

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



WIPO | PCT



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2013/132116 A1

(43) Fecha de publicación internacional
12 de septiembre de 2013
(12.09.2013)

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
C03C 3/095 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
C03C 4/10 (2006.01)

Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada.,
Facultad de Ciencias, Avda. de los Castros 48, 39005
Santander, Cantabria (ES).

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2013/000044

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) Fecha de presentación internacional:
19 de febrero de 2013 (19.02.2013)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P201200258 7 de marzo de 2012 (07.03.2012) ES

(71) Solicitante: UNIVERSIDAD DE CANTABRIA [ES/ES];
Pabellón de Gobierno, Avda. de los Castros, 39005
Santander, Cantabria (ES).

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*):
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventores: GÓMEZ SALCES, Susana; Departamento Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada., Facultad de Ciencias, Avda. de los Castros 48, 39005 Santander, Cantabria (ES). RODRIGUEZ GONZÁLEZ, Fernando; Departamento Ciencias de la Tierra y Física de la Materia Condensada., Facultad de Ciencias, Avda. de los Castros 48, 39005 Santander, Cantabria (ES). VALIENTE BARROSO, Rafael; Departamento Física Aplicada, Facultad de Ciencias, Avda. de los Castros 48, 39005 Santander, Cantabria (ES). BARREDA ARGÜESO, José Antonio; Departamento

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: HIGH TRANSMITTANCE GLASS, METHOD FOR PRODUCING SAME AND PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS THEREOF

(54) Título : VIDRIOS DE ALTA TRANSMITANCIA, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y APLICACIONES FOTVOLTAICAS

(57) Abstract: The present invention describes a glass that has the following composition (percentages are expressed in % by weight in relation to the total weight of the composition): 60 - 80 % SiO₂; 10 - 20 % Na₂O; 5 - 15 % CaO; 0.01 % Al₂O₃; 0.01 - 1 % SO₃; 0.01 - 5 % MgO; 0.01 - 5 % Bi₂O₃ and/or CeO₂ and 0.01 - 6 % of one or several selected additives of the group formed by Eu₂O₃, Pr₆O₁₁, Yb₂O₃, Er₂O₃ and Al₂O₃:Cr₂O₃. The present invention also describes a method for obtaining same from raw material or recycled glass and the application thereof in photovoltaic panels.

(57) Resumen: La presente invención describe un vidrio que presenta la siguiente composición (porcentajes expresados en % en peso respecto al peso total de la composición): 60 - 80 % de SiO₂; 10 - 20 % de Na₂O; 5 - 15 % de CaO; 0,01 - 5 % de Al₂O₃; 0,01 - 1 % de SO₃; 0,01 - 5 % de MgO; 0,01 - 5 % de Bi₂O₃ y/o CeO₂ y 0,01 - 6 % de uno ó más aditivos seleccionados del grupo formado por Eu₂O₃, Pr₆O₁₁, Yb₂O₃, Er₂O₃ y Al₂O₃:Cr₂O₃. La presente invención describe asimismo un procedimiento para su obtención a partir de materia prima o vidrio reciclado, y sus aplicaciones en paneles fotovoltaicos.



WO 2013/132116 A1

VIDRIOS DE ALTA TRANSMITANCIA, PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y APLICACIONES FOTOVOLTAICAS

CAMPO DE LA TÉCNICA

5 La presente invención se refiere a nuevos vidrios con composiciones que comprenden aditivos que proporcionan simultáneamente protección a la radiación y mejoran el rendimiento fotovoltaico de células solares en las que encuentran aplicación así como a su procedimiento de obtención. Estos nuevos vidrios pueden ser utilizados tanto en los sectores de producción de energía solar como de la edificación.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los vidrios de alta transmitancia son habitualmente utilizados como protección de dispositivos emplazados en lugares sujetos a condiciones ambientales diversas. Los paneles fotovoltaicos de producción de energía eléctrica lo utilizan como escudo protector con objeto de prolongar su vida útil. El uso de estos vidrios presenta varios inconvenientes relativos a su envejecimiento por irradiación prolongada (solarización) y a la pérdida de energía de radiación incidente por reflexión.

En la actualidad no existen soluciones que mitigando los efectos de solarización, incrementen la transmisividad óptica y permitan la conversión energética de la radiación ultravioleta e infrarroja en luz visible de forma integrada en un mismo vidrio.

La búsqueda de soluciones a estos problemas se ha abordado modificando la composición de los vidrios con aditivos absorbentes de radiación ultravioleta para minimizar el efecto de la solarización (US 2010-0108914). Sin embargo, estas soluciones normalmente acarrearán una disminución de la transmitancia óptica que va en detrimento del rendimiento fotovoltaico de las células solares. Otra estrategia seguida para aumentar la eficiencia fotovoltaica es el uso de pigmentos luminiscentes incorporados en la superficie del vidrio (CN201773856) o directamente incorporados en materiales vitrocerámicos (CN101618945), capaces de absorber la radiación ultravioleta o infrarroja y transformarla por diversos mecanismos de conversión de fotones de baja energía en fotones de alta energía (*upconversion*) o viceversa, un fotón de alta energía en fotones de menor energía (*downconversion*) y luminiscencia directa en radiación visible apta para producir energía fotovoltaica.

35 Los paneles fotovoltaicos comerciales más utilizados hoy en día están constituidos por células de silicio amorfo, policristalino o monocristalino en orden creciente de eficiencia

fotovoltaica, así como otras alternativas basadas en composiciones tipo CdTe y CuInGaSe₂ (CIGS). La célula fotovoltaica presenta su máximo rendimiento a la radiación solar con longitudes de onda comprendidas entre 400 nm y 1100 nm para el silicio cristalino, entre 400 – 730 nm para el silicio amorfo y en un rango intermedio
5 para los otros semiconductores. Por ello, las soluciones que mejoren el rendimiento fotovoltaico se han de encaminar a aumentar la transmitancia óptica del vidrio en este rango espectral.

El principal problema que presenta la incorporación de pigmentos o aditivos en el
10 vidrio para aumentar el rendimiento fotovoltaico de las células solares es la transformación que éstos pueden experimentar durante la síntesis del vidrio. Aditivos o pigmentos que son eficientes fuera del vidrio se transforman al incorporarlos en éste provocando el efecto contrario al buscado: disminución de la calidad óptica del vidrio con disminución de la transmitancia, pérdida de luminiscencia, degradación por
15 solarización, etc. La selección de aditivos es crítica y debe responder a los objetivos buscados. Los tratamientos superficiales del vidrio son una alternativa que se está explorando en la actualidad para la incorporación de pigmentos y evitar con ello el deterioro que acarrear los tratamientos térmicos severos que tienen lugar durante el proceso de fabricación de vidrios.

20

Aunque se conocen algunas soluciones para incorporar aditivos directamente en vidrios con alto contenido en B₂O₃ al objeto de mitigar los efectos de solarización (US 2010/0108914; US 2006/0205583), el problema asociado a la incorporación en vidrios
25 sódico-cálcicos de alta transmitancia óptica sin contenido en boro que tienen un interés industrial y comercial persiste.

A la vista de lo expuesto sigue existiendo por un lado la necesidad de proporcionar nuevos vidrios sódico-cálcicos que mejoren simultáneamente tres propiedades importantes como a) minimizar los efectos de solarización, b) aumentar la
30 transmitancia en el rango visible, y c) absorber la radiación ultravioleta transformándola en radiación visible a través de distintos mecanismos de transferencia de energía y emisión luminiscente, aumentando la eficiencia energética (transmitancia energética según normas ISO9050:2003) para uso fotovoltaico, y por el otro de proporcionar nuevos procedimientos de obtención de los mismos.

35

La solución propuesta por la presente invención se basa en que los inventores han descubierto sorprendentemente que la incorporación de determinados aditivos a base de óxidos ópticamente activos en vidrios sódico-cálcicos de alta transmitancia permite obtener vidrios con una nueva composición que consigue una mejora simultánea de las propiedades anteriormente mencionadas, resultando un vidrio con muy buenas características en particular de cara a su uso en aplicaciones fotovoltaicas.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

FIG. 1 Energía incidente del espectro solar a nivel del mar en $\text{Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$ y curva de respuesta (eficiencia relativa, e_r) del silicio cristalino expresado en %.

FIG. 2 Esquema del experimento de solarización realizado en las muestras M1, M2, M3 y M4.

FIG. 3 Comparación de los espectros de transmitancia de los vidrios M0, M1, M2, M3 y M4.

FIG. 4 Espectros de transmitancia tras 48 horas de solarización en las muestras M1, M2, M3 y M4.

FIG. 5 Espectro de emisión excitando a 360 nm de la muestra M3 antes y después de la solarización.

FIG. 6 Espectros de emisión y excitación de la muestra M4.

20

El eje de abscisas de las figuras 1, 3, 4, 5 y 6 representa la longitud de onda expresada en nanómetros.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un primer aspecto la invención se relaciona con un nuevo vidrio tipo sódico-cálcico de alta transmitancia al que se incorporan aditivos a base de óxidos de elementos ópticamente activos en polvo cristalino o como nanopartículas.

En general los vidrios del tipo sódico-cálcicos están formados principalmente por sílice, y carbonatos de sodio y calcio. Son vidrios de coste reducido, incoloro y se emplea generalmente en las ventanas de los edificios.

En el sentido de la presente invención el término de alta transmitancia, se refiere a que es un vidrio que transmite aproximadamente un 91-92% de la luz incidente en el rango espectral de transparencia 275-1170 nm. Es decir, no absorbe o refleja la luz que le llega sino que mayoritariamente la transmite. Los vidrios de la presente invención son

de alta transmitancia pero a diferencia de otros vidrios también de alta transmitancia descritos por ejemplo en US 2010/0108914 y US 2006/0205583, no contienen boro, lo que hace más meritorio lograr altas transmitancias y reduce considerablemente los costes de producción.

5

El nuevo vidrio de tipo sódico cálcico de alta transmitancia, en adelante el vidrio de la presente invención, presenta la siguiente composición química: (todos los % están expresados en peso en relación al peso total de la composición a no ser que se mencione expresamente lo contrario):

10

60 - 80 % de SiO_2

10 - 20 % de Na_2O

5 - 15 % de CaO

0,01 - 5 % de Al_2O_3

15

0,01 - 1 % de SO_3

0,01 - 5 % de MgO

0,01 - 5 % de Bi_2O_3 y/o CeO_2 y

0,01 - 6 % de uno ó más aditivos seleccionados del grupo formado por Eu_2O_3 , Pr_6O_{11} , Yb_2O_3 , Er_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$.

20

Esta composición particular consigue que el vidrio de la invención presente mejoras destacables con respecto a los vidrios comerciales; proporcione mayor transmitancia óptica en la región visible infrarroja del espectro de interés fotovoltaico, absorba la radiación ultravioleta con una alta resistencia frente a los efectos de solarización y transforme eficientemente la luz absorbida ultravioleta e infrarroja mediante procesos de transferencia de energía y luminiscencia, en luz de alto rendimiento fotovoltaico.

25

En una realización particular presentan la ventaja adicional de que pueden obtenerse a partir de vidrio reciclado.

30

Los aditivos empleados CeO_2 y Bi_2O_3 hacen que el vidrio de la invención absorba radiación ultravioleta en el intervalo 270 - 350 nm y 270 - 300 nm, respectivamente. La radiación absorbida se emite en forma de luz de 400 nm de la que una parte se transmite en el vidrio y otra parte se transfiere a otros aditivos seleccionados del grupo formado por Eu_2O_3 , Pr_6O_{11} , Yb_2O_3 , Er_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}_2\text{O}_3$ ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) y sus mezclas. La energía transferida a estos últimos aditivos se emite en la región espectral 550 - 700

35

nm proporcionando una radiación que mejora el rendimiento fotovoltaico de las células solares que incorporan el vidrio de la invención. Algunos ejemplos de composiciones de vidrio según la invención y sus propiedades ventajosas se muestran en la Tabla 1 (ver ejemplos) y se ilustran en las figuras.

5

En una realización preferente el vidrio de la invención presenta la siguiente composición:

	65 - 75 % de SiO ₂
10	12 - 17 % de Na ₂ O
	7 - 14 % de CaO
	0,1 - 1 % de Al ₂ O ₃
	0,1 - 0,5 % de SO ₃
	0,05 - 4 % de MgO
15	0,01 - 1,5 % de CeO ₂
	0,01 - 1,5 % de Bi ₂ O ₃
	0,01 - 1,5 % de Eu ₂ O ₃
	0,01 - 0,2 % de Pr ₆ O ₁₁ ,

20 Los inventores han observado que se consigue una muy buena combinación de las características anteriormente citadas: 1) un aumento de la transmisión óptica en la región 420 nm - 1200 nm; 2) mayor resistencia a la solarización; y 3) un aumento del rendimiento fotoluminiscente en la región óptima de trabajo de la célula solar proveniente de la luz ultravioleta absorbida, para composiciones de vidrio en las que la
25 relación de concentraciones de CeO₂ : Bi₂O₃ es de 2:1 dentro de los rangos anteriormente definidos. Una realización preferente se considera la composición M3 de la Tabla 1 que presenta más particularmente un 1,0% CeO₂ y 0,5% Bi₂O₃.

30 En otro aspecto la invención se relaciona con un procedimiento para la preparación del vidrio de la invención.

La incorporación de aditivos al vidrio de alta transmitancia se lleva a cabo mediante un procedimiento que comprende un tratamiento térmico. Dicho tratamiento térmico varía dependiendo del material de partida para la obtención del vidrio que puede ser (i)
35 materia prima o (ii) vidrio reciclado.

Por materia prima ha de entenderse en el contexto de la presente invención la materia utilizada para la fabricación del vidrio desde el origen, que comprende arena de sílice (SiO_2), carbonato de sodio (Na_2CO_3) y caliza (CaCO_3) además de otros compuestos químicos que hacen diferenciar los tipos de vidrios (la materia prima en la presente solicitud se denomina como M0).

Por vidrio reciclado, ha de entenderse vidrio roto o defectuoso sódico-cálcico puro obtenido durante el proceso de enfriamiento que pasa a formar parte de la nueva hornada, reduciendo así considerablemente la temperatura de fusión.

El procedimiento de obtención del vidrio de la invención cuando se parte de materia prima comprende las etapas de:

- adicionar los aditivos ópticamente activos.
- fundir la materia prima con aditivos por tratamiento térmico a temperatura en torno a 1500 °C.
- mantener la temperatura y
- enfriamiento.

El procedimiento de obtención del vidrio de la invención a partir de vidrio reciclado comprende las etapas de:

- molienda del vidrio reciclado hasta dejarlo en forma de polvo.
- adicionar los aditivos ópticamente activos.
- fundir el polvo con los aditivos por tratamiento térmico a temperaturas entre 1000 y 1100 °C.
- mantener la temperatura y
- enfriamiento.

Los aditivos seleccionados en cada caso, se mezclan de forma diluida y homogénea bien con la materia prima o con el vidrio reciclado. Estos se introducen en forma de polvo o como nanopartículas. El material se funde, y se mantiene en ese estado fundido por un tiempo entre 3 - 6 horas si se parte de materia prima o entre 12 - 15 horas si se parte de vidrio reciclado.

En el contexto de la invención el término polvo, se refiere a un material obtenido mediante molienda o en un proceso reactivo estándar en el que la partícula de polvo tiene un tamaño medio comprendido entre 1 μm y 0,5 mm. Las nanopartículas, se

refieren a un material de tamaño medio inferior a 200 nm y típicamente comprendido entre 2-100 nm. Además de poseer propiedades diferentes que el material en polvo de la misma composición, el empleo de aditivos en forma de nanopartículas tiene la ventaja de minimizar los procesos de dispersión de luz y con ello de pérdidas de energía solar transmitida por dispersión.

En el caso particular del aditivo $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, su introducción en forma de nanopartículas, en lugar de polvo de mayor tamaño, tiene la ventaja, cuando se parte de vidrio reciclado y el tratamiento térmico no supera los 1000°C , de mantener las características luminiscentes del producto $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$, sin que afecte a la transmisión de luz por el vidrio (efectos dispersivos); es decir, interesa que se diluya en el vidrio de la invención como nanopartículas preservando su composición inicial. En los casos de los restantes aditivos, no se presenta esta ventaja, ya que el resto de los aditivos se descomponen y diluyen en el vidrio de la invención.

En el procedimiento de la invención si el material de partida es materia prima, la temperatura del tratamiento térmico debe ser en torno a 1500°C , mientras que si el material de partida es material reciclado, la temperatura es ventajosamente inferior, en torno a $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$. Estas temperaturas garantizan una incorporación homogénea del aditivo con una calidad óptica comparable a la del vidrio sin aditivos.

Los resultados experimentales que se muestran en los ejemplos ponen de manifiesto que los vidrios activados ópticamente según la presente invención con las concentraciones definidas de los aditivos seleccionados, proporcionan nuevas propiedades físico-químicas al vidrio que permiten minimizar los efectos de la solarización, aumentar la transmitancia en el rango visible del espectro solar y transformar radiación UV poco eficiente en energía eficiente para las células solares.

Dadas las propiedades del vidrio de la invención de alta transmitancia y conversión espectral que se describen en la presente solicitud, resulta muy apropiado como elemento activo en la producción de energía eléctrica fotovoltaica en espacios abiertos con un óptimo aprovechamiento del espectro solar que aumenta la eficiencia final de un panel fotovoltaico.

Por ello en otro aspecto adicional, la invención se refiere al uso del vidrio de la presente invención en paneles fotovoltaicos, en particular, como dispositivo convertor de energía.

- 5 Las propiedades anteriormente mencionadas aumentan el rendimiento, la eficiencia y la durabilidad de los paneles fotovoltaicos, con respecto al empleo de vidrios comerciales de alta transmitancia. Además el vidrio disminuye el calentamiento que se produce en el panel fotovoltaico el estar expuesto directamente a la radiación solar.
- 10 A continuación, para una mejor comprensión de la presente invención, sin que deban ser interpretados como limitaciones del alcance de la misma, se exponen los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

15 Ejemplo 1

Se han preparado los siguientes vidrios M1 – M4 con las composiciones mostradas en la siguiente Tabla 1.

Tabla 1

ELEMENTOS		M1	M2	M3	M4
M0	SiO ₂	69,8	69,8	69,8	69,8
	Na ₂ O	13,8	13,8	13,8	13,8
	CaO	9,8	9,8	9,8	9,8
	Al ₂ O ₃	0,6	0,6	0,6	0,6
	SO ₃	0,2	0,2	0,2	0,2
	MgO	3,8	3,8	3,8	3,8
ADITIVOS	CeO ₂	0,5	0,75	1,0	
	Bi ₂ O ₃	1,0	0,75	0,5	1,0
	Eu ₂ O ₃	0,5	0,5	0,5	1,0
	Yb ₂ O ₃				
	Er ₂ O ₃				
	Pr ₆ O ₁₁				0,1
	Al ₂ O ₃ :Cr ₂ O ₃				

- 20 Estos vidrios se han sometido a diversos ensayos como se expone a continuación y sus propiedades se han comparado con las de un vidrio sin aditivos (M0). Este vidrio puro se produce comercialmente con las denominaciones Albarino y Diamant® (Saint

Gobain), son vidrios templados, extraclaros, con bajo contenido en sales de hierro que se emplean habitualmente en módulos fotovoltaicos y de alta transmitancia.

Transmitancia

5 Los espectros obtenidos de transmitancia se muestran en la FIG. 3 para las muestras M0, M1, M2, M3 y M4 en el rango 200-1200 nm. En ellos puede observarse una mejora en los valores de la transmitancia de las muestras M1, M2, M3 y M4 con respecto a la del vidrio sin aditivos M0. Los espesores de las muestras fueron: 0,10 cm para M0, de 0,08 cm para M1, M2 y M3 y de 0,09 cm para M4.

10

Los inventores han observado sorprendentemente en todas las muestras que las cantidades incorporadas de CeO_2 , Bi_2O_3 , Pr_6O_{11} y Eu_2O_3 permiten una muy buena dilución de los aditivos sin modificar sustancialmente el índice de refracción del vidrio. Destaca asimismo el hecho de que las concentraciones de CeO_2 y Bi_2O_3 utilizadas proporcionan un aumento sensible de la transmitancia en la región 400 -1100 nm (FIG. 3) según la composición relativa de los dos aditivos mencionados, con respecto al vidrio M0 de referencia. En esta región espectral, la célula fotovoltaica de silicio presenta la máxima eficiencia. La formación de Ce^{3+} y Bi^{3+} en el vidrio aumenta la absorción en la región UV desplazándose hacia mayores longitudes de onda con la concentración de CeO_2 . Los espesores de las muestras utilizados son de 0,10 cm para M0, 0,08 cm para M1, M2 y M3 y 0,09 cm para M4.

20

Solarización

Para el experimento de solarización se utilizó una lámpara Ultra-Vitalux de OSRAM de 300W y la placa calefactora que permite mantener la temperatura durante todo el experimento. Los círculos del esquema de la FIG. 2 representan la disposición de los vidrios durante el proceso de solarización. Los efectos de solarización en el vidrio se han cuantificado espectroscópicamente tras ser sometido a un proceso de irradiación ultravioleta prolongado con la lámpara de acuerdo con el esquema de la FIG. 2. Para simular los efectos de la radiación solar, la distancia entre la lámpara y el vidrio fue de 16,3 cm, de acuerdo con la norma EN ISO 12543-4:1998. Los vidrios M1, M2, M3 y M4 fueron sometidos a diferentes dosis de irradiación durante un periodo de 48 horas.

35

Transmitancia antes y después de la solarización

Los efectos de los aditivos sobre la transmitancia óptica después de la solarización se muestran en los espectros de la FIG. 4. Los espesores de las muestras de los ensayos fueron: 0,10 cm para M0, de 0,08 cm para M1, M2 y M3 y de 0,09 cm para M4.

5

Los valores de la transmitancia óptica a 500 y 800 nm, y de la longitud de onda para la cual la transmitancia se reduce al 50 % en los diferentes vidrios, se recogen en la siguiente Tabla 2 para su comparación.

10

Tabla 2

	M0	M1	M2	M3	M4
<u>Transmitancia (%) a 500 nm</u>					
Antes de la exposición	91	91	91	91	91
Después de la exposición		88	91	90	90
<u>Transmitancia (%) a 800 nm</u>					
Antes de la exposición	90	91	92	92	91
Después de la exposición		91	92	92	91
<u>Longitud de onda correspondiente al 50 % de transmitancia (nm)</u>					
Antes de la exposición	302	349	353	355	313
Después de la exposición		357	359	362	316

Las composiciones de los vidrios M1, M2, M3 y M4 proporcionan transmitancias ópticas a 500 y 800 nm superiores al vidrio M0 antes de la solarización. Este aumento es debido fundamentalmente a la incorporación de los óxidos CeO₂ y Bi₂O₃. Tras el proceso de solarización, los valores de la transmitancia en la región en torno a 800 nm no se modifican sustancialmente. En el caso más desfavorable la reducción de la transmitancia es inferior al 0.5%.

15

La longitud de onda correspondiente a una transmitancia del 50 % se desplaza hacia mayores longitudes de onda debido a la incorporación de iones Ce³⁺ y el Bi³⁺ con una

fuerte absorción en la región ultravioleta. La combinación de variación de la transmitancia y desplazamiento de la longitud de onda tras la solarización indican que la muestra M3 es la más eficiente de las muestras.

5 Luminiscencia antes y después de la solarización

La FIG. 5 muestra la luminiscencia del vidrio M3 antes y después de la solarización. Los espectros de emisión consisten en bandas luminiscentes provenientes del Ce^{3+} y Bi^{3+} con la máxima intensidad a 400 nm, y diferentes bandas debidas al Eu^{3+} con las emisiones más intensas en 550 y 720 nm. Tras el proceso de solarización de 48 horas,
10 las emisiones del Ce^{3+} y Bi^{3+} en 400 nm disminuyen significativamente. Por el contrario, la luminiscencia debida al Eu^{3+} no se ve afectada por la solarización.

Espectros de emisión y excitación

La FIG. 6 muestra los espectros de emisión y excitación del vidrio M4. En ellos se
15 pone de manifiesto la existencia de procesos de transferencia de energía del Bi^{3+} al Eu^{3+} y Pr^{3+} consiguiendo con ello transformar la luz absorbida en el ultravioleta en luminiscencia en las regiones espectrales óptimas para el rendimiento fotovoltaico. La excitación del ion Bi^{3+} en 300 nm produce luminiscencia cuyos espectros de emisión presentan una banda en 400 nm característica del Bi^{3+} , así como emisiones
20 provenientes de los iones Eu^{3+} y del Pr^{3+} entre 550 y 720 nm. Es importante destacar que estas emisiones se producen a través de un proceso de transferencia de energía desde el Bi^{3+} al Eu^{3+} lo que supone un desplazamiento efectivo de la emisión desde la región de 400 nm a las regiones de 550 y 720 nm, que son más eficientes para uso fotovoltaico.

REIVINDICACIONES

1. Un vidrio que presenta la siguiente composición (porcentajes expresados en % en peso respecto al peso total de la composición):

- 5 60 - 80 % de SiO₂
 10 - 20 % de Na₂O
 5 - 15 % de CaO
 0,01 - 5 % de Al₂O₃
 0,01 - 1 % de SO₃
10 0,01 - 5 % de MgO
 0,01 - 5 % de Bi₂O₃ y/o CeO₂ y
 0,01 - 6 % de uno ó más aditivos seleccionados del grupo formado por Eu₂O₃,
 Pr₆O₁₁, Yb₂O₃, Er₂O₃ y Al₂O₃:Cr₂O₃.

15 2. Un vidrio según la reivindicación 1 que presenta la siguiente composición:

- 65 - 75 % de SiO₂
 12 - 17 % de Na₂O
 7 - 14 % de CaO
 0,1 - 1 % de Al₂O₃
20 0,1 - 0,5 % de SO₃
 0,05 - 4 % de MgO
 0,01 - 1,5 % de CeO₂
 0,01 - 1,5 % de Bi₂O₃
 0,01 - 1,5 % de Eu₂O₃
25 0,01 - 0,2 % de Pr₆O₁₁,

3. Un vidrio según la reivindicación 1 o 2, que presenta una relación de concentraciones de CeO₂ : Bi₂O₃ de 2: 1.

30 4. Un vidrio con una composición M1, M2, M3 o M4:

ELEMENTOS		M1	M2	M3	M4
MO	SiO ₂	69,8	69,8	69,8	69,8
	Na ₂ O	13,8	13,8	13,8	13,8
	CaO	9,8	9,8	9,8	9,8
	Al ₂ O ₃	0,6	0,6	0,6	0,6
	SO ₃	0,2	0,2	0,2	0,2
	MgO	3,8	3,8	3,8	3,8
ADITIVOS	CeO ₂	0,5	0,75	1,0	
	Bi ₂ O ₃	1,0	0,75	0,5	1,0
	Eu ₂ O ₃	0,5	0,5	0,5	1,0
	Yb ₂ O ₃				
	Er ₂ O ₃				
	Pr ₆ O ₁₁				0,1
	Al ₂ O ₃ :Cr ₂ O ₃				

5. Procedimiento para la obtención de un vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores a partir de materia prima que comprende las siguientes etapas:

- adicionar los aditivos ópticamente activos.
- fundir la materia prima con aditivos por tratamiento térmico a temperatura en torno a 1500 °C.
- mantener la temperatura y
- enfriamiento.

6. Procedimiento de obtención del vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores a partir de vidrio reciclado que comprende las siguientes etapas:

- molienda del vidrio reciclado hasta dejarlo en forma de polvo.
- adicionar los aditivos ópticamente activos.
- fundir el polvo con los aditivos por tratamiento térmico a temperaturas entre 1000 y 1100 °C.
- mantener la temperatura y
- enfriamiento.

7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6 en el que el aditivo se añade en forma de polvo.

8. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6 en el que el aditivo se añade en forma de nanopartículas.
- 5 9. Uso del vidrio según una cualquiera de las reivindicaciones como dispositivo conversor de energía en paneles fotovoltaicos.

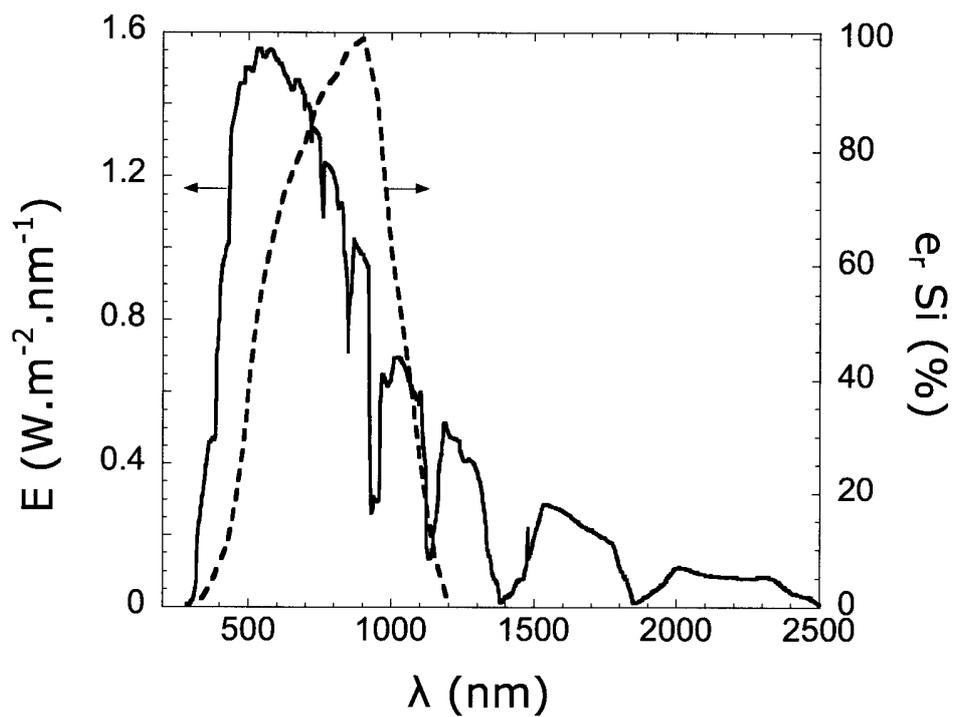


FIGURA 1

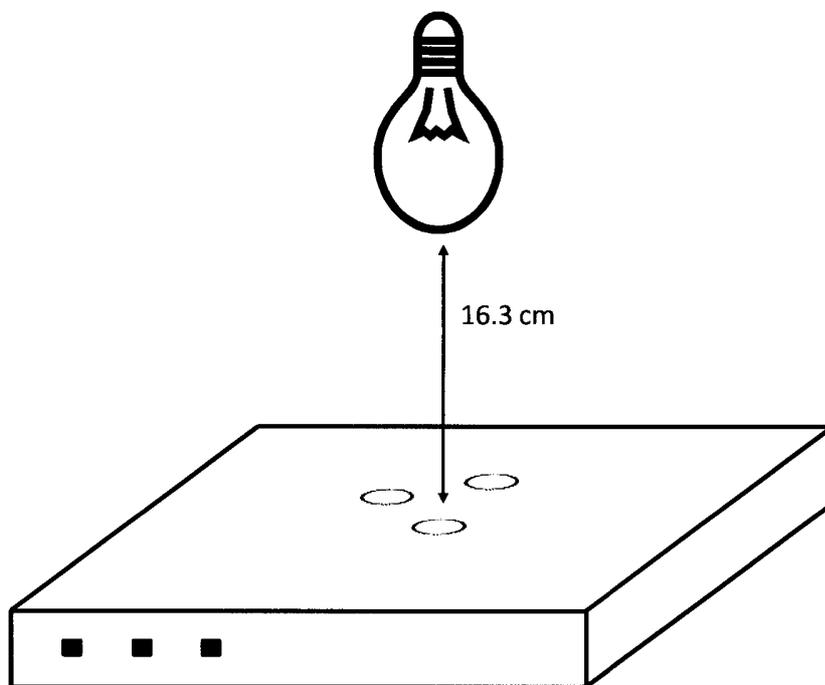


FIGURA 2

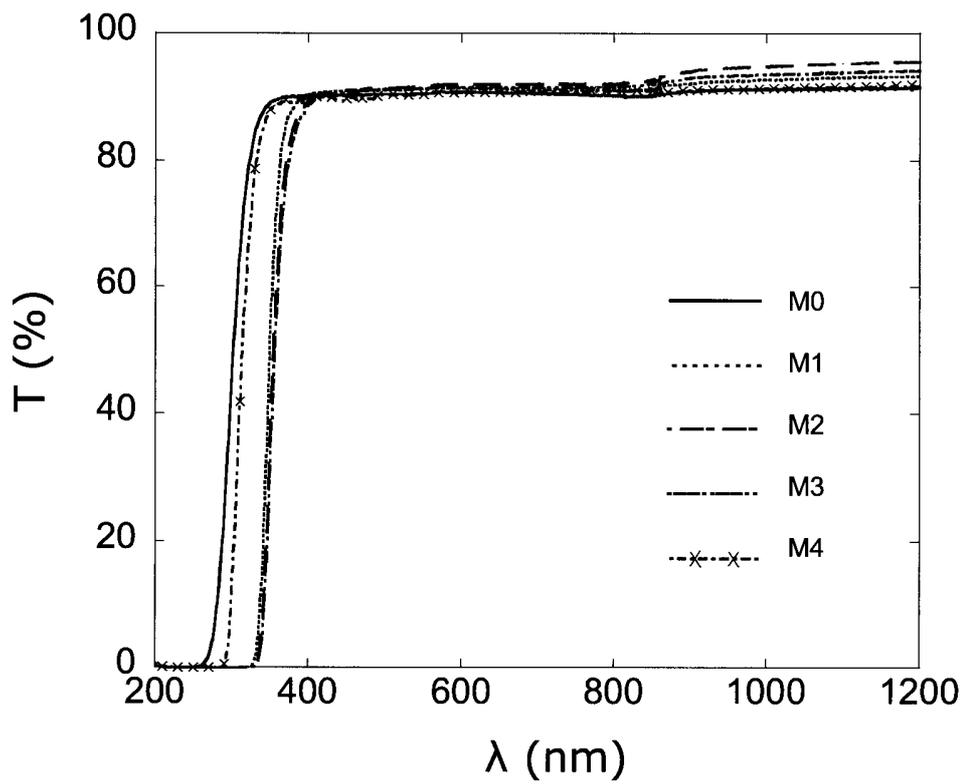


FIGURA 3

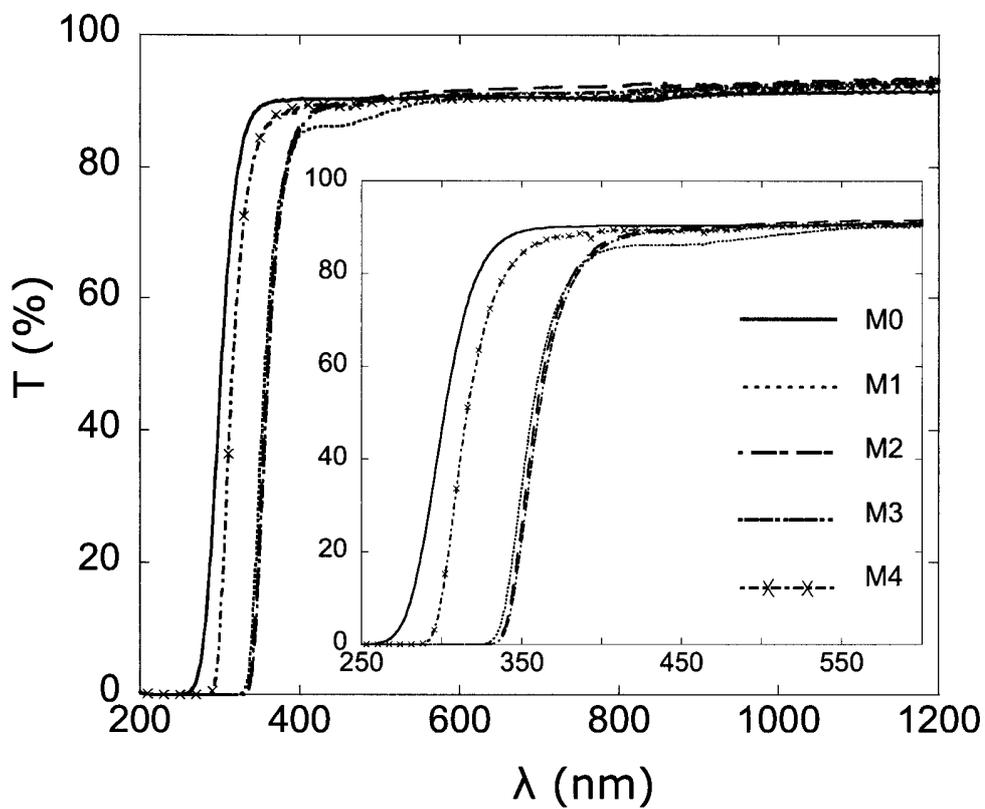


FIGURA 4

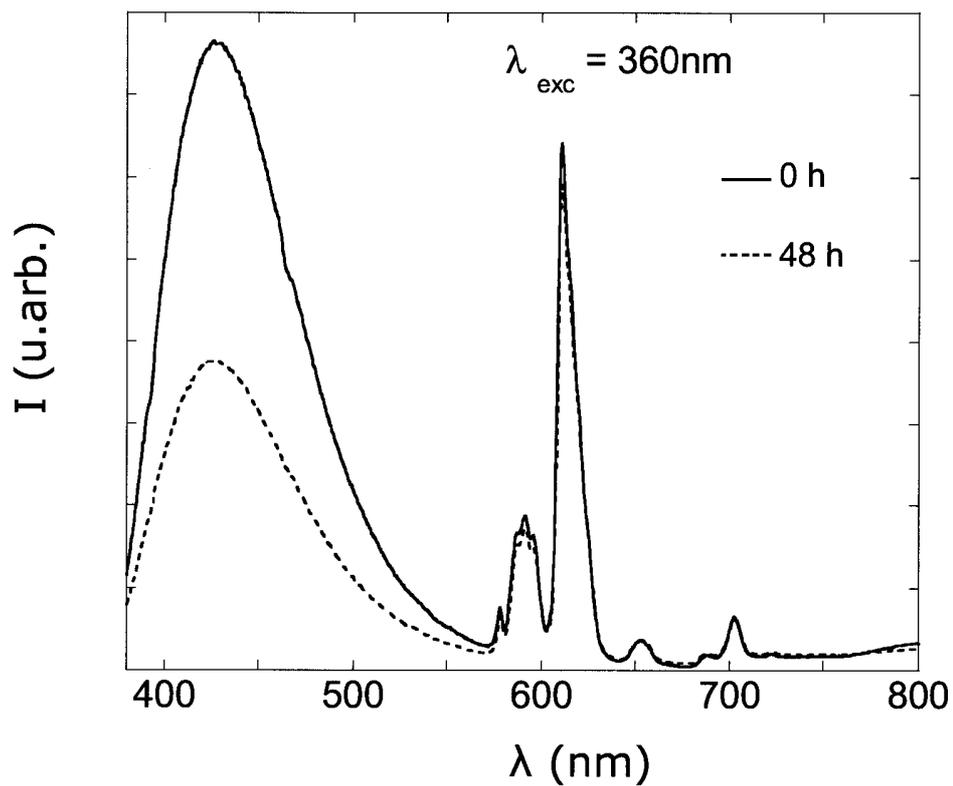


FIGURA 5

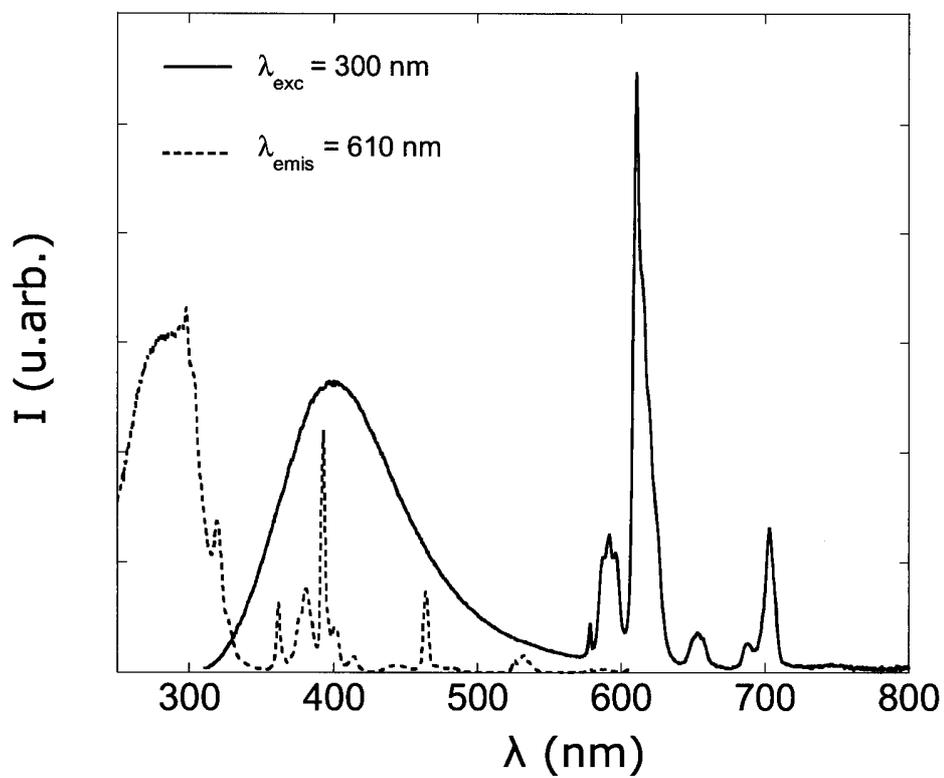


FIGURA 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/000044

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C, H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, SADIQ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011091961 A1 (SCHOTT AG ET AL.) 04/08/2011, pages 5 - 6.	1-9
A	WO 2006023081 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 02/03/2006, claims 1-3.	1-9
A	WO 2010118209 A1 (DU PONT ET AL.) 14/10/2010, page 1, line 28 - page 2, line 33.	1-9
A	WO 2006025935 A1 (GOODRICH CORP ET AL.) 09/03/2006, page 4, line 18 - page 13, line 15.	1-9
A	WO 2008024647 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 28/02/2008, page 4, line 31 - page 6, line 27;	1-9

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
22/05/2013

Date of mailing of the international search report
(24/05/2013)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
I. González Balseyro

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3496881

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/000044

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2011091961 A1	04.08.2011	US2012318356 A1 EP2529408 A1 DE112011100358T T5 CN102742020 A DE102010006331	20.12.2012 05.12.2012 29.11.2012 17.10.2012 04.08.2011 -----
----- WO2006023081 A2	----- 02.03.2006	A1 ----- KR20070041758 A MX2007001014 A RU2007108005 A JP2008508178 A JP4938659B B2 EP1781751 A2 CN1993442 A CN1993442B B CA2574404 A1 BRPI0513877 A US2006021285 A1	----- 19.04.2007 16.04.2007 10.09.2008 21.03.2008 23.05.2012 09.05.2007 04.07.2007 21.03.2012 02.03.2006 20.05.2008 02.02.2006 19.02.2008 -----
----- WO2010118209 A1	----- 14.10.2010	US7332453 B2 ----- TW201041151 A US2010258165 A1 KR20110137826 A JP2012523668 A EP2417073 A1	----- 16.11.2010 14.10.2010 23.12.2011 04.10.2012 15.02.2012 07.03.2012 -----
----- WO2006025935 A1	----- 09.03.2006	CN102369168 A ----- US2005022698 A1	03.02.2005 08.06.2010 -----
----- WO2008024647 A1	----- 28.02.2008	US7732358 B2 ----- EP2059485 A1 CN101506111 A CN101506111B B US2008041103 A1	20.05.2009 12.08.2009 02.01.2013 21.02.2008 -----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/000044

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/095 (2006.01)
C03C4/10 (2006.01)
H01L31/042 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/000044

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

C03C, H01L

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, XPESP, NPL, SADIQ

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 2011091961 A1 (SCHOTT AG ET AL.) 04/08/2011, páginas 5 - 6.	1-9
A	WO 2006023081 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 02/03/2006, Reivindicaciones 1-3.	1-9
A	WO 2010118209 A1 (DU PONT ET AL.) 14/10/2010, página 1, línea 28 - página 2, línea 33.	1-9
A	WO 2006025935 A1 (GOODRICH CORP ET AL.) 09/03/2006, página 4, línea 18 - página 13, línea 15.	1-9
A	WO 2008024647 A1 (3M INNOVATIVE PROPERTIES CO) 28/02/2008, página 4, línea 31 - página 6, línea 27;	1-9

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
22/05/2013

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
24 de mayo de 2013 (24/05/2013)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
I. González Balseyro
Nº de teléfono 91 3496881

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2013/000044

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2011091961 A1	04.08.2011	US2012318356 A1 EP2529408 A1 DE112011100358T T5 CN102742020 A DE102010006331	20.12.2012 05.12.2012 29.11.2012 17.10.2012 04.08.2011 -----
----- WO2006023081 A2	----- 02.03.2006	----- A1 ----- KR20070041758 A MX2007001014 A RU2007108005 A JP2008508178 A JP4938659B B2 EP1781751 A2 CN1993442 A CN1993442B B CA2574404 A1 BRPI0513877 A ----- US2006021285 A1 US7332453 B2 ----- TW201041151 A US2010258165 A1 KR20110137826 A JP2012523668 A EP2417073 A1 ----- CN102369168 A ----- US2005022698 A1 US7732358 B2 ----- EP2059485 A1 CN101506111 A CN101506111B B US2008041103 A1 -----	----- 19.04.2007 ----- 16.04.2007 10.09.2008 21.03.2008 23.05.2012 09.05.2007 04.07.2007 21.03.2012 02.03.2006 20.05.2008 02.02.2006 19.02.2008 ----- 16.11.2010 ----- 14.10.2010 23.12.2011 04.10.2012 15.02.2012 07.03.2012 ----- 03.02.2005 08.06.2010 ----- 20.05.2009 12.08.2009 02.01.2013 21.02.2008 -----
----- WO2010118209 A1	----- 14.10.2010	----- US2006021285 A1 US7332453 B2 ----- TW201041151 A US2010258165 A1 KR20110137826 A JP2012523668 A EP2417073 A1 ----- CN102369168 A ----- US2005022698 A1 US7732358 B2 ----- EP2059485 A1 CN101506111 A CN101506111B B US2008041103 A1 -----	----- 16.11.2010 ----- 14.10.2010 23.12.2011 04.10.2012 15.02.2012 07.03.2012 ----- 03.02.2005 08.06.2010 ----- 20.05.2009 12.08.2009 02.01.2013 21.02.2008 -----
----- WO2006025935 A1	----- 09.03.2006	----- CN102369168 A ----- US2005022698 A1 US7732358 B2 ----- EP2059485 A1 CN101506111 A CN101506111B B US2008041103 A1 -----	----- 03.02.2005 08.06.2010 ----- 20.05.2009 12.08.2009 02.01.2013 21.02.2008 -----
----- WO2008024647 A1	----- 28.02.2008	----- CN101506111B B US2008041103 A1 -----	----- 21.02.2008 -----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C03C3/095 (2006.01)

C03C4/10 (2006.01)

H01L31/042 (2006.01)