

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 01215

(22) Data de depozit: 24.11.2011

(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:
• IENEI ELENA, STR. SITEI NR. 61,
BRAȘOV, BV, RO;

• DUDUȚĂ MIHAELA,
STR. MOLNAR JANOS NR. 17, BL. 25,
AP.7, 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
Al/AI₂O₃/NiO DESTINATE CONVERSIEI SOLAR TERMICE ȘI
METODĂ DE REALIZARE A ACESTORA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale absorbante, optic selective, pe bază de Al, Al₂O₃ și NiO_x, cu sau fără strat antireflexie de TiO₂, la o instalație și la o metodă de realizare a acestora, materialele fiind folosite pentru realizarea panourilor cu conversie solar- termică. Materialele (15) conform invenției sunt constituite din cel puțin 10 straturi individuale sau mixte de oxizi de aluminiu și oxizi de nichel, cu și fără strat antireflexie de TiO₂, depuse pe un substrat (14) de Cu sau Al, materialele (15) având 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) de masă reglabil, 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-ungaz (12), pulverizarea aerosolului (10) către substratul (14) încălzit și decapat cu soluții alcaline, pulverizare care se face de la o înălțime (6) cuprinsă între 150...300 mm, cu o viteză de pulverizare de 150 m/s, sub un unghi (5) de pulverizare de 45°, temperatura necesară depunerii straturilor subțiri de oxizi de aluminiu fiind cuprinsă între 350...400°C, pentru oxizii de nichel, de 330...350°C, pentru dioxidul de titan, de 350...400°C, iar drept gaz purtător se folosește aer uscat la o presiune cuprinsă între 1,2...1,5 bar.

Revendicări: 5
Figuri: 2

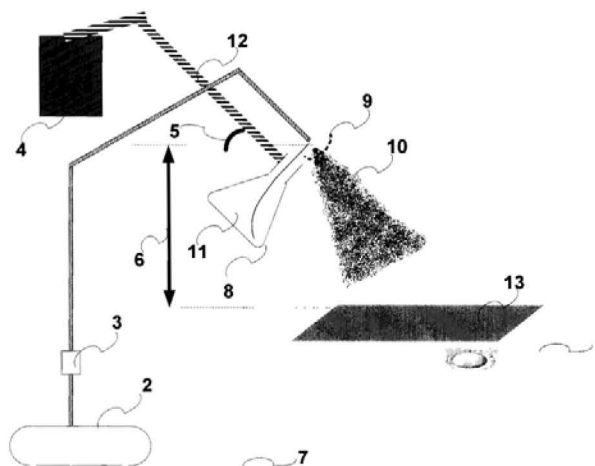


Fig. 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**MATERIALE ABSORBANTE OPTIC SELECTIVE DE TIP Al/Al₂O₃/NiO
DESTINATE CONVERSIEI SOLAR TERMICE SI METODA DE REALIZARE A
ACESTORA**

Invenția se referă la materiale absorbante optic selective pe bază de oxizi metalici (Al₂O₃, NiO_x, TiO₂) 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, (α_{sol}τ) 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 μm suprafața absorbantă optic selectivă prezintă valori scăzute ale reflectanței mai mici de 10% iar în domeniul infraroșu (λ > 2.5 μm) valorile reflectanței sunt ridicate, mai mari de 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 (α_s) se definește ca raportul dintre energia radiației solare absorbită de placa absorbantă și a celei incidente (cu lungimi de unda cuprinse între 0,3 -2,5 μm), 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

J. Donau

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 emitanță termică (ϵ_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 μm . 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, 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 optice selective, cum ar fi vopsele negre, materiale compozite mezo(nano) structurate: crom negru - CrO_x (brevet US 5019223), 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 acestor compozite este că prezintă un cost de fabricație ridicat datorat fie echipamentelor complexe utilizate și cantităților mari de reactivi necesari.

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

Sunt cunoscute o serie de metode prin care se pot obține materiale 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 depunere fizică în stare de vapori sunt legate de necesitatea asigurării vidului și a echipamentelor de producere a plasmă, ceea ce limitează dimensiunile incintei de lucru la valori mici și implică costuri și consumuri specifice mari.

Dezavantajele depunerii electrochimice sunt legate de cantitățile mari de energie și de reactivi necesare în proces, concomitent cu o cantitate mare de produși poluanți sau toxici care alcatuiesc baile de electroliză.

Dezavantajele metodei de depunerea chimica in stare de vapori 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 de tip Al/Al₂O₃/NiO cu și fără strat antireflexie de TiO₂ prin metoda pulverizării cu piroliză (SPD) utilizate în conversia solar-termică pentru captatoarele solare plane.

Un alt obiectiv al invenției îl reprezintă realizarea de suprafețe 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 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.

Un alt obiectiv al invenției constă în realizarea de materiale optic selective printr-o metoda cu consum de energie, respectiv de reactivi cât mai redus.

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

O altă problemă pe care o rezolvă invenția constă în obținerea materialelor optic selective cu proprietăți controlate în funcție de parametrii 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 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

[Handwritten signatures]

plăci absorbante pe suprafețe mari cu geometrii diferite sau de placi absorbante modul care prin combinarea/atașarea de elemente modul sa permita obtinerea unei suprafețe oricât de mare.

Suprafetele optic selective conform inventiei se obtin prin metoda pulverizarii cu piroliza folosind un sistem automatizat care permite un control riguros al uniformitatii si omogenitatii 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 parametrii 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), 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, concentrația agentului de reglare a morfologiei, temperatura substratului, numărul secvențelor de pulverizare, presiunea și natura gazului purtător, înălțimea de pulverizare.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- obținerea de materiale optic selective performante ($S > 15$), cu cost scazut comparativ cu solutiile existente;
- economia de energie prin reducerea consumului de energie față de soluțiile convenționale;
- impact redus asupra mediului prin utilizarea de cantitati reduse de reactivi, precum si obtinerea de compusi secundari netoxici cum ar fi vapori de apa si dioxid de carbon.
- obținerea materialelor 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 optic selective prin metoda pulverizării cu piroliză;

J.D.
Arban

- Fig. 2 – reprezentarea schematică a proprietăților unor materiale absorbante optic selectiv

Instalația de depunere, **conform invenției** și în legătură cu fig.1 se compune dintr-o plită termostată (1), o sursă de gaz purtător alcătuită dintr-un compresor (2) cu regulator de presiune (3) și un sistem automat 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, numărul de treceri dintr-o secvență, pauzele între două treceri; direcții de trecere, 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 termostată. Depunerile se realizează cu ajutorul unui atomizor (8) cu duză calibrată (9).

Procedeul de obținere a materialelor 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 optic selective (15) obținute prin metoda SPD, conform invenției, și în legătură cu fig. 2, depuse pe un substrat de aluminiu (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 ($\epsilon_T < 10\%$).

Pentru depunerea suprafeței optic selective de tip $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{NiO}/\text{TiO}_2$ prin tehnica SPD este necesară pretratarea substratului care constă în decapare cu un amestec de soluții alcaline: 10-15 g/L NaOH, 30-50 g/L Na_2CO_3 , 30-50 g/L Na_3PO_4 timp de 2 minute la temperatura de 60°C și anodizare în acid azotic timp de 10 minute, utilizând un curent de 10A sau prin orice altă metodă care conduce la obținerea unui strat subțire de alumina poroasă. Scopul acestui pretratament este de a crește aderența pe substratul de aluminiu. Substratul de aluminiu pretrat se poziționează pe plita termostată și se aduce la temperatura necesară depunerii straturilor subțiri, astfel: pentru de oxizi de aluminiu: $350-400^\circ\text{C}$, oxizi de nichel: $330-350^\circ\text{C}$, dioxid de titan: $350-400^\circ\text{C}$.

J. D. S. S. S.

Se utilizeaza ca si gaz purtator aer uscat, aflat la o presiune de 1,2-1,4 bar.

Soluțiile de precursori necesare sunt urmatoarele:

1. pentru obtinerea matricea de alumina: clorura de aluminiu 0,1 - 0.25 mol/L, solvent apos-etanolic ($H_2O:EtOH = 1:1$, raport volumetric), agent de complexare acetilacetona ($H_2O:EtOH:AcAc = 10:10:1$) si poli (metilmetacrilat – maleat de sodiu), 50– 200 ppm;
2. pentru depunerea de straturi subțire de oxizi de nichel: acetat de nichel (0,1-0,2 mol/L), solvent apa, agent de control al selectivitatii optice: poli (metilmetacrilat – maleat de sodiu) 50 – 200 ppm;
3. pentru depunerea de straturi subtiri de dioxid de titan: tetraizopropoxid de titan (TTIP), solvent etanol (EtOH), agent de complexare acetilacetona (AcAC).

REVEDICĂRI

1. Soluție de precursor utilizată pentru obținerea de straturi subțiri de oxid de aluminiu cu selectivitate optică $S > 15$, conform invenției, caracterizate prin aceea că este o soluție ce conține un precursor de aluminiu: clorura de aluminiu 0,1 - 0,25 mol/L, solvent apos-etanolic ($H_2O:EtOH = 1:1$, raport volumetric), agent de control al selectivității optice: acetilacetona ($H_2O:EtOH:AcAc = 10:10:1$) și 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 (0,1-0,2 mol/L), solvent apă, agent de control al selectivității optice: poli (metilmetacrilat - maleat de sodiu) 50 - 200 ppm;
3. Materiale optice selective bazate pe straturi individuale sau mixte de oxizi de aluminiu și oxizi de nichel, obținute din soluții de precursor conform revendicărilor 1 și 2, prin metoda pulverizării cu piroliza, 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 optice selective, cu selectivitate optică ridicată ($S > 15$), bazate pe straturi subțiri individuale de oxizi de aluminiu (Al_2O_3) sau oxizi de nichel (NiOx) sau de combinațiile oxizi de aluminiu, 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° , înălțimea de pulverizare (6) între 150 și 300 mm, temperatura necesară depunerii straturilor subțiri: pentru de oxizi de aluminiu: $400-450^\circ C$, oxizi de nichel ($300-330^\circ C$), dioxid de titan ($330-350^\circ C$).

24
T.D. A. D. C.

III. DESENE

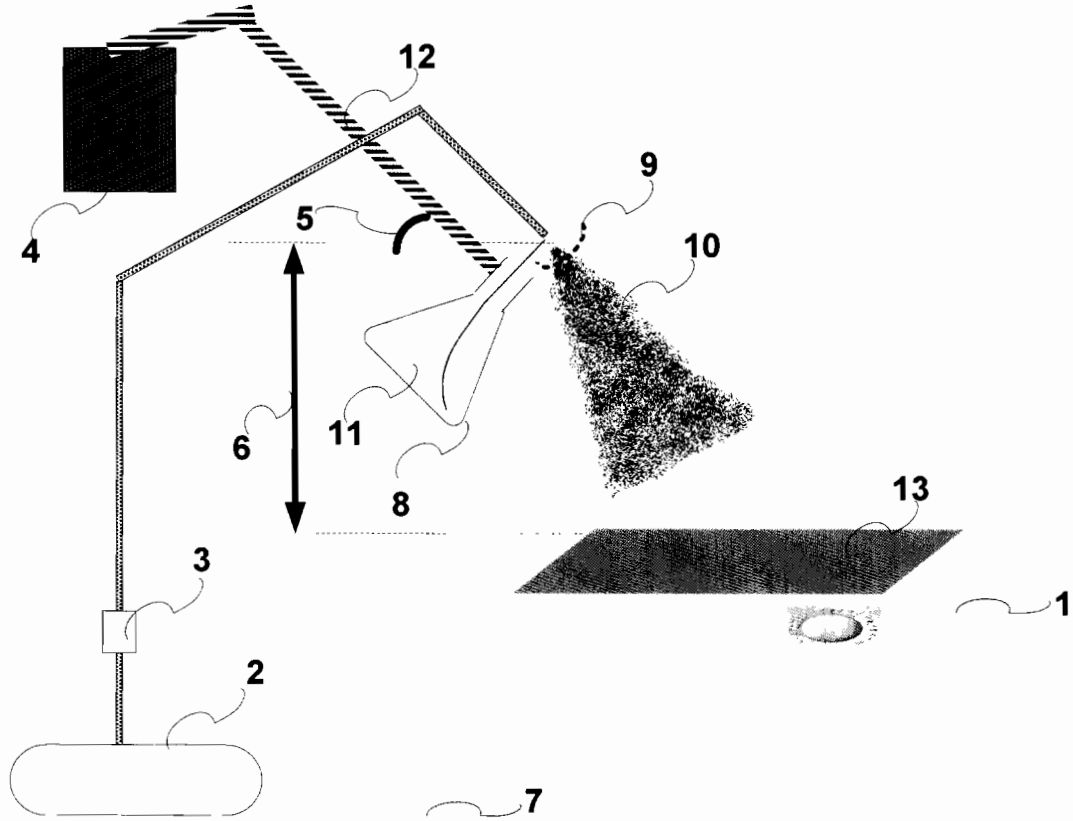


Fig. 1

Handwritten signatures and initials, including "J.P.M.", "AD", and "up".

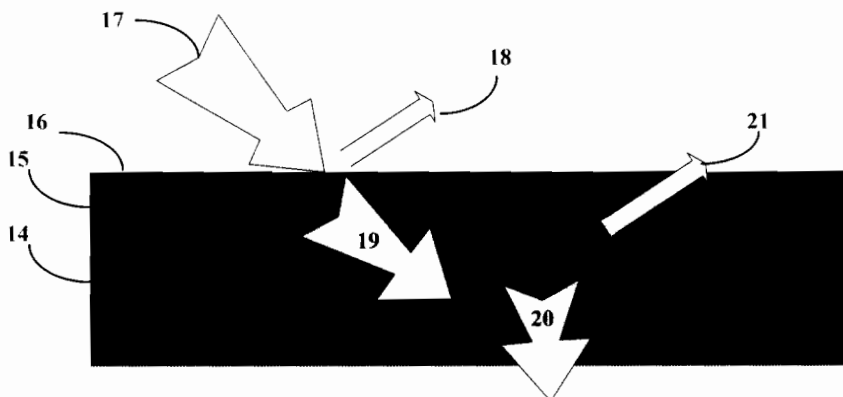


Fig. 2

J. D. [Signature] [Signature] [Signature]