

(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01204

(22) Data de depozit: 23.11.2011

(41) Data publicării cererii:  
30.03.2012 BOPI nr. 3/2012

(71) Solicitant:  
• UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN  
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,  
BV, RO

(72) Inventatori:  
• DUDUȚĂ MIHAELA,  
STR. MOLNAR JANOS NR. 17, BL. 25,  
AP.7, BRAȘOV, BV, RO;

• IENEI ELENA, STR. SITEI NR. 61,  
BRAȘOV, BV, RO;  
• DUȚĂ ANCA, STR. HĂRMANULUI NR.15A,  
BL.211, SC.C, ET.3, AP.8, BRAȘOV, BV,  
RO;  
• VIȘA ION, STR.CLOȘCA NR.48, BRAȘOV,  
BV, RO

(54) MATERIALE ABSORBANTE OPTIC SELECTIVE DE TIP  
Cu/CuO<sub>x</sub>/NiO DESTINATE CONVERSIEI SOLAR-TERMICE ȘI  
METODĂ DE REALIZARE A ACESTORA

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale absorbante, optic selective, de tip Cu/CuO<sub>x</sub>/NiO, cu și fără strat anti-reflexie de TiO<sub>2</sub>, utilizate în conversia solar-termică, la o instalație de depunere a straturilor subțiri, și la o metodă de realizare a acestora, folosind tehnica pulverizării cu piroliză. Materialele (15) conform invenției sunt constituite din cel puțin 10 straturi individuale de CuO<sub>x</sub> sau NiO<sub>x</sub>, sau de combinații ale acestora, cu sau fără stratul anti-reflexie (16) de TiO<sub>2</sub>, depuse pe un substrat (14) de Cu, și au selectivități optice ridicate  $S > 15$ . Instalația conform invenției este constituită dintr-o plită (1) termostată, o sursă de gaz purtător, alcătuită dintr-un compresor (2) cu regulator (3) de presiune, un sistem (4) automat de depunere, un picior (7) reglabil de masă care susține plita (1), și un atomizor (8) dotat cu o duză (9) calibrată. Metoda conform invenției constă în formarea unui aerosol (10) constituit dintr-o soluție (11) de precursori, dispersată într-un gaz (12), pulverizarea aerosolului (10) către substratul (14) de Cu încălzit, care se realizează cu o viteză de 150 mm/s, de la o înălțime (6) de pulverizare cuprinsă între 150...300 mm, sub un unghi (5) de pulverizare de 45°, temperatura necesară depunerii straturilor subțiri de CuO<sub>x</sub> este cuprinsă între 240...260°C, pentru NiO<sub>x</sub> este cuprinsă între 300...330°C, iar pentru TiO<sub>2</sub>, este de 330...350°C, temperatura substratului de Cu fiind aceeași cu a materialului depus, iar gazul purtător utilizat este uscat și are presiunea cuprinsă între 1, 2...1,5 bar.

Revendicări: 5  
Figuri: 2

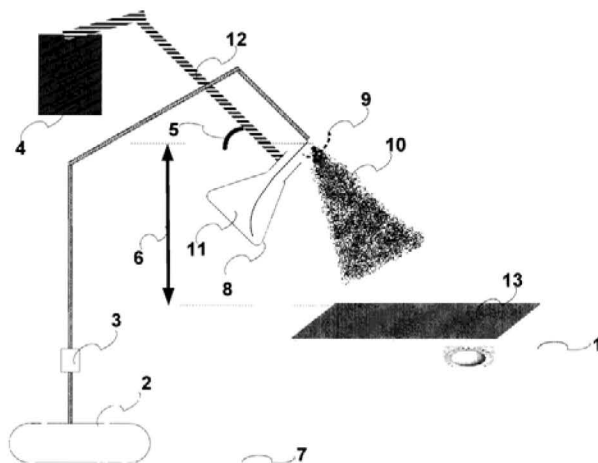


Fig. 1



**MATERIALE ABSORBANTE OPTIC SELECTIVE DE TIP Cu/CuO<sub>x</sub>/NiO  
DESTINATE CONVERSIEI SOLAR- TERMICE ȘI METODĂ DE REALIZARE A  
ACESTORA**

**Invenția se referă la** materiale absorbante optic selective pe bază de oxizi metalici de cupru, nichel și titan, destinate realizării plăcilor absorbante din construcția captatoarelor solar-termice plate, și la o metodă de realizare a acestor materiale.

**Este cunoscut faptul că,** randamentul captatorului solar plan reprezintă raportul dintre energie termică furnizată de acesta și energia primită sub formă de radiație. Randamentul captatorului solar plan poate fi calculat cu relația:

$$\eta = \frac{P_u}{G} = (\alpha_{sol} \cdot \tau) - U_p \cdot \frac{(T_m - T_a)}{G} \quad [\%]$$

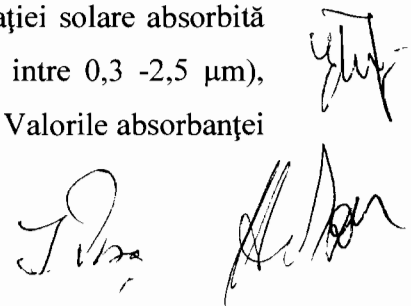
în care:  $P_u$  reprezintă puterea termică utilă,  $G$  puterea radiației incidente,  $(\alpha_{sol}\tau)$  reprezintă randamentul optic care caracterizează proprietățile optice ale ansamblului placă absorbantă – placă de sticlă,  $U_p$  reprezintă coeficientul pierderilor globale,  $T_m$  temperatura medie a plăcii absorbante,  $T_a$  temperatura mediului ambiental.

**Este cunoscut, de asemenea, faptul că,** din punct de vedere al conversiei solar-termice, cea mai importantă componentă a unui captator solar este suprafața absorbantă optic selectivă. Aceasta se numește suprafață optic selectivă sau cu selectivitate spectrală deoarece prezintă comportament optic selectiv, în funcție de domeniul spectral. Astfel, în domeniul lungimilor de undă 0,3 – 2,5  $\mu\text{m}$  suprafața absorbantă optic selectivă prezintă valori scăzute ale reflectanței (<10%), iar în domeniul infraroșu ( $\lambda > 2.5 \mu\text{m}$ ), valorile reflectanței sunt ridicate (>90%).

Suprafața absorbantă este depusă pe un substrat cu coeficient de reflexie ridicat, în general o placă metalică subțire (0,15-0,3 mm), cu proprietăți de conducție termică foarte bune (Cu, Al), formând împreună cu substratul placa absorbantă. Pe suprafața absorbantă se pot depune straturi suplimentare cu proprietăți anti-reflexie (pentru maximizarea captării radiației solare) sau de creștere a rezistenței față de factorii de mediu.

Performanța materialelor absorbante optic selective se determină în funcție de doi parametri: absorbanta solară și emitanța termică.

Absorbanta solară ( $\alpha_s$ ) se definește ca raportul dintre energia radiației solare absorbită de placa absorbantă și a celei incidente (cu lungimi de undă cuprinse între 0,3 -2,5  $\mu\text{m}$ ), corespunzătoare unei mase de aer de 1.5 (AM=1,5, ISO 9845 – 1 (1992). Valorile absorbantei



solare sunt cuprinse în domeniul 0.1, valoare 1 reprezentând cazul ideal în care toată radiația incidentă este absorbită. Valori mai mari sau egale cu 0,9 sunt considerate a fi valori performante pentru absorbanța solară.

Coeficientul de emisie termică numit și emitanța termică ( $\epsilon_T$ ) se definește ca raportul dintre energia emisă de o suprafață aflată la o anumită temperatură și energia emisă de corpul negru aflat la aceeași temperatură, în intervalul spectral 2,5 - 20  $\mu\text{m}$ . Emitanța termică poate avea valori cuprinse între 0 și 1, valoarea 0 reprezentând cazul ideal în care materialul nu emite radiație în domeniul IR. Valori mai mici sau egale cu 0,1 sunt considerate a fi valori performante pentru emitanței termică. În general, emisivitatea termică se determină la temperatura de 100°C și se notează cu  $\epsilon_{100^\circ\text{C}}$ .

Uzual, se folosește raportul celor doi parametri optici  $\alpha_s$  și  $\epsilon_T$ , numit selectivitate spectrală (S), aceasta fiind o mărime adimensională. O placă absorbantă se consideră a fi performantă pentru valori ale selectivității spectrale mai mari de 9 ( $\alpha_s/\epsilon_T = 0,90/0,10$ ).

**Sunt cunoscute** o serie de **materiale absorbante optice selective**, cum ar fi vopsele negre, materiale compozite mezo(nano) structurate: crom negru -  $\text{CrO}_x$  (brevet US US5019223), crom negru cu strat protector de nichel depus pe cupru,  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$  (brevet US 7 740 814 B2), a-C:H/Cr (EP 0 736 612 B2) sau oxinitruri de titan (brevet US 5670248).

**Dezavantajul** acestor compozite este că prezintă selectivități optice relativ reduse ( $S < 9$ ).

**Un alt dezavantaj** este legat de dificultatea controlului selectivității optice, a uniformității, grosimii și compoziției straturilor subțiri obținute.

**Un alt dezavantaj** îl reprezintă costul de fabricație ridicat datorat echipamentelor complexe utilizate și cantităților mari de reactivi necesari.

**Un alt dezavantaj** al acestor soluții este reprezentat de către toxicitatea precursorilor (cum ar fi ioni de crom,  $\text{Cr}^{6+}$ ) și de cantitatea mare de deseuri rezultate, cu impact semnificativ asupra mediului.

**Sunt cunoscute** o serie de **metode** prin care se pot obține materiale absorbante optice selective cum ar fi depunere fizică în stare de vapori (PVD) (brevet US 2009/0011582 A1), depunerea chimică în stare de vapori (CVD) (US 2011/0232723 A1) și electrodepunerea, ED (US 2003/0168347 A).

**Dezavantajele** tehnicii PVD sunt legate de necesitatea asigurării vidului și a echipamentelor de producere a plasmelor, ceea ce limitează dimensiunile incintei de lucru la valori mici și implică costuri și consumuri specifice mari.

**Dezavantajele** metodei ED sunt legate de cantitățile mari de energie și de reactivi necesare în proces.

**Dezavantajele** tehnicii CVD sunt reprezentate de: un consum energetic mare indus de temperaturile ridicate folosite, având ca și consecință secundară imposibilitatea utilizării substraturilor cu puncte de topire scăzute, precum și prezența gazelor toxice sau inflamabile. Un alt dezavantaj este acela al limitării suprafeței de depunere la arii relativ mici, condiționate de dimensiunile cuptorului.

**Scopul** invenției este de a realiza materiale absorbante optic selective bazate pe oxizi de cupru și oxizi de nichel cu și fără dioxid de titan, prin metoda pulverizării cu piroliză (SPD), utilizate în conversia solar-termică pentru captatoarele solare plane.

**Un alt obiectiv al invenției** îl reprezintă realizarea de materiale optic selective cu selectivități performante,  $S > 15$ .

**Un alt obiectiv al invenției** constă în utilizarea de aditivi polimerici pentru controlul selectivității optice.

**Un alt obiectiv al invenției** îl reprezintă utilizarea unei metode care permite controlul uniformității, grosimii și compoziției straturilor subțiri obținute.


**Un alt obiectiv al invenției** constă în realizarea de materiale absorbante optic selective printr-o metodă cu consum redus de energie, care implică cantități mici de reactivi chimici, respectiv de compuși secundari cu impact minim asupra mediului.

**Un alt obiectiv al invenției** constă în realizarea de suprafețe modul optic selective care să permită realizarea unei plăci absorbante cu suprafață oricât de mare prin combinarea/atașarea de elemente modul.

**O problemă tehnică** pe care o rezolvă invenția constă în obținerea compoziției de material absorbant optic selectiv care să permită realizarea materialelor absorbante performante ( $S > 15$ ).

**O altă problemă** pe care o rezolvă invenția constă în obținerea materialelor absorbante optic selective cu proprietăți controlate în funcție de parametri tehnologici: tipul de precursor, solventul, concentrația precursorului, agentul de reglare a morfologiei, concentrația agentului de reglare a morfologiei, temperatura substratului, numărul secvențelor de pulverizare, presiunea și natura gazului purtător, înălțimea de pulverizare, pauza între două secvențe de pulverizare, viteza de pulverizare.

**O altă problemă** pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unei metode de obținere a materialelor absorbante optic selective care să permită diminuarea semnificativă a cantităților de reactivi chimici implicați în procesul de obținere a materialelor optic selective.



**O altă problemă** pe care o rezolvă invenția este reprezentată de simplitatea tehnologică a metodei de obținere a plăcilor absorbante. Depunerile materialelor absorbante optic selective prin tehnica pulverizării cu piroliză are loc în atmosferă deschisă, la temperatura camerei, nefiind necesare condiții speciale (reactoare de sinteză, vid, câmp magnetic, etc).

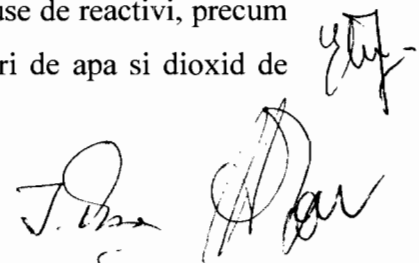
**O altă problemă** pe care o rezolvă invenția este reprezentată de aplicabilitatea produsului și metodei la nivel industrial și flexibilitatea metodei care permite obținerea de plăci absorbante pe suprafețe mari cu geometrii diferite sau de plăci absorbante modul care prin combinarea/atașarea de elemente modul să permită obținerea unei suprafețe oricât de mare.

**Materialele absorbante optic selective conform invenției se obțin prin metoda pulverizării** cu piroliza folosind un sistem automatizat care permite un control riguros al uniformității și omogenității straturilor depuse. Metoda de depunere SPD constă în formarea unui aerosol care conține precursorul și pulverizarea acestuia pe un substrat încălzit. În urma proceselor chimice care implică precursorul, derulate la nivelul substratului, se formează compusul principal sub formă de film dens sau poros, în funcție de parametri tehnologici (tipul de precursor, solventul, concentrația precursorului, agentul de reglare a morfologiei, concentrația agentului de reglare a morfologiei, temperatura substratului, numărul secvențelor de pulverizare, presiunea și natura gazului purtător, înălțimea de pulverizare, pauza între două secvențe de pulverizare, viteza de pulverizare), alături de produșii secundari care, fiind volatili, sunt îndepărtați. Metoda SPD necesită o plită termostată care se folosește pentru a regla și menține temperatura substratului constantă pe toată perioada depunerii.

În funcție de materialul care urmează a fi depus, următorii parametri sunt optimizați: tipul de precursor, solventul, concentrația precursorului, agentul de reglare a morfologiei (calității suprafeței), concentrația agentului de reglare a morfologiei, temperatura substratului, numărul secvențelor de pulverizare, presiunea și natura gazului purtător, înălțimea de pulverizare, pauza între două secvențe de pulverizare, viteza de pulverizare.

**Invenția prezintă următoarele avantaje:**

- obținerea de materiale absorbante optic selective performante ( $S > 15$ ), cu cost scăzut comparativ cu soluțiile existente;
- economia de energie prin reducerea consumului de energie față de soluțiile convenționale;
- impact redus asupra mediului prin utilizarea de cantități reduse de reactivi, precum și obținerea de compusi secundari netoxici cum ar fi vapori de apă și dioxid de carbon.



- obținerea materialelor absorbante optic selective de dimensiuni variabile care sa permita integrarea facila in mediul construit.

Se dă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției, în legătură și cu figura 1, figura 2 care reprezinta:

- Fig. 1 – reprezentarea instalației de depunere a materialelor absorbante optic selective prin metoda pulverizării cu piroliză;
- Fig. 2 – reprezentarea schematică a proprietăților unor materiale absorbante optic selective.

Instalația de depunere, **conform invenției** și în legătura cu fig.1 se compune dintr-o plită termostatăă (1), o sursă de gaz purtător alcătuită dintr-un compresor (2) cu regulator de presiune (3) și un sistem automat (robot) de depunere (4). Sistemul automat de depunere este conectat la un soft care permite controlul următorilor parametri de depunere: numărul secvențelor de pulverizare, pauza între două secvențe consecutive, viteza de pulverizare; unghiul de pulverizare (5), înălțimea de pulverizare (6). Înălțimea de pulverizare (6) se poate regla și manual prin ajustarea picioarelor mesei (7) pe care este poziționată plita termostatăă. Depunerile se realizează cu ajutorul unui atomizor (8) cu duză calibrată (9).

Procedeeul de obținere a materialelor absorbante optic selective prin metoda SPD, conform invenției constă în succesiunea următoarelor etape a) formarea unui aerosol (10) constituit dintr-o soluție de precursori (11) dispersată în gazul purtător (12), b) transportul aerosolului către substratul încălzit (13) - pe parcursul acestei etape are loc evaporarea solventului parțial sau total; c) formarea stratului subțire prin adsorbția precursorilor pe substrat și reacția chimică a acestora cu formare de produși de reacție, concomitent cu îndepărtarea produșilor secundari volatili.

Materialele absorbante optic selective (15) obținute prin metoda SPD, conform invenției, și în legătura cu fig. 2, depuse pe un substrat de cupru (14), cu sau fără strat anti-reflexie de  $TiO_2$  (16), au rolul de a capta și converti peste 90% ( $\alpha_s > 90\%$ ) din radiația incidentă (17), pierderile prin reflexie (18) fiind reduse ( $< 10\%$ ). Radiația absorbită (19) este transmisă sub formă de căldură (20) către agentul termic, pierderile de căldură (21) fiind, de asemenea, reduse ( $\epsilon_T < 10\%$ ).

O etapă preliminară pentru depunerea materialelor optic selective pe baza de oxizi de cupru, oxizi de nichel si/sau strat anti-reflexie de  $TiO_2$ , conform invenției si in legatura cu fig.2, este reprezentata de degresarea si decaparea substratului de cupru printr-o metoda

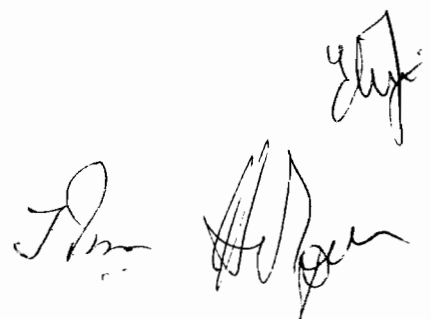
J. Dan

chimica, electrochimica sau mecanica sau prin orice altă metodă care conduce la îndepărtarea impurităților și a stratului superficial de oxizi. Substratul de cupru pretrat se poziționează pe plita termostată și se aduce la temperatura necesară depunerii straturilor subțiri, astfel: pentru de oxizi de cupru: 240-260 °C, oxizi de nichel (300-330°C), dioxid de titan (330-350°C).

Se utilizează ca și gaz purtător aerul uscat, aflat la o presiune de 1,2-1,5 bar.

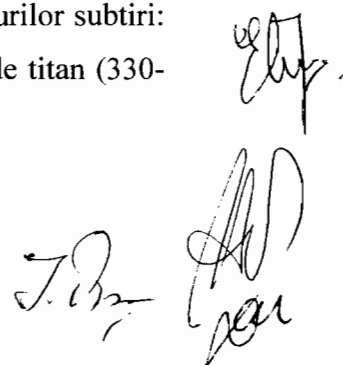
Soluțiile de precursori necesare sunt următoarele:

- pentru depunerea de straturi subțiri de oxizi de cupru: acetat de cupru ( $c=0,05-0,15$  mol/L), solvent apă:etanol, agent de control al selectivității optice: poli (metilmetacrilat – maleat de sodiu) 50 – 200 ppm;
- pentru depunerea de straturi subțiri de oxizi de nichel: acetat de nichel (0,1-0,15 mol/L), solvent apă, agent de control al selectivității optice: poli (metilmetacrilat – maleat de sodiu) 50 – 100 ppm;
- pentru depunerea de straturi subțiri de dioxid de titan: tetraizopropoxid de titan (TTIP), solvent etanol (EtOH), agent de complexare acetilacetona (AcAC).



## REVENDICĂRI

1. Soluție de precursor utilizată pentru obținerea de straturi subțiri de oxizi de cupru cu selectivitate optică, conform invenției, caracterizată prin aceea că este o soluție ce conține un precursor de cupru: acetat de cupru ( $c=0,05-0,15$  mol/L), solvent apă: etanol ( $H_2O:EtOH = 1:1$ , raport volumetric), agent de control al selectivității optice: poli (metilmetacrilat – maleat de sodiu) 50 – 200 ppm;
2. Soluție de precursor utilizată pentru obținerea de straturi subțiri de oxizi de nichel cu selectivitate optică, conform invenției, caracterizată prin aceea că este o soluție ce conține un precursor de nichel: acetat de nichel (0,1-0,15 mol/L), solvent apă, agent de control al selectivității optice: poli (metilmetacrilat – maleat de sodiu) 50 – 100 ppm;
3. Materiale absorbante optic selective bazate pe straturi individuale sau mixte de oxizi de cupru și oxizi de nichel, obținute din soluții de precursor conform revendicărilor 1 și 2, prin metoda pulverizării cu piroliză, cu și fără strat anti-reflexie de dioxid de titan, caracterizate prin aceea că prezintă selectivitate optică ridicată ( $S>15$ );
4. Metodă de obținere a materialelor absorbante optic selective, cu selectivitate optică ridicată ( $S>15$ ), bazate pe straturi subțiri individuale de oxizi de cupru (CuOx) sau oxizi de nichel (NiOx) sau de combinațiile oxizi de cupru, oxizi de nichel, caracterizată prin aceea că se realizează prin pulverizare cu piroliză, din soluții de precursor conform revendicărilor 1 și 2, cu și fără strat anti-reflexie de dioxid de titan ( $TiO_2$ ), unde stratul subțire de  $TiO_2$  se află la exterior și are rol protector și de strat anti-reflexie, în următoarea succesiune de etape: a) formarea unui aerosol (10) constituit dintr-o soluție de precursori (11) dispersată în gazul purtător (12), b) transportul aerosolului către substratul încălzit (13) - pe parcursul acestei etape are loc evaporarea solventului parțial sau total; c) formarea stratului subțire prin adsorbția precursorilor pe substrat și reacția chimică a acestora cu formare de produși de reacție, concomitent cu îndepărtarea produșilor secundari volatili.
5. Metoda, conform revendicării 4, caracterizată prin aceea că numărul secvențelor de pulverizare este mai mare de 10, pauza între două secvențe consecutive este mai mare de 30 secunde, viteza de pulverizare: 150 mm/s; unghiul de pulverizare (5) de  $45^\circ$ , înălțimea de pulverizare (6) între 150 și 300 mm, temperatura necesară depunerii straturilor subțiri: pentru de oxizi de cupru: 240-260 °C, oxizi de nichel (300-330°C), dioxid de titan (330-350°C).





III. DESENE

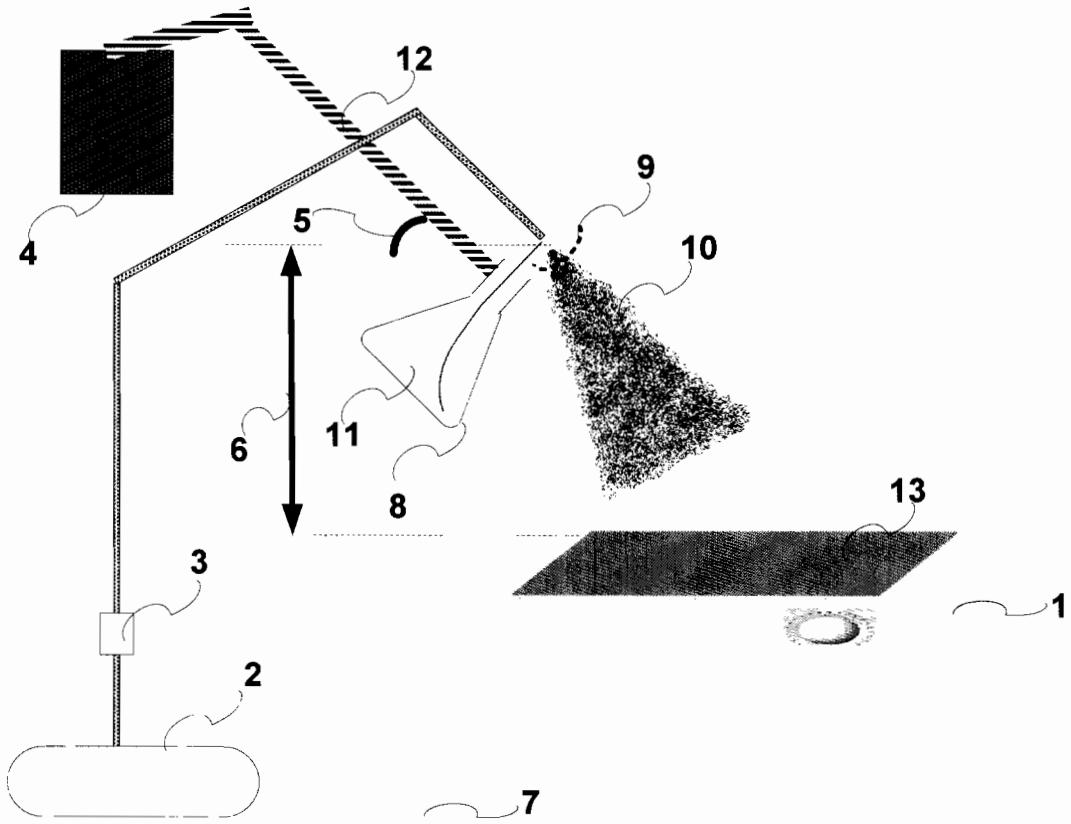


Fig. 1

*J.P.M.*  
*[Signature]*

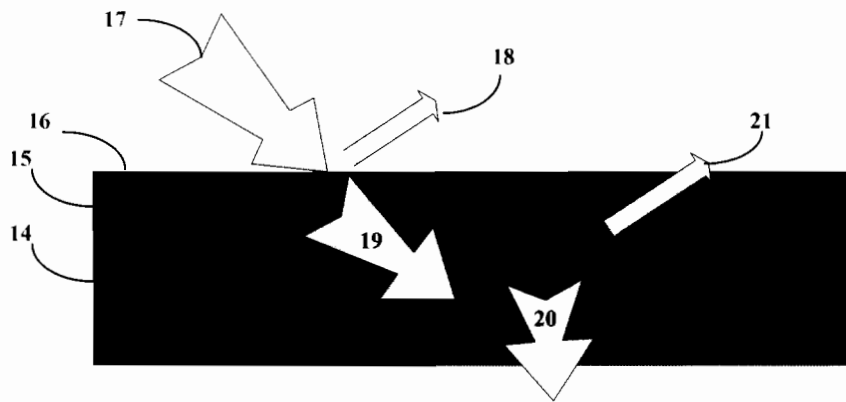


Fig. 2

*[Handwritten signatures and marks]*