antes de alcanzar el borde del cuerpo concentrador (que generalmente, aunque no exclusivamente, presenta una forma de tipo capa o de tipo lámina).

40 Existe una manera conocida de utilizar fluoróforos orgánicos que son altamente emisores aunque relativamente fotodegradables. Su desplazamiento de Stokes es típicamente limitado, resultando en pérdidas ópticas significativas debido a la reabsorción de la luz emitida por los fluoróforos.

45 Se han realizado intentos por superar esta desventaja de la utilización de fluoróforos orgánicos, mediante la utilización de complejos orgánicos de tierras raras con grandes desplazamientos de Stokes; sin embargo, estos elementos pueden utilizar solo una parte pequeña del espectro solar y/o mostrar eficiencias de luminiscencia muy bajas.

50 Se encuentran problemas similares al utilizar nanocristales coloidales (QD) como emisores incorporados en el cuerpo o guíaonda de un concentrador solar. También en este caso, aunque estos nanocristales presentan una elevada eficiencia de emisión y un coeficiente de absorción óptica elevado, generalmente muestran un gran solapamiento entre el espectro de absorción y el espectro de emisión, resultando en una elevada reabsorción de la luz emitida. Lo anterior es un obstáculo a la construcción de concentradores solares grandes, limitando el tamaño de los dispositivos a unos cuantos centímetros cuadrados.

55 Para superar este problema, se han realizado esfuerzos por producir los QD de núcleo-corteza en los que el núcleo proporciona la función de emisión, mientras que la corteza es responsable de la absorción de la radiación solar. Esta solución, demostrada para QD realizados en CdSe recubierto con una corteza gruesa de CdS que forma más de 90% del volumen de la nanopartícula, haciendo posible la fabricación de concentradores solares grandes, aunque sufre limitaciones intrínsecas que impiden su utilización en un contexto real. Esto se debe a que los QD que se utilizan presentan un espectro de absorción limitado por el vacío energético del material de la corteza (CdS), que se encuentra dentro de la región espectral del verde/amarillo (aproximadamente 520 nm), fijando un límite a la eficiencia alcanzable máxima y que requiere que los dispositivos concentradores están altamente coloreados. Esto inevitablemente afecta a su posible aplicación en contextos de arquitectura reales o a otros usos en el mundo real.

65 Además, estos QD típicamente utilizan material tóxico, tal como cadmio, telurio, plomo y similares. Esto puede

impedir su utilización, por motivos de protección ambiental y salud pública.

Según otra forma de realización, se elimina la autoabsorción mediante dopado de los QD con iones de metal de transición que actúan como centros de recombinación intrabrecha para los excitones fotogenerados en el semiconductor anfitrión.

Por ejemplo, ha sido posible producir un concentrador solar con QD del tipo anteriormente mencionado utilizando ZnSe dopado con Mn.

Sin embargo, como la estrategia anterior basada en QD de núcleo-corteza, este dopado con Mn y otros metales de transición también está sometido a considerables limitaciones en términos de cobertura del espectro solar, que reduce considerablemente la eficiencia máxima que puede obtenerse. En este caso específico, al utilizar dispositivos basados en QD de ZnSe dopado con Mn, resulta intrínsecamente imposible absorber la parte de radiación solar a longitudes de onda superiores a 500 nm, resultando en una alta coloración del dispositivo final, con efectos negativos sobre su eficiencia y las posibilidades de su incorporación arquitectónica.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un concentrador solar luminiscente (CSL) que es una mejora de las soluciones conocidas y las que se han dado a conocer pero que están todavía en la etapa de diseño (tal como las que contienen QD del tipo núcleo-corteza).

En particular, un objetivo de la presente invención es proporcionar un concentrador solar que puede presentar una eficiencia elevada, es decir, un concentrador solar que presenta pérdidas ópticas muy bajas o por lo menos desdeñables (o incluso cero) debido a la reabsorción.

Un objetivo adicional es proporcionar un concentrador o dispositivo solar que es incoloro; en otras palabras, uno que presenta un color neutro (gradaciones de gris como filtros ópticos ordinarios con densidad óptica neutra), no introduciendo de esta manera una distorsión cromática apreciable y que, por lo tanto, pueden utilizarse como elemento adecuado para la incorporación arquitectónica, tal como una ventana fotovoltaica, por ejemplo, o en general, como ventanas o paneles de acristalamiento o elementos transparentes de estructuras fijas o estructuras móviles, tales como vehículos.

Otro objetivo es proporcionar un concentrador o dispositivo solar que presenta un espectro de absorción que se extiende por toda la región visible y del infrarrojo cercano, de manera que se maximiza la fracción de luz solar que puede utilizarse para generar energía eléctrica.

Un objetivo adicional es producir un concentrador solar luminiscente que se encuentre libre de metales pesados (por ejemplo, aunque no exclusivamente, Pb, Cd y Hg) y otros elementos de toxicidad conocida (por ejemplo, aunque no exclusivamente, Te y As), de manera que pueda utilizarse fácilmente de una manera ambientalmente respetuosa.

Estos y otros objetivos, que resultarán evidentes para el experto en la materia, se consiguen mediante un concentrador solar luminiscente según las reivindicaciones adjuntas.

Para facilitar la comprensión de la presente invención, se adjuntan los dibujos siguientes únicamente a título de ejemplo no limitativo, en los que:

la figura 1 representa una representación esquemática de un concentrador solar luminiscente (CSL) que consiste en una matriz de polímero que incorpora nanopartículas coloidales o nanocristales o QD;

la figura 2 representa un espectro de absorción (línea A) y un espectro de fotoluminiscencia (línea B) de QD de ClSeS pasivados con una capa de ZnS, utilizados para producir el dispositivo o concentrador de la figura 1 bajo excitación óptica a 405 nm;

la figura 3 representa una representación esquemática del procedimiento para producir una celda para la construcción del CSL según la invención;

la figura 4 representa el espectro de absorción (línea E) y el espectro de fotoluminiscencia (línea F) bajo excitación a 405 nm de QD de ClSeS (que se definen a continuación) pasivados con una capa de ZnS y utilizados para el dispositivo ejemplificativo, en comparación con el espectro de absorción correspondiente (línea C) y el espectro de emisión (línea D) de los mismos QD dispersados en tolueno, uno de los solventes típicos en los que se dispersan los QD en la etapa de diseño;

La figura 5 representa un espectro de luminiscencia de QD de ClSeS pasivados con una capa de ZnS recogidos en los bordes del CSL en el caso de que el punto de excitación se encuentre situado a una distancia creciente 'd' del borde.

Haciendo referencia a las figuras anteriormente indicadas, un concentrador solar luminiscente o CSL comprende un cuerpo 1 realizado en material de vidrio o plástico en el que se encuentran presentes nanocristales, que se muestran, únicamente a título descriptivo, como elementos claramente identificables en el cuerpo 1 del concentrador; estos nanocristales o nanopartículas se indican con el número de referencia '2'. En los bordes 3, 4, 5, 6 del cuerpo 1 existen celdas fotovoltaicas 7 para recoger y convertir la electricidad en radiación luminosa (indicada como  $hv_2$ ) emitida por los QD presentes en el cuerpo 1. La radiación incidente sobre el cuerpo del dispositivo se indica mediante  $hv_1$ .

El cuerpo 1 del CSL puede realizarse en diversos materiales. Entre los ejemplos de estos materiales puede, incluirse, aunque sin limitación, los siguientes: poliacrilatos y polimetil metacrilatos, poliolefinas, polivinilos, resinas epoxi, policarbonatos, poliacetatos, poliamidas, poliuretanos, policetonas, poliésteres, policianoacrilatos, siliconas, poliglicoles, poliimidias, polímeros fluorados, policelulosa y derivados, tales como metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, polioxazinas y vidrios a base de sílice.

Los nanocristales o nanopartículas son elementos el tamaño de los cuales es típicamente inferior a 10-20 nm y en cualquier caso es inferior al radio de Bohr del excitón característico del material monolítico correspondiente que presenta la misma composición, de manera que muestra un confinamiento cuántico. Estos QD pueden mostrar una eficiencia de fotoluminiscencia de prácticamente 100% y un espectro de emisión que puede seleccionarse mediante el control dimensional de las partículas, permitiendo la integración óptima con diversos tipos de celdas solares que comprenden dispositivos únicos o de unión múltiple.

Según una característica fundamental de la presente invención, los nanocristales coloidales utilizados como emisores en el CSL descrito en la presente memoria son QD semiconductores realizados en calcogenuros por lo menos ternarios, que comprenden metales de transición del grupo  $I_B$  (o del grupo 11 en la nomenclatura de la IUPAC), metales del grupo  $III_A$  (o del grupo 13 en la nomenclatura de la IUPAC) y calcógenos del grupo  $VI_A$  (o del grupo 16 en la nomenclatura de la IUPAC). A título de ejemplo no limitativo, estos semiconductores pueden ser  $CuInS_2$ ,  $AgInS_2$ ,  $CuInSe_2$  o  $AgInSe_2$ ; alternativamente, estos nanocristales son calcogenuros semiconductores cuaternarios que comprenden además metales de transición del grupo  $II_B$  (grupo 12 en la nomenclatura de la IUPAC), tales como, a título de ejemplo no limitativo,  $CuInZnS_2$ ,  $CuInZnSe_2$  o  $AgInZnSe_2$ , posiblemente recubiertos con capas de pasivado orgánicas y/o inorgánicas adecuadas, tal como se indica a continuación. Los nanocristales también pueden realizarse en aleaciones de los semiconductores ternarios o cuaternarios mencionados anteriormente (son ejemplos no limitativos,  $CuInSeS$ ,  $AgInSeS$ ,  $CuInZnSeS$  y  $AgInZnSeS$ ).

Como regla general, estos QD son semiconductores ternarios o cuaternarios que comprenden metales de transición del grupo  $I_B$  (grupo 11 en la nomenclatura de la IUPAC), metales del grupo  $III_A$  (grupo 13 en la nomenclatura de la IUPAC), junto con por lo menos un calcógeno del grupo  $VI_A$  (grupo 16 en la nomenclatura de la IUPAC) que presenta la fórmula general del tipo  $M^I M^{III} A^{VI}_2$  o del tipo  $M^I M^{III} A^{VI}_{2-x} B^{VI}_x$ , o del tipo  $M^I M^{III} M^{II} A^{VI}_{2-x} B^{VI}_x$ , o del tipo  $M^I M^{III} M^{II} A^{VI}$ , donde:

$M^I$  es un metal de transición del grupo  $I_B$  (o grupo 11 en la nomenclatura de la IUPAC),  
 $M^{III}$  es un metal de transición del grupo  $III_A$  (o grupo 13 en la nomenclatura de la IUPAC),  
 $M^{II}$  es un metal de transición del grupo  $II_B$  (o grupo 12 en la nomenclatura de la IUPAC),  
 $A^{VI}$  es un calcógeno del grupo  $VI_A$  (o grupo 16 en la nomenclatura de la IUPAC),  
 $B^{VI}$  es un calcógeno del grupo  $VI_A$  (o grupo 16 en la nomenclatura de la IUPAC),  
 $X$  son los átomos del elemento  $B^{VI}$  y  
 $2-x$  son los átomos del elemento  $A^{VI}$ .

En contraste con los QD mencionados anteriormente del tipo núcleo-corteza, es decir, QD heterogéneos, forman una estructura homogénea en la que la absorción óptica se debe a transiciones banda-a-banda del material semiconductor, mientras que la emisión de luz a una longitud de onda más elevada que la de la luz absorbida tiene lugar, por el contrario, por la recombinación radiativa de un portador en una banda del semiconductor con el portador respectivo de signo opuesto situado en un estado de defecto intrabrecha en la red cristalina. De esta manera, la luz emitida no es reabsorbida por los QD y se propaga en la guíaonda a las caras 3 a 6 de esta última, donde se encuentran situadas una o más celdas solares inorgánicas u orgánicas 7, en donde estas células convierten la luz concentrada en energía eléctrica.

Esta elección particular de QD, utilizada como una estructura homogénea en lugar de una heteroestructura núcleo-corteza, posibilita la producción de concentradores solares luminiscentes de grandes dimensiones (decenas a centenas de centímetros lineales) con pérdidas ópticas limitadas debido a la reabsorción de la luz emitida. La concentración de los nanocristales dispersados en la matriz sólida o cuerpo 1 determina el grado de transparencia del concentrador o dispositivo, posibilitando la producción de concentradores solares semitransparentes adecuados para la utilización como ventanas fotovoltaicas en estructuras arquitectónicas, tales como edificios, o en estructuras móviles, tales como vehículos a motor. A título de ejemplo no limitativo, en el caso de los QD de  $CdSeS$  con pasivación de  $ZnS$  y emisión a 970 nm, resulta posible utilizar una concentración de QD de 0,5% en peso respecto al material combinado compuesto de poli(metacrilato de laurilo) reticulado y QD con el fin de producir dispositivos capaces de absorber 20% (aproximadamente) de la luz solar incidente sobre el CSL.

La selección de la composición y dimensiones de los QD, mediante la selección de parámetros globales, tales como el tipo y concentración de los reactivos, la temperatura y el tiempo de reacción, también posibilita la obtención de espectros de absorción que se extienden en toda la región visible-infrarrojo cercano, maximizando la eficiencia del dispositivo y proporcionando una coloración neutra en gradaciones de gris al material final (que puede ser vidrio plástico sólido o una película adecuada para la aplicación en una estructura de vidrio o plástico transparente).

Además, mediante la selección de la composición de los QD de una manera adecuada, resulta ventajosamente posible evitar los metales pesados (tales como cadmio, plomo o mercurio) u otros elementos de toxicidad conocida (por ejemplo, telurio o arsénico), proporcionando de esta manera un producto que es compatible con los requisitos ambientales y resulta inocuo para la salud.

Por lo tanto, a partir de la invención, las funciones de absorción y emisión óptica se desacoplan, no mediante una nanoestructuración particular del material, sino mediante la utilización de estados de defecto intrínseco del nanocristal semiconductor que, tal como se ha indicado anteriormente, puede ser un calcogenuro ternario de metales tales como cobre y plata (por ejemplo, sulfuro o seleniuro de cobre o plata-indio) o aleaciones de ellos ( $\text{CuInSe}_x\text{S}_{2-x}$ ,  $\text{AgInSe}_x\text{S}_{2-x}$ ), o compuestos cuaternarios que comprenden cinc, por ejemplo, tales como  $\text{CuInZnS}_2$ ,  $\text{CuInZnSe}_2$ ,  $\text{AgInZnS}_2$ ,  $\text{AgInZnSe}_2$  y aleaciones de los mismos. Este desacoplamiento de las funciones de absorción y emisión garantiza que los QD no absorben su emisión, con independencia del tamaño, permitiendo de esta manera la producción de dispositivos, o concentradores, grandes.

Además, en estos dispositivos, pueden seleccionarse los espectros ópticos de absorción y emisión mediante modulación dimensional del nanocristal, utilizando el efecto de confinamiento cuántico de las funciones de onda de los portadores en los estados cuantizados del semiconductor, y ambos pueden extenderse hasta el infrarrojo cercano. Esto posibilita la producción de materiales que absorben el espectro visible completo, causando de esta manera que la coloración del dispositivo final sea neutra o en tonos de gris o marrón (técnicamente incoloro) y, por lo tanto, adecuada para la utilización en contextos urbanos.

Una elección apropiada de los parámetros de síntesis también posibilita la modulación de las dimensiones de los nanocristales, de manera que la absorción óptica se extienda a lo largo de todo el espectro visible y al infrarrojo cercano, hasta aproximadamente 1.000 nm, y de manera que la emisión se encuentre dentro de los límites de funcionamiento a longitudes de onda elevadas (1.100 nm) de las celdas solares de silicio. Esto simplifica la utilización de estos nanocristales para los fines propuestos, y hace que resulten totalmente compatibles con tecnologías bien establecidas, tales como las celdas fotovoltaicas de silicio. Estas dimensiones también pueden modularse adicionalmente para extender adicionalmente la absorción óptica hacia el infrarrojo cercano, de manera que la emisión se encuentre dentro de la región operativa de celdas solares no estándares, por ejemplo las basadas en el germanio (1.800 nm), indio y arseniuro de galio (hasta 3.200 nm), y otras.

En un concentrador solar luminiscente producido según la invención, cada QD actúa como una antena óptica que absorbe la luz incidente en el cuerpo 1 mediante sus transiciones ópticas banda a banda que son controlables mediante las dimensiones del nanocristal, de manera que se obtienen espectros de absorción continuos en todo el espectro visible. Como resultado de esta absorción óptica, los portadores fotogenerados se recombinan radiativamente en estados de defecto intrabrecha a longitudes de onda más largas que la de la luz absorbida. Debido a que la concentración de estos estados es mínima respecto a la cantidad de material semiconductor que forma los QD; de hecho, se generan principalmente como resultado de la subestequiometría de los elementos que forman los QD, o como consecuencia de defectos estructurales (orificios y/o defectos intersticiales) en la matriz cristalina, la absorción óptica de las impurezas es desdeñable en comparación con la absorción banda a banda de los QD. Debido a esta característica, resulta posible producir estructuras en las que se han desacoplado las funciones de absorción y emisión óptica, y que por lo tanto pueden transmitir la luminiscencia intrínseca con una reabsorción limitada.

A continuación se proporcionan ejemplos de formas de realización: una primera forma de realización de la invención permite la producción de concentradores sólidos mediante la dispersión de nanocristales en una matriz plástica de metacrilato de polimetilo/poli(metacrilato de laurilo) y resinas epoxi producidas mediante un procedimiento industrial utilizando el procedimiento conocido como "moldeo de celdas" ("cell casting") y/o la polimerización *in situ*, que mantiene las propiedades ópticas y la eficiencia de emisión de las nanopartículas intactas. Una segunda forma de realización se basa en la fabricación de películas activas enriquecidas con nanocristales para la utilización como recubrimiento para ventanas de vidrio y/o plástico. Ambas formas de realización mencionadas anteriormente proporcionan dispositivos con una autoabsorción reducida en gran medida, capaces de absorción en todo el espectro solar visible y en el infrarrojo cercano. El rendimiento del concentrador solar en términos de supresión de pérdidas ópticas por reabsorción es considerablemente mejor que el de la técnica anterior para dispositivos que funcionan en la región espectral del infrarrojo cercano.

A continuación, se describe una forma de realización particular de un CSL que contiene QD del tipo anteriormente mencionado. A título de ejemplo, considerando los nanocristales con constituyentes basados en calcogenuros semiconductores ternarios del tipo  $\text{I}^{\text{B}}\text{-III}^{\text{A}}\text{-VI}^{\text{A}}_2$ , tales como  $\text{CuInS}_2$  (por brevedad denominado CIS),  $\text{CuInSe}_2$

(denominado ClSe) y aleaciones de estos ( $\text{CuInSe}_x\text{S}_{2-x}$  o ClSeS), estos nanocristales no contienen metales pesados y pueden fabricarse en grandes cantidades mediante métodos de elevada eficiencia química, que no usan la inyección de reactivo y utilizan precursores económicos. Además, su gran sección transversal de impacto para la absorción óptica y su absorción pueden extenderse espectralmente a la región del infrarrojo cercano, haciendo que resulten altamente adecuados para la recolección y conversión de la radiación solar.

Los QD anteriormente indicados también son emisores altamente eficientes con un espectro de luminiscencia que puede seleccionarse mediante control dimensional y su eficiencia cuántica de fotoluminiscencia puede elevarse a más de 80% mediante un tratamiento superficial adecuado o pasivación. Esto puede consistir en moléculas orgánicas o una capa externa delgada de un material inorgánico con una gran brecha energética, tal como sulfuro o seleniuro de cinc, o una combinación de estos dos materiales.

En el ejemplo, se utilizaron nanocristales de ClSeS, pasivando estos nanocristales con una capa delgada de ZnS recubierta adicionalmente con ácido oleico para formar un CSL con una gran superficie y pérdidas de reabsorción reducidas, y cobertura extendida del espectro visible completo. Esta pasivación de los QD de ClSeS permitió conservar las propiedades de emisión espectral, así como la eficiencia de emisión de los QD tras su exposición a los iniciadores de radicales requeridos para el procedimiento de polimerización de la matriz plástica. La incorporación de los QD en una matriz de poli(metacrilato de laurilo) reticulado resultó en una lámina de polímero que era incolora y autónoma o autoportante y presentaban una excelente calidad óptica. Esta incorporación no da lugar a ninguna distorsión cromática detectable de la luz transmitida, reflejada y difundida por el CSL. Por lo tanto, esta lámina resulta adecuada para la incorporación en estructuras existentes o nuevas estructuras, por ejemplo para formar o producir ventanas fotovoltaicas.

Mediante la utilización del CSL fabricado de esta manera, se obtuvo una eficiencia de conversión de potencia óptica de hasta 3,2% de la radiación solar incidente, un valor elevado en comparación con el obtenido actualmente con dispositivos grandes. El valor máximo del que se informa actualmente para los CSL con dimensiones comparables a la invención (igual a 10 cm x 10 cm) es de 1,8%, aunque este valor se obtiene mediante recubrimiento del anverso de la lámina con una capa reflectante que incrementa mucho la eficiencia, aunque provoca que el dispositivo sea totalmente opaco y, por lo tanto, inadecuado para la incorporación arquitectónica.

La absorción óptica y los espectros de fotoluminiscencia de los QD dispersados en un solvente común, tal como tolueno, se muestran en la figura 2, que demuestra la idoneidad de estos QD para los CSL incoloros de alta eficiencia. El espectro de absorción (línea A) se extiende en toda la región visible y alcanza el infrarrojo cercano, garantizando de esta manera la utilización óptima de la radiación solar, la forma de la cual a nivel del mar se representa mediante la línea Z (espectro A.M. 1,5 G). El espectro de fotoluminiscencia (línea B) está centrado en 960 nm, donde su absorción es prácticamente desdoblable y la eficiencia de las celdas solares de silicio monocristalino es máxima. De hecho, puede observarse un excelente solapamiento entre el espectro de luminiscencia y la curva de eficiencia cuántica externa típica de una celda fotovoltaica de silicio monocristalino (línea P) que alcanza el valor máximo en el pico de emisión.

Se seleccionó la matriz de poli(metacrilato de laurilo) (PLMA) para su utilización porque este polímero presenta cadenas laterales largas que evitan la aglomeración de los nanocristales y se ha utilizado con éxito para la fabricación de nanocompuestos de polímero-QD de elevada calidad óptica. El procedimiento de producción consiste en dispersar inicialmente las nanopartículas en un volumen pequeño de metacrilato de laurilo (LMA) durante aproximadamente 3 horas, para garantizar una dispersión fina de los QD individuales. A continuación, se añade la mezcla resultante a un volumen de monómero junto con agente reticulante, por ejemplo dimetacrilato de etilenglicol (EGDM). En particular, la proporción entre el QD-LMA y la mezcla de EGDM utilizada en la presente invención es de 20%:80% en peso (p/p). También se añade un fotoiniciador de radicales, por ejemplo el conocido con el nombre comercial Irgacure 651, en una cantidad igual a 1% en peso (p/p).

Tras mezclar durante aproximadamente 20 minutos y tras el tratamiento de la mezcla completa en un baño ultrasónico durante aproximadamente 10 minutos, se produjo el concentrador solar mediante el procedimiento de moldeo de celda típico de la preparación de láminas de polímero óptico. Se muestra lo anterior en la figura 3. En particular, la mezcla homogénea producida tal como se ha indicado anteriormente se vertió en un molde 31 realizado en vidrio templado de baja rugosidad y se irradió (este procedimiento se indica mediante las flechas 32 en esta figura) con luz de 365 nm durante 5 minutos para activar la polimerización de radicales. A continuación, se completó la polimerización a oscuras durante 30 minutos, seguido de la extracción del guaión del molde, corte y pulido a lo largo de los bordes periféricos (este procedimiento se indica mediante la flecha 34).

Debido a la superficie particularmente grande del dispositivo final, el espécimen se mantuvo en el molde durante todo el procedimiento de polimerización (5 minutos de irradiación y 30 minutos de reposo) para evitar el desarrollo de grietas. Después de este procedimiento, se obtuvo un material final de tipo lámina 35 de alta calidad óptica.

Las mediciones espectroscópicas del material resultante muestran que las propiedades ópticas de los QD son totalmente resistentes a la exposición al procedimiento de polimerización de radicales. La figura 4 representa el espectro de absorción (línea C) y el espectro de fotoluminiscencia (línea D) de las nanopartículas en una solución

de tolueno e incorporadas en la matriz fotopolimerizada de poli(metacrilato de laurilo) reticulado tal como se ha indicado anteriormente (líneas E y F, respectivamente) bajo excitación a 405 nm. El espectro de absorción de la matriz se muestra como la línea G.

5 La figura 5 representa el espectro de absorción medido a través del grosor de la lámina resultante (línea H) y la fotoluminiscencia y espectros de luminiscencia (líneas L) medidas al excitar el concentrador a una distancia creciente 'd' de uno de los bordes periféricos de la lámina donde se encontraba localizado el detector. Los espectros de fotoluminiscencia recogidos de esta manera mostraban una caída progresiva de intensidad con el incremento de 'd', causada sólo parcialmente por la reabsorción de la luminiscencia y principalmente debida a la pérdida de fotones de las caras superior e inferior de la guionda. Este último efecto está causado por la difusión óptica a partir de imperfecciones superficiales y profundas del compuesto de polímero, que pueden eliminarse fácilmente mediante la mejora del procedimiento de moldeo de las celdas. Para clarificar cuánta pérdida medida se debe realmente a la autoabsorción, el gráfico insertado en la figura 5 muestra, con fines comparativos, los espectros de fotoluminiscencia normalizados la variación de forma de los cuales depende exclusivamente de la absorción por parte de los QD y por la matriz polimérica misma (debe indicarse que la matriz sólo muestra una débil absorción óptica en la ventana óptica correspondiente: ver la línea H en la figura 5). Debe indicarse que la distorsión del perfil espectral es mínima para distancias ópticas 'd' largas (12 cm). Este análisis adicional de los resultados demuestra que la supresión de la reabsorción conseguida con las nanopartículas de ClSeS pasivadas con ZnS utilizadas en la forma de realización ejemplificativa examinada en la presente memoria resulta particularmente evidente si se considera que los concentradores solares luminiscentes anteriormente conocidos, que operan en una región del infrarrojo cercano (utilizando nanopartículas basadas en metales pesados, tales como PbS), mostraban aproximadamente 70% de la pérdida óptica debida a la reabsorción para caminos ópticos ('d') inferiores a 8 cm.

25 Un aspecto importante del desarrollo de los concentradores solares luminiscentes es que pueden utilizarse para obtener ventanas fotovoltaicas basadas en CSL que no son coloreadas; es decir, no presentan absorción selectiva de longitudes de onda particulares de luz, evitando de esta manera la distorsión de la percepción del color y el filtrado cromático de la luz solar transmitida.

30 Todos estos resultados se consiguen mediante la utilización de QD de semiconductores ternarios del tipo  $IB-III^A-VI^A_2$ , que comprenden metales de transición del grupo  $IB$  (o del grupo 11 en la nomenclatura de la IUPAC), metales del grupo  $III^A$  (o del grupo 13 en la nomenclatura de la IUPAC) y calcógenos del grupo  $VI^A$  (o del grupo 16 en la nomenclatura de la IUPAC), o aleaciones de ellos, o mediante la utilización de semiconductores cuaternarios del tipo anteriormente indicado que comprenden, por ejemplo, cinc, tales como  $CuInZnS_2$ ,  $CuInZnSe_2$  o  $AgInZnS_2$ ,  $AgInZnSe_2$ .

40 A partir de la invención, por lo tanto, resulta posible producir concentraciones solares luminiscentes con pérdidas por reabsorción reducidas basados en nanocristales coloidales con un desplazamiento de Stokes elevado ( $>0,2$  eV) incluidos en una matriz de plástico o vidrio a base de sílice. Mediante la utilización de estos nanocristales resulta posible superar todas las limitaciones encontradas anteriormente con la utilización de cromóforos orgánicos o basados en QD, estando estas limitaciones típicamente asociadas a una cobertura parcial del espectro de la luz solar y la consecuente eficiencia de conversión de potencia óptica intrínsecamente limitada y la fuerte coloración de los concentradores solares resultantes, así como la toxicidad de los elementos constituyentes de los QD con desplazamientos de Stokes grandes.

45 En particular, con la forma de realización descrita anteriormente, se obtuvo una eficiencia de conversión de potencia de hasta 3,2%, siendo éste un valor elevado para un CSL con una superficie grande (12 cm x 12 cm).

50 Además, un concentrador producido según la invención está esencialmente libre de color y, por lo tanto, no introduce distorsiones en la percepción del color o causa ningún filtrado cromático de la luz solar transmitida.

## REIVINDICACIONES

1. Concentrador solar que comprende un cuerpo (1), realizado en material polimérico o vidrio a base de sílice, conteniendo dicho cuerpo (1) nanocristales coloidales (2), caracterizado por que estos nanocristales son nanocristales de calcogenuros semiconductores por lo menos ternarios, que contienen metales de transición del grupo I<sub>B</sub>, o del grupo 11 en la nomenclatura de la IUPAC; metales del grupo III<sub>A</sub>, o del grupo 13 en la nomenclatura de la IUPAC, y por lo menos un calcógeno del grupo VI<sub>A</sub>, o del grupo 16 en la nomenclatura de la IUPAC.

2. Concentrador solar según la reivindicación 1, caracterizado por que los nanocristales (2) presentan una composición según la formulación siguiente:



en la que

M<sup>I</sup> es un metal de transición del grupo I<sub>B</sub> o del grupo 11 en la nomenclatura de la IUPAC,  
M<sup>III</sup> es un metal de transición del grupo III<sub>A</sub> o del grupo 13 en la nomenclatura de la IUPAC,  
A<sup>VI</sup> es un calcógeno del grupo VI<sub>A</sub> o del grupo 16 en la nomenclatura de la IUPAC.

3. Concentrador solar según la reivindicación 1, caracterizado por que los nanocristales (2) comprenden unas aleaciones de dichos semiconductores por lo menos ternarios.

4. Concentrador solar según la reivindicación 1, caracterizado por que los nanocristales (2) comprenden unos semiconductores cuaternarios.

5. Concentrador solar según la reivindicación 4, caracterizado por que los nanocristales presentan una composición según la formulación siguiente:



en la que

M<sup>I</sup> es un metal de transición del grupo I<sub>B</sub> o del grupo 11 en la nomenclatura de la IUPAC,  
M<sup>III</sup> es un metal de transición del grupo III<sub>A</sub> o del grupo 13 en la nomenclatura de la IUPAC,  
A<sup>VI</sup> es un calcógeno del grupo VI<sub>A</sub> o del grupo 16 en la nomenclatura de la IUPAC,  
B<sup>VI</sup> es un calcógeno del grupo VI<sub>A</sub> o del grupo 16 en la nomenclatura de la IUPAC,  
x son los átomos del elemento B<sup>VI</sup> y  
2-x son los átomos del elemento A<sup>VI</sup>.

6. Concentrador solar según la reivindicación 1, caracterizado por que los nanocristales contienen metales tales como cobre, plata, cinc, aluminio, indio y galio.

7. Concentrador solar según la reivindicación 4, caracterizado por que los nanocristales presentan una composición según la formulación siguiente:



en la que

M<sup>I</sup> es un metal de transición del grupo I<sub>B</sub> o del grupo 11 en la nomenclatura de la IUPAC,  
M<sup>III</sup> es un metal de transición del grupo III<sub>A</sub> o del grupo 13 en la nomenclatura de la IUPAC,  
M<sup>II</sup> es un metal de transición, y  
A<sup>VI</sup> es un calcógeno del grupo VI<sub>A</sub> o del grupo 16 en la nomenclatura de la IUPAC.

8. Concentrador solar según la reivindicación 4, caracterizado por que los nanocristales presentan una composición según la formulación siguiente:

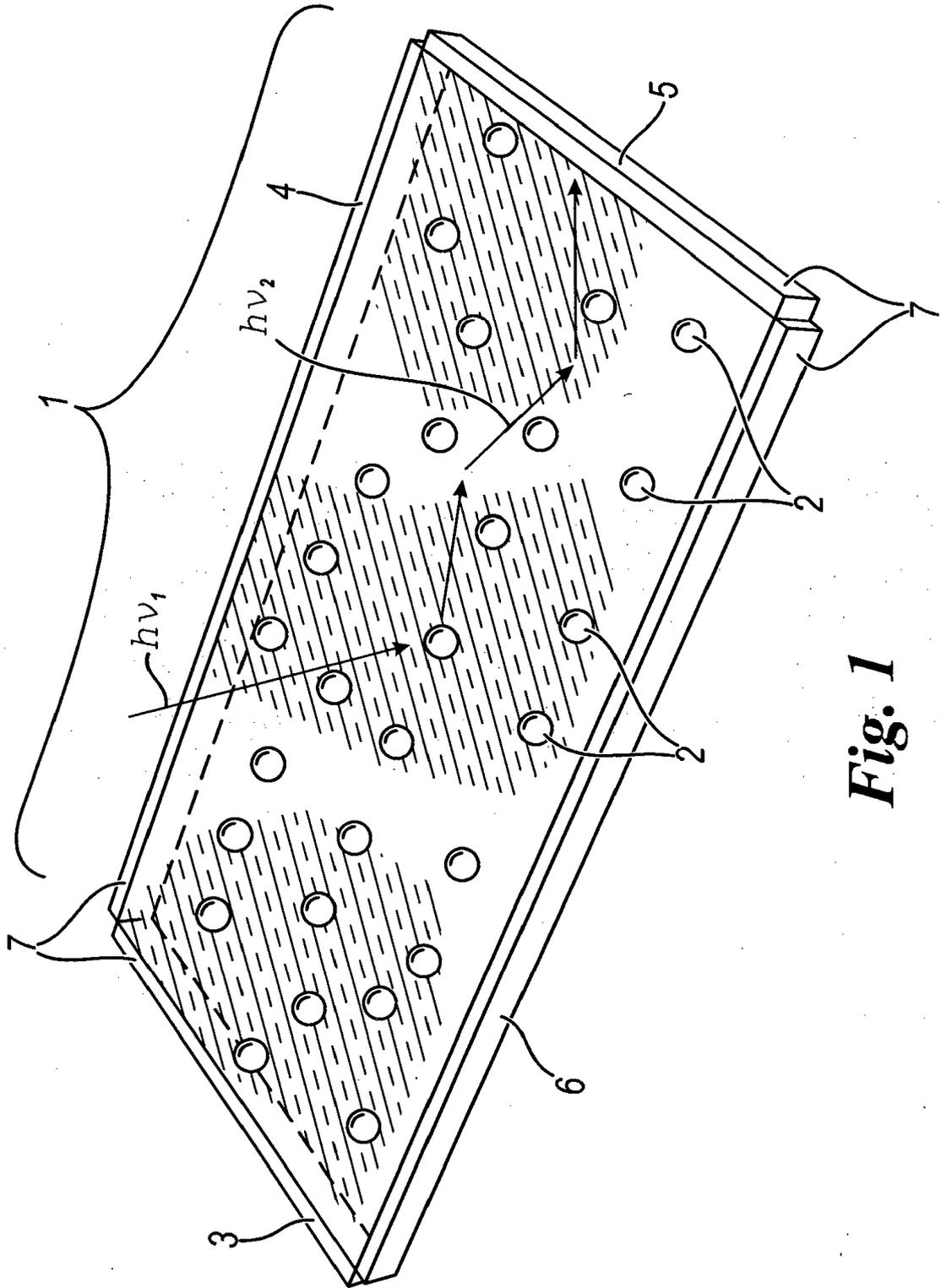


en la que

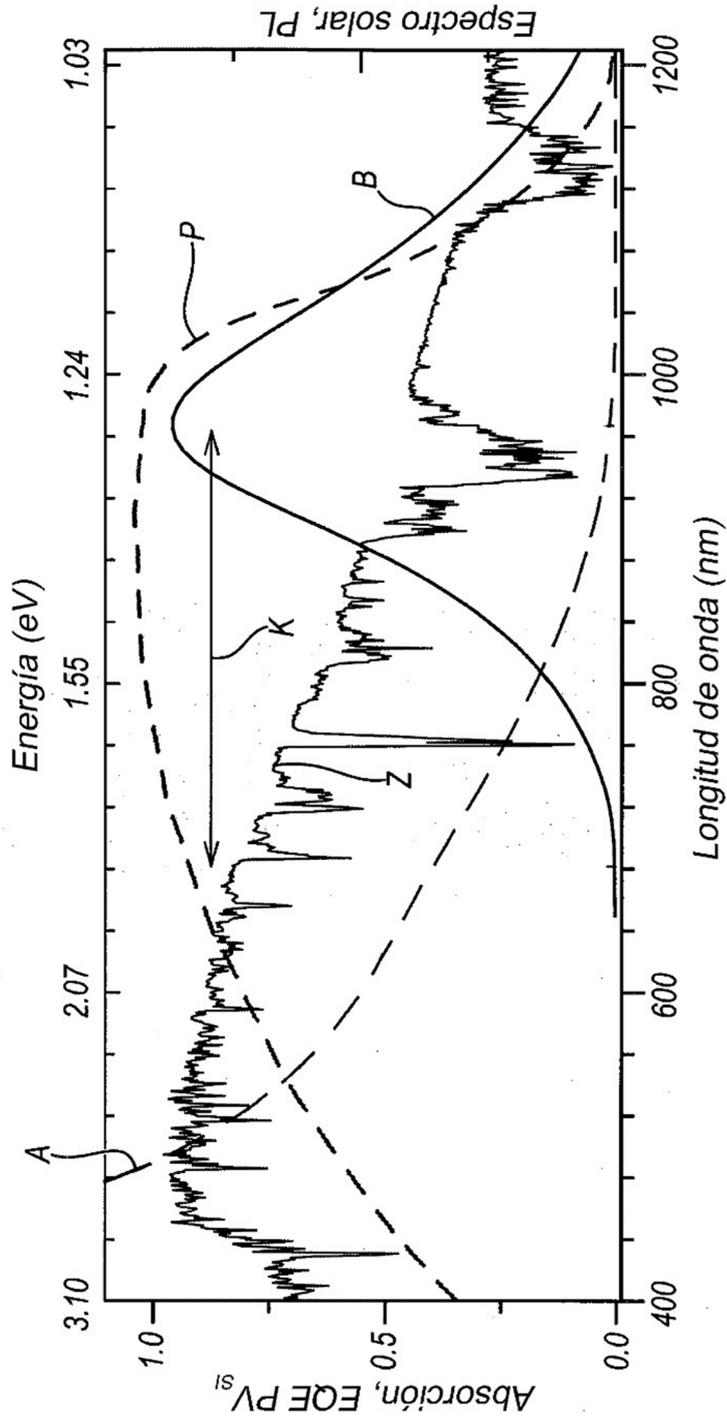
M<sup>I</sup> es un metal de transición del grupo I<sub>B</sub> o del grupo 11 en la nomenclatura de la IUPAC,  
M<sup>III</sup> es un metal de transición del grupo III<sub>A</sub> o del grupo 13 en la nomenclatura de la IUPAC,  
M<sup>II</sup> es un metal de transición, y  
A<sup>VI</sup> es un calcógeno del grupo VI<sub>A</sub> o del grupo 16 en la nomenclatura de la IUPAC,  
B<sup>VI</sup> es un calcógeno del grupo VI<sub>A</sub> o del grupo 16 en la nomenclatura de la IUPAC,

x son los átomos del elemento B<sup>VI</sup> y  
2-x son los átomos del elemento A<sup>VI</sup>.

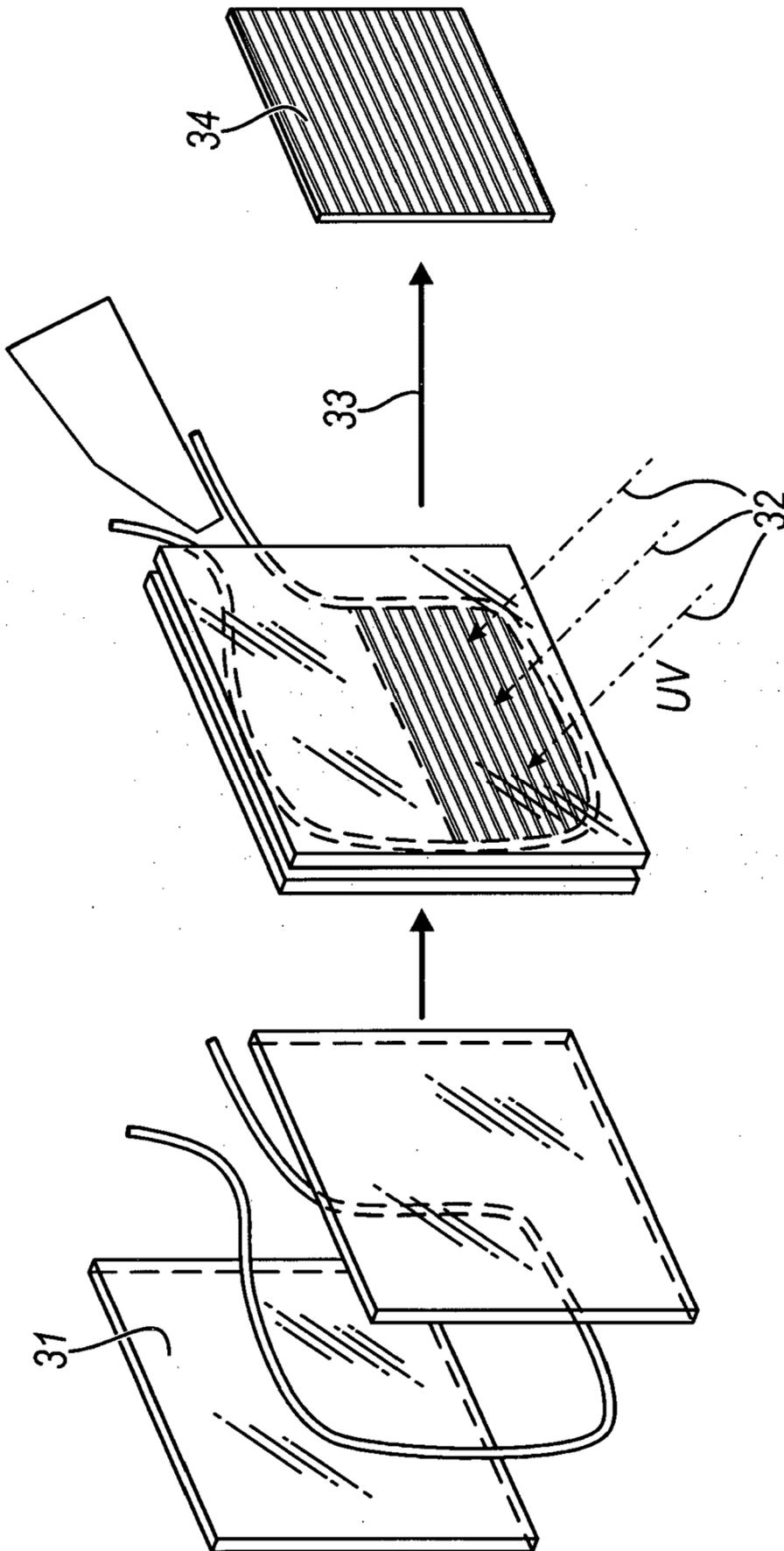
- 5 9. Concentrador solar según la reivindicación 1, caracterizado por que los nanocristales están libres de metales pesados.
10. Concentrador solar según la reivindicación 1, caracterizado por que los nanocristales presentan un desplazamiento de Stokes grande de más de 0.2 eV.
- 10 11. Concentrador solar según la reivindicación 9, caracterizado por que el cuerpo (1) comprende por lo menos uno de los polímeros siguientes: poliacrilatos y polimetil metacrilatos, poliolefinas, polivinilos, resinas epoxi, policarbonatos, poliacetatos, poliamidas, poliuretanos, policetonas, poliésteres, policianoacrilatos, siliconas, poliglicoles, poliimidias, polímeros fluorados, policelulosa y derivados tales como metilcelulosa, hidroximetilcelulosa, polioxazinas y vidrios a base de sílice.
- 15 12. Concentrador solar según la reivindicación 1, caracterizado por que presenta una configuración similar a una lámina en la que los nanocristales están dispersados en una matriz de plástico o vidrio a base de sílice.
- 20 13. Concentrador solar según la reivindicación 1, caracterizado por que presenta una configuración similar a una película.
14. Ventana para una construcción o para una estructura móvil, que comprende por lo menos una parte realizada mediante un concentrador solar luminiscente según la reivindicación 1.



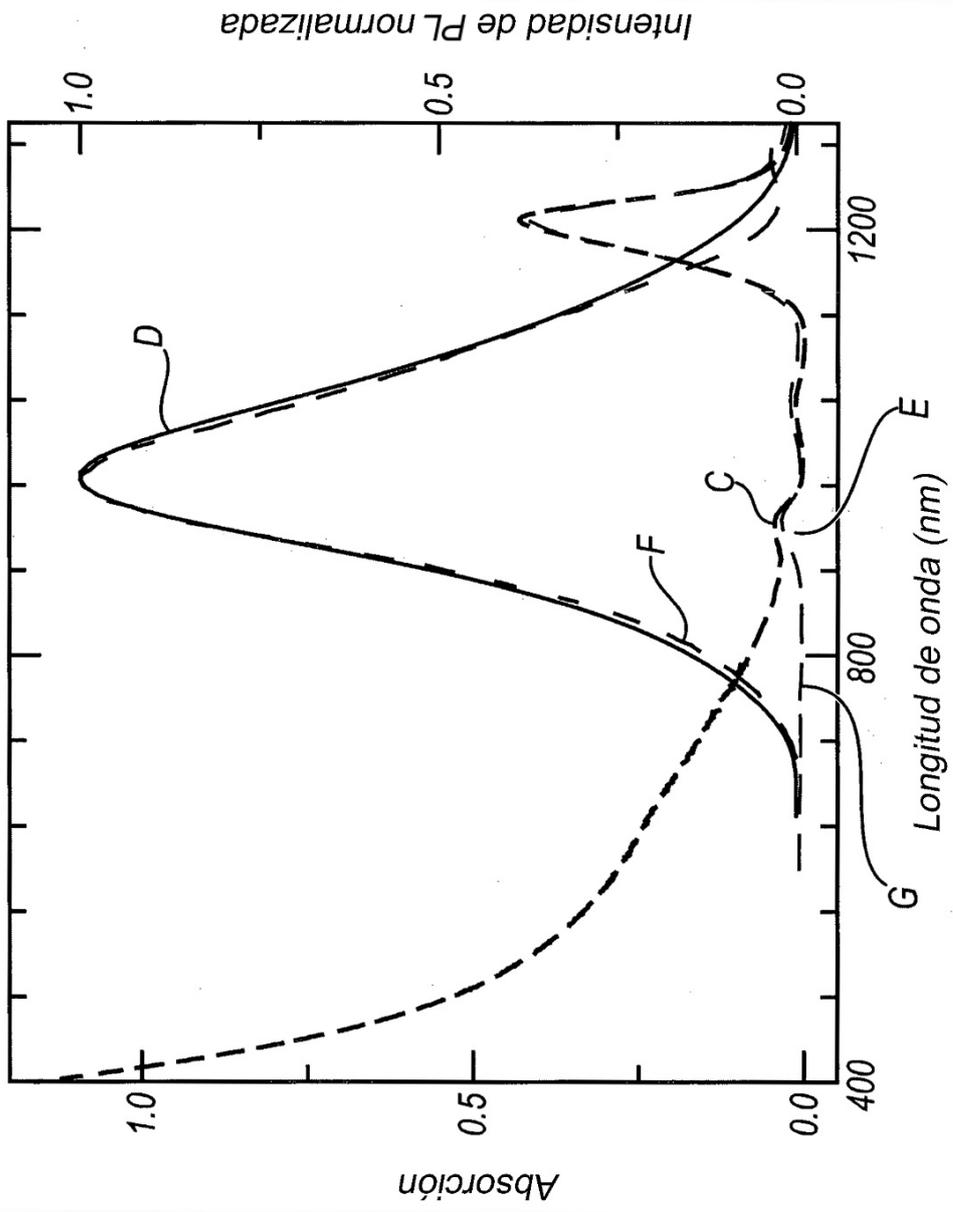
**Fig. 1**



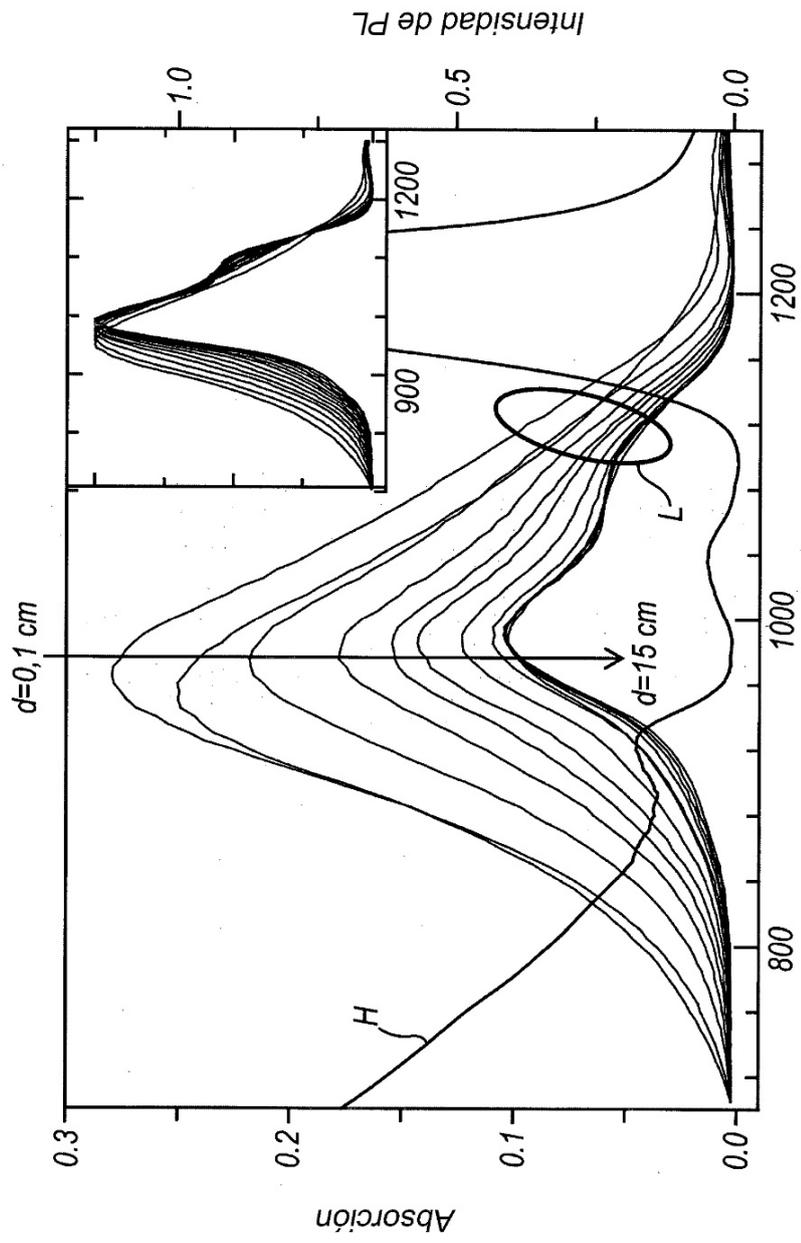
**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**



**Fig. 5**