



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 25 D
F 24 J

11/02
3/02

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

638 569

⑫① Gesuchsnummer: 482/79

⑫② Anmeldungsdatum: 18.01.1979

⑫③ Priorität(en): 02.02.1978 DE 2804447

⑫④ Patent erteilt: 30.09.1983

⑫⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1983

⑫⑦ Inhaber:
Walter Steinrücke, Köln 1 (DE)

⑫⑦② Erfinder:
Ralf Krauss, Palma de Mallorca (ES)

⑫⑦④ Vertreter:
Scheidegger, Zwicky & Co., Zürich

⑫⑤④ Verfahren zur Herstellung selektiver Absorberschichten hohen Absorptionsvermögens und niedriger Emission, insbesondere für Sonnenkollektoren.

⑫⑤⑦ Ein neues Verfahren zur Herstellung selektiver Absorberschichten hohen Absorptionsvermögens und niedriger Emission. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man eine Absorberoberfläche bildet, die aus einem ein schwarzes Oxid bildenden Metall besteht oder eine Deckschicht aus einem solchen Metall aufweist, und das Metall durch elektrolytische Oxidation in alkalischer Lösung bei ungefähr Raumtemperatur in das schwarze Oxid transformiert.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung selektiver Absorberschichten hohen Absorptionsvermögens und niedriger Emission, insbesondere für Sonnenkollektoren, dadurch gekennzeichnet, dass man die Oberfläche des aus einem ein schwarzes Oxid bildenden Metall bestehenden oder eine Deckschicht aus einem derartigen Metall aufweisenden Absorbers durch elektrolytische Oxidation in alkalischer Lösung bei Raumtemperatur oder wenig darüberliegender Temperatur in das schwarze Oxid transformiert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Werkstoff für den Absorber bzw. dessen Deckschicht Kupfer, Nickel oder Mangan verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man die elektrolytische Oxidation in einer wässrigen 0,2 bis 5 gew.-%igen Lösung eines Alkalihydroxids durchführt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man in 0,3 bis 3 gew.-%igen, vorzugsweise in 0,5 bis 1 gew.-%igen alkalischen Lösungen arbeitet.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als Alkalihydroxide Natrium- oder Kaliumhydroxid verwendet.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man bei Temperaturen im Bereich zwischen 28° und 38°C, vorzugsweise zwischen 30° und 35°C arbeitet.

Sonnenkollektoren gewinnen in zunehmendem Masse an Bedeutung, um Wasser für Brauch- und Heizzwecke zu erwärmen, da die fossilen Energieträger immer mehr verknappen und darüber hinaus auch Nachteile in bezug auf die Umwelt mit sich bringen. Allerdings stehen dem Einsatz dieser umweltfreundlichen Sonnenkollektoren in grossem Massstabe noch ein relativ hoher Preis und die teilweise ungünstigen Wirkungsgrade der Umwandlung der Sonnenenergie in Wärme, vor allem bei diffuser Einstrahlung des Sonnenlichtes, entgegen. So haben Konstruktionen mit mehreren Abdeckschichten und spezieller Isolierung zwar einen hohen Wirkungsgrad, sie sind aber ausserordentlich teuer und haben damit ein ungünstiges Verhältnis zwischen tatsächlicher Leistung und aufzuwendenden Kosten.

Es wurden bereits einige Versuche unternommen, den Wirkungsgrad der Energieumwandlung auch bei diffuser Einstrahlung des Sonnenlichtes zu verbessern und gleichzeitig die Konstruktion der Sonnenkollektoren zu erleichtern, indem der Absorber in den Sonnenkollektoren mit selektiv absorbierenden Werkstoffen oberflächlich beschichtet wurde. Diese selektiven Absorberschichten haben zwar sehr gute Absorptionseigenschaften und nur niedrige Emission und gewährleisten die Herstellung von Absorbern guter Wirksamkeit, sie haben jedoch auch einige erhebliche Nachteile, die einesteils in der Art der Werkstoffe selbst und der Möglichkeit ihres Aufbringens liegen, zum anderen aber auch in dem damit verbundenen nach wie vor hohen Preis. Dies beruht darauf, dass der grösste Teil der für die Absorption geeigneten Substanzen in Form von Lacken aufgebracht werden bzw. nachträglich eingefärbt werden muss, um tatsächlich als Absorptionsschicht wirken zu können. In der nachstehenden Tabelle sind einige bekannte Beschichtungen 1 bis 4 einschliesslich ihrer Eigenschaften hinsichtlich Selektivität, Absorption, Emission und Gütefaktor, drei Metalloxiden 5 bis 7 gegenübergestellt, deren angegebene Konstanten zeigen, dass diese Metalloxide an sich besonders geeignet sein müssten, um für diesen speziellen Verwendungszweck eingesetzt zu werden, wenn es gelingen würde, sie ohne

die Mitverwendung der bisher üblichen Lacke und anderer Beschichtungen auf den Absorber aufzubringen.

Werkstoff	selektiv ja/nein	Absorption (a)	Emission (e)	Gütefaktor a:e
5 Epoxi-Einbrennlack satinert mit schwarzem Pigment	nein	0,94	0,88	1,07
10 Kali-Wasserglas mit schwarzem Pigment	nein	0,93	0,88	1,06
Silikonharz mit 15 schwarzem Pigment	nein	0,95	0,85	1,12
Aluminium-Eloxal- schicht schwarz, 15 µm	nein	0,97	0,95	1,02
20 Kupferoxid, schwarz	ja	0,9	0,1	9
Nickeloxid, schwarz	ja	0,8	0,1	8
Manganoxid, schwarz	ja	0,8	0,2	4
25				

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass bestimmte schwarze Metalloxide einen ausgezeichneten Gütefaktor gegenüber bisher üblichen Werkstoffen aufweisen müssen, beispielsweise im Vergleich zu eloxiertem Aluminium, dem Material mit dem besten bisher bekannten Absorptionskoeffizienten, da der an sich niedrige Absorptionskoeffizient bei diesen Metalloxiden durch eine wesentlich geringere Emission kompensiert und damit der Gütefaktor erheblich gesteigert wird. Um diesen ausgezeichneten Gütefaktor zu erzielen, ist es allerdings unbedingt erforderlich, dass die Metalloxide chemisch rein und mit kleinstmöglicher Korngrösse vorliegen, um auf diese Weise nicht nur chemische Umsetzungen und damit Änderungen des Wirkungsgrades zu unterbinden, sondern um auch einen homogenen Auftrag möglichst geringer Schichtdicke zu ermöglichen, da der Preis dieser Oxide in reiner Form derzeit noch sehr hoch ist und je nach Oxid und Reinheitsgrad pro Kilogramm zwischen DM 15.- und DM 130.- liegt. Da diese Oxide darüber hinaus zur Zeit nur als Pigmente in einem Trägermaterial, beispielsweise einem hochtemperaturbeständigen, satinieren organischen Kunstharzlack zur Anwendung gelangen können, ist damit gleichzeitig eine Beeinträchtigung der Wärmeübertragung auf den Absorber und der Emission verbunden, die sich in einer Verschlechterung des Wirkungsgrades bemerkbar machen. Ausserdem handelt es sich bei diesen Trägermaterialien für die Pigmente um teure Speziallacke, die zusätzlich zu den sehr teuren Pigmenten den Endpreis der Sonnenkollektoren noch erheblich steigern.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung selektiver Absorberschichten hohen Absorptionsvermögens und niedriger Emission, insbesondere für Sonnenkollektoren, zur Verfügung zu stellen, das nicht nur in bezug auf die Kosten der Herstellung derartiger Absorberschichten Vorteile mit sich bringt, sondern insbesondere eine vergleichsweise einfache und vor allem direkte Beschichtung des Absorbers ohne Zwischenträger ermöglicht.

Die überraschende Lösung dieser Aufgabe ist ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Oberfläche des aus einem ein schwarzes Oxid bildenden Metall bestehenden oder eine Deckschicht aus einem derartigen Metall aufweisenden Absorbers durch elektrolytische Oxi-

tion in alkalischer Lösung bei Raumtemperatur oder wenig darüberliegender Temperatur in das schwarze Oxid transformiert.

Zur Durchführung dieses Verfahrens wird somit entweder der Absorber direkt aus einem geeigneten Metall, das ein schwarzes Oxid bildet, hergestellt, oder es wird der Absorber mit einem derartigen Metall beschichtet, worauf dann diese metallische Oberfläche durch elektrolytische Oxidation in das schwarze Oxid transformiert wird.

Als Werkstoffe für den Absorber selbst bzw. für dessen Deckschicht, die ein geeignetes Basismaterial bedeckt, können aus Gründen der Kostenersparnis mit besonderem Vorteil Kupfer, Nickel oder Mangan verwendet werden. Selbstverständlich können aber auch andere Metalle, die ein schwarzes Oxid bilden, zum Einsatz kommen, wenn besondere Verwendungszwecke des Absorbers dies zweckmässig erscheinen lassen und die Kosten keine so grosse Rolle spielen.

Wird kein massiver, sondern ein nur mit einer Deckschicht versehener Absorber verwendet, so wird das Basismaterial in an sich bekannter Weise verkupfert, vernickelt oder manganisiert. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass der metallische Überzug mit dem Basismaterial gut und homogen verbunden ist, um bei der weiteren Bearbeitung eine eventuell mögliche Blasenbildung zwischen Basismaterial und Deckschicht zu vermeiden, da diese den späteren Wirkungsgrad der Absorberschicht negativ beeinflussen können.

Die elektrolytische Oxidation des Absorbers bzw. der Deckschicht erfolgt erfindungsgemäss, wie bereits erwähnt, in alkalischer Lösung bei Raumtemperatur oder wenig darüberliegender Temperatur unter Transformation der verwendeten Metalle, d. h. vorzugsweise des Kupfers, Nickels oder Mangans in das entsprechende schwarze Oxid. Diese elektrolytische Oxidation wird in einer wässrigen Lösung eines Alkalihydroxids durchgeführt, und zwar in einer 0,2 bis 5 gew.-%igen, insbesondere in einer 0,3 bis 3 gew.-%igen Lösung. Besonders bewährt haben sich als wässriges Medium für die elektrolytische Oxidation Lösungen von Natrium- oder Kaliumhydroxid mit einer Konzentration an Alkalihydroxid im Bereich zwischen 0,5 und 1 gew.-%. Es hat sich gezeigt, dass besonders gute Oxidschichten der genannten Metalle gebildet werden, wenn man im Temperaturbereich zwischen 28° und 38°C arbeitet, wobei ein Temperaturbereich zwischen 30° und 35°C bevorzugt wird.

Neben Natrium- bzw. Kaliumhydroxid können an sich auch noch andere Elektrolyte Verwendung finden, doch ist bei ihrer Auswahl darauf zu achten, dass diese Elektrolyte auch in der Wärme keine chemischen Verbindungen mit den zu transformierenden Metalloberflächen eingehen und lediglich bei der Transformierung der Oberfläche eine erhöhte Leitfähigkeit des destillierten Wassers bewirken. Diese Elektrolyte dürfen an der Anode nur Sauerstoff und an der Kathode nur Wasserstoff freisetzen, sich selbst aber weder chemisch verändern noch an der Bildungsreaktion der Oxide teilnehmen. Höhere als die oben genannten Konzentrationen der Elektrolyte bewirken eine Neigung zur Bildung von Oxidhydraten auf den zu transformierenden Oberflächen, wobei die Oxidbildung verzögert oder sogar unterbunden werden kann und wobei sich unter Umständen auch nur eine ungleichmässige Oxidhaut ausbildet. Die Elektrodenabstände und die Badspannungen können vom Fachmann entweder aufgrund seines Fachwissens oder durch einen einfachen Vorversuch ermittelt werden und variieren je nach Metall und verwendetem Elektrolyten, wobei ausserdem berücksichtigt werden muss, dass höhere oder tiefere Temperaturen als oben angegeben die Ausbildung einer gleichmässigen Oxidschicht verhindern und ebenfalls eine unerwünschte und schädliche Oxidhydratbildung fördern.

Das Verfahren gemäss der Erfindung ist selbstverständlich auch mit grossem Vorteil anwendbar bei der Herstellung von Dachabsorbern und anderen freiliegenden Flächenabsorbern.

- 5 Nachstehend wird das Verfahren gemäss der Erfindung anhand eines charakteristischen Beispiels näher erläutert.

Beispiel

- In einen ausreichend grossen Behälter aus nichtleitendem Material wird eine 0,5 bis 1 gew.-%ige Lösung von Natriumhydroxid in destilliertem Wasser eingefüllt und auf eine Temperatur von 30° bis 35°C erwärmt. In dieses Bad wird der Absorberkörper eines Sonnenkollektors vertikal so eingebracht, gegebenenfalls unter Verwendung geeigneter Halterungen, dass der Absorberkörper vollständig vom Elektrolyten bedeckt ist. Der Absorberkörper wird anschliessend mit dem Pluspol einer geeigneten Gleichstromquelle elektrisch leitend verbunden. In den Elektrolyten wird dann eine Gegenelektrode eingebracht, die aus Elektrolytkupfer oder Kohle bestehen kann und mit dem Minuspol der Gleichstromquelle elektrisch leitend verbunden wird. Der Abstand der Gegenelektrode zum Absorberkörper sollte ca. 1,5 cm betragen. An die Gegenelektrode und den Absorberkörper wird nun eine Gleichspannung von ca. 26 Volt angelegt, die unabhängig von den auftretenden Strömen konstant gehalten wird. Beim Anlegen der Spannung stellt sich ein der Oberfläche des Absorberkörpers proportionaler Strom ein, der im Laufe des Verfahrens, d. h. der Umwandlung der Absorberoberfläche in das Oxid absinkt. An der als Kathode geschalteten Gegenelektrode entsteht Wasserstoff, an dem als Anode geschalteten Absorberkörper Sauerstoff. Dieser Sauerstoff im status nascendi ist ein sehr starkes Oxidationsmittel und äusserst reaktionsfreudig und reagiert mit der Kupferoberfläche des Absorberkörpers bereits bei niedrigen Temperaturen unter Bildung von schwarzem Kupferoxid (CuO). Dieses Kupferoxid wächst als Schicht aus der Oberfläche heraus und bildet eine nur lose haftende, leicht zu entfernende obere Schicht aus flockigem Kupferoxid und eine darunterliegende, zusammenhängende und mit dem Absorber fest verbundenen Schicht von mattschwarzem Kupferoxid der gewünschten Absorptions- und Emissionscharakteristiken.

- Das Absinken des Stromes während der Ausbildung der Kupferoxid-Schicht erklärt sich aus der Tatsache, dass Kupferoxid ein schlechterer elektrischer Leiter ist als das Kupfer selbst, und je zusammenhängender und dichter die Kupferoxidschicht auf dem Absorberkörper wird, um so stärker sinkt der Betriebsstrom bei konstant gehaltener Spannung. Ein Optimum der Schichtdicke an Kupferoxid ist erreicht, sobald der Strom des Elektrolytbades bei konstanter Spannung auf etwa 50 bis 60% seines Anfangswertes abgesunken ist.

- Die auf dem Absorberkörper entstandene und mit ihm fest verbundene Schicht von mattschwarzem Kupferoxid ist lichtbeständig und verändert sich unter normalen Einsatzbedingungen nicht, sie hat optimale Eigenschaften hinsichtlich Absorption und Emission und den geringsten Wärmewiderstand zum Absorberkörper selbst.

- Die besonderen Vorteile des Verfahrens gemäss der Erfindung bestehen nicht nur in der einfachen und praktisch unproblematischen Herstellung der Oxidschicht auf dem Absorber bzw. seiner Deckschicht durch Transformierung der Oberfläche selbst, wobei diese Schicht mit dem Absorber fest und homogen verbunden ist, sondern gleichermassen in der Widerstandsfähigkeit dieser Oxidschicht, die kratzfest und lichtbeständig ist und optimale Wärmeabsorption bei niedriger Emission gewährleistet.

Gegenüber bekannten Oxidationsverfahren, die normaler-

weise bei sehr hohen Temperaturen, beim Kupfer beispielsweise über 400°C, durchgeführt werden müssten, bringt das Verfahren gemäss der Erfindung erhebliche Vorteile auch in bezug auf die leichte Steuerbarkeit der elektrolytischen Oxidation und der präzisen Ausbildung der gewünschten Oxidschicht. Bei höheren Oxidationstemperaturen mittels Sauerstoff besteht die Gefahr, dass zu dicke Oxidschichten gebildet werden, die den Wärmeübergang zum Absorber verschlechtern. Diese dickeren Oxidschichten sind im allgemeinen auch sehr unregelmässig und zeigen erhebliche Streuungen in bezug auf ihre Charakteristiken. Ein weiterer Nachteil der bei

hohen Temperaturen durchgeführten Oxidation einer metallischen Oberfläche ist die Möglichkeit der Ausbildung von schuppenförmigen Oxidschichten, die bereits bei geringfügiger mechanischer Beanspruchung des Absorberkörpers, ja selbst bei einer durch Wärme hervorgerufenen Ausdehnung abplatzen und das Grundmaterial freilegen würden. Alle diese Nachteile zeigen die erfindungsgemäss gewonnenen Absorberschichten nicht, da ihre Herstellung bei wesentlich niedrigeren Temperaturen und unter Bedingungen erfolgt, deren Steuerung dem Fachmann keine Schwierigkeiten bereiten.