

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 020 684**

51 Int. Cl.:

C03C 17/25 (2006.01)

C09D 201/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2022** **PCT/EP2022/069701**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2023** **WO23285578**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2022** **E 22744193 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2025** **EP 4370477**

54 Título: **Recubrimientos antirreflectantes**

30 Prioridad:

16.07.2021 SE 2130201

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.05.2025

73 Titular/es:

ABSOLICON SOLAR COLLECTOR AB (100.00%)

Fiskaregatan 11

871 33 Härnösand, SE

72 Inventor/es:

JÄRN, MIKAEL;

ZÄLL, ERIK;

KARLSSON, STEFAN;

TOUMINEN, MIKKO y

SUNDIN, MIKAEL

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 3 020 684 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Recubrimientos antirreflectantes

Campo técnico

La presente invención se refiere, en general, a mejoras en recubrimientos antirreflectantes útiles en colectores solares.

Antecedentes de la invención

En la sociedad moderna, la energía es consumida por personas e industrias, por ejemplo, para producir diversos productos, para el transporte y la producción de alimentos. La energía podría producirse de varias formas y a partir de diferentes fuentes de energía. Por ejemplo, la electricidad a menudo se produce a partir de centrales hidroeléctricas, combustión de carbón, petróleo o gas. Tradicionalmente, el calor se ha producido a partir de centrales eléctricas de combustión local o de calefacción urbana.

Con el aumento de la población y la demanda de servicios, el consumo de energía aumenta considerablemente, lo que afecta negativamente de manera significativa a nuestro medio ambiente. La combustión produce una gran cantidad de dióxido de carbono y otros gases de efecto invernadero. Las centrales hidroeléctricas requieren que se inunden grandes territorios, etc.

Con el fin de reducir nuestra huella e impresión negativa en el medio ambiente, se han planteado demandas para una producción de energía más limpia y respetuosa con el medio ambiente. Hoy en día, la energía renovable se produce a partir del viento, el sol, las olas del océano, etc. El sol proporciona grandes cantidades de energía a nuestro planeta en forma de rayos solares irradiados. La radiación solar puede ser utilizada por células solares para generar electricidad, por ejemplo, en forma de paneles solares, o por colectores solares para generar calor térmico.

Un colector solar de concentración utiliza espejos, lentes o combinaciones de los mismos para enfocar la radiación solar en forma de punto o línea. En los colectores solares de concentración formados en canal, un reflector está formado como un espejo alargado curvado, que refleja la radiación solar en un receptor dispuesto a lo largo de una línea de enfoque del reflector. El receptor es comúnmente un tubo negro lleno de un fluido de transporte, como agua, glicol o aceite. El tubo se calienta mediante la radiación solar concentrada y el calor se transfiere al fluido de transporte que se hace circular en un sistema donde se podría utilizar el fluido de transporte calentado. El fluido de transporte calentado puede usarse tanto como calor de procedimiento en procedimientos industriales como para calefacción urbana.

El término "PTC" (colector solar cilíndroparabólico, o Parabolic Trough solar Collector) se utilizará en esta descripción para denotar un colector solar de concentración con un reflector en forma de canal dispuesto para concentrar la luz solar en un tubo de fluido. Por lo general, los PTC se pivotarán para realizar un seguimiento del sol durante el día y están controlados por un dispositivo de seguimiento solar.

Un colector solar cilíndroparabólico comprende un reflector alargado, cuya superficie reflectante en una sección transversal describe una curva parabólica. El reflector enfoca la luz solar directa en un foco. Un ejemplo de PTC cerrado se desvela en la publicación de patente WO2010047656 A1 y está protegido por un vidrio de cubierta, para soportar, por ejemplo, lluvia, nieve, arena, etc.

Los colectores solares son una de las primeras y más maduras tecnologías de energía solar y tienen una mayor importancia en el cambio hacia fuentes de energía sostenibles y es esencial para alcanzar la neutralidad de carbono. En todas las categorías, el rendimiento óptico de los materiales es de suma importancia para la eficiencia. El rendimiento óptico de la cubierta de vidrio es uno de estos componentes. En resumen, se supone que el vidrio de cubierta para colectores solares transmite la mayor cantidad posible de irradiación solar (es decir, en todo el espectro) al tiempo que proporciona estabilidad mecánica y resistencia al impacto, resistencia química y superficies fáciles de limpiar. El vidrio de cubierta es típicamente un vidrio flotado o posiblemente un vidrio plano laminado donde las principales pérdidas ópticas se deben a la reflexión (aproximadamente 4 % para cada lado) y una menor absorción debido a las impurezas de Fe_2O_3 . Por lo tanto, los recubrimientos antirreflectantes (AR) se aplican generalmente y, para fines de colectores solares, se desea especialmente el antirreflectante de banda ancha.

Los recubrimientos AR pueden construirse mediante capas porosas individuales o mediante múltiples películas delgadas para lograr una interferencia destructiva de la luz reflejada. El procesamiento sol-gel es un procedimiento versátil, barato y rápido para crear películas nanoestructuradas delgadas a través de una estrategia de abajo hacia arriba utilizando recubrimiento por inmersión, rotación o pulverización. Es un procedimiento que se puede aplicar

fácilmente para recubrimientos antirreflectantes.

El SiO₂ poroso es uno de los recubrimientos antirreflectantes más convencionales para vidrio, donde un vidrio comercial típico tiene un índice de refracción de aproximadamente 1,52 y el AR de banda ancha óptimo se obtiene para una película delgada con un espesor de $\lambda/4$ a la longitud de onda de transmisión máxima deseada. Dichos recubrimientos porosos con frecuencia tienen estructuras desordenadas con poros abiertos a la superficie y generalmente necesitan mejoras para ser más duraderos y más adaptados a las condiciones de las aplicaciones de energía solar.

El documento US6583071 describe procedimientos para formar una película porosa con una constante dieléctrica extremadamente baja sobre un sustrato. Sin embargo, estas películas no están adaptadas en espesor para recubrimientos antirreflectantes y, como tales, no están adaptadas en porosidad para mejorar la utilidad en aplicaciones de energía solar.

Descripción general de la invención

Un objeto de la presente invención es proporcionar recubrimientos porosos mejorados con una suavidad superficial adecuada y un espesor de recubrimiento consistente que mitiguen los problemas con la adsorción/desorción de agua y la adhesión de suciedad del medio ambiente en aplicaciones de energía solar.

También es objeto de la invención proporcionar recubrimientos porosos con una porosidad estructural controlada y con poros no abiertos a la atmósfera ambiente.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un recubrimiento antirreflectante mejorado en un vidrio de cubierta para colectores solares que tenga una transmitancia adecuadamente alta sobre el espectro de longitud de onda solar y reducciones adecuadas en la reflectancia ponderada solar.

En un primer aspecto general, la invención se refiere a una composición de aerosol para recubrimientos antirreflectantes en aplicaciones de energía solar obtenida mediante un procedimiento para proporcionar una composición de sol gel que comprende ortosilicato de tetraalquilo Si(OR)₄, donde R es un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un tensioactivo formador de micelas, una solución ácida acuosa y un disolvente de alcohol alquílico bajo; diluir la composición de sol gel con el alcohol alquílico bajo a una viscosidad adecuada para la aerosolización, preferentemente diluyendo 1:3 en peso; y aerosolizar la composición de sol gel diluida a un aerosol con un tamaño de gota en el intervalo de 0,5 a 50 μ m, preferentemente de 1 a 20 μ m. En este aspecto general, la aplicación de energía solar significa colectores solares térmicos y fotovoltaicos.

La composición de sol-gel comprende un copolímero en bloque anfílico, preferentemente un copolímero en bloque de etilenglicol y propilenglicol, más preferentemente poli(etilenglicol)- *bloque*-polipropilenglicol) -*bloque*-poli(etilenglicol) o un copolímero tribloque que comprende una cadena hidrófoba central de polioxipropileno rodeada por dos cadenas de polioxietileno, tal como al menos uno de Pluronic P123® y Polioxámero 407. En una realización, el copolímero de bloques anfílico es Pluronic P123®.

Preferentemente, el ortosilicato de tetraalquilo del sol gel es ortosilicato de tetraetilo (TEOS), por ejemplo, grado de reactivo TEOS 98 %. Preferentemente, el alcohol alquílico bajo es etanol y la solución ácida acuosa comprende cloruro de hidrógeno y proporciona un pH de 1,5 a 2,5, preferentemente de aproximadamente 2.

La relación en masa entre el tensioactivo formador de micelas y la solución ácida acuosa es de 1:2 a 1:2,5. Preferentemente, el tensioactivo formador de micelas es Pluronic P123® y/o Poloxamer 407.

En una realización específica, la composición de sol gel se prepara de modo que la composición de aerosol comprenda Pluronic P123®, ortosilicato de tetraetilo (TEOS, grado de reactivo 98 %), ácido clorhídrico diluido (HCl 0,01 M) y etanol absoluto (EtOH) en las relaciones de masa 1:3, 1: 2, 25:18,65.

En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un revestimiento antirreflectante (AR) de alta transmitancia sobre al menos un sustrato, que comprende pretratar el o los sustratos con al menos un procedimiento adecuado para aumentar la hidrofiliidad de la superficie; proporcionar una composición de aerosol en cualquier realización como se ha descrito anteriormente. Después del pretratamiento, la al menos una superficie de sustrato está expuesta a la composición de aerosol para que la composición de aerosol se distribuya homogéneamente a una película de recubrimiento de superficie con un espesor de menos de 300 nm. Preferentemente, se admite que la composición de aerosol entre en contacto con la al menos una superficie de sustrato en una cámara de recubrimiento durante un período de tiempo suficiente predeterminado para proporcionar una película húmeda de recubrimiento de la superficie, por medio de un flujo de gas de transporte o con asentamiento gravitacional. En una siguiente etapa, el o los sustratos con la película de recubrimiento de

superficie se someten a una o más etapas de secado a temperaturas entre temperatura ambiente y 100 °C; luego se calcina el sustrato aumentando gradualmente la temperatura a más de 400 °C, pero por debajo de la temperatura vítrea (T_g) del sustrato para formar un sustrato recubierto. La temperatura vítrea se denomina alternativamente "temperatura de transición vítrea" en la literatura.

5 En realizaciones del procedimiento, comprende exponer al menos un sustrato con un transporte de composición de aerosol controlado con un flujo de gas o por gravedad durante un período de tiempo predeterminado de 5 a 100 segundos, preferentemente de 5 a 50 segundos.

En realizaciones del procedimiento, comprende transportar el aerosol con una velocidad de flujo de gas de transporte de 0,05 a 2 L/h, preferentemente 0,5 a 2 L/h, y más preferentemente aproximadamente 1 L/h.

10 Preferentemente, el pretratamiento incluye una o varias etapas en las que la superficie se trata con al menos uno de un fluido de enjuague, secado, limpieza con plasma de aire. Se pueden emplear varios procedimientos de enmascaramiento, como la aplicación con marcas de Resomer en un disolvente adecuado. Los sustratos pueden recubrirse en uno o ambos lados. En realizaciones importantes, los sustratos son vidrios de cubierta para colectores solares.

15 Preferentemente, después de la aplicación de las partículas aerosolizadas sobre la superficie del sustrato, el disolvente de alcohol inferior se evapora, mientras que el copolímero de bloque anfílico se autoensambla en estructuras controladas (como micelas) dentro de la película y el silicato forma una red. Durante el procedimiento de calcinación, el copolímero de bloque anfílico se elimina junto con el agua restante, y se forma la estructura de poro controlada. En realizaciones del procedimiento, se emplea un flujo de gas portador adecuado (tal como N_2) y se ajusta a un flujo de alimentación de líquido adecuado y se eligió un tiempo de recubrimiento adecuado dentro
20 de una cámara de recubrimiento de 15 s. Después de la formación de la película, los sustratos pueden equilibrarse durante un corto período y mantenerse bajo control en una cámara climática aproximadamente en condiciones ambientales antes de transferirse a un horno de secado (60 °C) donde se mantuvieron durante otras 24 horas. Finalmente, en una realización, las muestras se calcinan en un horno de alta temperatura elevando la temperatura
25 de la temperatura ambiente a 450° C en 1°/min, luego manteniendo la temperatura a 450° C durante 4 horas, donde después se cambió el calentamiento y se finalizó el recubrimiento.

En otro aspecto, la invención se refiere a un sustrato tratado con realizaciones de los procedimientos como se describe, usando una composición de aerosol como se describe para fabricar un recubrimiento poroso
30 antirreflectante sobre el sustrato con una estructura de poros cerrada, es decir, sin poros abiertos a la atmósfera ambiente.

En realizaciones de la invención, el recubrimiento de sustrato reduce la reflectancia ponderada solar según el espectro solar directo ASTM G-173 AM1.5 de una superficie de sustrato con al menos el 1,5 %, preferentemente al menos el 2,5%, más preferentemente al menos el 3,5%.

35 En realizaciones de la invención, el recubrimiento de sustrato tiene un espesor promedio de 80 a 160 nm, preferentemente de 100 a 140 nm, más preferentemente de 110 a 130 nm, y lo más preferentemente de aproximadamente 120 nm.

En realizaciones de la invención, el sustrato recubierto tiene un pico de difracción en el intervalo de 1,2 a 1,8 q (nm^{-1}), preferentemente de 1,3 a 1,5 (nm^{-1}) en un difractograma de un análisis GISAX.

40 En realizaciones del sustrato recubierto, tal como se recubre con los procedimientos descritos mediante cualquier composición de aerosol descrita, es un sustrato de vidrio plano con bajo contenido de hierro.

En realizaciones de la invención, el sustrato recubierto tiene una transmitancia (T) de al menos 94 % a longitudes de onda de 400 a 800 nm y una transmitancia media (T) de al menos 93 % a un espectro solar ponderado según el espectro solar directo ASTM G-173 AM1.5.

45 En una realización de la invención, el sustrato recubierto tiene un pico de transmitancia promedio a 535 nm, un espesor de recubrimiento promedio de 110 a 130 nm y un recubrimiento con un índice de refracción de 1,15 a 1,35. Idealmente, el espesor medio es de aproximadamente 120 nm y el índice de refracción es de 1,28. Preferentemente, la reducción en la reflectancia ponderada solar según el espectro solar directo ASTM G-173 AM1.5 es de 2.5 a 3.5 %

50 En realizaciones de la invención, el sustrato tiene un recubrimiento con estructura mesoporosa hexagonal, en el que los poros hexagonales se alargan en un plano horizontal y se cierran al aire ambiente y donde la porosidad está en el intervalo de 30 a 50 %.

en realizaciones de la invención, el sustrato tiene un recubrimiento que es hidrófilo con un ángulo de contacto con el agua de menos de 5. Preferentemente, el ángulo de contacto con el agua se mide con un goniómetro de ángulo de contacto con el agua con el que se depositó una gota de 3 μL de agua.

En realizaciones de la invención, los sustratos recubiertos se utilizan como vidrios de cubierta en colectores solares.

Descripción detallada y experimental

Descripción de los dibujos

La invención se describe ahora, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos adjuntos, en los que:

La Figura 1 describe el procedimiento de síntesis. 1. Mezcla del sol que contiene precursor inorgánico (TEOS), etanol, agua y tensioactivo a pH bajo, 2. Deposición del sol utilizando el procedimiento de aerosol nFOG™, 3 Autoensamblaje inducido por evaporación de micelas en una red hexagonal organizada, 4. Descomposición de la plantilla orgánica y estabilización de la red inorgánica mediante calcinación.

Las Figuras 2A-D muestran la función y simulación de los recubrimientos AR. La Fig. 2A muestra los principios esquemáticos de un recubrimiento AR de una sola capa con poros cerrados hexagonales. La Fig. 2b muestra la transmitancia de luz del vidrio plano y el vidrio plano recubierto de AR y el efecto del índice de refracción y el espesor del recubrimiento de AR con el espectro solar en el fondo. La Fig. 2c muestra los índices de refracción calculados del vidrio (usando la Ec. 7), SiO_2 hexagonalmente mesoporoso (Ec. 3) y el índice de refracción óptimo según la longitud de onda para el silicato de sosa y cal basado en la raíz cuadrada de la Ec. 7 es decir, según la Ec. 2. La Fig. 2d muestra la transmitancia ponderada solar simulada evaluada a través de los espectros de transmitancia calculados por Filmetrics en el rango de longitud de onda de 300-2500 nm (escalones de 5 nm) se muestra según el espesor del recubrimiento AR.

Las Figuras 3A-D muestran la caracterización de la estructura de los poros. Difractogramas de películas de sílice mesoporosa con orden de poro hexagonal (recubierto con nFOG™) en la Fig. 3A, orden de poro hexagonal (recubierto por inmersión) en la Fig. 3B y orden de poro cúbico en la Fig. 3C. La Fig. 3D muestra la integración vertical ($\chi = -0.002 \pm 0.04 \text{ nm}^{-1}$) de los difractogramas en las Figs. 3A-D.

Las Figuras 4A-4I muestran la caracterización de la estructura de los poros con microscopía electrónica. Las imágenes SEM de las superficies de recubrimiento muestran que la nFOG™ depositada es muy lisa (Fig. 4A) mientras que la hexagonal recubierta por inmersión exhibe una superficie en gran parte cerrada con el poro abierto ocasional y la estructura de crestas alargadas con aproximadamente 13 nm entre los picos (Fig. 4B). El recubrimiento cúbico recubierto por inmersión exhibe poros abiertos y distribuidos uniformemente (Fig. 4C). Las imágenes TEM de las secciones transversales de nFOG™ (Figs. 4D-E), recubiertas por inmersión hexagonal (Figs. F-G) y recubiertas por inmersión cúbica (figs. H-I) muestran la estructura de poros de los recubrimientos para laminillas cortadas perpendiculares entre sí. Solo el recubrimiento hexagonal recubierto por inmersión exhibe una diferencia en la porosidad dependiendo del ángulo de la laminilla. Tenga en cuenta que el sustrato es la región más brillante a la derecha de los recubrimientos en las Figs. D-I).

Las Figuras 5A-5D muestran las propiedades ópticas del recubrimiento de sílice hexagonal depositado nFOG™. La Fig. 5A muestra la transmitancia media y la desviación típica (punteada) de las muestras recubiertas con nFOG™ presentadas junto con los espectros de un sustrato de vidrio flotado con bajo contenido de hierro y el espectro solar directo AM1.5 (véase el estándar ASTM G173, Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiances: Direct Normal and Hemispherical on 39° Tilted Surface, A. International, 2020). Los espectros de transmitancia en ángulos incidentes de 0 a 60° para el sustrato de vidrio flotado con bajo contenido de hierro con (Fig. 5B) y sin (Fig. 5C) el recubrimiento AR depositado nFOG™. La Fig. 5D muestra la transmitancia ponderada solar dependiente del ángulo del sustrato con y sin el recubrimiento nFOG™ AR, así como la diferencia entre los dos muestra que el beneficio del recubrimiento AR aumenta en ángulos de incidencia altos.

Las Figuras 6A y 6B ilustran gráficos de medición de Perfilómetro de recubrimientos hexagonales depositados con nFOG™ (Fig. 6A) y recubrimiento por inmersión (Fig. 6B). Las Figuras 7A-7D ilustran imágenes de perfilometría óptica que muestran la topografía superficial de cuatro ubicaciones en un recubrimiento antirreflectante hexagonal depositado por nFOG™. Tenga en cuenta que el patrón de interferencia del perfilómetro óptico crea una topografía de superficie periódica debido a que se utilizó el modo VSI de reflexiones limitadas.

La Figura 8 muestra el ángulo de contacto en una gotita representativa después de alcanzar el estado estacionario en el recubrimiento AR del recubrimiento nFOG.

1. Introducción

En la siguiente parte experimental de la invención, se describe cómo obtener un recubrimiento de sílice ordenado con estructura hexagonal con características adecuadas, basado en el autoensamblaje inducido por evaporación y cómo optimizar el comportamiento antirreflectante (AR) con el propósito de hacer películas delgadas AR sobre vidrio flotado en colectores solares parabólicos. Las propiedades AR se optimizaron simulando la transmitancia para varios espesores e índices de refracción de la película delgada, según la teoría del medio efectivo. Las películas delgadas se prepararon utilizando la técnica de recubrimiento por pulverización asistida por aerosol nFOG™, como se describe en Journal of Coatings Technology and Research, (2018). doi: 10.1007/s11998-017-0022 y recubrimiento por inmersión como referencia. El mecanismo de deposición del aerosol se basó en la sedimentación gravitacional de gotas con una distribución de doble tamaño, donde las más pequeñas tienen ~1-2 µm de diámetro y las más grandes >10 µm, lo que conduce a un espesor de recubrimiento muy uniforme.

Para evaluar aún más las estructuras de los recubrimientos resultantes, se utilizaron microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y espectroscopía de rayos X de pequeño ángulo de incidencia (GISAXS). El rendimiento óptico de los recubrimientos se estudió con transmitancia UV-Vis-NIR en comparación con la simulación y las alternativas comerciales. El espesor de la película de las capas recubiertas y la topografía de la superficie se estudiaron mediante perfilometría de contacto y óptica, respectivamente.

2. Descripción de experimentos

El sustrato de vidrio utilizado fue un Pilkington Optiwhite de 4 mm de espesor, que es un vidrio plano comercial de "bajo contenido de hierro" [28] fabricado según el procedimiento de flotación [12]. También se aplicaron recubrimientos sobre obleas de silicio doblemente pulidas (Wafernet, EE. UU.), que estaban dopadas con boro de tipo P con una dirección <100>.

2.1 Síntesis y deposición de capas AR

Para la preparación de películas mesoporosas de SiO₂, véase la Fig. 1 para el procedimiento esquemático. Los protocolos de síntesis de Alberius y col. en Chem. Matter, 2002, vol.14, pp. 3284-3294 y Hutchinson y col. en Thin Solid Films 2010, Vol. 518 pp. 2134-2140 fueron seguidos con pequeñas modificaciones. Las películas de ordenación de poros hexagonales se prepararon mezclando Poloxamer 407, ortosilicato de tetraetilo (TEOS, grado de reactivo 98 %), ácido clorhídrico diluido (HCl 0,01 M) y etanol absoluto (EtOH) en las relaciones de masa 1:3,1:2,25:18,65. El sol final se envejeció durante 3 días antes de su uso. El sustrato (oblea de vidrio o silicio) se limpió enjuagando con isopropanol (IPA), etanol y agua, y se secó con aire presurizado. Justo antes del recubrimiento, el sustrato se limpió con plasma de aire durante 5 min. Algunas muestras se enmascararon aplicando una gota de Resomer 207 S (10 % en peso) disuelto en acetona.

En el caso del recubrimiento por inmersión, el sustrato se sumergió en el sol a temperatura ambiente utilizando un robot de inmersión (analizador de textura, Stable Microsystems, Reino Unido) a una velocidad de 45 mm/min.

En el caso de nFOG™, el sol envejecido se diluyó con etanol 1:3 en peso justo antes de su uso. El flujo de gas portador (N₂) se ajustó a 25 L/min, la velocidad de alimentación de líquido a 1 L/h y el tiempo de recubrimiento dentro de la cámara se eligió a 15 s. Las muestras (5 cm x 5 cm) se montaron en un marco de teflón blando para evitar el recubrimiento de la parte posterior. Después del recubrimiento, las muestras se dejaron en la precámara del equipo nFOG™ para equilibrarse durante 60 s, luego se transfirieron a una campana extractora para su secado. Después de recubrir ambos lados del sustrato, las muestras se mantuvieron en una cámara climática con un clima controlado de 23° C y 90 % de HR durante 24 horas. A continuación, las muestras se transfirieron a un horno (60 °C) donde se mantuvieron durante otras 24 horas. Finalmente, las muestras se calcinaron en un horno de alta temperatura elevando la temperatura de la temperatura ambiente a 450° C en 1°/min, luego manteniendo la temperatura a 450° C durante 4 horas, donde después se cambió el calentamiento.

Por razones de comparación, se sintetizaron películas delgadas con poros de orden cúbico mezclando Pluronic P123®, TEOS, HCl (0.01 M) y EtOH en la relación de masa 1:6.13: 3.22:11.87. El sustrato (oblea de silicio) se recubrió por inmersión a 15 °C a una velocidad de 45 mm/min y se trató posteriormente de la misma manera que se describió anteriormente.

2.2 GISAX

Las mediciones de espectroscopía de rayos X de ángulo pequeño con incidencia rasante (GISAXS) se realizaron en un sistema Anton Paar SAXSpoint 2.0 (Anton Paar, Graz, Austria) equipado con una fuente de rayos X Microsource (radiación Cu K-alfa, longitud de onda 0,15418 nm) y un detector Dectris 2D CMOS Eiger R 1M con un tamaño de píxel de 75x75 µm. Todas las mediciones se realizaron con un tamaño de haz de aproximadamente

500 µm de diámetro y una presión de trayectoria del haz de aproximadamente 1-2 mbar. La distancia de la muestra al detector (SDD) fue de 584 mm durante las mediciones. Las muestras se montaron en una placa de muestra en la plataforma GISAXS que se montó en una plataforma x VarioStage (Anton Paar, Graz, Austria). Las muestras se expusieron al vacío durante la medición. Para cada muestra, el tiempo total de medición fue de 10 a 30 minutos. El software utilizado para el control del instrumento fue SAXSdrive versión 2.01.224 (Anton Paar, Graz, Austria), y el procesamiento de datos posterior a la adquisición se realizó utilizando el software SAXSanalysis versión 4.00.046 (Anton Paar, Graz, Austria).

2.3 Microscopía electrónica

La morfología de la superficie y la masa del recubrimiento de sílice mesoporosa se investigó utilizando SEM y TEM, respectivamente. La imagen SEM se realizó en recubrimientos depositados en obleas de silicio para evitar la carga y la necesidad de una capa superior conductora. Se utilizó un Carl Zeiss Merlin FESEM (Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo), y la formación de imágenes se realizó utilizando un voltaje de aceleración de 15 kV y un detector de electrones secundario en el lente.

Se obtuvieron imágenes de la estructura de poros en la mayor parte del recubrimiento utilizando un Jeol TEM 1230 que funciona a 80 kV. Las laminillas de 80 nm de espesor se cortaron de la superficie utilizando un haz de iones enfocado (Thermo Fisher FEI Scios FIB-SEM) exponiendo la sección transversal del recubrimiento. Las laminillas se fusionaron a una cuadrícula TEM para facilitar la obtención de imágenes en el TEM. Teniendo en cuenta la estructura de poros hexagonales del recubrimiento, se cortaron dos laminillas orientadas perpendicularmente entre sí de cada muestra.

2.4 Perfilometría

El espesor de la película de las capas mesoporosas se evaluó con un perfilómetro de lápiz óptico Dektak XT (Bruker, EE. UU.). El radio del lápiz óptico era de 2 µm y se aplicó una fuerza de 3 mg con una longitud de escaneo de 5 mm. El espesor de la película se informa como un promedio y una desviación estándar de al menos tres líneas de escaneo diferentes sobre el borde entre el sustrato y el recubrimiento.

La rugosidad superficial de las películas delgadas se midió utilizando un instrumento perfilómetro óptico de Bruker Corporation, NPFLEX 3D Surface Metrology System equipado con un objetivo con 5 aumentos. Las mediciones se realizaron en el modo Interferómetro de escaneo vertical (VSI) utilizando la opción Campo de visión para que la ampliación de las superficies adquiridas sea de 2,7 aumentos. El posprocesamiento se realizó en el software Vision utilizando Tilt solo para el ajuste plano y los límites de usuario de escala de altura de ±30 nm. En total se adquirieron cuatro imágenes del tamaño 1,7x2,3 mm, y los valores Rq (raíz cuadrada media, rms) se registraron como una media con la desviación típica como el error.

2.5 UV-Vis_NIR

El espectro de transmitancia, $T(\lambda)$, se midió entre 300-2500 nm con una longitud de paso de 5 nm utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 1050. A partir de este espectro de transmitancia, la transmitancia ponderada solar (T_{sw}) se calculó utilizando

$$T_{sw} = \frac{\int_{\lambda_0}^{\lambda} T(\lambda) I_{AM1.5}(\lambda) d\lambda}{\int_{\lambda_0}^{\lambda} I_{AM1.5}(\lambda) d\lambda}, \quad (1)$$

donde $I_{AM1.5}(\lambda)$ es el espectro solar directo ASTM G-173 AM1.5 y λ a λ_0 es el intervalo de longitud de onda que se evalúa. La transmitancia se midió en ángulos incidentes de 0 a 60°, con escalones de 10°, para investigar su dependencia del ángulo.

2.6 Simulaciones

Las siguientes relaciones (Ec. 2 y Ec. 3) son condiciones bien conocidas para lograr un recubrimiento AR óptimo y véase la Fig. 2a para obtener una imagen esquemática del principio.

$$n_{\text{recubrimiento AR}} d = \frac{\lambda}{4}, \quad (2)$$

$$n_{\text{recubrimiento AR}} = \sqrt{n_{\text{substrato}}}, \quad (3)$$

A partir de estas relaciones, podemos ver que al cambiar el índice de refracción del recubrimiento, la transmitancia máxima se ve directamente afectada, mientras que al cambiar el espesor, el pico se desplaza a longitudes de onda más bajas o más altas, véase la Fig. 2b.

Además, de la Ec. 2 y 3 resulta obvio que para cualquier índice de refracción dado del recubrimiento AR existe un espesor de recubrimiento AR óptimo y viceversa. Para simular el índice de refracción del recubrimiento AR se utilizó la teoría del medio efectivo (EMT). Este procedimiento determina el índice de refracción efectivo (n_{eff}) de una geometría estructurada por debajo de la longitud de onda en los factores de llenado de volumen de múltiples materiales. Es importante tener en cuenta que la EMT solo es válida cuando el período de la textura es mucho más pequeño que la longitud de onda de la luz y no tiene en cuenta el tamaño, la forma, la disposición de los materiales con textura de sublongitud de onda o la polarización de la onda incidente en una rejilla. En general, n_{eff} se encuentra entre los índices superior e inferior de una mezcla de sublongitud de onda de materiales establecida por sus respectivos índices de refracción a granel para los materiales constituyentes. Hay muchos modelos para EMT, pero Garahan y col. en Journal of Applied Physics 101 (2007) 014320. doi: 10.1063/1.240232 encontraron que la teoría de promediado de volumen (VAT) muestra un buen acuerdo con las simulaciones del procedimiento de elementos finitos numéricos tanto para n_{eff} como para el índice de absorción efectiva (k_{eff}). Por lo tanto, hemos utilizado el modelo de IVA para determinar n_{eff} para nuestras películas delgadas hexagonalmente mesoporosas según la Ec. 4,

$$n_{\text{eff}}^2(\lambda) = \frac{1}{2} \left[A(\lambda) + \sqrt{A(\lambda)^2 + B(\lambda)^2} \right], \quad (4)$$

que se deriva en la ref. [35], donde A y B se determinan mediante la Ec. 5 y 6

$$A(\lambda) = \phi(n_{\text{aire}}^2(\lambda) - k_{\text{aire}}^2(\lambda)) + (1 - \phi)(n_{\text{SiO}_2}^2(\lambda) - k_{\text{SiO}_2}^2(\lambda)), \quad (5)$$

$$B(\lambda) = 2n_{\text{aire}}(\lambda)k_{\text{aire}}(\lambda)\phi + 2n_{\text{SiO}_2}(\lambda)k_{\text{SiO}_2}(\lambda)(1 - \phi), \quad (6)$$

donde ϕ es la porosidad, como se encuentra en Hutchinson y col. en Thin Solid Films 518 (2010) 2134-2140. doi: 10.1016/j.tsf.2009.08.006., se usó el 45 % para el SiO₂ estructurado hexagonal. El índice de refracción del aire (n_{air}) se calculó a partir de la ecuación de dispersión para el aire, véase Ec. 7

$$n_{\text{aire}} - 1 = \frac{0,05792105}{238,0185 - \lambda^{-2}} + \frac{0,00167917}{57,362 - \lambda^{-2}}, \quad (7)$$

y el índice de absorción de aire (k_{aire}) se estableció en 0. Los índices de refracción y absorción de SiO₂ (n_{SiO_2} y k_{SiO_2}) se tomaron de Rodríguez-de Marcos y col. Opt. Mater. Express 6 (2016) 3622-3637. Dada esta información, n_{eff} según la longitud de onda se calculó utilizando la Ec. 4, véase la Fig. 2c. El índice de refracción del vidrio se puede calcular hasta el tercer decimal para el vidrio de silicato de sosa y cal (es decir, vidrio flotado típico) mediante el uso de una ecuación de dispersión simplificada (Ec. 8).

$$n_{\text{vidrio}} = 1,5130 - 0,003169\lambda^2 + 0,003962\lambda^{-2} \quad (8)$$

Luego usamos la Calculadora de reflectancia en línea de Filmetrics, la Calculadora de reflectancia de Filmetrics. (2020). KLA Corporation, [www://filmetrics.com/reflectance-calculator](http://www.filmetrics.com/reflectance-calculator), para calcular los espectros de transmitancia. Se basa en la forma de matriz compleja de las ecuaciones de Fresnel. Los datos de entrada fueron el índice de refracción del sustrato de vidrio ($n_{\text{vidrio}} = 1,5216$ a 632,8 nm como se da a partir de la Ec. 8) y el índice de refracción de la película delgada de AR ($n_{\text{ef}} = 1,276$ a 632,8 nm como se da a partir de la Ec. 4). Tenga en cuenta que la razón para usar 632.8 nm es porque es la longitud de onda de funcionamiento del láser de He-Ne.

2.7 Mediciones del ángulo de contacto

Antes de medir el ángulo de contacto, las muestras se enjuagaron en IPA, etanol y agua desionizada durante aprox. 5 s con cada líquido antes de secarse con aire presurizado. La medición se realizó con un instrumento Dataphysics OCA 40 con el que se depositó una gota de 3 μL de agua sobre la muestra filmada durante el procedimiento de alcanzar una forma de gota estable. Al alcanzar el estado estable, se midió el ángulo de contacto. La medición se realizó en tres muestras y en dos ubicaciones en cada muestra, lo que resultó en un total de seis mediciones.

3. Resultados y conclusiones

3.1 Simulación

A fin de optimizar la transmitancia de los fotones solares para la conversión de calor en el colector solar, todo el espectro solar es de interés. En la simulación, para simplificar, se supone un índice de refracción constante en todo el espectro tanto para el sustrato como para la película delgada de AR. Por lo tanto, la simulación no simula las películas delgadas reales sobre vidrio, ya que nuestra simulación simplificada no considera ninguna absorción en el vidrio (por ejemplo, impurezas de hierro, falta de homogeneidad en la estructura o el espesor de la película, etc. En cambio, el propósito era encontrar el espesor de película óptimo a partir de un índice de refracción efectivo dado de la película delgada. La Fig. 2c muestra el índice de refracción según la longitud de onda y que nuestra suposición de un índice de refracción constante es válida para la mayor parte del espectro.

Los espectros de transmitancia pueden ser difíciles de interpretar en términos de optimización, por lo que se utiliza la transmitancia ponderada solar (véase la Ec. 1) como figura de mérito. El índice de refracción está determinado por la porosidad en la película, que es constante para nuestro recubrimiento hexagonal. La porosidad fue estimada al 45 % por Hutchinson y col. para películas similares, véase Thin Solid Films 518 (2010) 2134-2140, lo que resulta en un índice de refracción de 1,276 utilizado para las simulaciones. En la Fig. 2d se muestra el efecto del espesor del recubrimiento AR sobre la transmitancia ponderada solar. Para el índice de refracción obtenido 1,276 se logrará un óptimo en AR a un espesor de película de 120 nm.

3.2 Datos GISAXS y caracterización estructural

Los difractogramas GISAXS de muestras cúbicas y hexagonales recubiertas por inmersión se asemejan a los patrones 2D-SAXS y las mediciones de intensidad 1D-XRD (difracción de rayos X) informadas en la bibliografía [21]. El orden de los poros de la muestra preparada con nFOG™ es hexagonal según el análisis GISAXS, véanse las Figuras 3A-C. Se pueden observar diferencias menores en los difractogramas GISAXS de las muestras hexagonales, véase la Fig. 3D. Parece que la muestra preparada con nFOG™ tiene distancias de red más cortas en comparación con las recubiertas por inmersión, así como un grado algo mayor de trastorno, ya que el pico se desplaza hacia la derecha a valores q más altos y es de menor intensidad.

3.3. Microscopía electrónica, espesor y topografía de superficie

Las imágenes SEM del recubrimiento AR depositado de nFOG™ muestran una superficie que es completamente lisa sin poros abiertos, defectos aparentes o indicación en cuanto a la estructura de poros subyacente, véase la Fig. 4a. Sin embargo, en las Fig. 4d y 4e, las imágenes TEM de la sección transversal muestran poros alargados orientados horizontalmente al sustrato, lo que indica una estructura de poros hexagonal. Existen diferencias regionales, con poros distintos en algunas regiones y una estructura mesoporosa menos ordenada en otras. Esto está en línea con los datos de GISAXS que indican una estructura hexagonal pero ligeramente desordenada. Además, no hay diferencia significativa en la orientación de los poros entre las laminillas perpendiculares entre sí.

Para una estructura de poros hexagonal perfecta, el alargamiento de los poros en una dirección daría como resultado una diferencia visible, soportando además una estructura algo menos ordenada.

A partir de las Figs. 4d y 4e, se determinaron espesores de 109 nm y 104 nm para las dos laminillas nFOG™. Evidentemente, el espesor varía ligeramente a través de la muestra, lo que también es evidente a partir de la Fig. 4e. Este espesor se correlaciona razonablemente bien con el espesor medido con la perfilometría del lápiz óptico de 129 ± 8 nm, véanse las Figuras 6a y 6b para un escaneo representativo. Con base en la tendencia de espesor decreciente más lejos del borde, la diferencia se atribuye a los efectos de borde. También es evidente que la alta suavidad aparente en el SEM (Fig. 4a) no se traslada a la escala más grande de la medición del perfilómetro (Figs. 6a y 6b). Sin embargo, las mediciones de perfilometría óptica muestran que el recubrimiento tiene una buena homogeneidad de espesor, con un valor promedio de rugosidad cuadrática media (R_q) de $20,55 \pm 3,80$ nm, que está en línea con las películas delgadas depositadas por recubrimiento por inmersión. Las imágenes 3D de las superficies medidas se pueden observar en las Figuras 7a-7d.

La porosidad asumida del 45 % da un índice de refracción de 1,276, si usamos eso y los espesores de 104 y 109 nm en la Ec. 2, los picos de transmitancia están a longitudes de onda de 531 y 556 nm, respectivamente. Esto concuerda bien con el pico del espectro de irradiación solar directa AM1.5 y, por lo tanto, está bien adaptado para aplicaciones solares térmicas. Sin embargo, según nuestras simulaciones, está ligeramente por debajo del espesor ideal de 120 nm, véase la Fig. 2d.

En la Fig. 4b, la imagen SEM de la muestra recubierta por inmersión exhibe una superficie de crestas alargadas con aproximadamente 13 nm entre los picos, lo que indica un parámetro de red en el mismo orden. Esto está en línea con Hutchinson y col. y respalda la suposición de una porosidad del 45 %. La superficie está en gran parte cerrada, a excepción de unos pocos poros circulares pequeños, presumiblemente creados por el tensioactivo durante la calcinación a medida que se evapora y se escapa de los poros subyacentes. Esto está en línea con la bibliografía para una estructura de poro hexagonal bien ordenada, tanto en términos de apariencia como de parámetro de red. Además, las imágenes TEM muestran que los poros son alargados y paralelos al sustrato en una dirección (Fig. 4f) mientras que en la dirección perpendicular, aunque no perfectamente distintos, los poros se asemejan a elipsoides (Fig. 4g). Esto indica claramente las diferencias direccionales de una estructura de poro hexagonal con cortes a lo largo y a través de los poros alargados.

Los espesores de las muestras hexagonales recubiertas por inmersión, que se muestran en las Figuras 4f y 4g, de 82 y 85 nm indican una variación en un nivel similar a las muestras de nFOG™. Esta evaluación de espesor está en excelente acuerdo con los datos del perfilómetro de 82 ± 8 nm, véanse las Fig 6a y 6b. Los datos del perfilómetro también muestran que la superficie de la película hexagonal recubierta por inmersión es más lisa que la nFOG™ depositada en la escala de mm, a diferencia de la escala de nm de la imagen SEM (figura 3e).

En la Figura 4c, la imagen SEM del recubrimiento con una estructura de poros cúbicos exhibe los poros abiertos característicamente organizados en la superficie. Sin embargo, en las imágenes TEM de la sección transversal en las Figuras 4h y 4i, solo se distinguen los planos de la red, porque la laminilla no es lo suficientemente delgada como para revelar los poros individuales. Como era de esperar para una estructura de poros simétrica, no se observa variación entre las laminillas perpendiculares.

Según las imágenes de la Fig. 4, el recubrimiento nFOG™ tiene una estructura de poros hexagonal, pero ligeramente menos ordenada que la del recubrimiento por inmersión. La razón más probable de esta diferencia entre los dos procedimientos de deposición son los diferentes procedimientos de secado. Cuando se realiza el recubrimiento por inmersión, la evaporación se produce de forma controlada desde la parte superior hacia abajo durante la extracción de la muestra del sol. En el procedimiento nFOG™, la muestra se dejó en la precámara y se dejó equilibrar durante 30 s mientras aún estaba húmeda, y luego se retiró para secarla en una campana extractora. La evaporación simultánea resultante sobre toda la muestra horizontal de nFOG™ posiblemente podría alterar la formación de micelas durante el procedimiento de gelificación, a diferencia de la evaporación vertical gradual del sol utilizado para el recubrimiento por inmersión a través del cual las micelas evidentemente se mantienen. Se sabe que el procedimiento de gelificación es sensible a una variedad de factores y, en consecuencia, es razonable que el cambio en el procedimiento de deposición, y más específicamente la diferencia en el secado, tenga un efecto sobre la estructura del poro formado. Una optimización adicional del procedimiento de secado podría mejorar el orden de las películas depositadas con nFOG™.

Independientemente de lo ordenado que esté, el recubrimiento nFOG™ es poroso, presenta una superficie cerrada y lisa y tiene un espesor adecuado para aplicaciones solares térmicas. Esto contrasta con la estructura de poro abierto de la mayoría de los recubrimientos de sílice AR comerciales utilizados para aplicaciones solares térmicas y de otro tipo. Los poros abiertos se han asociado con una mala capacidad de limpieza y una mayor sensibilidad a la humedad y la contaminación, mientras que una baja rugosidad de la superficie, como la del recubrimiento

nFOG™, se asocia con una alta capacidad de limpieza. Este problema se puede manejar con recubrimientos superiores protectores, como el TiO₂, pero a expensas de una menor transmitancia. Por lo tanto, el recubrimiento nFOG™ presentado propone una solución potencial más barata, más fácil y más eficiente.

3.4 Propiedades ópticas

En la Fig. 5a, el espectro de transmitancia promedio de siete muestras recubiertas con nFOG™ se presenta junto con los espectros de un sustrato de vidrio flotado con bajo contenido de hierro y el espectro solar directo AM1.5]. El sustrato tiene una transmitancia ponderada solar del 89,5 % que, en promedio, aumenta en un 5,3 % a 94,8 % mediante la adición del recubrimiento de sílice mesoporosa depositado nFOG™ en ambos lados. Una transmitancia máxima de 98,8 % a 535 nm está bien adaptada para aplicaciones solares térmicas y concuerda bien con las mediciones de espesor TEM en las Fig. 4d y 4e. Esto está en buena concordancia con las simulaciones (Fig. 1d) y las mediciones de espesor (Figs. 4d, 4e y S1) indicando un espesor ligeramente por debajo de los 120 nm ideales. Además, esto respalda que el espesor ligeramente mayor de las mediciones de perfilometría es causado por efectos de borde.

La transmitancia ponderada solar de todas las muestras de nFOG™ se encuentra entre el 94,5 y el 95,1 %, lo que da una reducción en la reflectancia ponderada solar (R_{sw}) de 2,5-2,8 en cada superficie. El pequeño intervalo en T_{sw} y la desviación estándar, el área verde sombreada en la Fig. 5a, demuestra una alta reproducibilidad. La desviación en la transmitancia aún presente se origina a partir de una ligera variación en el espesor, lo que hace que la transmitancia máxima ocurra entre 480 y 570 nm, lo que también se refleja en la mayor desviación estándar fuera del pico promedio a 535 nm.

La T_{sw} se ve significativamente afectada por la elección del sustrato, ya que las diferencias pueden ser de varios porcentajes. Sin embargo, la mejora observada del 5,3 % en promedio está en línea con lo que se ha informado para los recubrimientos de sílice AR de una sola capa optimizados. La T_{sw} de dos recubrimientos comerciales con estructura de poro abierto (Migo Glass y Sunarc) se midió en 94,0 - 94,4% cuando se depositaron sobre el mismo sustrato (evaluado con seis muestras cada uno).

Como los colectores solares son comúnmente estacionarios (planos) o de un eje de seguimiento solar (cilindroparabólico y Fresnel), es necesaria una transmitancia mantenida en ángulos de incidencia altos para un vidrio de cubierta. Los espectros de transmitancia en ángulos incidentes de 0 a 60° se presentan para el sustrato con y sin el recubrimiento AR nFOG™ en las Figs. 5b y c, respectivamente. En ambos casos, se observa una transmitancia mantenida en gran medida hasta un ángulo de incidencia de 30°, después de lo cual comienza a disminuir lentamente antes de caer significativamente cuando se mueve de 50 a 60°. La muestra recubierta exhibe una caída menor que el sustrato, especialmente a longitudes de onda más cortas, <800 nm, donde la intensidad de la irradiancia solar es mayor.

El efecto de esta divergencia en el comportamiento se ilustra adicionalmente en la Fig. 5d, donde se presenta el T_{sw} de ambas muestras en las diferentes longitudes de onda, así como la diferencia entre las dos. En ángulo de incidencia normal presentan una transmitancia del 94,7 y 89,3 %, respectivamente. El T_{sw} luego cae progresivamente con cada paso de 10° en ángulo incidente a 91,4 y 86,4 %, respectivamente a 50°, antes de caer significativamente a 87,7 y 79,8 % a 60°. En consecuencia, el beneficio del recubrimiento AR aumenta con el ángulo de incidencia, en línea con lo que se ha informado anteriormente. Sin tener en cuenta la interferencia destructiva de un espesor de recubrimiento apropiado (Ec. 2), se puede demostrar que el beneficio del recubrimiento AR aumenta con el ángulo incidente utilizando las ecuaciones de reflectancia de Fresnel.

3.5 Medición del ángulo de contacto en recubrimientos Pristine nFOG

Los resultados de los experimentos descritos anteriormente en el párrafo 2.7 demuestran que el ángulo de contacto del recubrimiento AR depositado de nFOG está por debajo de 5°, que es el límite medible inferior del equipo utilizado, véase la Fig. 8. El ángulo de contacto extremadamente bajo da como resultado una superficie superhidrófila donde se logra una humectación casi completa. Tener una superficie superhidrófila es preferible para un vidrio solar, ya que logra una superficie algo autolimpiable. Esto se debe a la alta humectación que hace que el agua se extienda en una película que hace que sea más difícil que la suciedad se adhiera a la superficie, y también mejora la capacidad de limpieza de la superficie. Una superficie hidrófoba también es autolimpiante, pero las gotitas causan la dispersión de la luz, lo que hace que las superficies hidrófilas sean preferibles para aplicaciones solares térmicas.

4. Conclusiones

Por consiguiente, la presente invención demuestra que se ha mostrado un recubrimiento de sílice mesoporosa antirreflectante (AR) adaptado para vidrio de cubierta en aplicaciones térmicas solares usando nFOG™ y una

técnica de deposición a base de aerosol. En realizaciones preferidas, la estructura de poros del recubrimiento es hexagonal, aunque no perfectamente ordenada, y la superficie superior es lisa y cerrada sin poros abiertos a la atmósfera. El espesor es de aproximadamente 110 nm, ligeramente por debajo de los 120 nm que, mediante simulación, se determinó que era el espesor ideal. En términos de propiedades ópticas, el recubrimiento está bien adaptado para aplicaciones térmicas solares con una transmitancia máxima del 98,8 % a 535 nm y una transmitancia ponderada solar de aproximadamente el 95 % cuando se aplica sobre un sustrato de vidrio flotado con bajo contenido de hierro. A ángulos de incidencia altos, el beneficio del recubrimiento AR aumenta, lo que se manifiesta en una mejora del 7,9 % en la transmitancia ponderada solar en relación con el sustrato a un ángulo de incidencia de 60°. Para concluir, nuestros resultados muestran que los recubrimientos AR de alta calidad se pueden fabricar utilizando la técnica nFOG™. nFOG™ tiene varias ventajas en comparación con las técnicas convencionales como el recubrimiento por inmersión, especialmente cuando se trata de escalabilidad y ahorro de materiales. Además, la estructura de poro cerrado y la baja rugosidad superficial del recubrimiento AR sugieren una alta capacidad de limpieza y resistencia a la degradación por la humedad.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de aerosol para recubrimientos antirreflectantes en aplicaciones de energía solar obtenida mediante un procedimiento de:

- proporcionar una composición de sol gel que comprende ortosilicato de tetraalquilo Si(OR)_4 , en la que R es un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, un tensioactivo formador de micelas, una solución ácida acuosa y un disolvente de alcohol de bajo alquilo;

- diluir la composición de sol gel con el alcohol alquílico bajo hasta una viscosidad adecuada, preferentemente diluyendo 1:3 en peso; y

- aerosolizar la composición de sol gel diluida en un aerosol con un tamaño de gota de 0,5 a 50 μm , preferentemente de 1 a 20 μm ,

en la que la relación en masa entre el tensioactivo formador de micelas y la solución ácida acuosa es de 1:2 a 1:2,5.

y en la que la composición sol-gel comprende un copolímero de bloques anfifílico.

2. La composición según la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloques anfifílico comprende un copolímero de bloques de etilenglicol y propilenglicol, preferentemente polietilenglicol)- *bloque*-polipropilenglicol)-*bloque*-poli (etilenglicol).

3. La composición según la reivindicación 1 o 2, en la que el ortosilicato de tetraalquilo es ortosilicato de tetraetilo (TEOS), el alcohol alquílico inferior es etanol y la solución acuosa ácida comprende cloruro de hidrógeno y tiene un pH de 1,5 a 2,5, preferentemente de aproximadamente 2.

4. Un procedimiento de fabricación de un revestimiento antirreflectante (AR) de alta transmitancia sobre un sustrato para aplicaciones de energía solar; que comprende:

- pretratar el sustrato con al menos un procedimiento adecuado para aumentar la hidrofiliidad de la superficie;

- proporcionar una composición de aerosol según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3;

- exponer la al menos una superficie de sustrato a la composición de aerosol para que la composición de aerosol se distribuya homogéneamente a una película de recubrimiento de superficie con un espesor de menos de 300 nm.

- someter el sustrato con la película de recubrimiento superficial a una o más etapas de secado a temperaturas entre la temperatura ambiente y 100° C; y

- calcinar el sustrato aumentando gradualmente la temperatura a más de 400 °C, pero por debajo de la temperatura vítrea (Tg) del sustrato para formar un sustrato recubierto.

5. El procedimiento según la reivindicación 4, que comprende exponer al menos un sustrato con un transporte de composición de aerosol controlado con un flujo de gas o por gravedad durante un período de tiempo predeterminado de 5 a 100 segundos, preferentemente de 5 a 50 segundos.

6. El procedimiento según la reivindicación 5, que comprende transportar el aerosol con una velocidad de flujo de gas de transporte de 0,05 a 2 L/h, preferentemente 0,5 a 2 L/h, y más preferentemente aproximadamente 1 L/h.

7. Un sustrato tratado con un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, que utiliza la composición según las reivindicaciones 1 a 3 para fabricar un recubrimiento poroso antirreflectante sobre el sustrato con una estructura de poros cerrados, es decir, sin poros abiertos a la atmósfera ambiente.

8. El sustrato según la reivindicación 7, en el que el recubrimiento reduce la reflectancia ponderada solar según el espectro solar directo ASTM G-173 AM1.5 de una superficie de sustrato con al menos el 1,5 %, preferentemente al menos el 2,5%, más preferentemente al menos el 3,5%.

9. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, en el que el recubrimiento tiene un espesor promedio de 80 a 160 nm, preferentemente de 100 a 140 nm, más preferentemente de 110 a 130 nm, y lo más preferentemente de aproximadamente 120 nm.

10. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, que tiene un pico de difracción en el intervalo de 1,2 a 1,8 q (nm^{-1}), preferentemente de 1,3 a 1,5 (nm^{-1}) en un difractograma de un análisis GISAX.
11. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, que consiste en vidrio plano con bajo contenido de hierro.
- 5 12. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 con una transmitancia (T) de al menos 94 % a longitudes de onda de 400 a 800 nm y una transmitancia media (T) de al menos 93 % a un espectro solar ponderado según el espectro solar directo ASTM G-173 AM1.5.
- 10 13. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, que tiene un pico de transmitancia promedio a 535 nm, un espesor de recubrimiento promedio de 110 a 130 nm y un recubrimiento con un índice de refracción de 1,15 a 1,35.
14. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, que tiene un recubrimiento con estructura mesoporosa hexagonal, en el que los poros hexagonales se alargan en un plano horizontal y se cierran al aire ambiente y donde la porosidad está en el intervalo de 30 a 50 %.
- 15 15. El sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 14, en el que el recubrimiento es hidrófilo con un ángulo de contacto con el agua inferior a 5.
16. Uso de un sustrato según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 15 como vidrio de cobertura en un colector solar.

DIBUJOS

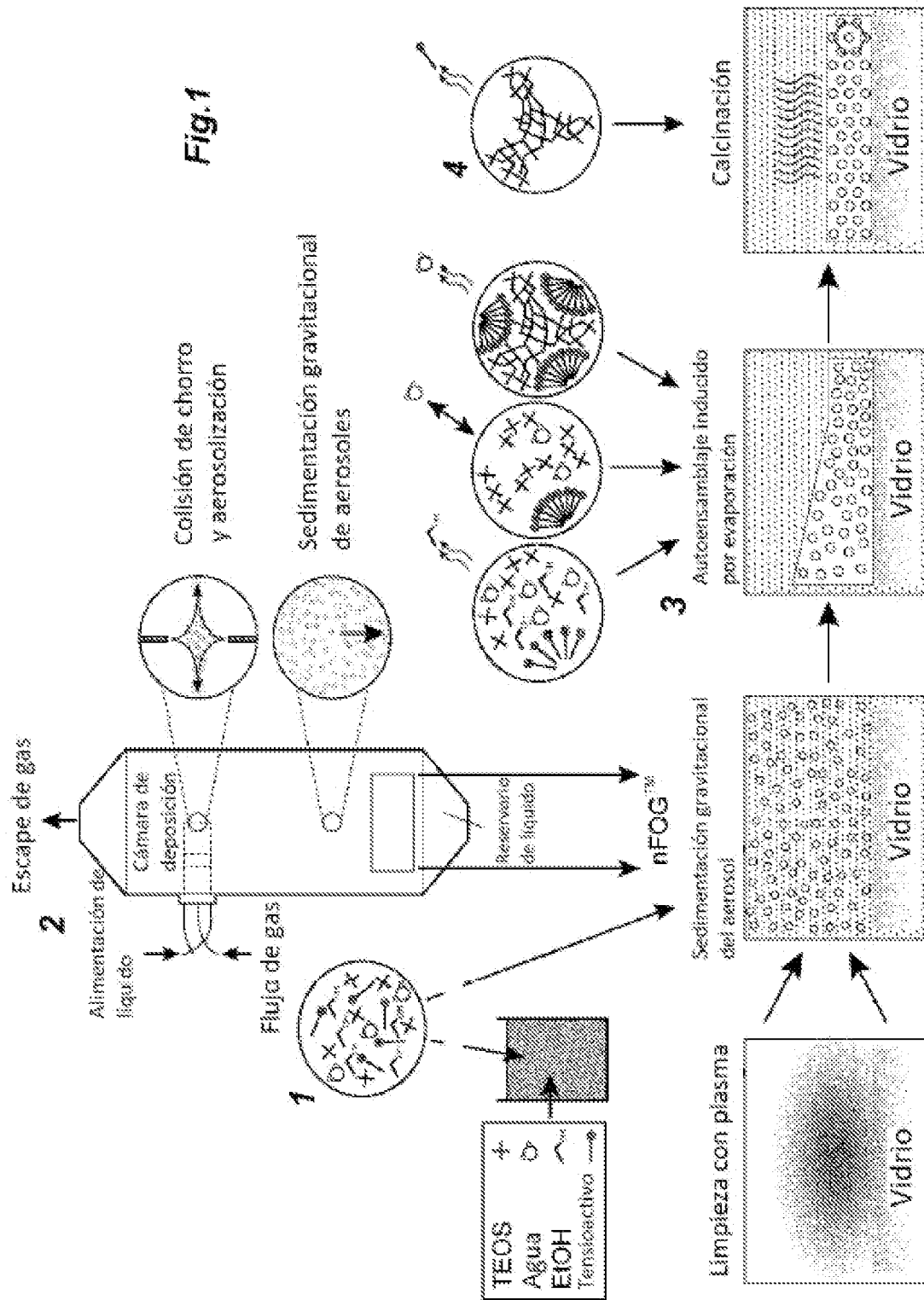


Fig.2A

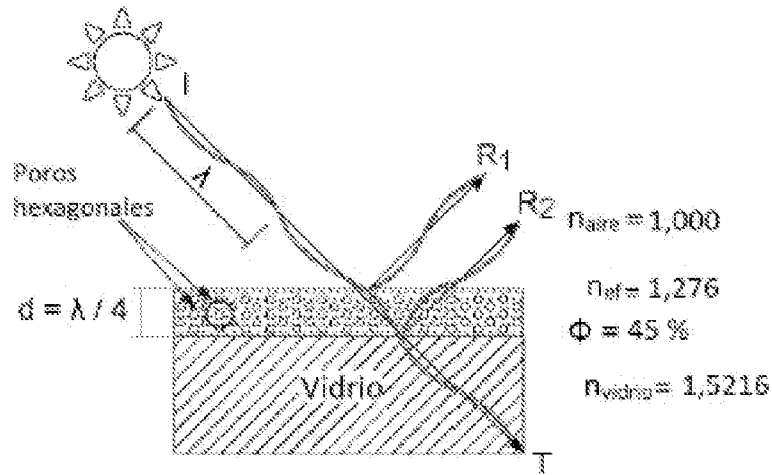
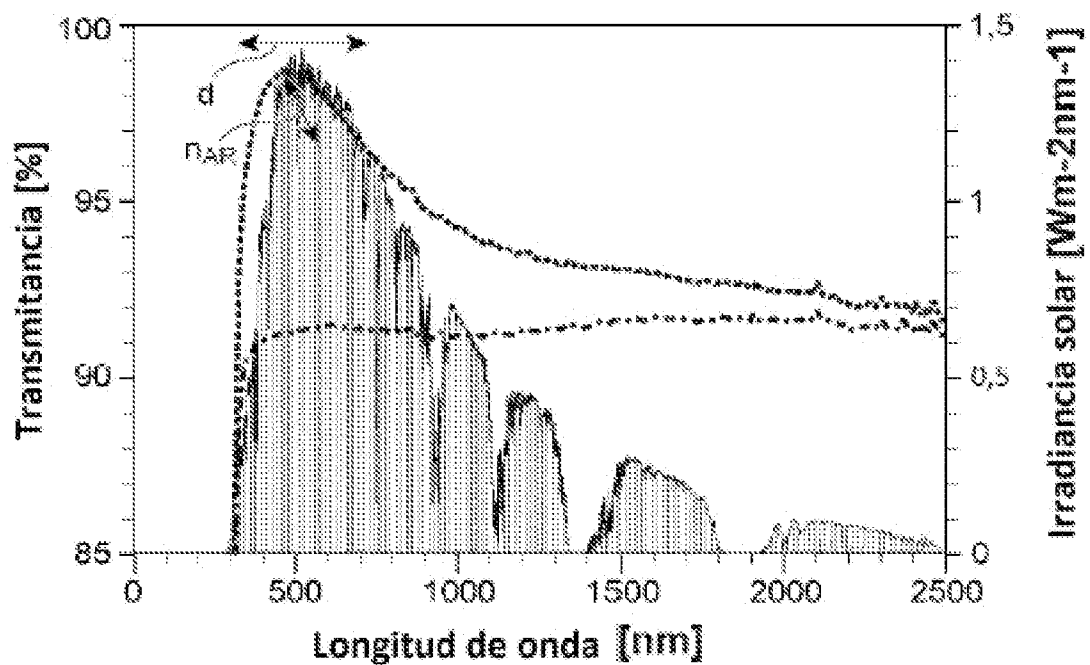


Fig.2B



AM 1.5

..... Vidrio recubierto de AR

----- Sustrato de vidrio

Fig.2c

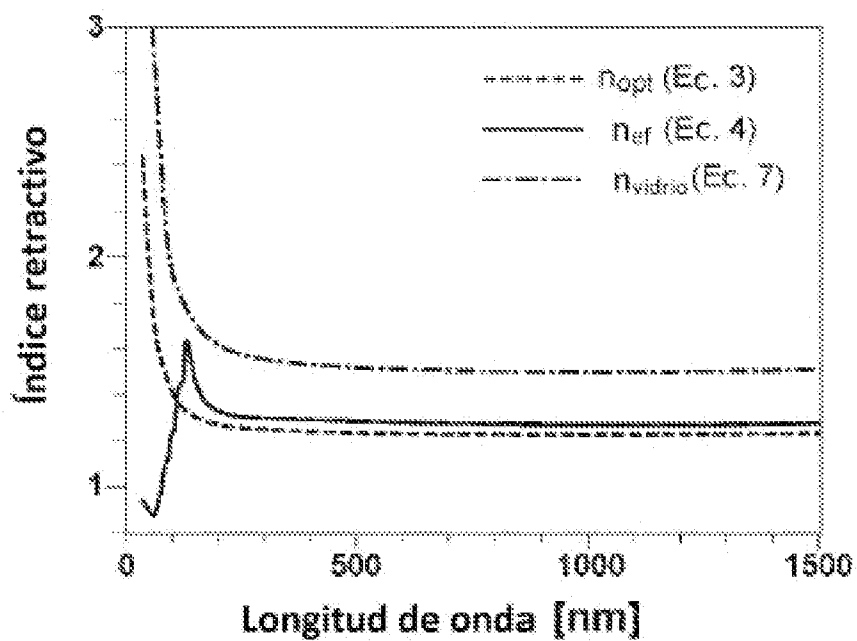


Fig.2d

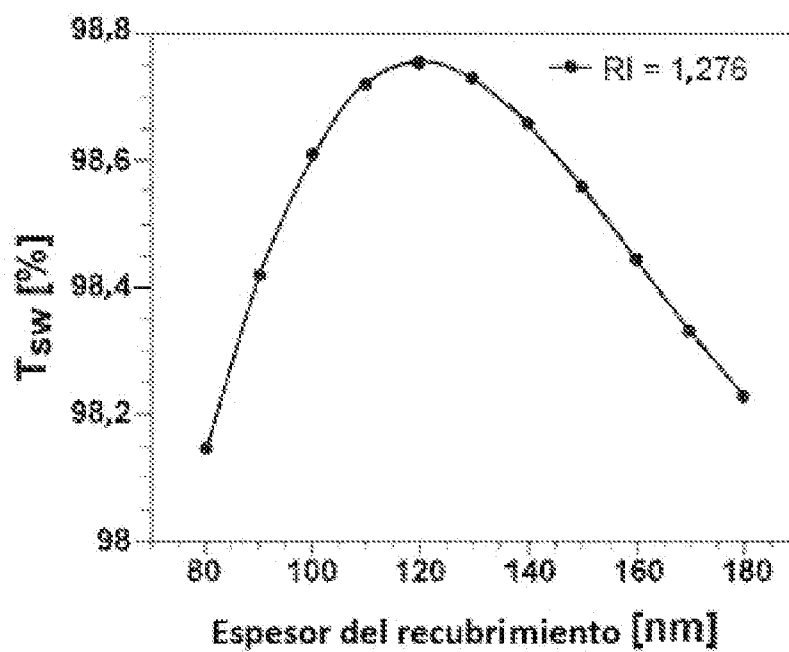
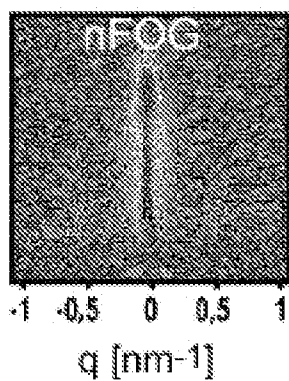
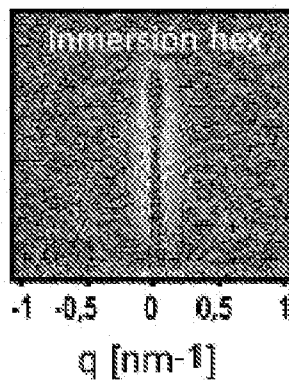
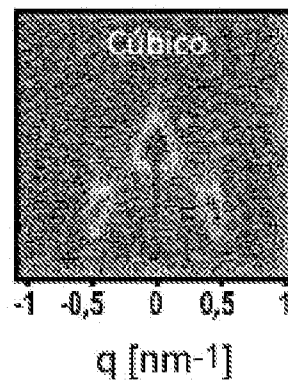
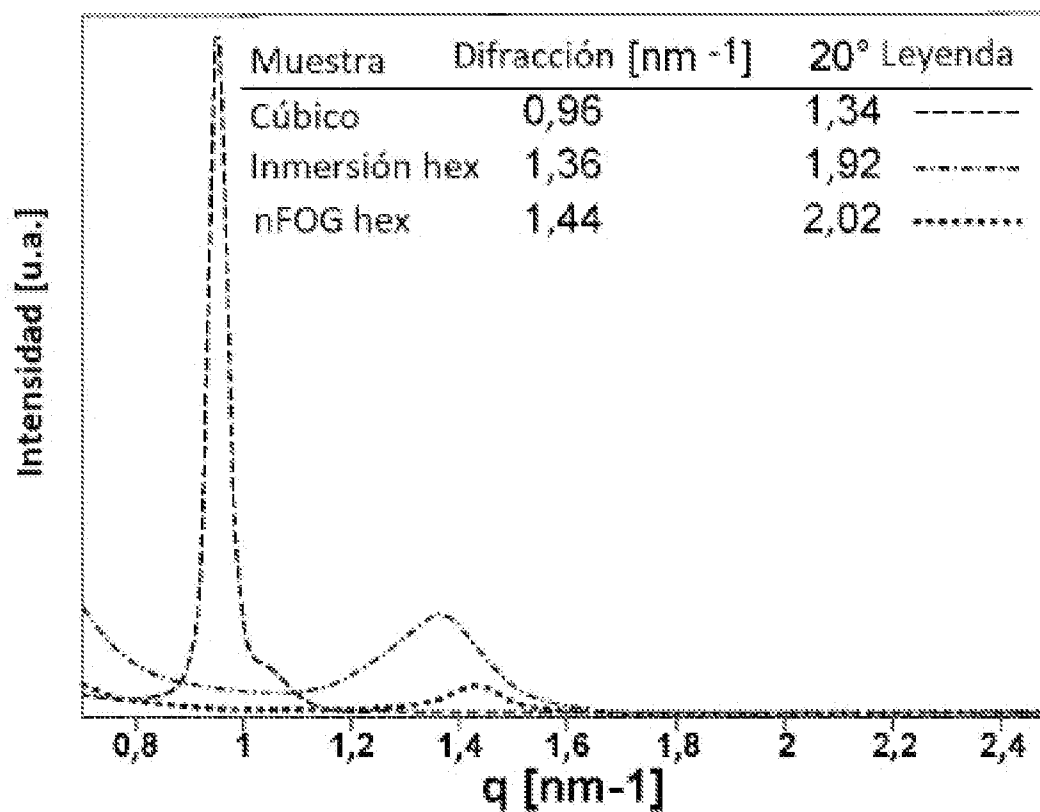
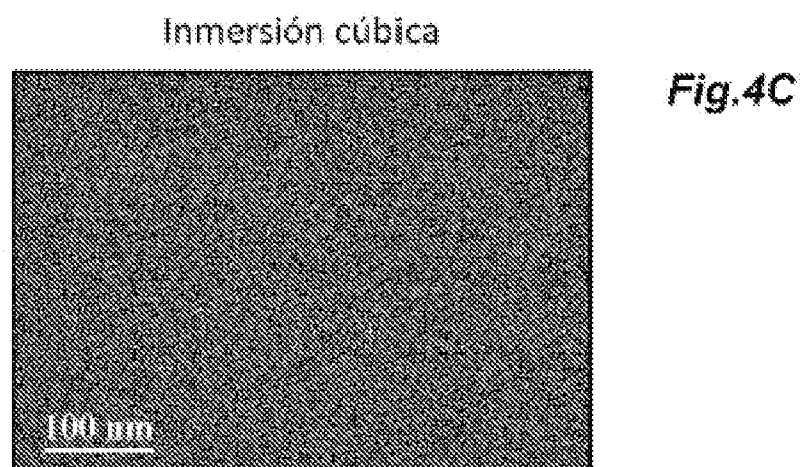
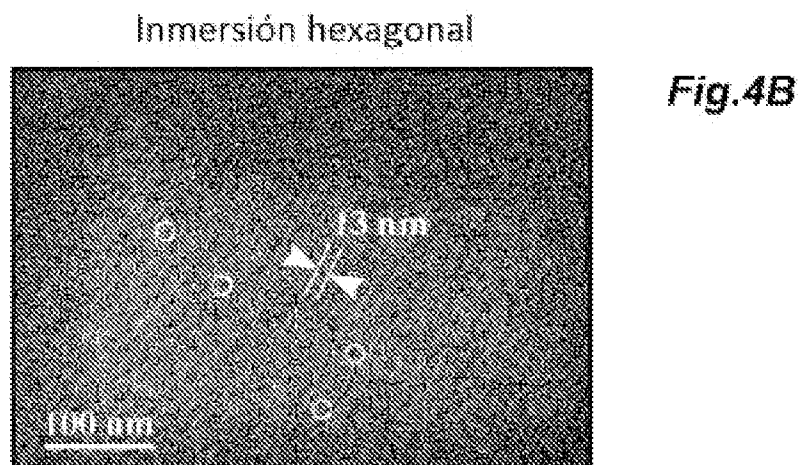
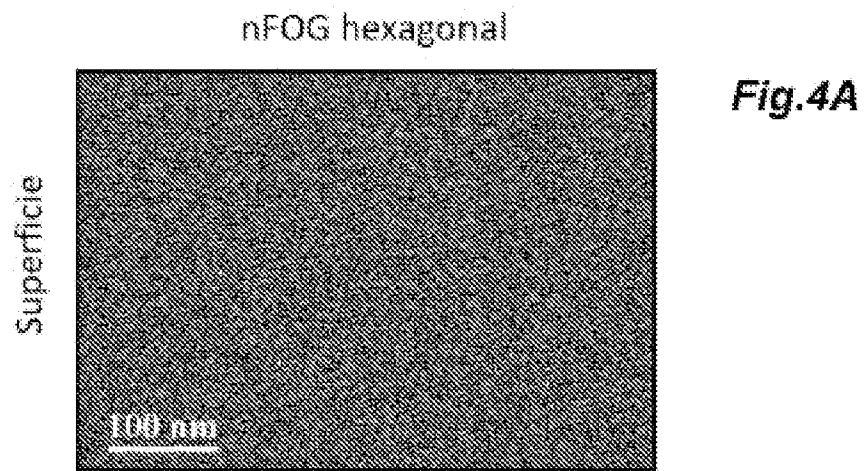
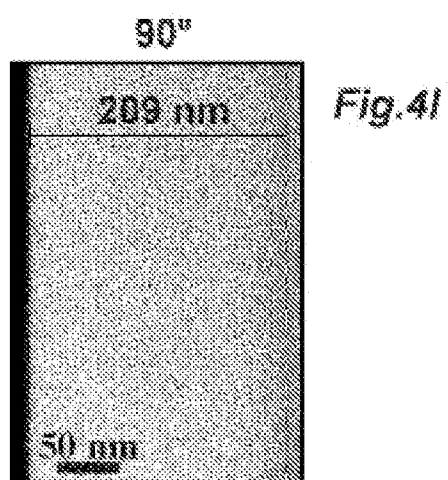
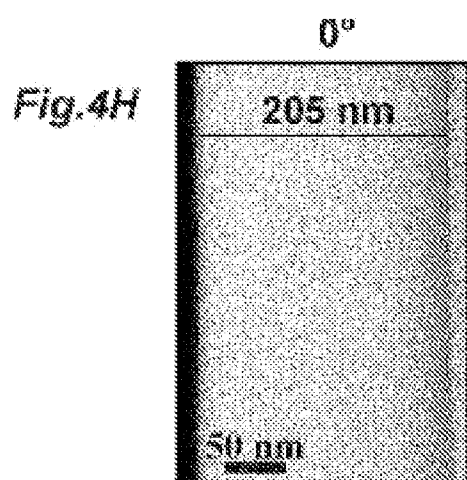
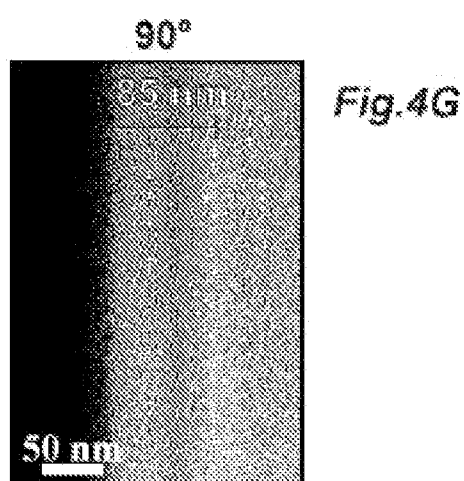
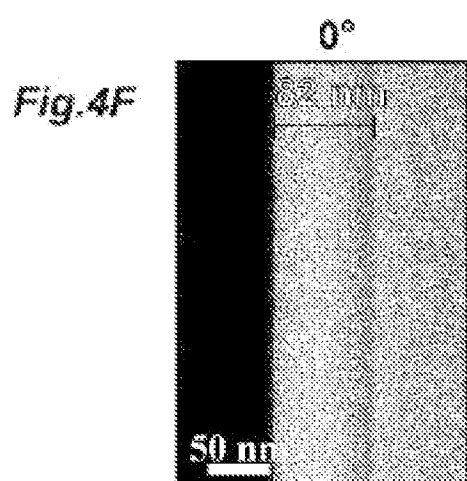
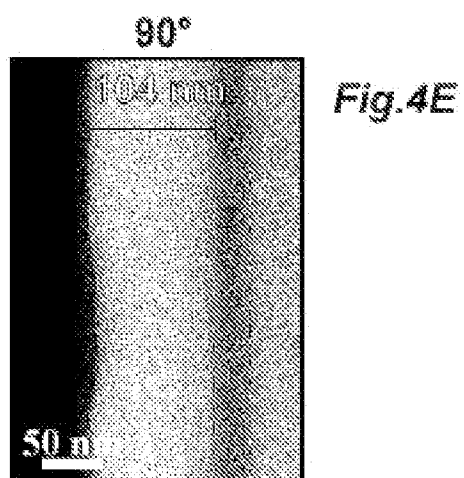
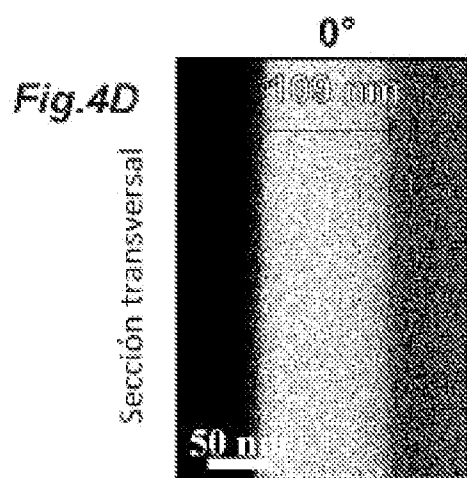
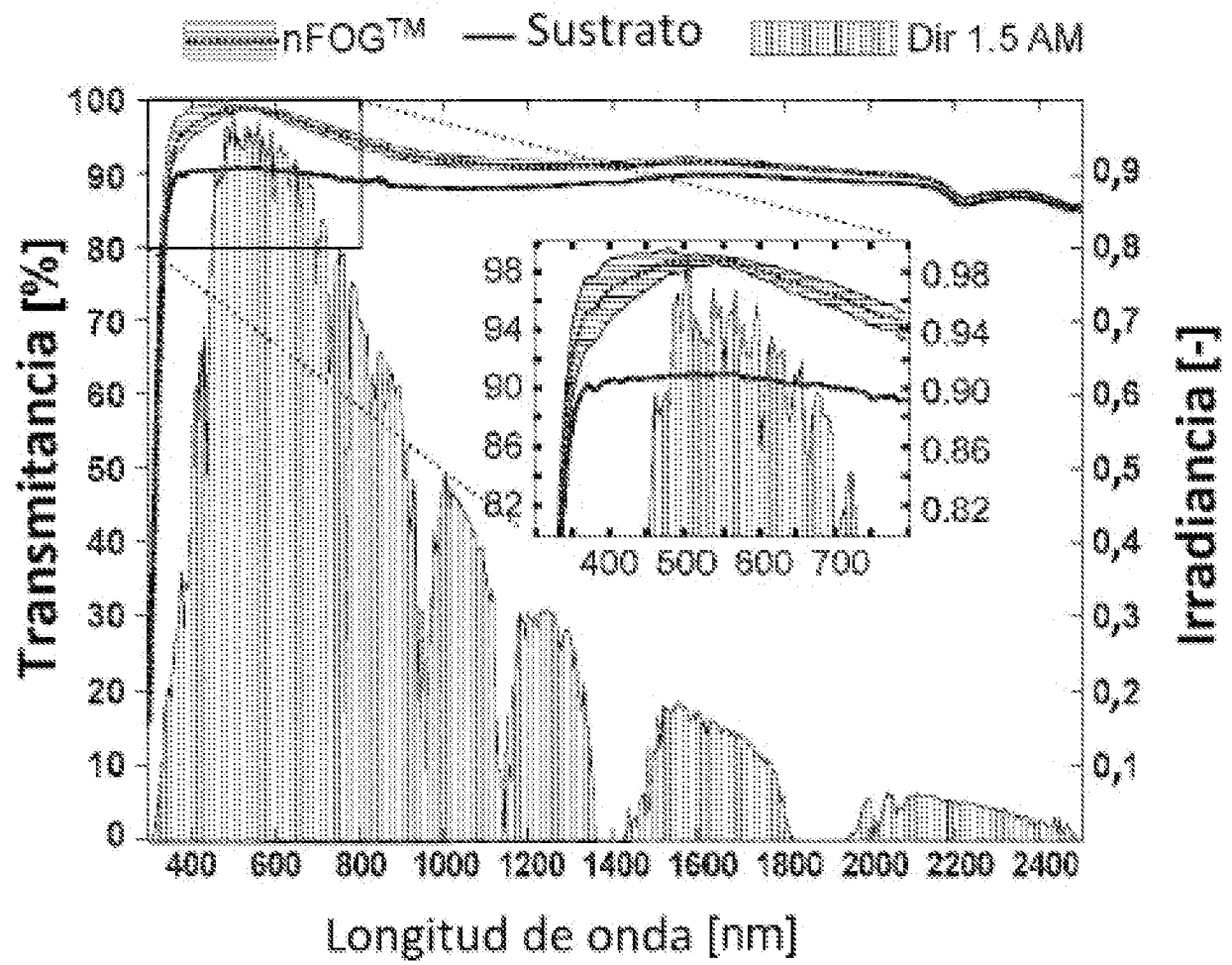


Fig.3A**Fig.3B****Fig.3C****Fig.3D**





*Fig.5A*

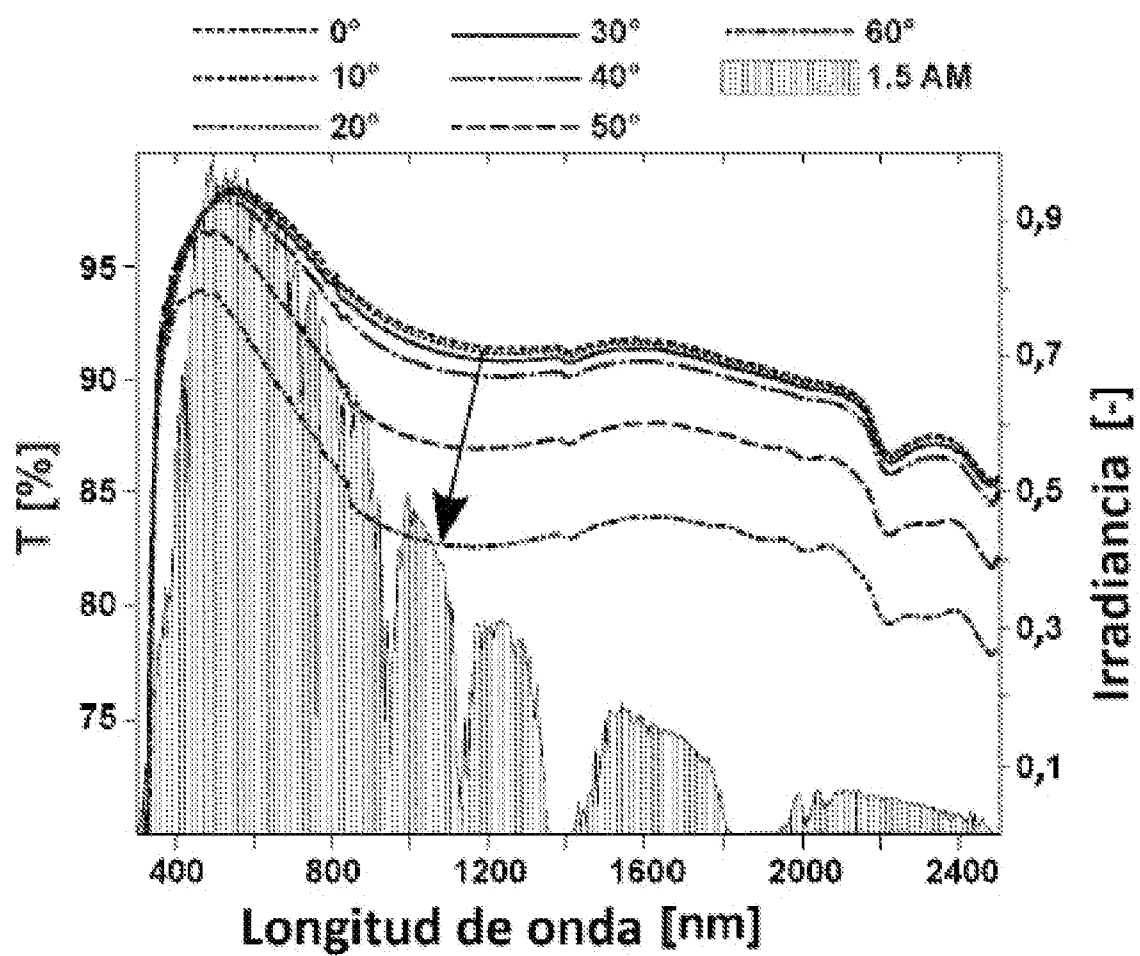
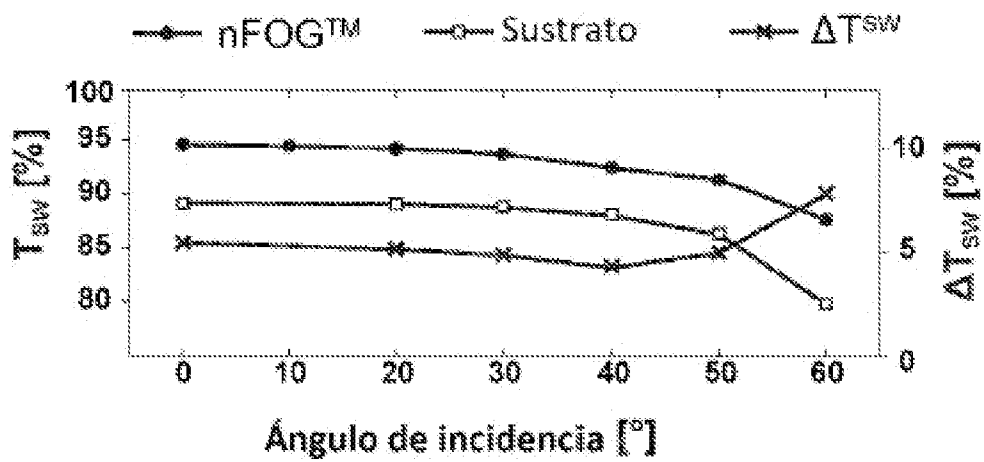
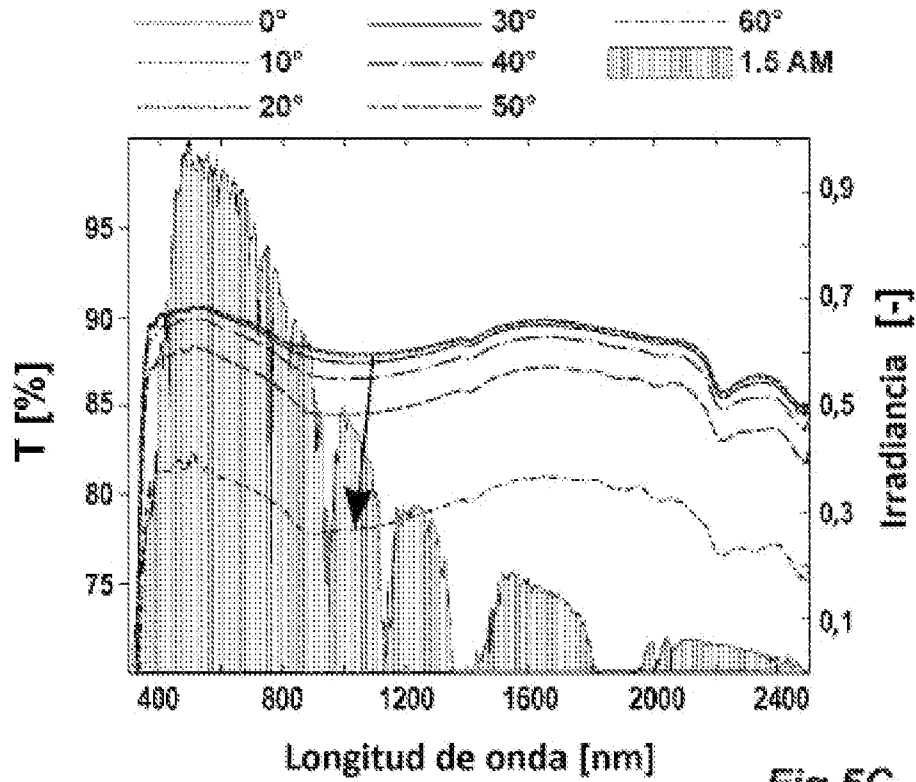


Fig.5B



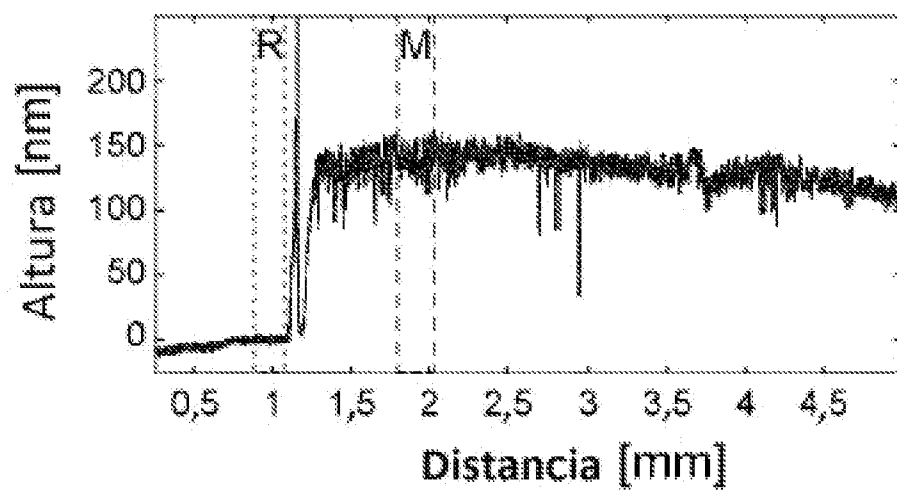


Fig. 6A

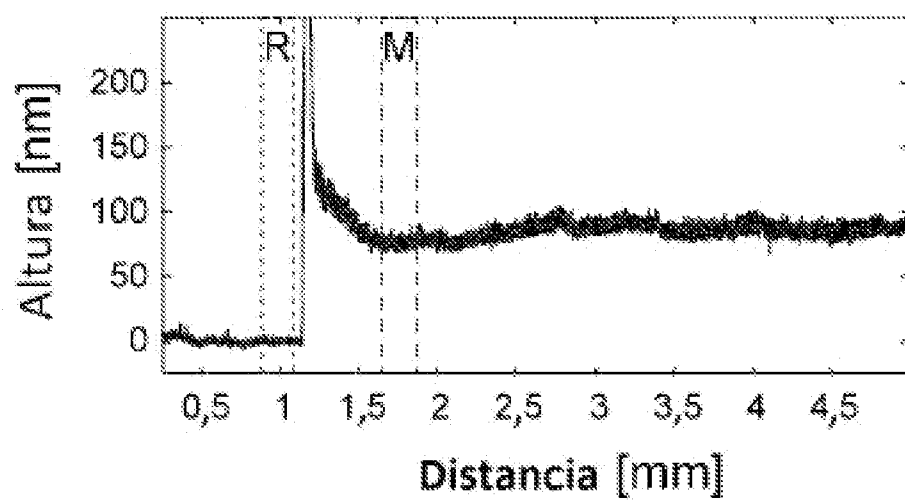


Fig. 6B

Fig.7A

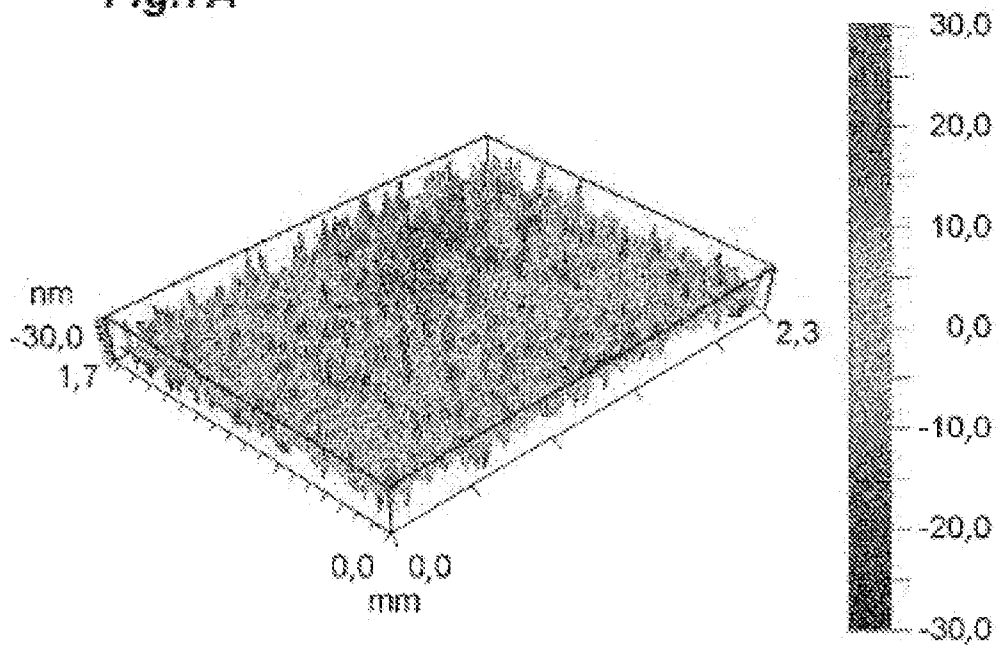


Fig.7B

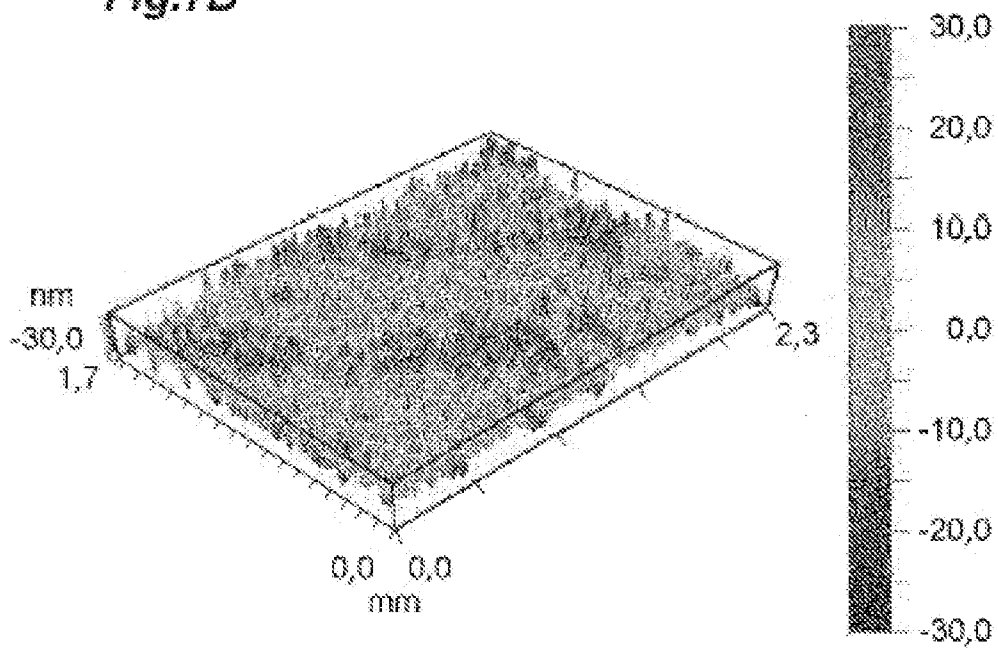


Fig.7C

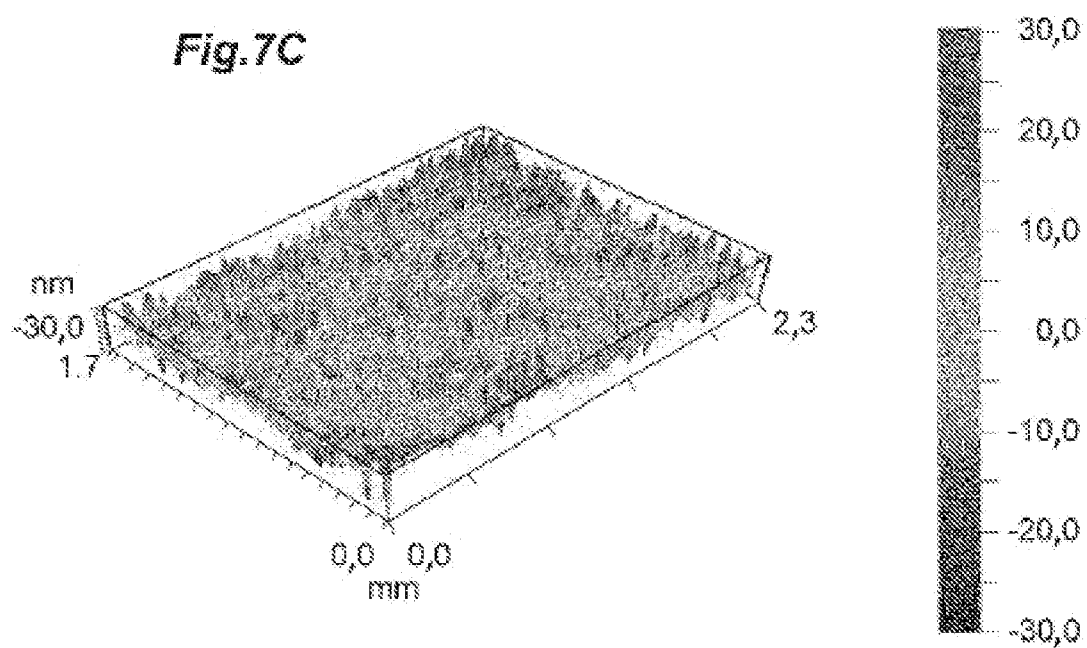


Fig.7D

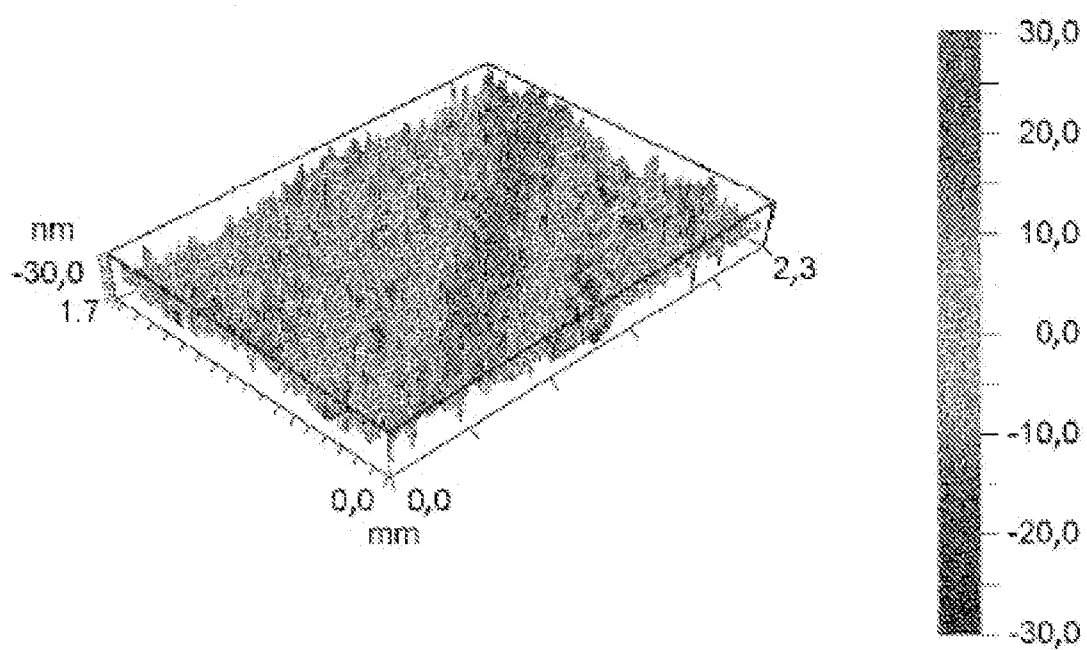


Fig.8

