(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109196660 A
(43)申请公布日 2019.01.11

(21)申请号 201780032736.9

(22)申请日 2017.04.24

(30)优先权数据
UA2016A002918 2016.04.27 IT

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2018.11.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/059659 2017.04.24

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2017/186642 EN 2017.11.02

(71)申请人 米兰比可卡大学
地址 意大利米兰

(72)发明人 S·布洛维利 F·梅伊纳迪

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 谭冀

(51)Int.Cl.
H01L 31/054(2006.01)

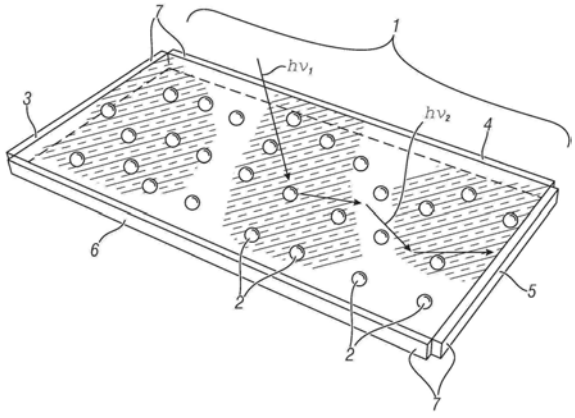
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54)发明名称

基于间接带隙半导体纳米晶的大面积发光的太阳能聚集器

(57)摘要

本发明的主题是发光的太阳能聚集器，其包含玻璃状或塑料基体，该玻璃状或塑料基体含有胶态间接带隙半导体纳米晶并特别地含有硅纳米晶。



CN 109196660 A

1.发光的太阳能聚集器，包含聚合物材料或基于二氧化硅的玻璃的本体(1)并包含胶态纳米晶(2)，其特征在于后者是间接带隙半导体纳米晶。

2.根据权利要求1的太阳能聚集器，其特征在于该纳米晶(2)选自以下的胶态纳米晶：1)第IV_A族或IUPAC命名法的第14族中的元素例如碳、硅、锗、锡，和它们的化合物例如SiC，以及它们的合金；2)第III_A和V_A族或IUPAC命名法的第13和15族中的元素的化合物例如BN、BP、BAs、$B_{12}As_2$、AlP、AlS、GaP，和它们的合金；3)第VI_B和VI_A族或IUPAC命名法的第6和16族中的元素的化合物例如MoS_2；4)其他间接带隙半导体例如CuS_2和GaSe。

3.根据权利要求1的太阳能聚集器，其特征在于该纳米晶(2)没有额外的钝化。

4.根据权利要求1的太阳能聚集器，其特征在于该纳米晶(2)覆盖有有机或无机材料的额外钝化层。

5.根据权利要求2的太阳能聚集器，其特征在于该间接带隙半导体纳米晶(2)具有至少一个尺寸比得上或小于对应的块体材料的玻尔激子直径。

6.根据权利要求1的太阳能聚集器，其特征在于其具有尺寸在$5cm^2$和$16m^2$之间的片状构造。

7.根据权利要求1的太阳能聚集器，其特征在于塑料本体是聚合物或基体或基于二氧化硅的玻璃状基体。

8.根据权利要求1的太阳能聚集器，其特征在于这样的基体包含以下聚合物中的至少一种：聚丙烯酸酯类和聚甲基丙烯酸甲酯类，聚烯烃类，聚乙烯基类，环氧树脂类，聚碳酸酯类，聚乙酸酯类，聚酰胺类，聚氨酯类，聚酮类，聚酯类，聚氰基丙烯酸酯类，有机硅类，聚乙二醇类，聚酰亚胺类，氟化聚合物，聚纤维素和衍生物例如甲基纤维素、羟甲基纤维素，聚噁嗪和基于二氧化硅的玻璃。

9.根据权利要求1的太阳能聚集器，其特征在于该纳米晶以重量计在0.001％和5％之间的百分数分散在塑料基体或基于二氧化硅的玻璃状基体中。

10.根据权利要求1构造的聚集器，其特征在于该间接带隙纳米晶分散在覆盖该聚集器的本体(1)的膜中。

11.根据权利要求1的太阳能聚集器，其特征在于其具有平面的或弯曲的形状。

12.用于建筑或移动结构的窗，包含至少一个由根据权利要求1的发光的太阳能聚集器构造的零件。

基于间接带隙半导体纳米晶的大面积发光的太阳能聚集器

[0001] 本发明涉及根据主要权利要求的前序部分的太阳能聚集器。

[0002] 如所知的,发光的太阳能聚集器(或LSC)包含限定了聚集器本体的玻璃或塑料波导,其掺杂有通常被称作荧光团的高发射性元素,或涂覆有含有高发射性元素的膜。直射和/或漫射太阳光被这样的荧光团吸收并以更长的波长被再发射。以这种方法产生的冷光通过全内反射传播至波导的边缘,并通过附着至聚集器本体的周长的光伏电池转化成电能。

[0003] 通常地,这样的发光的太阳能聚集器包含具有片或平行六面体的通用形式的本体(限定了上述波导),其掺杂有有机或有机金属荧光团或基于胶态纳米颗粒的荧光团。或者这样的本体的表面涂覆有含有荧光团的薄膜。

[0004] 荧光团吸收太阳光(漫射和入射太阳光两者)并且通过荧光或磷光将其以较长的波长再发射。通过全内反射将所发射的光导向波导的边缘,在此通过位于沿波导的侧面或周围表面的小光伏电池将所发射的光转化成电。通过适当选择波导中的荧光团浓度和波导的光学性质,可构造具有期望的透明程度和任意形状的器件,该器件可容易被包括在建筑(例如光伏窗)中。

[0005] 因此发光的太阳能聚集器是比以太阳辐射的几何浓度为基础工作的已知系统(其需要跟踪光源的机构)更实用的器件。

[0006] 最终,因为位于聚集器(充当波导)边缘的光伏电池间接地被聚集器内产生的冷光照亮,所以发光的太阳能聚集器没有经历如在普通的大型和薄膜光伏板中那样的任何效率损失和源于其上产生的阴影的电应力。

[0007] 为了获得高效的太阳能聚集器,荧光团需要是高度光稳定的并具有在光谱可见光和近红外区域中宽的吸收谱,高的发光效率和在荧光团自身吸收谱和光发射谱之间最大可能性的能量分离(由术语“Stokes位移”表示)。后一要求对于制造大的聚集器是必需的,在大的聚集器中由给定荧光团发射的光在到达聚集器本体的边缘之前不得不行经相对长的路径。

[0008] 已知使用高发射性但相对可光降解的有机荧光团。它们的Stokes位移通常受限制并且这导致由再吸收通过荧光团自身发射的光所致的大量光损失。

[0009] 还已知使用由具有宽的Stokes位移的有机稀土络合物限定的荧光团;然而这样的元素仅能够利用小部分的太阳光谱和/或展现出非常低的发光效率。当胶态纳米晶(QD)被用作包含在太阳能聚集器的本体或波导中的发射极时遇到了相似的问题。虽然这样的纳米晶具有高的发射产率(emission yield)和高的光吸收系数,但是它们通常具有在吸收谱和发射谱之间大的重叠,其导致所发射光的强的再吸收。这一事实阻碍构造具有大尺寸的太阳能聚集器,并且仅可获得具有非常小面积的器件。

[0010] 最近还使用了胶态纳米晶(QD或“量子点”),其展现宽的吸收谱和高效的发光,并还可经调节以捕获或收集在可见光或近红外(NIR)光谱区域内最大的太阳辐射,以便获得来自发光的太阳能聚集器(LSC)的最大的响应。这还通过选择异质结构的或掺杂的纳米晶或使用导致在吸收功能和发射功能之间内在解耦联的三元半导体组合物来实现。

[0011] 以本文件的所有者的名义采用序号PCT/IB2016/000032提交的文本描述了太阳能聚集器，其包含聚合物材料或含有胶态纳米晶的基于二氧化硅玻璃的本体，其中后者是含有以下的至少三元硫族元素半导体纳米晶：第I_B族或IUPAC命名法的第11族中的过渡金属，第III_A族或IUPAC命名法的第13族中的金属，和至少一种来自第VI_A族或IUPAC命名法的第16族的硫族元素。

[0012] 该专利文本(指出各种类型的可用半导体)描述了解决方案，通过该解决方案可获得具有以下的太阳能聚集器：大尺寸(多至数百线性厘米)，由于所发射光的再吸收所致的有限的光损失，高透明度，该太阳能聚集器还适合于用作建筑结构或移动结构(例如机动车辆或一般而言的车辆)内的光伏窗。

[0013] 为前述PCT申请的主题的聚集器虽然解决了在提交该申请之前已知的各种的太阳能聚集器问题，但是需要在地球上并不大量地广泛存在的用于构造它们的材料或元素。由此可见获得所述材料的成本从经济角度和从政治角度都是非常高的，结果是含有它们的LSC的高成本。

[0014] US2007/0012355描述了太阳能电池，其包括半导体基底层、在该半导体基底层上方的半导体纳米晶络合物、和在该半导体纳米晶络合物上方形成的半导体发射极层。半导体纳米晶络合物的目的是通过产生所谓的“中间带隙电池”改变太阳能电池的内在吸收性质。

[0015] 这一现有文献没有描述发光的太阳能聚集器或建议在发光的太阳能聚集器中使用QD。

[0016] 本发明的目的是提供与已知解决方案相比改进的发光的太阳能聚集器(LSC)。

[0017] 特别地，本发明的一个目的是提供使用胶态纳米晶的太阳能聚集器，其中在吸收功能和发射功能之间存在解耦联，因此可具有高效率，或提供具有由再吸收所致的非常低或甚至可忽略的(虽然不为零)光损失并同时与相似的已知LSC相比具有非常低的构造成本的太阳能聚集器。

[0018] 另一个目的是提供器件或太阳能聚集器，其可使用在地球上大量地存在且几乎全球广泛分布的材料构造，因此允许进一步降低制备LSC的成本和关于获得这种材料的政治约束。

[0019] 另一个目的是提供器件或太阳能聚集器，其具有延伸至整个可见光和近红外(NIR)区域的吸收谱，从而最大化可利用以便产生电能的太阳光的分数，全部通过合适地控制在LSC中含有的材料的颗粒尺寸。

[0020] 将通过根据所附权利要求的发光的太阳能聚集器实现对本领域技术人员而言明显的这一个和其他目的。

[0021] 为了更好地理解本发明，纯粹以非限制性示例方式附上以下附图，其中：

[0022] 图1显示包含聚合物基体的发光的太阳能聚集器(LSC)的示意图，该聚合物基体包含胶态纳米晶或QD；

[0023] 图2显示为了获得图1中器件或聚集器在473nm处光学激发下硅QD的吸收谱(曲线A)和光致发光谱(曲线B)；

[0024] 图3显示为了获得用于构造根据本发明的LSC的电池的工序示意图；

[0025] 图4显示来自在473nm处激发下激发用于示例器件的硅QD的吸收谱(曲线E)和光致

发光谱(曲线F和G)的对比,曲线F和G涉及在太阳能聚集器边缘处收集的LSC的冷光谱,该太阳能聚集器的尺寸为144cm^2,含有在距边缘距离分别为d＝0.5cm(对于曲线F而言)和d＝12cm(对于曲线G而言)处激发的硅QD;

[0026] 图5采用三维图像形式显示涉及使用具有不同曲度的LSC在距激发区域不同距离d处获得的光致发光光信号的曲线。

[0027] 参考所述附图,发光的太阳能聚集器或LSC包含本体1,该本体可由玻璃或塑料材料构造,其中存在纳米晶,纯粹出于描述目的将该纳米晶表示为在聚集器本体1内可易于识别的元件;将这些纳米晶(QD)或纳米颗粒表示为2。在本体1的边缘3、4、5、6处存在光伏电池7,其能够收集由本体1中存在的QD发射的光辐射(表示为hv_2)并将其转化成电。器件本体上的入射辐射表示为hv_1。

[0028] 或者可将纳米晶嵌入涂覆聚集器本体的塑料或玻璃膜中。

[0029] 可用不同的材料获得LSC的本体1,或该本体所涂覆的膜。通过示例但非限制性的方式,后者可为:聚丙烯酸酯类和聚甲基丙烯酸甲酯类,聚烯烃类,聚乙烯类,环氧树脂类,聚碳酸酯类,聚乙酸酯类,聚酰胺类,聚氨酯类,聚酮类,聚酯类,聚氰基丙烯酸酯类,有机硅类,聚乙二醇类,聚酰亚胺类,氟化聚合物,聚纤维素和衍生物如甲基纤维素、羟甲基纤维素,聚噁嗪,玻璃或二氧化硅基底。

[0030] 纳米晶或纳米颗粒是尺寸通常小于具有相同组成的相应块体材料的玻尔激子直径(通常小于10nm)特性从而展现出量子限制的元素。这些QD有能力展现出接近100％的光致发光效率和通过颗粒尺寸控制所选择的发射谱,这使它们可优化地与包括单结和多结器件的各种类型的太阳能电池集成。

[0031] 根据本发明的一个基础特性,用作所述LSC中发射极的胶态纳米晶是间接带隙半导体QD,其通过非穷举实例的方式包含:1)第IV_A族或IUPAC命名法的第14族的元素例如碳、硅、锗、锡和它们的化合物例如SiC和合金;2)第III_A和V_A族或IUPAC命名法的第13和15族中元素的化合物例如BN、BP、BAs、$B_{12}As_2$、AlP、AlS、GaP和它们的合金;3)第VI_B和VI_A族或IUPAC命名法的第6和16族中元素的化合物例如MoS_2;4)其他间接带隙半导体例如CuS_2和GaSe。

[0032] QD的这种特定选择可构造具有大尺寸(几十/几百线性厘米)的发光的太阳能聚集器,且具有由所发射光的再吸收所致的有限光损失。分散在固体基体或本体1中或其所涂覆的膜中的纳米晶浓度(按重量计通常在0.001％和5％之间)确定在聚集器或器件中的透明水平并因此可制造适合于用作建筑结构(例如建筑物)或移动结构(例如机动车辆)内光伏窗的半透明太阳能聚集器。

[0033] 间接带隙半导体(例如硅)的选择源于以下事实,这些中的许多是地球上最丰富的元素之一并且它们的年生产量达到几百万吨。

[0034] 除了这一点,在间接带隙半导体(例如硅)中,从导带至价带的能量转化中的光发射通常是可忽略的。然而,如果这种类型的半导体被它们的大块形状限制在尺寸与它们的玻尔激子直径相当或更小的纳米颗粒(通常称为量子限制),纳米结构可变为强烈发光的因为它们部分克服了涉及动量守恒的物理选择规则。以这种方式,在硅甚至大于50％的情况下,它们的发射效率可达到高值,具有通过改善生长过程和表面钝化从而改进的进一步可能性。控制量子限制还可控制纳米颗粒的吸收和发射能量。例如在硅的情况下,可将NIR谱区域中胶态纳米晶的光吸收谱和光致发光谱调节至光谱的可见光区域。

[0035] 由于一些间接带隙纳米晶例如硅、碳和锗，还可构造大面积的LSC，其独占地包含在地球上高丰度的无毒材料。

[0036] 间接带隙QD例如硅具有对于发射的光而言非常低的再吸收容量；这一事实与在这些QD和限定LSC结构的聚合物基质之间的高兼容性一起使得使用没有再吸收和扩散损失的几乎理想的LSC器件成为可能。

[0037] 由于抑制了光致发光再吸收，定量性能评定指出可采用各种尺寸(甚至超过100×100cm^2)且以还高于5％的转化效率构造这些LSC。

[0038] 最后，使用插入聚合物基质中的所述QD，与应用于平屋顶的光伏板的情况相比，可构造还具有复杂曲度的有源(active)光伏结构元件，其扩大了可将它们包含在结构中的程度，而来自光伏电池的电输出没有显著下降。

[0039] 通过将间接带隙QD应用于构造低再吸收LSC的非排他实例的方式，以下我们参考图2报道了最初所述基于硅QD的LSC的性质。

[0040] 图2显示分散在用于制造LSC波导的聚十二烷基甲基丙烯酸酯(PLMA)基体中的硅QD的光吸收谱和光致发光谱，连同太阳能地面辐射谱。

[0041] 在图2中，由字母A所指的曲线代表硅QD的吸收，而由字母B所指的曲线代表光致发光。由C所指的曲线代表太阳辐射谱，而暗带(在图2中由D所指)代表纳米复合材料的透明窗，其位于930nm处聚合物基体的C-H振动谐波和QD吸收开始之间。

[0042] 光致发光谱(曲线B)在形成LSC结构或本体的复合材料的优化NIR透明窗中具有峰，其确保由大的聚集器尺寸所引起的最小再吸收损失。

[0043] 为了通过实验建立用于构造具有大的有效面积的LSC的QD的适用性，制备了交联的半透明聚十二烷基甲基丙烯酸酯LSC，其中长的侧链防止纳米晶聚集并确保可制造具有高光学品质的聚合物-QD纳米复合材料。

[0044] 制造工序包括在小体积十二烷基甲基丙烯酸酯单体(LMA)中初始润湿QD大约3小时从而确保各个颗粒分散良好。然后将如此获得的混合物与自由基光引发剂(IRGACURE 651，采用以重量或w/w计1％的数量)和乙二醇二甲基丙烯酸酯(EGDM，其充当交联剂)一起添加至大体积的单体。通过选择适当数量的EGDM，可制备用QD掺杂的P(LMA-共-EGDM)纳米复合材料，其具有期望的机械刚性但是同时可构造柔性且可折叠的LSC太阳能聚集器。

[0045] 例如以重量计(w/w)80％比20％的LMA与EDGM比率导致刚性波导，而添加以重量计(w/w)仅10％的EGDM可获得柔性太阳能聚集器或LSC。

[0046] 重要的是连接主链并确保LSC扁平本体的机械稳定性的EGDM分子位于纳米复合材料的疏水部分并因此与QD分离使得它们没有不利地影响它们的电子性质。

[0047] 在混合大约20分钟之后并且在整体已经放入超声浴30分钟之后，通过以下通常用于制备光学级聚合物片材的单元浇注(cell-casting)工序获得太阳能聚集器。

[0048] 图3用图解方式说明用于获得太阳能聚集器片材的方法。简要地说，将如上所述获得的均匀混合物倒入回火玻璃模具31中，其具有极小的粗糙度(参见图3中由箭头R所指的阶段)并用365nm下的光辐射25分钟以激活自由基聚合反应。然后通过将已经获得的保持在黑暗环境中30分钟以完成后者，在此之后可将波导或LSC从模具移除，切割成具有期望尺寸的部分并可使边缘光滑。

[0049] 以上在图3中指出，其中在左手侧显示并由箭头F所指的代表通过结合两个片材31

构造模具,在两个片材之间有柔性密封元件31A;在这些片材结合在一起之后将以上所指的混合物插入模具中(箭头R)然后至获得太阳能聚集器的最后阶段(由34所指),而箭头33指出导致所获得的聚集器的上述工序的最后阶段。

[0050] 对于制造含有高效间接带隙QD的LSC而言重要的方面是在将QD包含在聚合物纳米复合材料之后保持纯QD的光学性质。在含有硅QD的纳米复合材料的光谱学研究中,对比与在纳米复合材料中存在的浓度相同浓度的硅QD的甲苯溶液,发现了相同的或基本上相同的光谱性质。进行测试的两种体系展现出基本上相似的发射动力学,其中对于聚合物中存在的硅QD而言弱的加速度(可能与额外的非辐射通道的活化有联系)和与甲苯中发射量子效率值相比在纳米复合材料中发射量子效率值非常小的下降有关。根据金属硅化物QD不受额外的钝化保护的事实,特别容易看出在聚合反应自由基催化剂和UV辐射暴露于空气中后这些小的非辐射损失,这反而对于保护第I_B和III_A族金属硫族化物QD是必要的,其使用在用于按照以上述相同申请人的名义提交的在先专利的教导从而构造的太阳能聚集器的丙烯酸基体中。器件的制造条件下这种内在多用性与已知解决方案相比代表硅QD的重要的工业优势,因为其可获得用于太阳能聚集器的高效率发射极而没有招致用于它们的钝化外涂层的额外成本。

[0051] 获得的结果还展现出聚集器在可见光谱中具有高透明度。与此同时,转化效率可与至少使用太阳能聚集器所获得的改进的性能比较,该太阳能聚集器是以相同申请人的名义之前所提交专利的主题,该专利指出在含有间接带隙半导体QD的LSC中有效地消除了再吸收损失。

[0052] 为了直接评价根据本发明的LSC的再吸收损失,制备了具有大约144cm^2面积的含有硅QD的矩形聚合物材料片。在图4中曲线E显示纳米复合材料的光吸收谱。使用473nm的连续激发源获得了在图4中所示光致发光谱,其中曲线F显示距片材的边缘距离d=0.5cm处激发的光谱且曲线G显示距片材的边缘距离d=12cm处激发的光谱。

[0053] 对应于在片材的边缘处直接产生的冷光(曲线F)和在其内所引导的更远10cm的冷光(曲线G)的两个发射峰基本上是可叠加的,展现出再吸收损失被强烈地抑制,并确认通过使用间接带隙半导体QD可获得精确地位于图2中纳米复合材料的波导的优化NIR透明窗中央的发射。因此在图4中代表光致发光的曲线中小的差异指出甚至在LSC具有相对大尺寸的情况下与QD有关的再吸收损失同样小,还确认在纳米复合材料的优化透明带内QD发射。

[0054] 实验数据提供与模拟数据的优化一致性,证明了含有间接带隙半导体QD的LSC表现本质上与理想的器件相同,在理想的器件中被照亮表面的每个部分对由聚集器产生的总功率贡献相同。

[0055] 还构造了弯曲的LSC并且测试了通过这些弯曲的LSC获得光伏电流的能力。出于此目的使用与图2有关的所述工序构造了具有大约90cm^2面积的用硅QD(以重量计0.09%)掺杂P(LMA-共-EGDM)的测试LSC。为了能够弯曲片材,选择单体和交联剂之间(或LMA和EGDM之间)的比率为以重量计(w/w)90%:10%。为了能够实验地量化曲度对柔性LSC的波导性质的影响,测量了离开聚集器横向侧中的一个的光,同时提高激发区域和LSC边缘之间的空间分隔d。在相同的正常激发条件下和对于提高LSC曲度而言收集几何形状,其为按照中央角θ(其中这一角度对于扁平器件等于0°,而对于完全弯曲结构等于180°)量化的条件下,重复了对光传播的各种测量。

[0056] 在图5中显示随d变化的激发光学功率数据和前述角的测量输出，从图中可看出LSC的波导性质未受曲度影响。特别地，从图5注意到取决于曲度的角度，从LSC边缘发射的光强度基本上没有改变：这使其可考虑使用含有间接带隙QD的LSC用于制造具有复杂曲度(圆的，杯型的，球的，还可应用于普通瓦片的构型)的半透明光伏建筑元件而不引起由降低的光导能力所致光损失的可能性。

[0057] 基于间接带隙胶态纳米结构(其专有地基于在地球上丰富的材料，例如硅)的LSC的优势从以上显而易见。事实上通过在聚合的丙烯酸基体中包含间接带隙QD，多亏了在QD的发光谱和光吸收谱之间大且有效的谱分离，已经展现出可制备具有高光学品质的波导，谱本质上不受与再吸收LSC结构内所传导的冷光有关的光损失影响。

[0058] 将光转化成电的效率在具有大约150cm^2面积的表面上是高的(它可估算为光量子效率的30％左右)，且在可见光谱中具有高透明程度(大约70％)。这都使这些LSC成为用于构造不仅包含在建筑中还包含在移动装置例如机动车辆中的窗或其他光伏元件的优异候选者。

[0059] 许多间接带隙半导体(包括硅)的非常低的成本还意味着如此获得的太阳能聚集器片材是非常经济的。

[0060] 已经描述了本发明的特定实施方案；然而考虑以上描述的内容可获得其他实施方案并且应将其他实施方案视为落入以下权利要求的范围内。

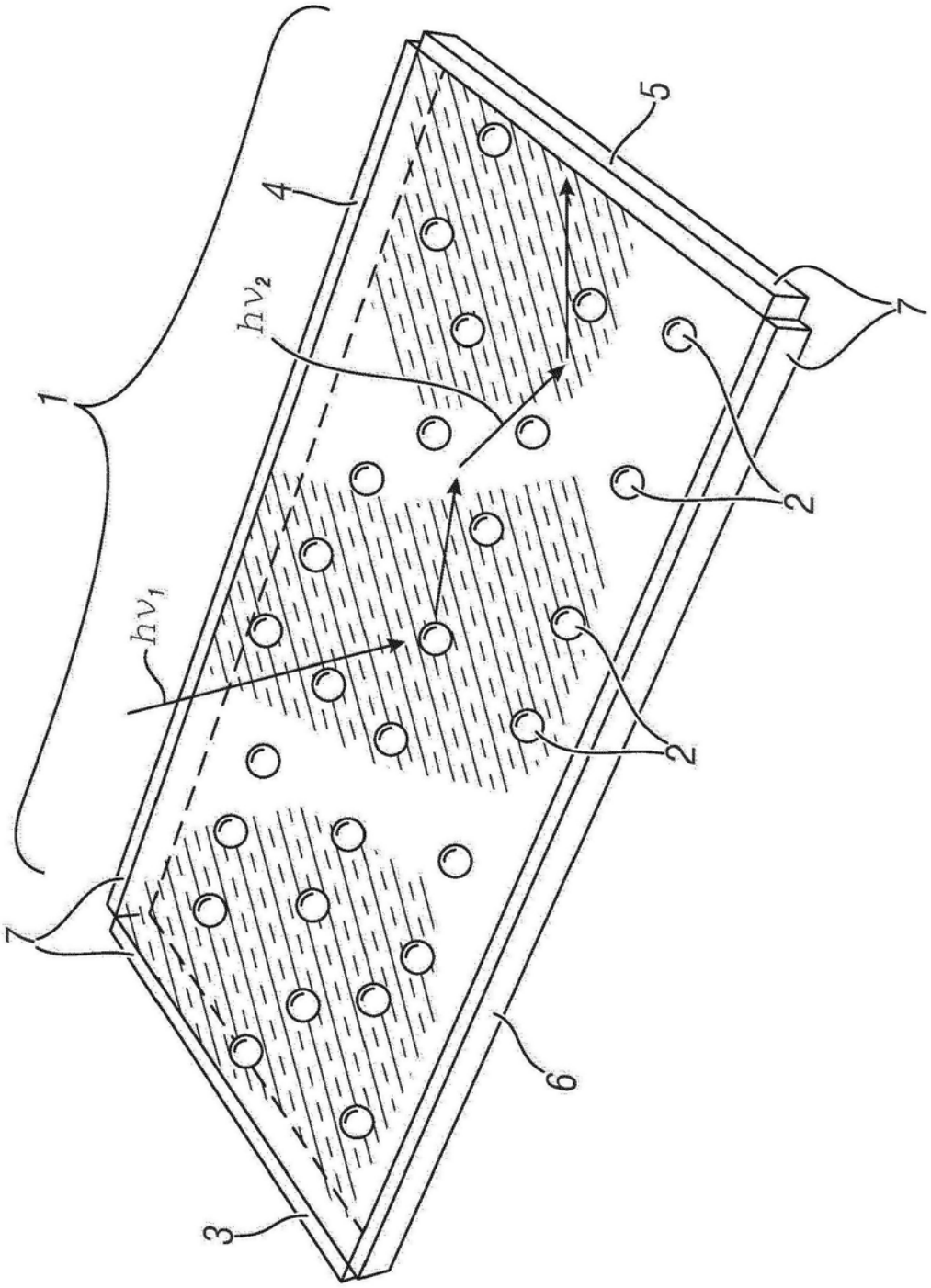


图1

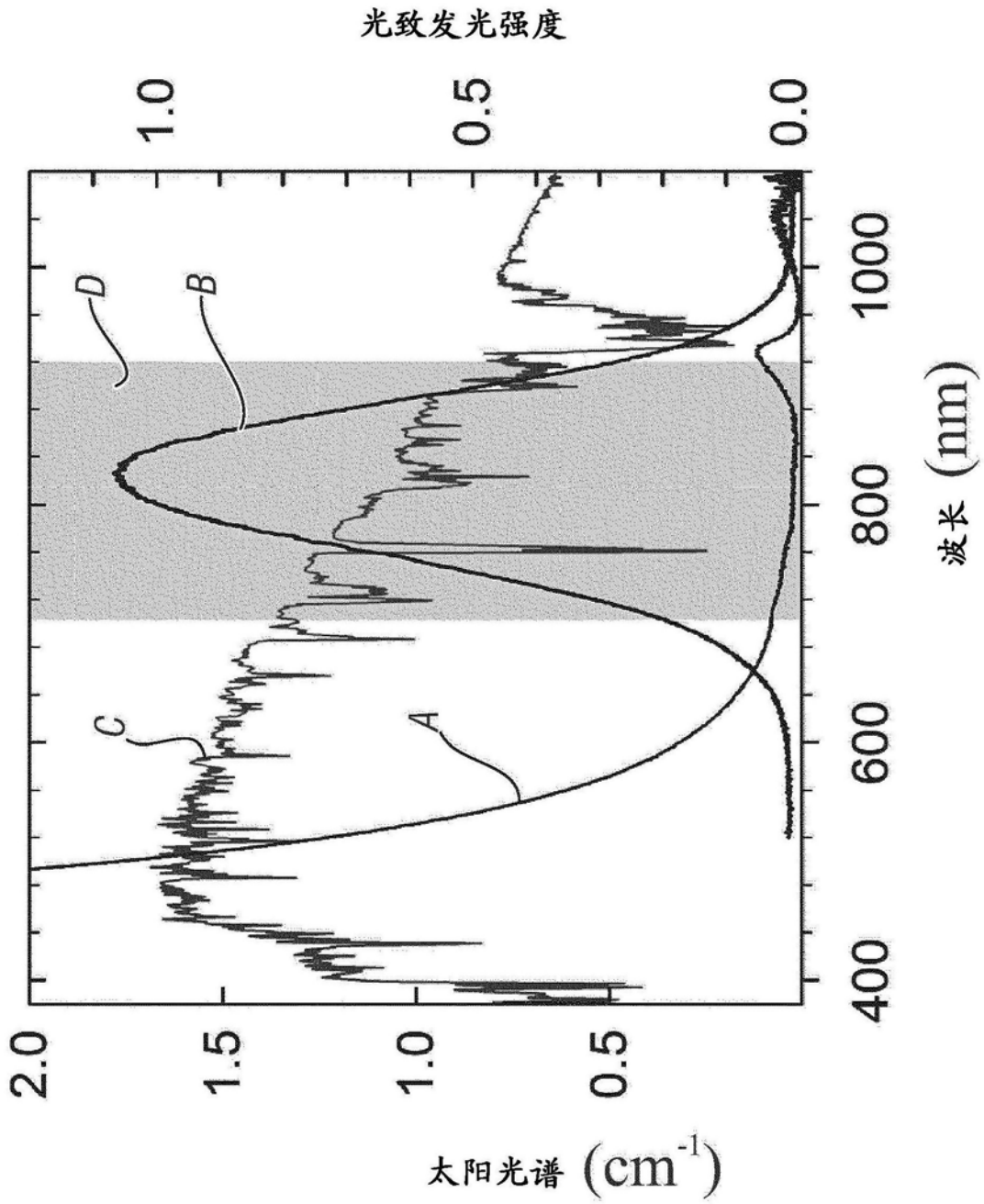


图2

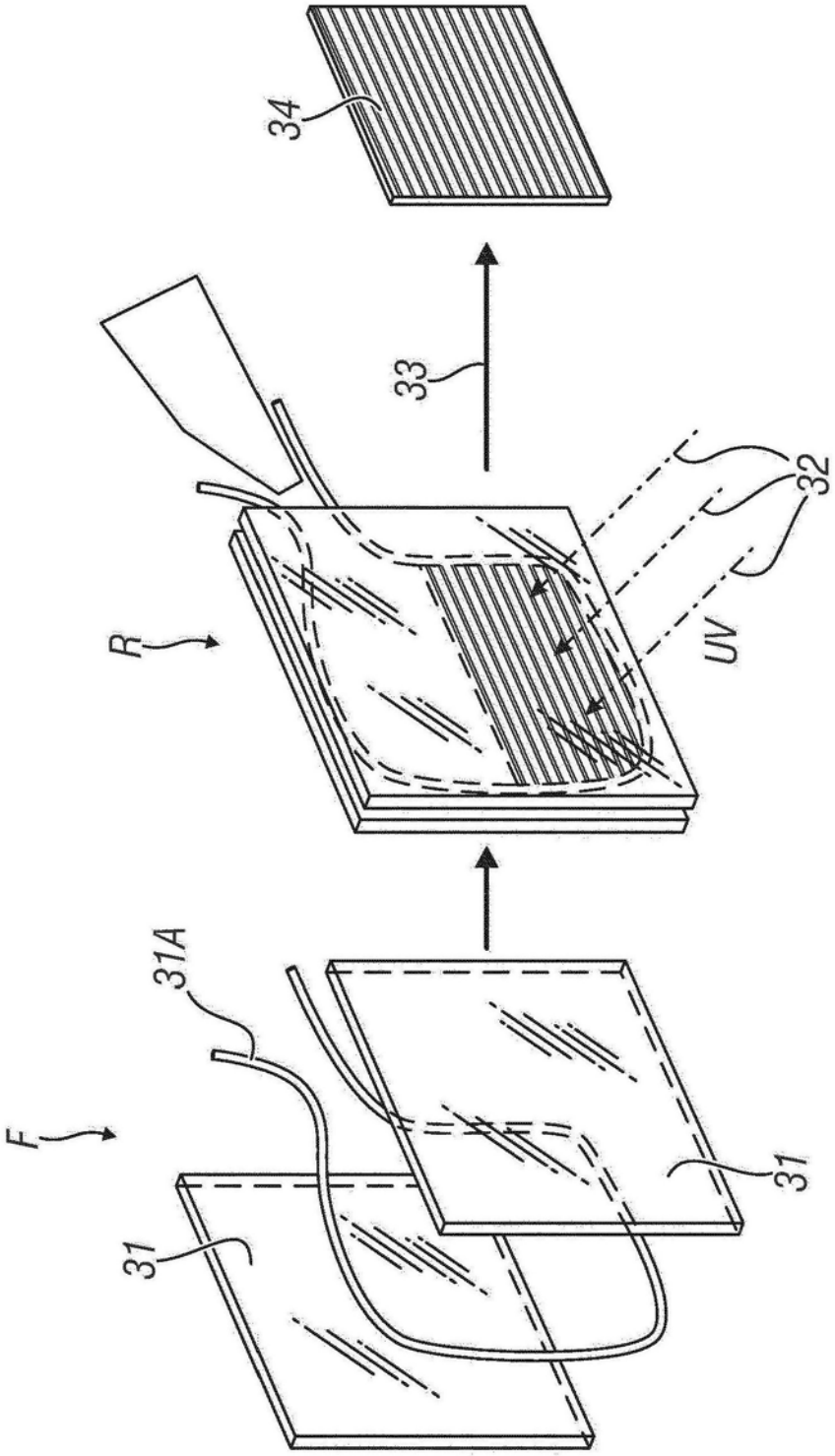


图3

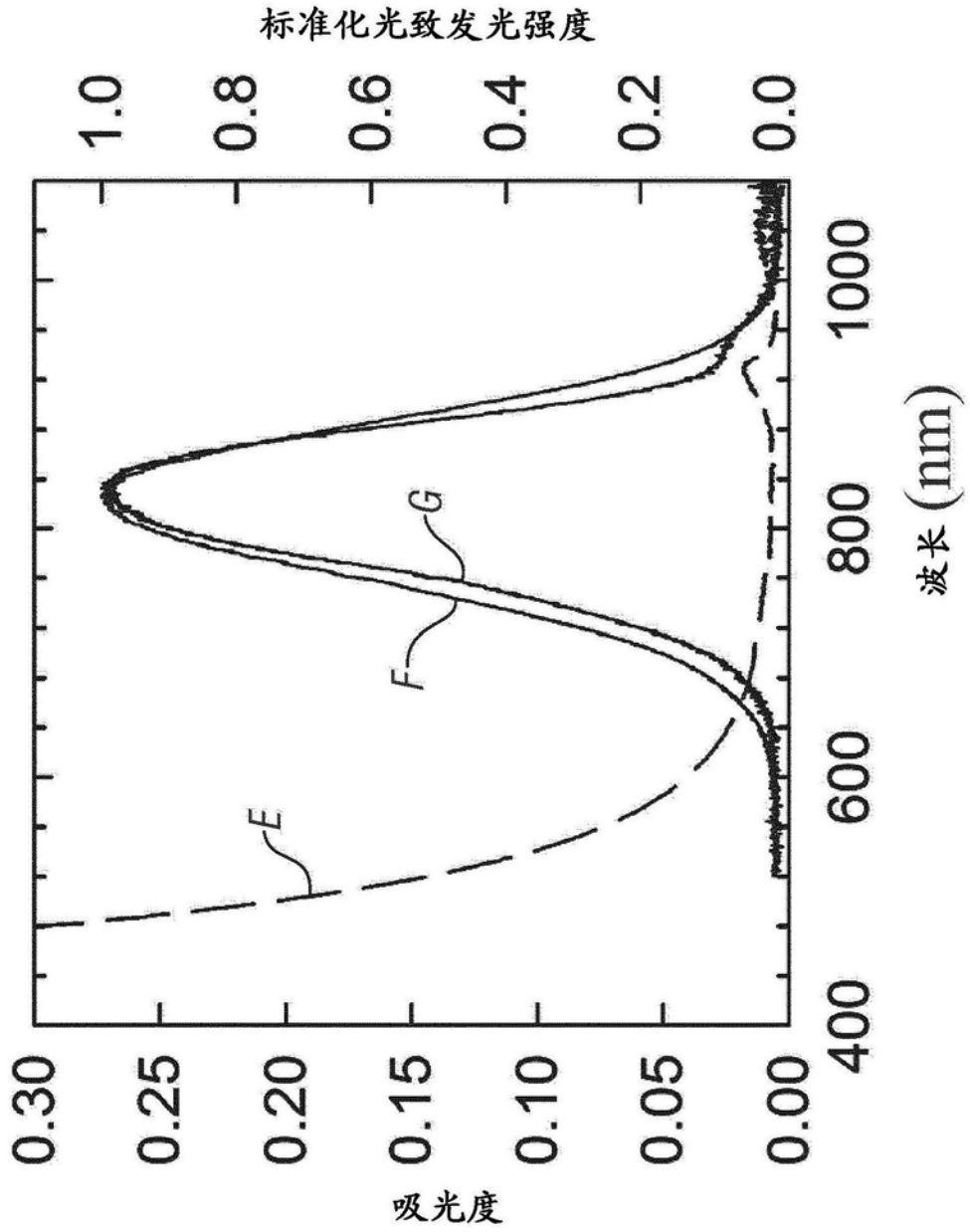

标准化光致发光强度
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
1000
800
600
400
波长 (nm)
G
F
E
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
吸光度

图4

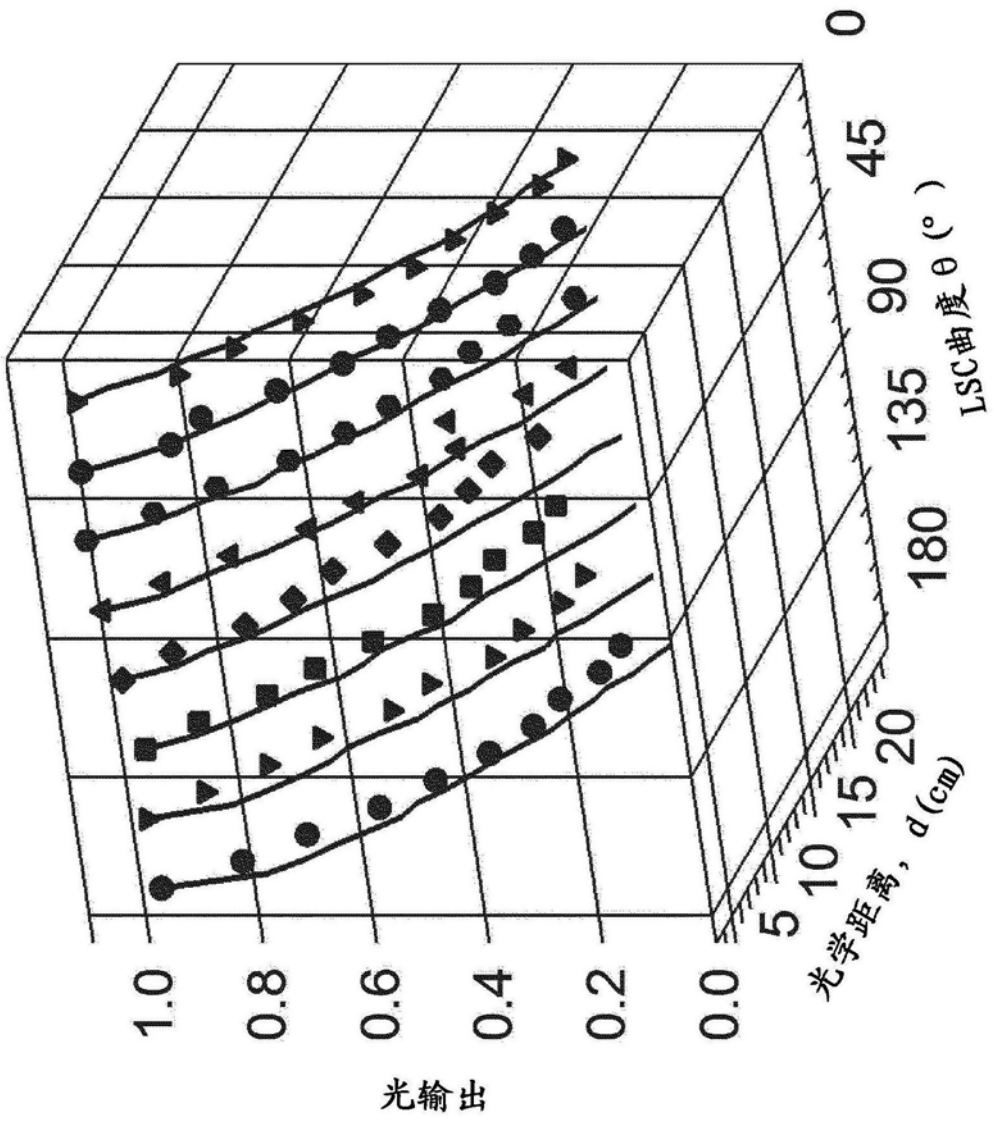


图5