



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: F 24 J
C 23 C

3/02
15/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

624 755

21 Gesuchsnummer: 5804/77

22 Anmeldungsdatum: 10.05.1977

30 Priorität(en): 10.06.1976 AU 6229/76

24 Patent erteilt: 14.08.1981

45 Patentschrift
veröffentlicht: 14.08.1981

73 Inhaber:
The University of Sydney, Sydney/New South
Wales (AU)

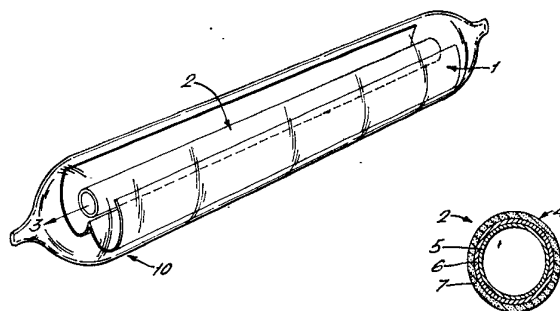
72 Erfinder:
Geoffrey Lester Harding, Sydney/New South
Wales (AU)

74 Vertreter:
Patentanwälte W.F. Schaad, V. Balass, E.E.
Sandmeier, Zürich

54 Sonnenenergiekollektor und Verfahren zu seiner Herstellung.

57 Der Sonnenenergiekollektor weist ein Glasrohr (5) auf, durch das das aufzuheizende Arbeitsmedium strömt. Das Glasrohr (5) ist auf seiner Aussenseite mit einer metallischen Substratschicht (6) bedeckt. Diese Substratschicht weist ein verhältnismässig geringes Infrarotemissionsverhältnis auf. Die Substratschicht (6) ist von einer Metalkarbidsschicht (7) überdeckt, die mittels eines reaktiven Zerstäubungsprozesses erzeugt wurde.

Dieser Sonnenenergiekollektor besitzt verbesserte selektive Oberflächen zum Sammeln solarer Energie.



PATENTANSPRÜCHE

1. Sonnenenergiekollektor mit einem Glasrohr, das auf seiner Aussenseite mit einer Substratschicht und einer Metallschicht belegt ist, wobei die Substratschicht eine Dicke von wenigstens $0,05 \times 10^{-6}$ m aufweist und durch ein ein verhältnismässig geringes Infrarotemissionsverhältnis aufweisen-
des Metall gebildet ist, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht (7) ein Metallkarbid enthält und eine Dicke zwischen $0,04 \times 10^{-6}$ m und $0,20 \times 10^{-6}$ m aufweist.

2. Kollektor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht (7) Eisen-, Chrom- und Kohlenstoffatome aufweist, die zur Bildung einer im wesentlichen $0,10 \times 10^{-6}$ m dicken Schicht abgelagert worden sind.

3. Kollektor nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Substratschicht (6) Kupfer enthält.

4. Verfahren zur Herstellung des Sonnenenergiekollektors nach Anspruch 1, bei dem auf die Oberfläche des Glasrohres eine Substratschicht mit einer Dicke von mindestens $0,05 \times 10^{-6}$ m aufgebracht wird, welche durch ein ein verhältnismässig geringes Infrarotemissionsverhältnis aufweisendes Metall gebildet wird, und auf die Substratschicht eine Metallschicht aufgebracht wird, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der Metallschicht (7) von einer Dicke zwischen $0,04 \times 10^{-6}$ m und $0,20 \times 10^{-6}$ m ein Metallkarbid mittels eines reaktiven Zerstäubungsprozesses abgelagert wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass zur Bildung der Substratschicht (6) Kupfer mittels eines Zerstäubungsprozesses auf der Glasrohroberfläche abgelagert wird.

Die Erfindung bezieht sich auf einen Sonnenenergiekollektor gemäss Oberbegriff des Anspruches 1 sowie ein Verfahren zu dessen Herstellung.

Es handelt sich dabei speziell um die Schaffung einer Oberfläche, die eine relativ hohe Absorptionsfähigkeit für direkte oder diffuse Sonnenstrahlung, die unmittelbar oder nach Reflexion durch eine andere Fläche einfällt, aufweist.

Einige zurzeit erhältliche Sonnenenergiekollektoren arbeiten nach dem Prinzip der totalen Absorption, das sich auf die Anordnung einer mattschwarzen Oberfläche verlässt, die fähig ist, einfallende Energiestrahlung zu absorbieren und sie an ein Strömungsmittel zu übertragen, das durch den Kollektor fliesst. In der Praxis arbeitet die Oberfläche mit totaler Absorption knapp oberhalb der Temperatur des aufzuheizenden Strömungsmittels und strahlt unvermeidbar ebenso Wärme ab, wie es sie aufnimmt. Es wurden bereits Versuche unternommen, den Anteil abgestrahlter Wärme so weit als möglich zu reduzieren, aber die Wärmeverluste infolge Strahlung wachsen mit der Betriebstemperatur, so dass Oberflächen mit totaler Absorption in der Praxis nur bis etwa 100°C verwendbar sind.

Es wurde auch schon vorgeschlagen, Sonnenenergiekollektoren unter Verwendung sogenannter «selektiver Oberflächen» zu entwickeln, die Sonnenenergie stark absorbieren, aber mit grösseren Wellenlängen als jene, die charakteristisch für die Sonnenstrahlung sind, kräftig reflektieren. Auf diese Weise wird die Strahlung von einem solchen Kollektor weitgehend reduziert.

Kollektoren mit solch einer selektiven Oberfläche sind zum Sammeln von Sonnenwärme bei Temperaturen oberhalb 100°C anwendbar, da ihre Strahlungsverluste geringer als diejenigen mattschwarzer Oberflächen sind.

Ein Bericht über derartige Oberflächen erschien in der Veröffentlichung R1 8167 des Bureau of Mines Report of Investigations 1976 unter dem Titel «Reflectance and Emit-

tance of Spectrally Selective Titanium and Zirconium Nitrides».

Die Metalle Titan und Zirkonium sind teuer. Aus diesem und auch aus anderen Nitridschichten betreffenden Gründen wurden bisher Sonnenkollektoren mit selektiver Oberfläche wirtschaftlich nicht als tragbar betrachtet.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, verbesserte selektive Oberflächen zum Sammeln solarer Energie zu schaffen.

Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe — ausgehend von einem Sonnenenergiekollektor der eingangs genannten Art — durch die Merkmale des kennzeichnenden Teils des Anspruches 1 gelöst.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung eines derartigen Sonnenenergiekollektors zeichnet sich durch die Merkmale des Anspruches 4 aus.

Technische Einzelheiten über einige solcher Oberflächen und Verfahren zur Herstellung derselben finden sich im «Journal of Vacuum Science Technology», Vol. 13, Nr. 5, Sept./Okt 1976 (veröffentlicht von der American Vacuum Society), Seite 1070, in einem Artikel des Erfinders mit dem Titel «Sputtered Metal Carbide Solar Selective Absorbing Surfaces» und auf Seite 1073 desselben Heftes in einem weiteren Artikel des Erfinders zusammen mit D. R. McKenzie und B. Window unter dem Titel «The d. c. Sputter Coating of Solar Selective Surfaces onto Tubes». Auf diese beiden Artikel sei hiermit Bezug genommen.

Vom Kostenstandpunkt wird Eisen als Metall für die Herstellung der Schichten bevorzugt, obwohl man auch andere und teurere Metalle, wie Molybdän, Chrom, Wolfram, Tantal, Titan oder Mischungen davon, verwenden kann. Beispielsweise wird die Zerstäubungselektrode aus rostfreiem Stahl hergestellt, um in der Schicht Chrom-, Nickel- und Eisenatome vorzusehen. Die Kohlenstoffatome werden vorzugsweise durch Verwendung von Methan (CH_4) oder einem andern Kohlenwasserstoff als Verunreinigung in einem inerten Gas (z. B. Argon) im reaktiven Zerstäubungsprozess erhalten.

Die bevorzugte Dicke der Metallkarbidschicht ist $0,09 \times 10^{-6}$ m.

Um eine gleichförmige Filmzusammensetzung auf einer grossen Unterlage zu erhalten, wird vorzugsweise ein reaktives Zerstäubungsverfahren angewandt, bei dem das die Verunreinigung bildende Gas daran gehindert wird, von einem Ort zum andern zu wandern, wo jeweils die reaktive Zerstäubung stattfindet. Dies kann durch Verwendung eines Verfahrens erreicht werden, wie es in der oben genannten Veröffentlichung beschrieben ist. Ein sich aus der Erfindung ergebender Vorteil liegt darin, dass stabile selektive Schichten aus billigen Metallen, wie Eisen, an Stelle von teureren, wie Molybdän, Wolfram oder Zirkonium, hergestellt werden können. Gewünschtenfalls können aber auch teurere Metalle verwendet werden.

Bei der Erfindung wird das Interferenzprinzip angewandt. Obwohl dieses Prinzip bestens bekannt ist, wurden bisher selektive Oberflächen entweder aus Metalloxyden (wie Kupferoxyd oder Chromoxyd) vorgeschlagen, die bei hohen Temperaturen im Vakuum nicht besonders stabil sind, oder verhältnismässig teure hitzebeständige Metalle und Metallverbindungen (z. B. eine sog. «AMA»-Oberfläche, die abwechselnd aus Schichten von Aluminiumoxyd und Molybdänoxid besteht).

Deshalb machten die bisher vorgeschlagenen selektiven Oberflächen die kommerzielle Produktion von Hochtemperatur-Sonnenkollektoren unattraktiv. Die selektiven Oberflächen, die bei Ausführung der Erfindung zum Einsatz kommen, können unter Verwendung billiger Metalle, wie Eisen und Chrom, hergestellt werden und sind auch bei Temperaturen oberhalb 100°C stabil. Ferner können sie durch ein

billiges Zerstäubungsverfahren aufgebracht werden. Die Dicke der Schicht kann leicht durch Beeinflussung der Zerstäubungszeit kontrolliert werden.

Unter dem Ausdruck «geringes Infrarotemissionsverhältnis» soll in dieser Beschreibung ein Emissionsverhältnis bei Raumtemperatur unterhalb 0,10 und vorzugsweise im Bereich zwischen 0,02 und 0,05 verstanden werden. Substratschichten, die ein solch geringes Emissionsverhältnis aufweisen, sind beispielsweise aus Kupfer, Silber und Gold.

Unter dem Ausdruck «hohe Absorption für Sonnenstrahlung» soll in dieser Beschreibung eine Absorption des Films von zumindest 75 % und vorzugsweise 76 % oder mehr der Sonnenstrahlung verstanden werden, die senkrecht zur Filmoberfläche einfällt, unabhängig davon, ob diese Strahlung direkt oder nach Reflexion durch eine andere Fläche, wie durch einen Kuppen- oder Zylinderreflektor, auftrifft.

Mittels des erfindungsgemässen Verfahrens wurden routinemässig Metallkarbidüberzüge auf Kupfersubstratschichten hergestellt, um ein Emissionsverhältnis bei Raumtemperatur von 0,03 und eine Absorptionsfähigkeit von 80 % zu erzielen.

Weitere Einzelheiten ergeben sich anhand der nachfolgenden Beschreibung eines in der Zeichnung schematisch dargestellten, bevorzugten Ausführungsbeispiels. Fig. 1 zeigt einen Sonnenenergiekollektor. Fig. 2 ist ein Querschnitt durch ein Energiesammelrohr in dem Kollektor. Fig. 3 veranschaulicht eine Sonnenheiztafel mit solchen Kollektoren.

Fig. 1 zeigt einen Sonnenenergiekollektor mit einer Reflektorkuppe 1, die eine Seite eines Energiesammelrohres 2 umgibt, durch das ein Strömungsmittel kontinuierlich in Richtung des Pfeiles 3 hindurchgeschickt wird, um die durch Rohrwand hindurchgeleitete Wärme abzuführen, und das das Arbeitsmedium darstellt. In der Praxis liegt eine Reihe solcher Kollektoren Seite an Seite, und das Arbeitsmedium durchströmt sie nacheinander. Die Öffnung der Reflektorkuppe ist gegen die Sonne gerichtet. Eine Glashülle 10 umschliesst den Reflektor 1.

Fig. 2 ist wie Fig. 1 schematisch. Das auf das Rohr 2 direkt oder durch Reflexion, von dem Reflektor 1 fallende Licht wird durch eine wärmesammelnde Mehrlagenschicht 4 absorbiert, die einen Glaszylinder 5 bedeckt, durch den das Strömungsmittel fliesst.

Die Mehrlagenschicht 4 weist eine innere Schicht 6 auf, die auf die Oberfläche des Glaszylinders 5 durch Zerstäuben aufgetragen wurde. Das Zerstäuben erfolgt in einer Atmosphäre niedrigen Druckes, die von einem inerten Gas, wie Argon, gebildet ist, um so auf dem Zylinder 5 eine Kupferschicht mit geringer Infrarotabstrahlung gemäss obiger Definition zu bilden. Das Zerstäuben wird unterbrochen, sobald die Schichtdicke zumindest $0,05 \times 10^{-6}$ m und vorzugsweise $0,2 \times 10^{-6}$ m beträgt.

Die Kupferschicht wird dann mit einer Schicht 7 von Eisenkarbid überdeckt, wobei das Eisenkarbid eine Dicke zwischen $0,04 \times 10^{-6}$ m und $0,20 \times 10^{-6}$ m, vorzugsweise aber von $0,09 \times 10^{-6}$ m aufweist. Die erforderliche Dicke dieser Schicht und ihre Qualität wird durch die elektrischen sowie andere Parameter des benutzten reaktiven Zerstäubungsverfahrens bestimmt. Es sei darauf hingewiesen, dass der gewünschte elektrische Widerstand durch die Verhältnisse zwischen den Metall- und Kohlenstoffatomen festgelegt ist. In der Praxis wurde festgestellt, dass annehmbare Resultate durch Anwendung des im bereits früher erwähnten «Journal of Vacuum Science Technology» beschriebenen Zerstäubungsverfahrens und bei einem spezifischen elektrischen Flächenwiderstand der Metallkarbidschicht von 10 k Ω bis 1 M Ω erhalten werden. Der Ablagerungsvorgang kann so gesteuert werden, dass mit zunehmender Dicke der Metallschicht der

Metallkomponentenanteil der Schicht abnimmt und der Kohlenstoffkomponentenanteil zunimmt.

Die Dicke der Karbidschicht ist so gewählt, dass die Reflexionscharakteristik (bei etwa senkrechtem Lichteinfall) ein Minimum bei Wellenlängen zwischen $0,80 \times 10^{-6}$ m und $1,0 \times 10^{-6}$ m aufweist. Dies entspricht in der Praxis einer Metallkarbidschichtdicke von annähernd $0,09 \times 10^{-6}$ m.

Die Schicht kann in kleinem Massstab auf einer ebenen Oberfläche durch Anordnung einer flachen Kupferscheibenelektrode parallel zu und in einem Abstand von dieser Oberfläche in einem inerten Gas, wie Argon, hergestellt werden. Die Oberfläche wird von einer zweiten flachen Elektroden-scheibe getragen, die an elektrischem Nullpotential liegt. Der Elektrodenabstand von der Oberfläche beträgt 17 mm und die Elektrodenfläche $7,5 \times 10^{-3}$ m². Unter diesen Voraussetzungen sind die folgenden Bedingungen für die Ablagerung der Kupferschicht zweckmässig:

Elektrodenmaterial	Kupfer
Elektrodenspannung	— 1200 V
Gas	reines Argon
Strömungsgeschwindigkeit	so rasch als möglich
Gasdruck	0,2 Torr.
Zerstäubungszeit	5 Minuten

Für eine Elektrodenfläche von $7,5 \times 10^{-3}$ m² sind die folgenden Bedingungen für die Ablagerung der Eisenkarbidschicht zweckmässig:

Elektrodenmaterial	Eisen (oder rostfreier Stahl)
Elektrodenspannung	— 1200 V
Gas	1,6 Vol. % von Methan in Argon
Strömungsgeschwindigkeit	0,25 cm ³ s ⁻¹ bei 1 Atmosphäre
Gasdruck	0,2 Torr.
Zerstäubungszeit	4 Minuten
Filmdicke	$0,09 \times 10^{-6}$ m

Eine unter obigen Bedingungen hergestellte Schicht hat eine Absorptionsfähigkeit von 82 % und ein Emissionsverhältnis bei Raumtemperatur von 0,03.

Zum Beschichten langer Glasrohre kann die Bildung der Metallkarbidschicht durch reaktive Zerstäubung unter Verwendung einer langen Metallelektrode (z. B. aus rostfreiem Stahl) durchgeführt werden, die sich parallel zur Achse des Rohres und in einem Abstand von etwa 10 mm von dessen Oberfläche erstreckt. Während der Zerstäubung wird das Rohr langsam um seine Achse gedreht.

Argon und Methan lässt man so in die Zerstäubungskammer strömen, dass an allen Punkten in einer Zerstäubungsebene, durch die gleichzeitig die elektrische Entladung hindurchgeht, die selben Zerstäubungsbedingungen aufrecht erhalten werden. Dies wird dadurch erreicht, dass das Gas im rechten Winkel zu der Ebene aus einem perforierten Einlassrohr zu einem perforierten Auslassrohr strömt, die sich beide parallel zur Elektrode erstrecken und jeweils an gegenüberliegenden Seiten der Zerstäubungsebene liegen. Wird die Zerstäubung unter diesen Bedingungen ausgeführt, so ist die auf dem Rohr abgelagerte Schicht von gleichförmiger Dicke über seine gesamte Länge.

Die Gesamtschichtdicke wird durch die Zeit bestimmt, während welcher die Zerstäubung stattfindet, und die Qualität der Schicht durch Überwachung ihres elektrischen Widerstandes.

Die Bildung der Kupferschicht kann durch Zerstäuben unter Verwendung einer sich parallel zur Rohrachse erstreckenden Kupferelektrode und von reinem Argon für den Gasstrom durchgeführt werden.

Nach dem Bilden der Kupferschicht 6 und der Metallkarbidschicht 7 wird das so hergestellte Kollektorrohr mittels einer ständig vakuumdichten Umhüllung 10 aus gebranntem Hart- oder Sodaglas zusammen mit dem Reflektor 1 eingehüllt. Der Reflektor 1 ist übrigens nicht wesentlich.

Das Arbeitsmedium kann Öl oder ein anderes Strömungsmittel sein, das in einem Kollektor durch eine sich in das Sammelrohr erstreckende Leitung hindurchgelassen werden kann. Das Strömungsmittel läuft dann entlang des Ringrau-

mes zwischen der Leitung und dem Rohr und aus dem Rohr heraus.

Eine Anzahl solcher Rohre sind Seite an Seite montiert und bildet eine Heizreihe einer Sonnenheiztafel (Fig. 3), die gegen die Sonne gerichtet aufgestellt wird, wobei die Rohre 5 hydraulisch in einem geschlossenen Kreis 21 mit einer Pumpe 22 und einem Wärmeaustauscher 23 in Serie oder parallel geschaltet sind.

