

(12)

PATENTSCHRIFT

(21) Anmeldenummer: 1691/94

(51) Int.Cl.⁶ : C25D 3/38
F24J 2/00

(22) Anmeldetag: 5. 9.1994

(42) Beginn der Patentdauer: 15. 6.1997

(45) Ausgabetag: 26. 1.1998

(56) Entgegenhaltungen:

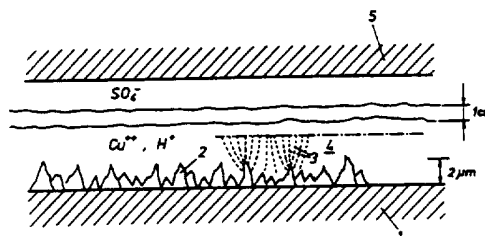
US 5326454A DE 3034061A

(73) Patentinhaber:

KRÖNER FRIEDRICH DR.
A-9500 VILLACH, KÄRNTEN (AT).

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER SPEKTRALSELEKTIVEN SCHICHT UND SOLARTHERMISCHER ABSORBER MIT EINER DERARTIGEN SCHICHT

(57) Unter Verwendung einer Kupfer-Anode als Gegenelektrode wird mit Spannung in einem Bereich von 2 bis 3 V in einer Elektrolytlösung von 0,01 bis 0,03 Mol/Liter H_2SO_4 und 0,01 bis 0,05 Mol/Liter $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Kupfer kathodisch auf eine vorher entfettete und entoxidierte Kupferoberfläche abgeschieden, womit auf umweltschonende und energiesparende Weise eine spektralselektive Schicht insbesondere für solarthermische Absorber hergestellt werden kann, die bei vergleichbarem Wirkungsgrad gegenüber den bisher in diesem Zusammenhang gebräuchlichen schwarzverchromten Schichten Herstellungs- und Kostenvorteile bietet.



Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung einer spektralselektiven Schicht auf einer Kupferoberfläche, insbesondere für solarthermische Absorber, wobei zwischen der Kupferoberfläche und einer Gegenelektrode ein Elektrolyt eingebracht und elektrische Spannung angelegt wird. Weiters betrifft die Erfindung auch einen solarthermischen Absorber selbst, welcher mit einer spektralselektiven

5 Schicht auf einer Kupferoberfläche ausgestattet ist.

Spektralselektive Oberflächenschichten sind in verschiedenen Zusammenhängen wichtig, insbesondere aber für solarthermische Absorber, bei denen ein möglichst großer Teil des elektromagnetischen Strahlungsspektrums der Sonne in eine nutzbare Erwärmung eines durch den Absorber geführten Wärmetransportmediums umgesetzt werden soll. Im wesentlichen soll dabei also sichtbares Licht, nahes Infrarot und

10 UV möglichst weitgehend (größenordnungsmäßig über 90%) absorbiert werden, wobei auf der anderen Seite die Oberfläche des Absorbers möglichst wenig entsprechend dem Planckschen Strahlungsspektrum wieder abstrahlen soll. Die spektralselektive Oberfläche soll also für das Sonnenspektrum zumindest angenähert einen schwarzen Körper darstellen, wobei andererseits aber im Temperaturbereich bis zu etwa 300° Celsius möglichst wenig (üblicherweise werden unter 10 % angestrebt) der Intensität des Planck-

15 schen Strahlungsspektrums eines derartig erhitzten schwarzen Körpers abgestrahlt werden soll. Für den genannten Bereich der Temperaturstrahlung soll also die Absorberoberfläche ein möglichst idealer Infrarotreflektor sein.

Zur Erfüllung der angesprochenen Anforderungen ist unter all den bekannten elektrochemischen Oberflächenbeschichtungsverfahren derzeit hauptsächlich die sogenannte Schwarzverchromung gebräuch-

20 lich, bei der zusätzlich noch zum Schutz des Elektrolyten vor unerwünschter Anlösung der Kupferoberfläche diese zuvor mit einer Vernickelung versehen werden muß. Beide Fertigungsschritte, nämlich das Vernickeln und das Schwarzverchromen, können nur mit hochgiftigen, teilweise nachgewiesenermaßen krebserregenden Ausgangsstoffen durchgeführt werden. Gebräuchlich ist etwa eine zyanidische Vernickelung sowie eine Schwarzverchromung mit einem 3 bis 5 Mol/Liter Chromsäure-Elektrolyten, wobei als

25 weiterer Nachteil noch sehr hohe Stromdichten (bis zu ca. 100 Ampere pro Quadratdezimeter) erforderlich sind.

Obwohl derartige spektralselektive Schichten den Gesamtwirkungsgrad beispielsweise der angesprochenen solarthermischen Absorber gegenüber der im billigeren Selbstbaubereich derartiger Absorber üblichen Oberflächenbeschichtung mit schwarzem, sogenanntem Solarlack signifikant anheben, sind ihrer

30 weiteren Verbreitung durch die vergleichsweise hohen Herstellungskosten sowie die außerordentliche Giftigkeit des Herstellungsverfahrens und die damit verbundenen Umweltprobleme Grenzen gesetzt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art bzw. einen entsprechend hergestellten solarthermischen Absorber so zu verbessern, daß die angeführten Nachteile der bekannten Verfahren und Anordnungen vermieden werden und daß insbesondere den Wirkungsgrad

35 erhöhende spektralselektive Schichten auf einer Kupferoberfläche möglichst umweltfreundlich und kostengünstig hergestellt werden können.

Diese Aufgabe wird gemäß der vorliegenden Erfindung bei einem Verfahren der eingangs genannten Art dadurch gelöst, daß unter Verwendung einer Kupfer-Anode als Gegenelektrode mit einer angelegten Spannung im Bereich von 2 bis 3 V in einer Elektrolytlösung von 0,01 bis 0,03 Mol/Liter H_2SO_4 und 0,01

40 bis 0,05 Mol/Liter $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ Kupfer kathodisch auf die vorher entfettete und entoxidierte Kupferoberfläche abgeschieden wird. Der erfindungsgemäß ausgebildete solarthermische Absorber selbst ist demnach so ausgebildet, daß die spektralselektive Schicht aus kathodisch abgeschiedenem Reinkupfer besteht.

Die für die spektralselektive Oberfläche notwendige topographische Strukturierung der Oberfläche im Mikrometerbereich wird also ohne Zuhilfenahme eines Fremdelementes durch das kathodisch abgeschiedene Kupfer erzeugt, wobei die wesentlichen Vorteile in der geringeren Konzentration und der gegenüber der Schwarzverchromung wesentlich geringeren bis nicht vorhandenen Giftigkeit des Elektrolyten liegen. Für die Ver- und Entsorgungseinrichtungen fallen somit wesentlich geringere Investitionskosten im Hinblick auf wesentlich kleinere Schwierigkeiten bei einer Betriebsanlagengenehmigung an. Neben diesem direkt positiven Effekt ist weiters noch als Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens anzumerken, daß gegenüber der

50 Schwarzverchromung mit wesentlich geringeren Stromdichten (nur etwa 1 bis 2 Ampere pro Quadratdezimeter) zu arbeiten ist, sodaß insgesamt die Herstellungskosten für spektralselektive Oberflächenschichten gegenüber der Schwarzverchromung drastisch gesenkt werden können.

Die Herstellung von stark strukturierten Kupferoberflächen an sich ist bekannt und z.B. in den beiden folgenden Schriften bereits beschrieben: US 5 326 454 A arbeitet aber mit um mindestens eine Größenord-

55 nung höheren Konzentrationen und Stromdichten, und strebt außerdem keine spektralselektive Oberfläche, sondern eine möglichst hohe Absorption über alle Wellenlängen an. DE 3 034 061 A hat zwar die Herstellung einer spektralselektiven Schicht mittels geeigneter Kupfer - Strukturierung zum Gegenstand, arbeitet aber mit hoch konzentrierten Chemikalien bei hohen Temperaturen. Dies betrifft in beiden Fällen

die Ziele der vorliegenden Erfindung, nämlich mit geringen Konzentrationen und Stromdichten, also mit geringen Investitionskosten und umweltrelevanten Betriebskosten zu arbeiten, nicht.

Im Hinblick auf die Dicke und den Aufbau der spektralselektiven Oberflächen-Kupferschicht hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn die Kupfer-Abscheidung während etwa 40 bis 120 sec erfolgt.

5 Um die mechanische Stabilität der aufgetragenen Kupferschicht zu erhöhen, kann in weiterer bevorzugter Ausgestaltung der Erfindung die angelegte Spannung nach einer ersten Abscheidephase mit gleichbleibendem Betriebswert kontinuierlich innerhalb von vorzugsweise 30 bis 60 sec auf etwa 0,6 bis 0,7 V zurückgenommen werden. Bei den geringeren Spannungen erfolgt beim Schichtaufbau eine geringere Gasbildung, was die zuletzt abgeschiedenen äußersten Oberflächenschichten kompakter und damit mecha-

10 nisch stabiler bzw. abriebfester macht.

Um den Gesamtwirkungsgrad (der eingangs beschriebenen spektralselektiven Wirkung der beschichteten Oberfläche) weiter zu verbessern, kann die auf beschriebene Weise abgeschiedene, dunkel-purpurrot aussehende, stark strukturierte Kupferschicht nach einer anderen Weiterbildung der Erfindung noch anodisch angeschwärzt werden. Dazu hat sich nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung bewährt, daß

15 für die Schwärzung ein zweiter Elektrolyt aus 0,05 bis 0,2 Mol/Liter Kaliumsulfid in den dann 0,02 bis 0,05 Mol/Liter KOH und danach 0,005 bis 0,01 Mol/Liter Salzsäure eingebracht und die Reaktionsprodukte durch Verrühren aufgelöst werden, verwendet wird, wobei zwischen abgeschiedener Kupferschicht und inerte Kathode, vorzugsweise einem platinieren Ti-Gitter, eine Spannung von $1 \pm 0,1$ V während 20 bis 80 sec angelegt wird. Zur Erhöhung der Gleichmäßigkeit und der mechanischen Stabilität ist es vorteilhaft, vor der

20 eigentlichen Reaktion die Spannung während 15 bis 20 sec von 0 V auf 1 V hochzufahren. Zur Vertiefung der Schwärze können dem zweiten Elektrolyten auch 0,001 Mol/Liter Zitronensäure hinzugefügt werden.

Auch bei dieser Ausgestaltung werden also gering bis nichtgiftige Ausgangskemikalien für die Elektrolytlösungen verwendet. Weiters kann auch hier wiederum mit sehr geringen Stromdichten das Auslangen gefunden werden, sodaß auch das auf diese Weise verbesserte Verfahren bzw. der entsprechen-

25 de Absorber wiederum trotz hohem Gesamtwirkungsgrad sehr günstig und umweltfreundlich herzustellen ist.

Nach einer anderen bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung kann nach dem Entfetten mit einer Vorbrenne eine Mikrorauigkeit der Kupferoberfläche erzeugt werden, wobei vorzugsweise als Vorbrenne konzentrierte H_2SO_4 mit einem Volumsanteil von 1 bis 3 % konzentrierter HCl verwendet wird. Auch diese,

30 der Verbesserung des Gesamtwirkungsgrades dienende Zusatzmaßnahmen sind relativ unproblematisch und kostengünstig.

Die Temperatur der Elektrolytlösung bei der kathodischen Kupferabscheidung wird in bevorzugter weiterer Ausgestaltung der Erfindung im Bereich von etwa 10 bis 15° C gehalten, wobei die Untergrenze noch vernünftige Kompromisse bezüglich allfälligen Kühlaufwandes erlaubt und die Obergrenze noch eine

35 ausreichende Strukturierung der Oberflächenbeschichtung sicherstellt.

Die eingangs angesprochene Entfettung und Entoxidierung der zu beschichtenden Kupferoberfläche ist bezüglich der zweckmäßig gesetzten Maßnahmen vom Oberflächenzustand des angelieferten Kupferbleches abhängig. Wenn das Kupferblech in relativ sauberem Zustand angeliefert wird genügt eine Behandlung mit Spiritus mit anschließendem Heißlufttrocknen. Wenn allerdings das angelieferte Kupferblech mit

40 unbekannten Fetten von der mechanischen Vorbearbeitung bzw. Lötluttern u.dgl. versehen ist wird nach einer anfänglichen Spiritusbehandlung vorteilhaft eine elektrolytische Entfettung durchgeführt. Dazu wird z.B. eine inerte Elektrodenanordnung wie bei der oben beschriebenen anodischen Schwärzung mit einer Elektrolytlösung aus 0,1 molarer KOH + 0,1 molarer K_2CO_3 verwendet. Es wird alternierend mit etwa 0,2 Herz Spannung von ± 2 V über einen Zeitraum von etwa 1 bis 2 Minuten angelegt. Anschließend erfolgt

45 Heißlufttrocknen und Behandlung mit einer Vorbrenne wie oben beschrieben.

Auf die beschriebene Art lassen sich spektralselektive Oberflächen herstellen, die in ihrer Wirksamkeit bzw. ihrem Wirkungsgrad der bekannten Schwarzverchromung nicht nachstehen, dieser gegenüber jedoch enorme Vorteile im Hinblick auf Umweltverträglichkeit und Energieeinsatz haben.

Die Erfindung wird im folgenden noch näher erläutert, wobei Fig. 1 ein Schema der kathodischen

50 Kupferabscheidung und Fig. 2 ein entsprechendes Schema der anodischen Schwärzung nach der Erfindung zeigt. Fig. 3 zeigt ein Reflexionsspektrum einer erfindungsgemäß hergestellten Kupferoberfläche in das zusätzlich das Sonnenspektrum und das Strahlungsspektrum eines Schwarzkörperstrahlers bei 400 K eingeblendet sind.

Die in Fig. 1 gezeigte kathodische, im Mikrometerbereich stark strukturierte Kupferabscheidung findet

55 so statt, daß die Cu^{++} -Ionen aus dem Elektrolyten auf das strukturiert zu beschichtende Blech 1 abgeschieden werden, sodaß die Oberflächegeometrie 2 entsteht, was vorzugsweise möglich ist, wenn die Feldlinien 3 gemäß einer Spitzenwirkung an den erhöhten Punkten zusammenlaufen. Dazu ist es erforderlich, daß die Grenze der Raumladungszone 4 sich in einigen um Entfernung von der Oberfläche befindet.

Um die Kupferionen-Konzentration konstant zu halten, ist die Anode 5 aus Kupfer ausgeführt.

Die in Fig. 2 gezeigte Schwärzung der Oberfläche sieht so aus, daß das Kupferblech mit der kathodisch abgeschiedenen, strukturierten Oberfläche 6, mittels SH^- - und OH^- -Ionen eine elektrisch isolierende Schicht 7 bekommt, die jedenfalls deutlich dünner als $1\text{ }\mu\text{m}$ ist. Um keine unerwünschten Nebenreaktionen im Elektrolyt zu erzeugen, ist die Gegenelektrode 8 in diesem Verfahrensschritt aus Platin ausgeführt.

Fig. 3 zeigt ein Reflexionsspektrum 11, wie es gemäß der vorliegenden Erfindung erhalten wurde. Die in der Erfindung angegebenen Bereiche der Prozeßparameter dienen dazu, das Resultat zwischen der Kurve 11, Resultat der ersten Versuchsserie, und dem möglichen Optimum 12 einzustellen. Als relativierende Ergänzung ist in Fig. 3 noch das Sonnenspektrum 9 und das Planck'sche Strahlungsspektrum eines schwarzen Körpers bei ca. 400 K, Kurve 10, eingezeichnet.

Im nachfolgenden wird konkret beschrieben, wie das Reflexionsspektrum gemäß Kurve 9 erhalten wurde:

- Entfettung des zu beschichtenden Kupferblechs in Spiritus, Trocknung durch ein weiches Papier
- Entoxidation in einer Brenne, bestehend aus 3 Vol-% konzentrierter HCl und 97 Vol-% konzentrierter H_2SO_4 .
- ausgiebige Wasserspülung, keine Trocknung vor der kathodischen, strukturierten Kupferabscheidung
- kathodische, strukturierte Kupferabscheidung mit: 0,01 Mol/Liter H_2SO_4 , 0,05 Mol/Liter $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bei 15°C während 66 sec., ohne anschließender Spannungsrampe
- Spülen in destilliertem Wasser und Heißlufttrocknen
- Entoxidieren der strukturierten Kupferoberfläche mit 0,1 Mol/Liter H_2SO_4 , Wasserspülen
- Schwärzen in 0,1 Mol/Liter Kaliumsulfid + 0,05 Mol/Liter KOH + 0,01 Mol/Liter HCl , während 30 sec.
- Spülen in destilliertem Wasser und Heißlufttrocknen.

Die so erhaltene charakteristische Strukturhöhe der abgeschiedenen Kupferschicht beträgt ca. 1 - 2 μm , die typische Strukturbreite ebenfalls ca. 1 - 2 μm , wobei noch Unterstrukturen im Größenbereich von etwa 0,1 bis 0,4 μm auftreten können.

Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung einer spektralselektiven Schicht auf einer Kupferoberfläche, insbesondere für solarthermische Absorber, wobei zwischen der Kupferoberfläche und einer Gegenelektrode ein Elektrolyt eingebracht und elektrische Spannung angelegt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß unter Verwendung einer Kupfer-Anode als Gegenelektrode mit einer angelegten Spannung im Bereich von 2 bis 3 V in einer Elektrolytlösung von 0,01 bis 0,03 Mol/Liter H_2SO_4 und 0,01 bis 0,05 Mol/Liter $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ Kupfer kathodisch auf die vorher entfettete und entoxidierte Kupferoberfläche abgeschieden wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kupfer-Abscheidung während 40 bis 120 sec erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die angelegte Spannung nach einer ersten Abscheidephase mit gleichbleibendem Betriebswert kontinuierlich innerhalb von vorzugsweise 30 bis 60 sec auf 0,6 bis 0,7 V zurückgenommen wird.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3 **dadurch gekennzeichnet**, daß die kathodisch abgeschiedene Kupferschicht anodisch angeschwärzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß für die Schwärzung ein zweiter Elektrolyt aus 0,05 bis 0,2 Mol/Liter Kaliumsulfid in den dann 0,02 bis 0,05 Mol/Liter KOH und danach 0,005 bis 0,01 Mol/Liter Salzsäure eingebracht und die Reaktionsprodukte durch Verrühren aufgelöst werden, verwendet wird, wobei zwischen abgeschiedener Kupferschicht und inerte Kathode, vorzugsweise einem platinieren Ti-Gitter, eine Spannung von $1 \pm 0,1$ V während 20 bis 80 sec angelegt wird, wobei vorzugsweise vor der eigentlichen Reaktion die Spannung während 15 bis 20 sec von 0 V auf 1 V hochgefahren wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß zur Vertiefung der Schwärze 0,001 Mol/Liter Zitronensäure zum zweiten Elektrolyt hinzugefügt werden.

AT 403 383 B

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß nach dem Entfetten mit einer Vorbrenne eine Mikrorauhigkeit der Kupferoberfläche erzeugt wird.
- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß als Vorbrenne konzentrierte H_2SO_4 mit einem Volumsanteil von 1 bis 3 % konzentrierter HCl verwendet wird.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Temperatur der Elektrolytlösung bei der kathodischen Kupferabscheidung im Bereich von 10 - 15 ° C gehalten wird.
- 10 10. Solarthermischer Absorber mit einer spektralselektiven Schicht auf einer Kupferoberfläche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die spektralselektive Schicht aus kathodisch abgeschiedenem Reinkupfer besteht.
- 15 11. Absorber nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf der kathodisch abgeschiedenen Kupferschicht eine zusätzliche anodische Schwärzungsschicht angeordnet ist.

Hiezu 2 Blatt Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig. 1

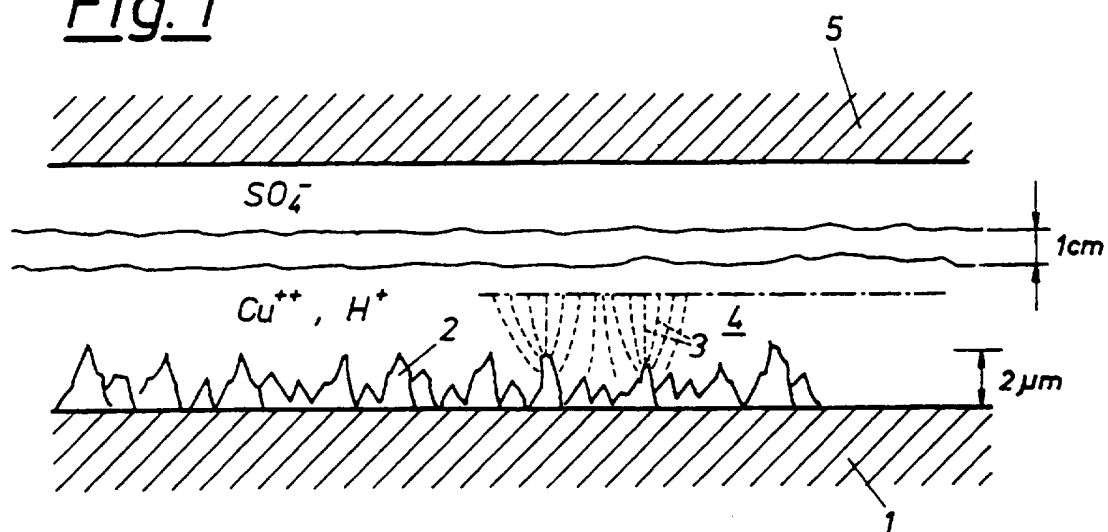
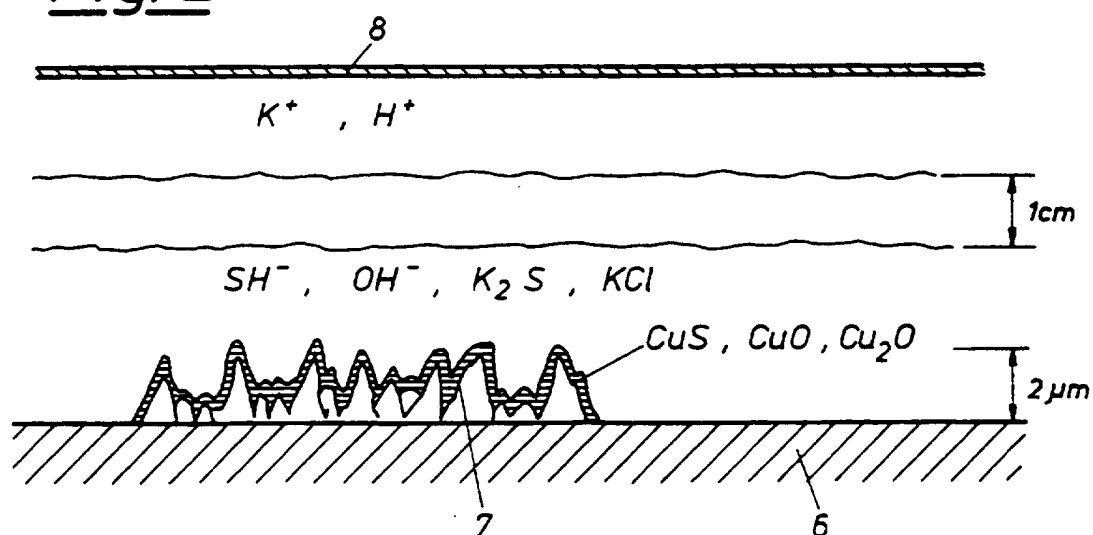


Fig. 2



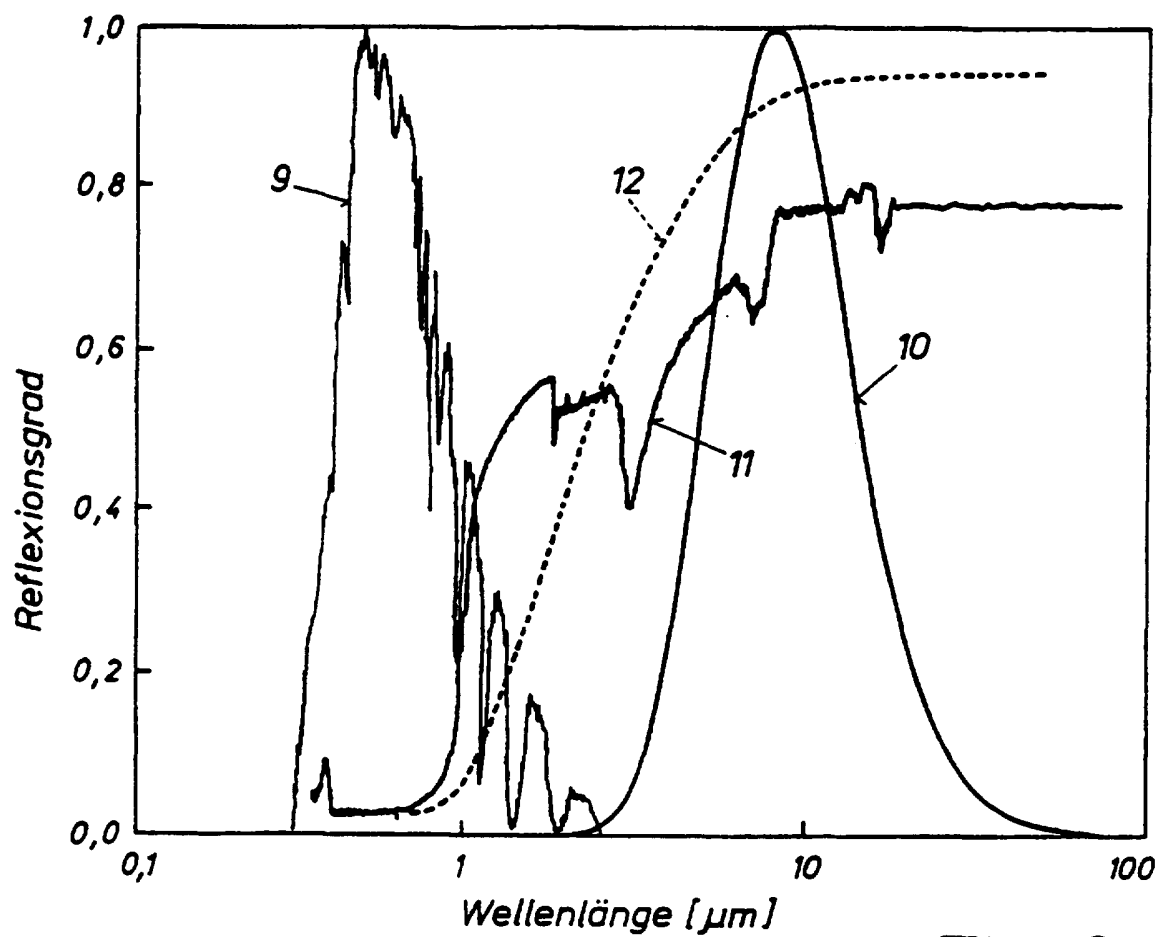


Fig. 3