



Schlussbericht 11. April 2015

GEWINNUNG ELEKTRISCHER ENERGIE AUS TÖNUNGEN FÜR FENSTERSCHEIBEN UND FASSADENELEMENTE

LANGZEITSTABILITÄT VON EINGEBETTETEN ZEOFRET® KOMPOSITA

Auftraggeber:

Bundesamt für Energie BFE
Forschungsprogramm Photovoltaik
CH-3003 Bern
www.bfe.admin.ch

Auftragnehmer:

Optical Additives GmbH
Flurweg 5
CH-3037 Gümligen
www.optical-additives.com

ZHAW Wädenswil
Einsiedlerstrasse 31
CH-8820 Wädenswil
<http://www.zhaw.ch>

Universität Fribourg
Departement für Chemie
Ch. du Musée 9
CH-1700 Fribourg
<http://www-chem.unifr.ch/de/home>

Authors:

Andreas Kunzmann, Optical Additives GmbH, andreas.kunzmann@optical-additives.com
Gion Calzaferri, Optical Additives GmbH, gion.calzaferri@dcb.unibe.ch
Dominik Brühwiler, ZHAW, breh@zhaw.ch
Achim Ecker, ZHAW, ecke@zhaw.ch
André Devaux, Uni Fribourg, andre.devaux@unifr.ch
Peter Belser, Uni Fribourg, peter.belser@unifr.ch

BFE-Bereichsleiter: Dr. Stefan Oberholzer

BFE-Programmleiter: Dr. Stefan Nowak

BFE-Vertrags- und Projektnummer: SI/500995-1

The authors only are responsible for the content and the conclusions of this report.

Abstract

The aim of this project is to extend the use of tinted windows or glass building fronts to the generation of electricity. Most of such surfaces cannot be exploited in a meaningful way for photovoltaic energy generation with current technology. Using light-stable luminescent solar concentrators in an economical, ecological, and aesthetically pleasing way leads to novel architectural building elements that can also generate electricity from direct and diffuse illumination. The major project goal lies in the development of light-stable dye-zeolite composites (ZeoFRET®) that can be used in the production of luminescent solar concentrators. Since ZeoFRET® composites for indoor applications do exist, they now need to be tested and adapted for large-scale outdoor use.

Long-term light stability is a key aspect in preparing luminescent solar concentrators, which keep 80% of their initial efficiency after 25 years of operation. ZeoFRET® composites are non-toxic and do not contain any rare or hazardous materials. They are highly biocompatible.

During the first year of this project a major step was to investigate and find solutions to prevent ZeoFRET® agglomeration, allowing for proper dispersion of ZeoFRET® in polymer matrices. New surface coating methods were developed. Compounding of ZeoFRET® in different polymers was investigated and first successful mold injection experiments were carried out.

Additional donor dyes were added to the ZeoFRET® system in order to broaden the absorption spectrum.

Photostability tests in different set-ups have been performed and compared with industry-standard long-term stable luminescent dyes. The stability of the dyes is extended in the ZeoFRET®-system compared to pure dyes in the same polymer matrix.

Ausgangslage

Die Tönung von Fenster und Glas-Hausfassaden soll um die Zusatzfunktion der Elektrizitätsgewinnung erweitert werden. Flächen, die mit bestehenden Technologien nicht oder nur unbefriedigend genutzt werden können, sollen durch Verwendung von lichtstabilen Lumineszenzkonzentratoren (luminescent solar concentrator, LSC) in ökonomisch, ökologisch und ästhetisch sinnvoller Weise für die photovoltaische Energiegewinnung erschlossen werden.

Das vorliegende Projekt hat zum Ziel in eine Polymermatrix eingebettete ZeoFRET®-Komposita für Anwendungen im Freien hinter Glas, das heisst unter Berücksichtigung klimatischer Belastungen sowie direkter Sonneneinstrahlung, auf ihre Stabilität zu prüfen und zu optimieren. ZeoFRET® ist ein Wirt-Gast Komposit bei dem eine Kombination von zwei bis drei lumineszierenden Farbstoffen, Donoren und Akzeptoren, geordnet in Röhren von etwa 1 nm Durchmesser eingebaut ist. Als Wirt dienen Zeolith L (ZL) Kristalle im Grössenbereich von wenigen hundert nm. Förster Resonanz Energie Transfer (FRET) von den in hoher Konzentration vorliegenden Donoren auf wenige Akzeptoren führt zu einer Farbänderung, welche die Emission in einen Bereich verschiebt, in dem das Material nahezu kein Licht absorbiert. Im Fokus steht der Einsatz von ZeoFRET® in LSC-Modulen mit einem Systemwirkungsgrad von zunächst mindestens 5%, bei direkter Sonnenbestrahlung und einem guten Wirkungsgrad bei diffusem Licht.

Das wissenschaftlich-technische Ziel des Projekts ist die Prüfung der Langzeitstabilität von ZeoFRET®. Die optische Effizienz des ZeoFRET®-LSC soll nach 25 Jahren noch mindestens 80% der Anfangseffizienz betragen.

ZeoFRET® Komposita sind nicht-toxisch und enthalten insbesondere keine giftigen oder schwer gewinnbaren Elemente. Sie sind daher in hohem Masse biokompatibel.

Für das erste Jahr dieses Projektes wurden folgende Ziele gesetzt:

- Optimierte und reproduzierbare Beschichtungsverfahren, die zu Lumineszenzkonzentratoren mit einer Effizienz von mehr als 50% führen (relativ zum absorbierten Licht; mit ZeoFRET® Komposita, die eine Lumineszenzquantenausbeute von mehr als 90% aufweisen).
- Langzeit-Stabilisierung und Upscaling des Verschlussverfahrens für ZeoFRET®-Komposita vom Labormassstab (<1 g / Batch) auf 100 g / Batch.
- Erste Versuche zur Einbettung der ZeoFRET® Komposita in Polymermatrizen insbesondere PMMA. Ziel ist eine Dispergierungsmethode zu entwickeln, welche ZeoFRET®-Agglomerate verhindert.
- Validierung der Methode zur Ausrichtung von ZeoFRET® Kristallen zur Effizienzsteigerung des Gesamtsystems durch Einsatz verschiedener Kristallformen und deren Anwendung bei der Oberflächen-Beschichtung.

Ziel der Arbeit

Essentiell für die Bestimmung der Quantenausbeute und das Erreichen der 50% LSC-Effizienz ist, die Lichtstreuung im LSC zu minimieren. Dafür muss ZeoFRET® im Trägermaterial vollständig benetzt und homogen in Form von Primärteilchen ohne Agglomerate dispergiert werden. Um eine optimale Dispergierbarkeit der ZeoFRET®-Kristalle in organischen Lösungsmitteln oder einer PMMA-Matrix zu erzielen und damit die Streueffekte durch Agglomerate zu vermeiden, muss die Oberfläche der Kristalle so modifiziert werden, dass ihre chemische Beschaffenheit möglichst ähnlich zur organischen Umgebung ist.

Für die Aufskalierung des Verschlussverfahrens mit APTES (siehe Schema 1) wurde der Lösemitteilverbrauch gegenüber dem Laborverfahren um den Faktor 6 reduziert. Ein weiterhin kritischer Punkt des Prozesses ist die Durchmischung der Suspension.

Für eine industrielle Applikation sollen verschiedene Ansätze für Beschichtung und Spritzguss verfolgt werden. Konkrete Versuche mit Überprüfung der Agglomeratsbildung wurden durchgeführt.

Durch kovalente Anbindung von „disc-shaped“ ZeoFRET®-Kristallen an die Oberfläche einer Quarzplatte können Monoschichten hergestellt werden, wodurch die Emission des ZeoFRET® in der Ebene der Quarzplatte ausgerichtet wird. Diese Ausrichtung erhöht die optische Effizienz eines entsprechenden LSC und vermindert Streuverluste. Aus einer Vielzahl von möglichen Methoden zum Anbringen

von ZeoFRET®-Kristallen auf einer Trägeroberfläche wurde die Strategie der chemischen Bindungsbildung zwischen der ZL-Oberfläche und Quarzglasplatten verfolgt.

Vorgehen/Methode

Zur Erreichung des Projektziels wurden die folgenden Arbeitsbereiche ausgewählt:

- Optimierte und reproduzierbare Herstellung von ZeoFRET® Waveguides Erweiterung des Beladungskonzepts von ZeoFRET® (Breitband ZeoFRET®)
- Stabilität von eingebetteten ZeoFRET® und Stabilität von ZeoFRET® Komposita mittels Optimierung des Verschlussverfahrens für ZeoFRET® und dessen Dispergierbarkeit in PMMA Überprüfung der Lichtstabilität unter Laborbedingungen
- Herstellung von ausgerichteten ZeoFRET® Monoschichten.

Die erreichten Ergebnisse und Erkenntnisse sind in den nachfolgenden Abschnitten beschrieben.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Workpackages (WP)

Absicht dieser Zusammenfassung ist die Würdigung der Ergebnisse der durch das BFE mitfinanzierten ersten 9 Monate des auf drei Jahre ausgelegten Projektes.

Das Projekt konnte ohne zusätzliche Kostenbelastung für das BFE auf 15.5 Monate verlängert werden.

WP1: Projektstart

Kickoff, Planung: Abgeschlossen

WP2: Methodik zur Herstellung von ZeoFRET®-Waveguides

Tätigkeiten:

- Verbessertes Verfahren zur Verschliessung der Zeolith-Kanäle
- Verbesserung der Dispergierbarkeit von ZeoFRET® in PMMA durch Oberflächenmodifikationen
- Compoundierung von ZeoFRET® in PMMA
- Spritzguss-Versuche

Ergebnisse:

- Prozess für die Herstellung von optisch streufreien Spritzguss-Teilen operativ.

Würdigung:

- Ziel erreicht!
- WP abgeschlossen.

WP3 und WP4: Stabilität von eingebetteten ZeoFRET® und Stabilität von ZeoFRET® Komposita

Tätigkeiten:

- ZeoFRET®-Proben: Herstellung von ZeoFRET®-Proben mit optimiertem Donor zu Akzeptor-Verhältnis
- Upscaling des Verschlussverfahrens zur Bereitstellung der benötigten Mengen für die Versuche.
- Farbstoff-LSC: Herstellung von LSC mit eingesetzten Farbstoffen ohne Einbau in Zeolith (Dies entspricht der klassischen Methode des Einsatzes von Lumineszenzfarbstoffen in LSC)
- Qualitätsprüfung der LSC

- Stabilitätsmessungen (gemessen über das Absorptionsverhalten)

Ergebnisse:

- ZeoFRET®-LSC: Nach einem Abfall auf grösser als 80% des Anfangswertes bleibt die Absorbanz über den gemessenen Zeitraum von 350 Stunden Bestrahlung mit einer Sonne konstant auf diesem Niveau bestehen.
- Farbstoff-LSC: Nach weniger als 200 Stunden Sonnenlicht-Bestrahlung fällt die Absorbanz auf unter 50% Prozent ab. Auch danach fällt sie weiter ab.
- Von einer Patentanmeldung wurde abgesehen. Eine Publikation in der Fachzeitschrift JACS¹ wurde eingereicht.

Würdigung:

- Dem Ziel nach 25 Jahren noch 80% der ursprünglichen Solarmodul-Leistung zu bringen, sind wir mit diesen Ergebnissen einen grossen Schritt näher gekommen.
- Ziel für betrachtete Zeit-Periode (= Halbwertszeit dieser WPs) erreicht!
- WP zu 50% abgeschlossen.

WP5: Herstellung von ausgerichteten ZeoFRET®-Schichten

Tätigkeiten:

- Evaluierung der Methode zur Ausrichtung von ZeoFRET®.
- Entwicklung einer Verschlusstechnik für ausgerichtete ZeoFRET®-Schichten.

Ergebnisse:

- Die Evaluierung der Methode zur Ausrichtung wurde durchgeführt.
- Erste Proben wurden auf Quarzplatten hergestellt, welche eine ausgeprägte Emission in Plattenrichtung zeigen.

Würdigung:

- Es konnte gezeigt werden, dass eine Ausrichtung der ZeoFRET®-Materialien senkrecht zur Plattenoberfläche eine verstärkte Emission in Richtung der Quarzplattenkanten ergab.

WP6: Charakterisierung und Stabilität von ausgerichteten ZeoFRET®-Schichten

Gemäss Projektplan noch nicht gestartet. Vorarbeiten ausgeführt.

WP7: Ermittlung von Modul-Bau-Parameter

Gemäss Projektplan noch nicht gestartet. Vorarbeiten ausgeführt.

Schlussfolgerungen zu den Ergebnissen der Workpackages

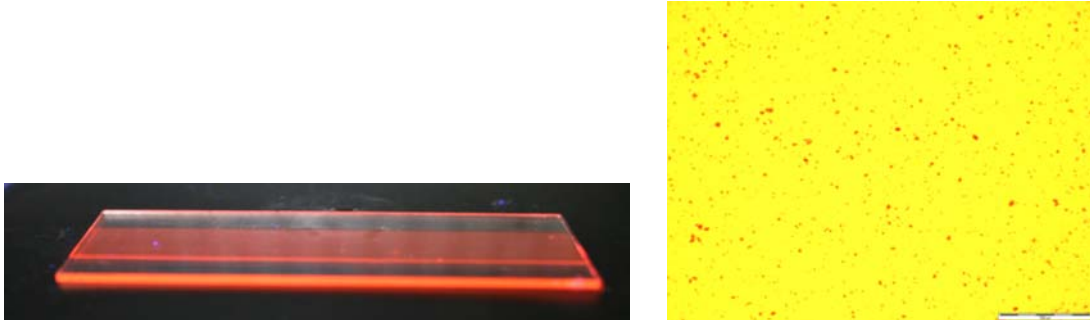
Die Ergebnisse streufreier Spritzguss und Farbstoffstabilisierung bei > 80% des Anfangswertes der Absorbanz belegen, dass das ZeoFRET®-System nicht nur bei den optischen Eigenschaften (minimale Reabsorption der Emission), sondern auch bei der Stabilität für Langzeit-Outdoor-Anwendungen wesentlich bessere Ergebnisse zeigt, als die herkömmlichen Ansätze für Lumineszenzkonzentratoren. Die Weiterverfolgung lohnt sich also. Entsprechend benötigte Geldmittel müssen aber erst noch gefunden werden.

¹ JACS: Journal of the American Chemical Society, eingereicht Juli 2015, Titel "Supramolecular Organization of Dye Molecules in Zeolite L Channels: Synthesis, Properties and Composite Materials"

Diskussion der Ergebnisse

Optimierte und reproduzierbare Herstellung von ZeoFRET® Waveguides

Das Dünnschichtverfahren konnte so weiterentwickelt werden, dass nun Waveguides reproduzierbar und gleichmässig mit einer ZeoFRET®/PMMA Dispersion beschichtet werden (Fig. 1). Die angestrebte Effizienz von über 50% wurde bisher aufgrund von Streueffekten noch nicht erreicht. Die Entwicklung einer besseren Dispergierungsmethode von ZeoFRET® in einer Polymer-Matrix wurde angegangen (siehe Abschnitt „Optimierung des Verschlussverfahrens für ZeoFRET® und dessen Dispergierbarkeit in PMMA“).



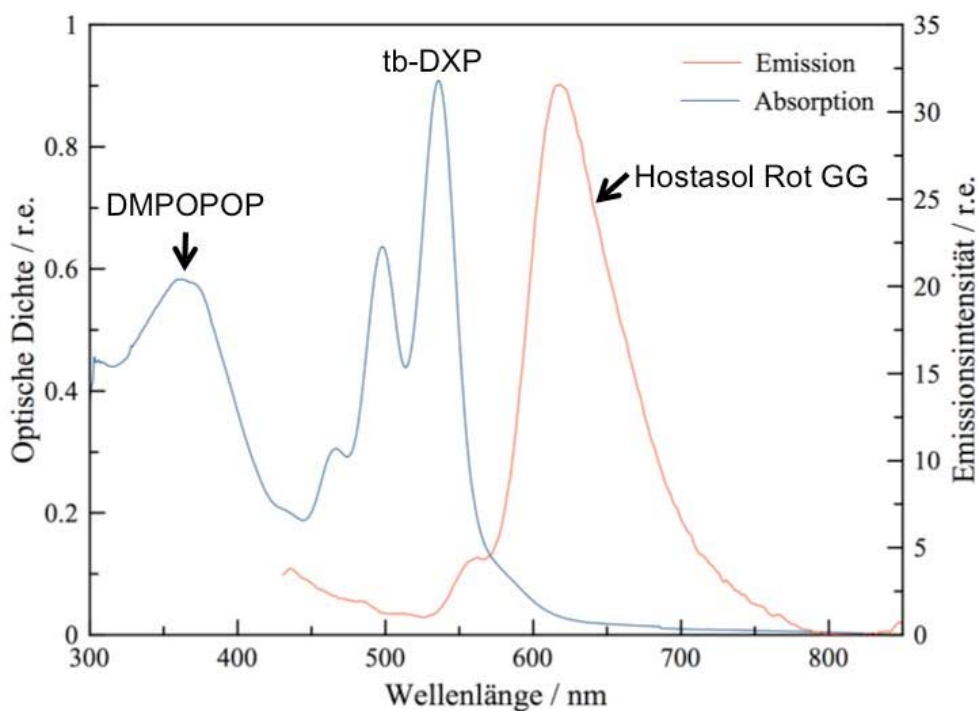
Figur 1:

Links: Mit PMMA/ZeoFRET® beschichteter Waveguide unter UV Beleuchtung.

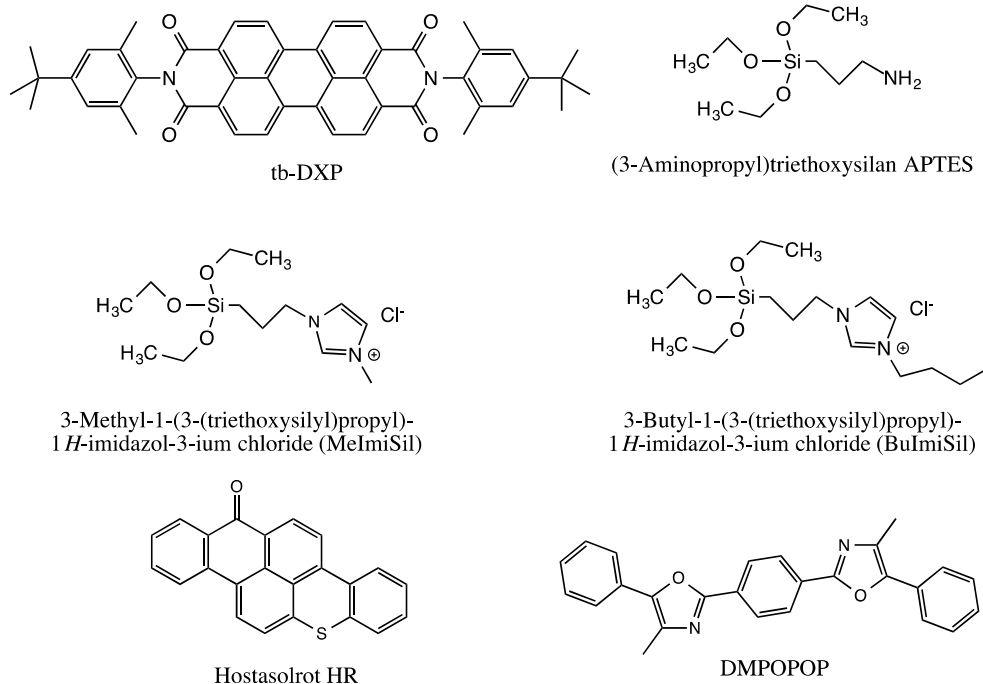
Rechts: Mikroskopieaufnahme einer solchen PMMA/ZeoFRET® Schicht (Skala = 500 µm). Die roten Punkte entsprechen ZeoFRET® Agglomeraten.

Erweiterung des Beladungskonzepts von ZeoFRET® (Breitband ZeoFRET®)

Das Syntheseverfahren für die ZeoFRET®-Komposita wurde durch den Einbau eines zweiten Donorfarbstoffes erweitert. Dadurch zeigt das System ein wesentlich grösseres Absorptionsfenster als ZeoFRET®, das mit nur einem Donorfarbstoff beladen ist (Fig. 2). Der zusätzliche Farbstoff ermöglicht es nun auch Photonen im UV Bereich (ab 360 nm) für den FRET Prozess zu nutzen und somit die Lichtsammeleffizienz der LSC zu verbessern. Die Strukturformeln der eingesetzten Farbstoffe sind in Schema 1 zusammengefasst.



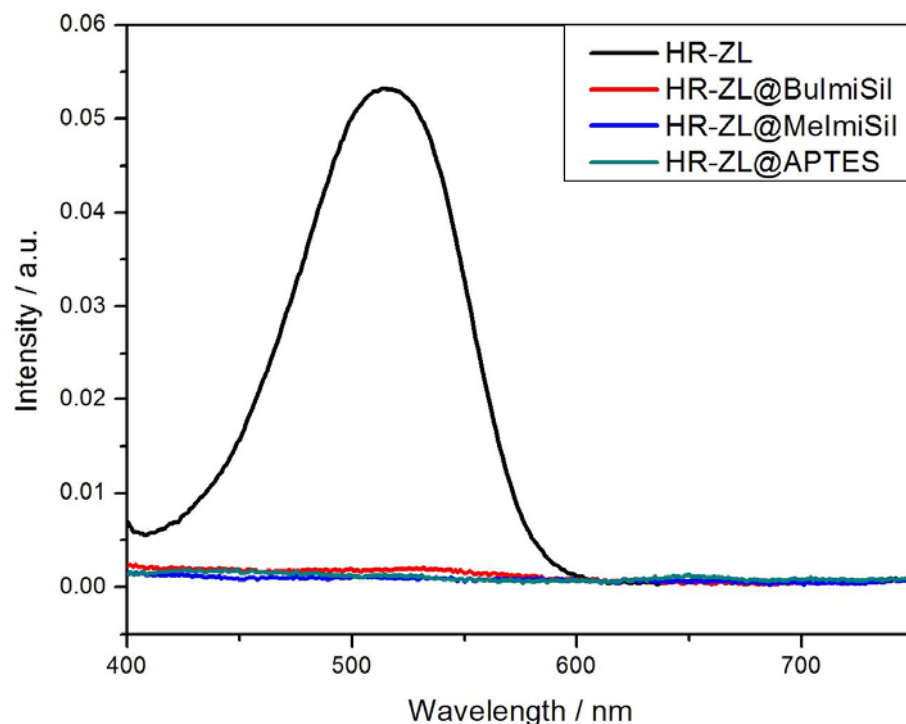
Figur 2: Absorptions- und Emissionsspektrum von Breitband-ZeoFRET®. Absorptionsspektrum (blau); Emissionsspektrum bei einer Anregungswellenlänge von 360 nm (rot).



Schema 1: Abbildung der in diesem Bericht beschriebenen Molekülstrukturen.

Optimierung des Verschlussverfahrens für ZeoFRET® und dessen Dispergierbarkeit in PMMA

Ein verbessertes Verschlussverfahren mit APTES, MelmiSil und BulmiSil (Molekülstrukturen siehe Schema 1) wurde entwickelt, welches auch mit grossen Mengen an ZeoFRET® durchgeführt werden kann. In diesem neuen Verfahren wird die ZL Suspension mit dem Alkoxysilan nicht mehr refluxiert, sondern mittels eines Rotor/Stator-Dispergierwerkzeugs kontinuierlich behandelt. Die drei verschlossenen Komposita zeigen bei einem Auswaschtest (in einem 1-Butanol / Acetonitril Lösungsmittelgemisch) bei Raumbedingung keinerlei Farbstoffverluste. Durch die Vergrösserung des „Stopfens“ mit Hilfe der Imidazolverbindungen kann auch bei einer längeren Lagerzeit mit einem sehr geringen Farbstoffverlust gerechnet werden (Fig. 3).



Figur 3: Waschtest (mit Butanol/Acetonitril) des unverschlossenen HR-ZL und der drei verschlossenen Proben (HR-ZL@BulmiSil, HR-ZL@MelmiSil und HR-ZL@APTES). Gezeigt ist das Absorptionsspektrum der jeweiligen Waschlösung.

Um eine optimale Dispergierbarkeit der ZeoFRET®-Kristalle in organischen Lösungsmitteln oder PMMA-Schichten zu erzielen und somit Streueffekte durch ZeoFRET®-Agglomerate zu vermeiden, muss die Oberfläche der Kristalle so modifiziert werden, dass ihre chemische Beschaffenheit möglichst ähnlich der PMMA-Matrix ist. Eine solche Strategie wurde von uns bereits für die Verbesserung der Dispergierbarkeit von Zeolith L in anderen Polymeren erfolgreich angewandt.^[1] Die kovalente Anbindung von langkettigen Alkanen (mit 18 C Atomen) an der Kristalloberfläche führte zu einer signifikanten Verbesserung der Dispergierbarkeit der ZL Kristalle in der PMMA Matrix.

Diese Oberflächenmodifikationen haben keinen Einfluss auf die Form der Absorptions- und Emissionsbanden der ZeoFRET®-Materialien. Das optische Verhalten von ZeoFRET® wurde somit durch diese Stabilisierungs- und Dispergierungsoptimierung nicht verändert.

Der eigens für die Herstellung von ZeoFRET® entwickelte Interkalator (Fig. 4) wurde auf seine Funktionalität getestet und für flexiblere Verwendung angepasst. Mit dem Interkalator ist pro Batch die Herstellung von 20 - 200 g ZeoFRET® erreichbar. Momentan sind die Aufskalierungsexperimente auf die exakte Führung der Beladungstemperatur fokussiert

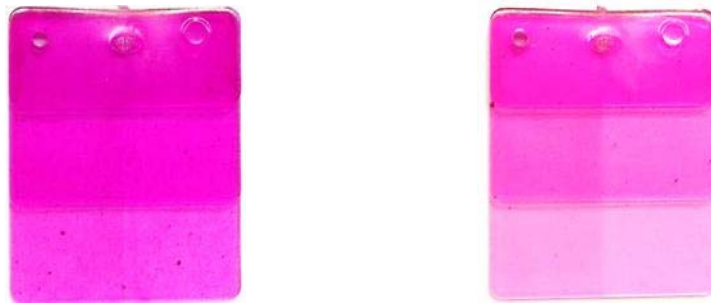


Figur 4: Interkalator für die Herstellung von 100 Gramm-Mengen an ZeoFRET®. Drei Produkte von Testsynthesen (100 g Massstab) sind im Vordergrund gezeigt.

Das APTES-Verschussverfahren von ZeoFRET® wurde erfolgreich vom Labormassstab (<1 g) aufskaliert. Die grösste Herausforderung war die Reduktion des Lösungsmittelmengenbedarfs um den Faktor 6 gegenüber dem Laborverfahren. Es konnten bereits über 100 g mit Hostasol-Rot beladener und verschlossener ZL für die Verwendung in Spritzgussversuchen hergestellt werden.

Um eine möglichst lange Beleuchtungszeit für die Stabilitätsmessungen zu erhalten, wurden die Proben nach den bereits oben beschriebenen Verschussmethode und Beschichtungsverfahren hergestellt. Da diese Proben noch eine hohe Lichtstreuung durch ZL Agglomerate aufweisen, konnten damit aber bisher keine aussagekräftigen Effizienzmessungen gemacht werden. Daher wurde parallel zu den Messungen der Beleuchtungsstabilität die Einbettung von ZeoFRET® in Polymermatrizen mittels Schmelzextrusion und Spritzguss untersucht. Diese Methode hat gegenüber der Beschichtung von Waveguides den Vorteil, dass die bei der Beschichtung auftretenden Einflüsse von Lösemittel, Filmtrocknung und Filmschrumpfung wegfallen. Beim Spritzgiessen werden jedoch im Gegensatz zur Beschichtung grössere Mengen an Material verbraucht was die Anzahl an Versuchen mit ZeoFRET® begrenzt. Bisher wurden daher die Dispersionsversuche mit einer ZeoFRET®-Vorstufe (Farbstoff-Zeolith) und mit oder ohne Verschuss durchgeführt (Fig. 5). Diese Farbstoff-Zeolith Produkte weisen zwar keinen FRET-Effekt auf und können damit auch nicht für die Überprüfung der Effizienz benutzt werden, zeigen aber gleiche Oberflächeneigenschaften und ein analoges thermisches Verhalten wie ZeoFRET®.

Die Evaluation der für die Spritzgussversuche zur Verfügung stehenden Matrixmaterialien erfolgte in Bezug auf ihr Temperaturverhalten und die Übereinstimmung der Brechungsindices mit jenem von ZeoFRET®. Damit konnten bereits die erforderliche Materialmenge ermittelt und bereitgestellt, die Vortrocknung des ZeoFRET® und des Polymergranulats optimiert und der Ablauf des Spritzgussprozesses festgelegt werden. Durch eine Erhöhung der Scherbelastung wurde eine ausgezeichnete Dispergierung in PMMA erreicht (Fig. 6, unten).

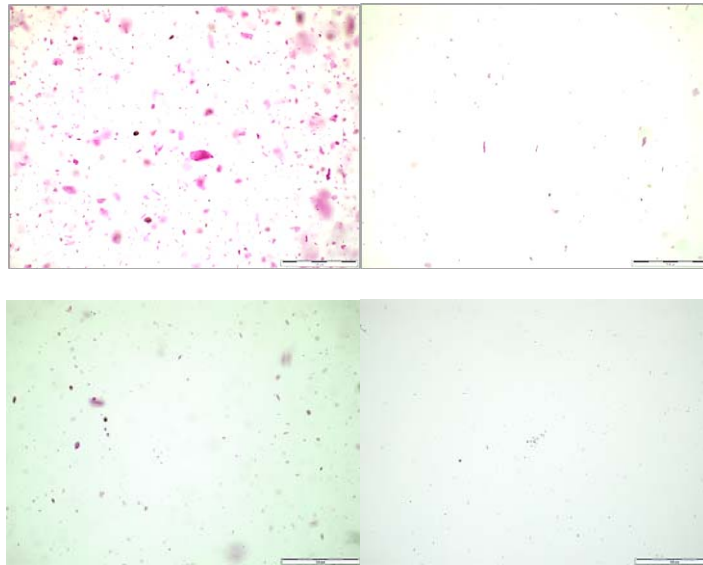


Figur 5:

Links: PMMA-Stufenprofil mit unverschlossenem Farbstoff-Zeolith (HR-ZL).

Rechts: PMMA-Stufenprofil mit APTES verschlossenem Farbstoff-Zeolith (HR-ZL).

Beide Produkte wurden getrocknet und direkt dem Granulat beigemischt (Zeolithkonzentration 0.3%).



Figur 6:

Oben: Mikroskopieaufnahmen der Stufenprofile (Skala = 500 µm).

Links: Unverschlossener Farbstoff-Zeolith (HR-ZL);

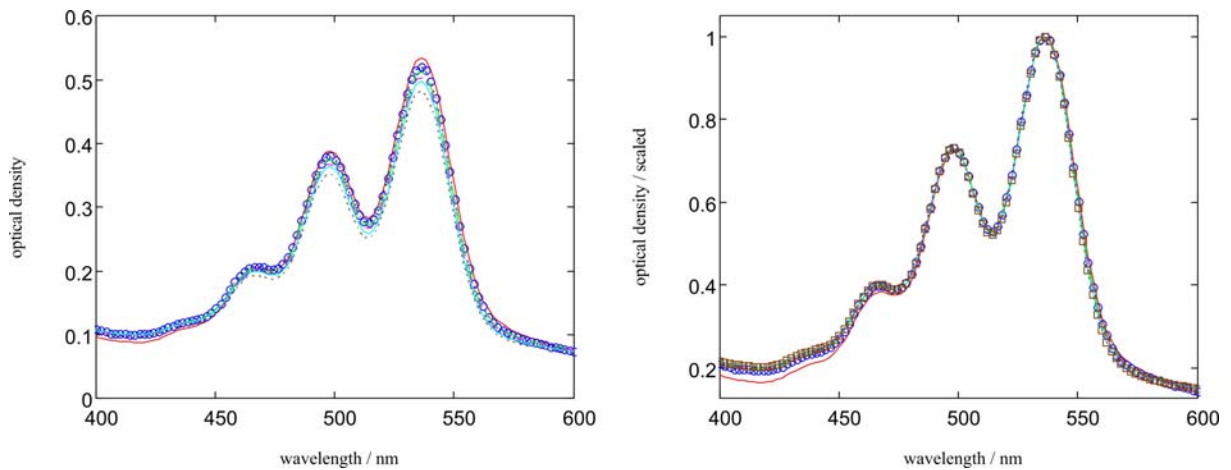
Rechts: mit APTES verschlossener Farbstoff-Zeolith (HR-ZL). Der Verschlussprozess führt zu einer besseren Dispergierbarkeit des Materials in der Polymermatrix.

Unten: Mikroskopieaufnahmen von in PMMA eingebetteten Farbstoff-Zeolithen (HR-ZL; Skala = 500 µm) mit geringer (links) und hoher (rechts) Scherbelastung hergestellt.

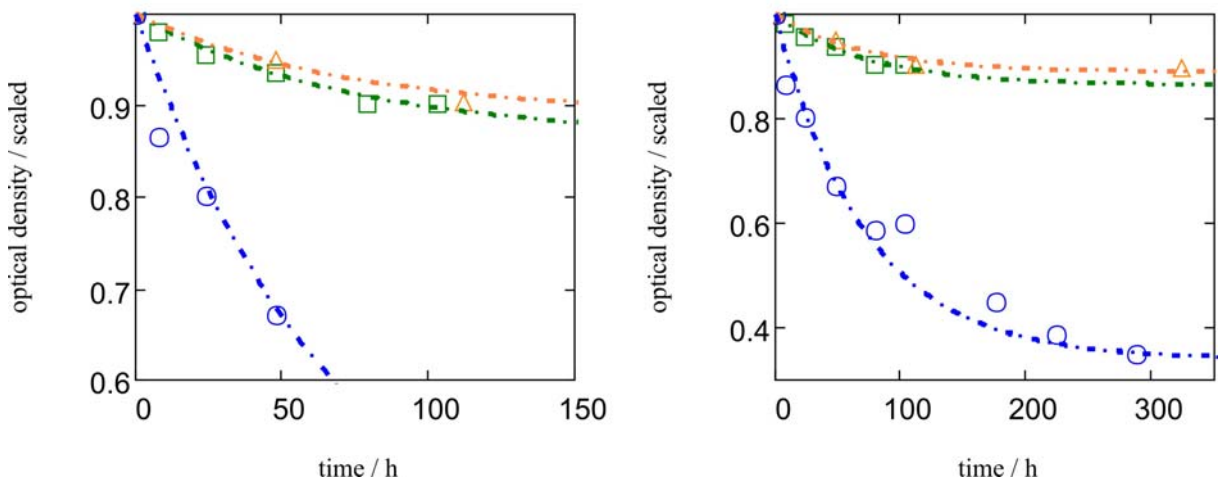
Überprüfung der Lichtstabilität unter Laborbedingungen

Um die Stabilität von ZeoFRET® für die Anwendung in Fassadenelementen zu eruieren, wurden sowohl ZeoFRET® Proben, als auch die im ZeoFRET® vorhandenen Donor- und Akzeptorfarbstoffe einzeln im Wirtsmaterial (Zeolith L) interkaliert und getestet. Als Vergleich wurden die beiden Farbstoffe auch direkt (ohne Einbau in Zeolith L) in PMMA gelöst und getestet.

In Figur 7 links sind die Absorptionsspektren einer ZeoFRET® Probe nach 8 h, 24 h, 48 h, 79 h und 103 h Belichtung abgebildet. Im rechten Bild sind dieselben Spektren zum besseren Vergleich der Bandenform auf gleiche Höhe im Maximum skaliert. Die Bandenform der Spektren bleibt über den ganzen Zeitraum konstant; dasselbe gilt auch noch nach 350 h Belichtungszeit. Die geringe Abnahme der optischen Dichte in der Anfangsphase ist in Figur 8 im Detail illustriert.



Figur 7: Absorptionsspektren von ZeoFRET® nach der Beleuchtung mit Tageslicht.
Links: Original-Absorptionsspektren nach unterschiedlichen Belichtungszeiten. Das Bild rechts zeigt die auf gleiche Höhe im Maximum skalierten Spektren, was einen genaueren Vergleich der Bandenform erlaubt



Figur 8: Vergleich der Beleuchtungsstabilität des in PMMA gelösten Farbstoffs tb-DXP (blaue Kreise, 0 bis 350 h Belichtung) mit ZeoFRET® Proben in PMMA; grüne Quadrate: Mess-Serie 1, von 0 bis 103 Stunden Belichtung; orange Dreiecke: Mess-Serie 2, von 0 bis 350 h Beleuchtung. Die Diagramme links und rechts zeigen einen kürzeren und einen grösseren Zeitausschnitt. Die Messdaten sind mit einer theoretischen Kurve verbunden.

Was zunächst auffällt ist die ausgeprägte Stabilitätszunahme der ZeoFRET® Proben im Vergleich zum Farbstoff der direkt ins PMMA eingearbeitet wurde. Das entspricht zwar unseren Erwartungen ist aber bisher in dieser eindrücklichen Form noch nie gezeigt worden. In den ersten Stunden nimmt die optische Dichte der ZeoFRET® Proben etwas ab um nach etwa 100 h stabil zu werden. Die anfängliche Abnahme ist wahrscheinlich auf einen Anteil an Farbstoff zurückzuführen, der nicht vollständig interkaliert wurde. Es könnte auch sein, dass der verwendete kommerzielle Zeolith einen Anteil an amorphem/halbamorphem Material enthält. Der in diesem Anteil adsorbierte Farbstoff ist nicht ausreichend stabilisiert. Um diesen Anfangsabfall in Zukunft zu vermeiden, wurde ein einfaches Verfahren für die vollständige Abtrennung des dafür verantwortlichen Amorphanteils des Zeolith-Trägermaterials ausgearbeitet.

Aus diesen Ergebnissen können wir schliessen, dass die Stabilität der ZeoFRET® Komposite bisherige Massstäbe für solche Materialien übersteigt, was eine wichtige Voraussetzung für die praktische Verwendbarkeit bedeutet.

Herstellung von ausgerichteten ZeoFRET® Monoschichten

Durch kovalente Anbindung von „disc-shaped“ ZeoFRET®-Kristallen an die Oberfläche einer Quarzplatte können Monoschichten hergestellt werden. Diese Monoschichten haben den Vorteil, dass die Emission der eingebauten Farbstoffe in der Ebene der Quarzplatte ausgerichtet wird. Diese Ausrichtung erhöht die optische Effizienz eines entsprechenden LSC-Moduls und vermindert Streuverluste sowie Verluste durch unerwünschte Lichtauskopplung an Polymer/Luft Grenzflächen (escape cone

losses). Aus der Vielzahl von möglichen Methoden zum Anbringen von ZL-Kristallen auf einer Trägeroberfläche haben wir die folgende Strategie ausgewählt:

- Da die „disc-shaped“ Zeolith-Kristalle mit den Kanalöffnungen auf der Glasoberfläche liegen, benutzen wir die nach dem Verschlussprozess noch nicht reagierte Alkoxysilan-Gruppen an den Kanaleingängen, um die ZeoFRET®-Kristalle kovalent an die OH-Gruppen der Quarzglasoberfläche zu binden.
- Die so hergestellten, beschichteten Quarzglasplatten zeigen qualitativ eine ausgeprägte Kantenemission.
- Die Herstellung und Untersuchung von ZeoFRET®-Monoschichten ist ein eigenständiges Forschungsgebiet und konnte im Rahmen dieses Projekts nur punktuell bearbeitet werden.

Nationale / internationale Zusammenarbeit

Die Compoundierung und die Spritzgüsse wurden in enger Zusammenarbeit mit einer renommierten Schweizer Spritzgiesserei durchgeführt.

Schlussfolgerungen, Ausblick, nächste Schritte nach Projektabschluss

- Während die Lumineszenzquantenausbeute von über 90% bei den ZeoFRET® Komposita erreicht wurde, konnte die Effizienz der LSC aufgrund der Dispergierungsschwierigkeiten noch nicht quantitativ gemessen werden.^[2] Mit der Einbettung von ZeoFRET® in eine PMMA-Matrix mittels Spritzguss haben wir aber ein Verfahren entwickelt, mit welchem geeignete Module für quantitative Messungen hergestellt werden können.
- Erste Langzeit-Lichtstabilitätsmessungen wurden durchgeführt und positive Effekte konnten beobachtet werden. Auch nach 350 h kontinuierlicher Belichtung beträgt die optische Dichte der ZeoFRET® Komposita noch mehr als 80% des ursprünglichen Wertes. Dies stimmt für die zukünftige Weiterentwicklung positiv.
- Das Upscaling vom Labor- zum Kleinmengenmassstab ist noch in Bearbeitung. Ausgehend von den ursprünglichen Batches von weniger als 1 g wurde versucht die Menge an ZeoFRET® Komposita um den Faktor 50-100 zu erhöhen. Es zeigte sich dabei, dass die Kontrolle der Beladungstemperatur für den Upscaling-Prozess entscheidend ist.
- Die Einbettung der ZeoFRET® Komposita in Polymermatrizen insbesondere PMMA zeigt erste Erfolge. Nach anfänglichen Dispergierungsschwierigkeiten, bei denen Agglomerate zur unerwünschten Lichtstreuung führten, ist uns mit der Verfeinerung des Compoundierens ein erster Fortschritt hin zu praktisch agglomeratfreien ZeoFRET®-PMMA Materialien gelungen.
- Zur Ausrichtung von ZeoFRET® auf Glasoberflächen zur Effizienzsteigerung des Gesamtsystems wurden „disc-shaped“ Zeolith-Kristalle und Quarzglas mittels geeigneter Brückenmoleküle kovalent verbunden.
- Die nächsten Schritte im Projekt beinhalten:
 - o Die weitere Optimierung der Aufskalierung zur Herstellung von ausreichenden ZeoFRET®-Mengen mit guten Eigenschaften für die quantitative Messung der Effizienz und Langzeitstabilität von Spritzgussteilen und ZeoFRET®-beschichteten Trägern.
 - o Die Ermittlung der Modulbauparameter.
 - o Die Charakterisierung und Stabilität von ausgerichteten ZeoFRET®-Schichten.
- Die Finanzierung der nächsten Schritte ist momentan noch nicht sichergestellt und befindet sich in Bearbeitung.

Referenzen

- [1] S. Suárez, A. Devaux, J. Bañuelos, O. Bossart, A. Kunzmann, G. Calzaferri, "Transparent Zeolite-Polymer Hybrid Materials with Adaptable Properties", Adv. Funct. Mater. 2007, 17, 2298-2306.
- [2] A. Devaux, G. Calzaferri, P. Belser, P. Cao, D. Brühwiler, A. Kunzmann, "Efficient and Robust Host-Guest Antenna Composite for Light Harvesting", Chem. Mater. 2014, 26, 6878-6885.

Publikationen und Präsentationen im Rahmen des Gesamtprojekts:

- A. Devaux, G. Calzaferri, I. Miletto, P. Cao, P. Belser, D. Brühwiler, O. Khorev, R. Häner, A. Kunzmann, „Self-Absorption and Luminescence Quantum Yields of Dye-Zeolite L Composites“, J. Phys. Chem. C 2013, 117, 23034-23047.
- E. Fois, G. Tabacchi, A. Devaux, P. Belser, D. Brühwiler, G. Calzaferri, „Host-Guest Interactions and Orientation of Dyes in the One-Dimensional Channels of Zeolite L“, Langmuir 2013, 29, 9188-9198.
- A. Devaux, G. Calzaferri, P. Belser, P. Cao, D. Brühwiler, A. Kunzmann, „Efficient and Robust Host-Guest Antenna Composite for Light Harvesting“, Chem. Mater. 2014, 26, 6878-6885.
- P. Cao, A. Devaux, O. Khorev, L. Sägesser, A. Kunzmann, D. Brühwiler, R. Häner, G. Calzaferri, P. Belser, “Supramolecular Organization of Dye Molecules in the Channels of Zeolite L; Synthesis, Properties and Materials“, Publikation eingereicht..
- Konferenzbeitrag: A. Devaux, QuantSol Winter Workshop (**2013**), Bad Gerstein, Austria, oral contribution, “Dye-Zeolite L Composites for Luminescent Solar Concentrators with Broadband Absorption”.
- Konferenzbeitrag: P. Cao, 17th International Zeolite Conference, Moscow, Russia, (**2013**), Poster-Präsentation, “Broadband Dye-Zeolite L Composites for Luminescent Solar Concentrators”.
- Vortrag: A. Devaux, ISIS, Strasbourg (26. Februar 2015), “Efficient and Robust Dye-Zeolite Materials for Luminescent Solar Concentrator Applications”.