



**MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO**  
**DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE**  
**UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI**

<b>DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO</b>	<b>102011901959229</b>
<b>Data Deposito</b>	<b>30/06/2011</b>
<b>Data Pubblicazione</b>	<b>30/12/2012</b>

Classifiche IPC

Titolo

**METODO PER LA REALIZZAZIONE DI UN ASSORBITORE SOLARE SELETTIVO MEDIANTE  
TECNICA SOL-GEL**

Descrizione dell'invenzione dal titolo **“Metodo per la realizzazione di un assorbitore solare selettivo mediante tecnica sol-gel”**.

5 Forma oggetto del presente trovato un metodo per ottenere un rivestimento ad assorbimento solare selettivo mediante applicazione con tecnica Sol-Gel di un coating di ossidi di metalli di transizione su un substrato o su un substrato dotato di rivestimento metallico a bassa emissività spettrale nel medio e lontano infrarosso. Per rivestimento ad assorbimento solare selettivo si intende un rivestimento avente caratteristiche di elevato assorbimento della radiazione  
10 solare e di bassa emissività, nelle lunghezze d'onda dell'infrarosso. Una superficie con queste caratteristiche è idonea per l'applicazione in svariate tipologie di sistemi per la trasformazione dell'energia solare.

L'utilizzo di rivestimenti a base di ossidi di metalli di transizione per ottenere superfici con assorbimento spettrale selettivo è noto allo stato della  
15 tecnica, ma tali rivestimenti vengono generalmente depositati per mezzo di tecniche di deposizione sottovuoto, più costose delle tecniche di deposizione mediante sol-gel.

Sono noti allo stato della tecnica anche alcuni metodi che fanno utilizzo della tecnica del sol-gel per la realizzazione di rivestimenti ad assorbimento  
20 spettrale selettivo. Il documento EP 2243862 rivendica un processo per la produzione di un rivestimento per un assorbitore solare a partire da un gel comprendente una miscela di ossidi in cui sono presenti almeno due metalli alcossidi (composti ottenuti salificando un atomo di idrogeno legato all'ossigeno) e preferibilmente il sale di un metallo come precursori del sol gel. Il documento

KR 20090032095 rivendica l'utilizzo in un assorbitore solare di uno strato composto da ossido di titanio e ioni di argento depositato mediante tecnica sol-gel.

Il documento US 5912045 rivendica un processo per produrre un assorbitore selettivo comprendente uno o più strati sottili posti su un substrato riflettente in cui almeno uno degli strati comprende particelle conducenti disperse in una  
5 matrice isolante o dielettrica. La matrice è selezionata dal gruppo di sostanze comprendente  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  o  $\text{CeO}_2$ .

Gli assorbitori selettivi a base di ossidi di metalli di transizione sono denominati assorbitori riflettori, in quanto il coating di cui sono rivestiti presenta  
10 elevato assorbimento nella regione solare dello spettro e trasparenza nell'infrarosso. Per questo motivo il coating viene depositato su un substrato con elevata riflettività nell'infrarosso. L'elevata riflettività nell'infrarosso può essere una caratteristica del materiale costituente il substrato stesso (ad esempio substrato metallico) o può essere ottenuta mediante la deposizione di uno strato  
15 metallico su un substrato di altra natura. E' evidente quindi la necessità, ai fini dell'ottimizzazione delle prestazioni dell'assorbitore, di ottimizzare le prestazioni ottiche tanto del substrato quanto del coating.

Con riferimento al coating, le caratteristiche di elevato assorbimento nella regione solare dello spettro, ed emissività inferiore al 10% nel vicino infrarosso  
20 possono essere ottenute tramite l'utilizzo di un assorbitore "tandem", dotato cioè di un coating in cui sono presenti due o più elementi o composti con differenti caratteristiche di assorbimento. Rivestimenti superficiali composti da materiali differenti, siano essi elementi o composti, presentano infatti capacità di assorbire radiazioni di differente lunghezza d'onda, dal momento che questa capacità è  
25 funzione della configurazione degli orbitali atomici su cui si trovano gli elettroni.

L'utilizzo di un rivestimento in cui sono presenti due o più elementi o composti che presentano caratteristiche di assorbimento a differenti frequenze permette di ampliare il range di frequenze in cui il rivestimento presenta elevate caratteristiche di assorbimento.

5 Sono noti allo stato della tecnica rivestimenti tandem per assorbitori spettrali che fanno uso di due o più metalli, ad esempio scelti tra oro, argento e titanio per ottenere l'effetto di ampliare l'intervallo di frequenze in cui l'assorbimento della radiazione solare è elevato. Tali realizzazioni sono però limitate, in quanto i metalli indicati sono costosi e richiedono l'utilizzo di tecniche  
10 sofisticate per la loro deposizione in spessori nanometrici.

Il problema tecnico risolto dal trovato oggetto della presente invenzione è pertanto di fornire un assorbitore solare ad assorbimento spettrale selettivo di più economica e facile realizzazione degli assorbitori solari noti allo stato della tecnica nei quali il coating viene depositato con tecniche di deposizione sottovuoto,  
15 ed al tempo stesso più efficiente degli assorbitori solari noti nei quali il coating viene depositato mediante tecniche di tipo sol-gel.

Scopo del trovato oggetto della presente invenzione è pertanto di fornire un assorbitore ad assorbimento spettrale selettivo dotato di un substrato con buona riflessività nell'infrarosso e di un coating con buone proprietà di  
20 assorbimento della radiazione solare. Secondo un altro scopo il trovato oggetto della presente invenzione si pone lo scopo di fornire un metodo per la realizzazione di assorbitori ad assorbimento spettrale selettivo mediante l'uso della tecnica sol-gel per la deposizione del coating sul substrato.

Questi ed altri vantaggi appariranno evidenti nella descrizione seguente,  
25 che farà riferimento alle figure da 1 a 8.

In figura 1 e 2 sono mostrati gli andamenti della riflettività per alluminio ed acciaio nel visibile e nell'infrarosso;

In figura 3 e 4 sono mostrati gli andamenti della riflettività per un assorbitore con coating di ossido di CoCuMn e substrato di alluminio e per un  
5 assorbitore con coating di ossido di CoCuMn e substrato di acciaio con deposizione di uno strato di 115nm di alluminio nel visibile e nell'infrarosso;

In figura 5 e 6 sono mostrati gli andamenti della riflettività nel visibile e nell'infrarosso per un assorbitore con coating di CuMnO e substrato di acciaio AISI 304 con diversi gradi di finitura superficiale o alluminio, trattati a 500°C in  
10 aria;

In figura 7 e 8 sono mostrate le riflettività nel visibile e nell'infrarosso per assorbitori con substrato di alluminio e con coating di ossido di Cu e Mn con Cu:Mn in rapporto molare 1:1, Co:Cu:Mn con rapporto molare 1:1:1, Co:Cu:Mn con rapporto molare 1:3:3, Co:Cu:Mn:Fe con rapporto molare 1:1:1:1

15 Come detto l'assorbitore solare secondo la presente invenzione comprende un substrato ed un coating o rivestimento. Il substrato può essere una superficie metallica. Convenientemente questo metallo può essere alluminio o acciaio. L'alluminio infatti presenta notevoli performance dal punto di vista ottico a causa della sua elevata riflettività nell'infrarosso. L'acciaio invece, pur  
20 avendo delle performance ottiche leggermente inferiori, presenta ottima resistenza alla temperatura e buona lavorabilità. In figura 1 e 2 sono mostrati gli andamenti della riflettività per alluminio ed acciaio nel visibile e nell'infrarosso. Come si può osservare l'alluminio, in virtù della elevata riflettività nell'infrarosso rimane il materiale che permette di ottenere le migliori performance dal punto di  
25 vista ottico. Per l'acciaio particolarmente adatti allo scopo sono gli acciai AISI

310, AISI 316 e AISI 304. In caso di utilizzazione di acciaio, l'ossidazione in seguito ad un trattamento termico a 500°C comporta, dal punto di vista ottico, una riduzione di pochi punti percentuali della riflettività nell'infrarosso mentre aumenta l'assorbimento nel visibile.

5            Secondo un ulteriore modo di realizzazione, al fine di ottenere un substrato con le caratteristiche positive di acciaio ed alluminio, questo può essere ottenuto mediante deposizione di un coating di alluminio su un substrato di acciaio. Un substrato realizzato in questa maniera fornisce performance funzionali confrontabili con quelle del substrato di alluminio, come mostrato in  
10    figura 3. Senza che ciò sia limitativo ai fini della presente invenzione, lo spessore del coating di alluminio può essere superiore di 50 nm, e preferibilmente compreso tra 100 e 150 nm.

In tutti i modi di realizzazione indicati inoltre, una buona finitura superficiale del substrato migliora le prestazioni dell'assorbitore.

15            Con riferimento al Coating invece, le sue proprietà devono essere tali da presentare un elevato assorbimento nella regione solare dello spettro, ed un emissività inferiore al 10% nel vicino infrarosso. . Con il termine vicino infrarosso ci si riferisce, nella presente descrizione, alle radiazioni aventi lunghezza d'onda compresa indicativamente tra 5 e 20 micron.

20            Si è già accennato alla convenienza di ottenere la deposizione del coating sul substrato mediante tecnica sol-gel. Con il termine sol-gel si indica in generale una tecnica di sintesi basata sull'impiego di sospensioni colloidali (sol) che reagiscono chimicamente, tipicamente formando un gel, per formare materiali a base di ossidi metallici. Le sospensioni colloidali possono essere applicate per  
25    formare film sottili ad esempio mediante deposizione con vari metodi e con

spessori controllati su un substrato. Tali metodi, noti allo stato dell'arte, comprendono la deposizione ad immersione (dip-coating), la deposizione a rotazione (spin-coating) o la deposizione a spruzzo (spray coating). Questo procedimento viene comunemente sfruttato in diversi ambiti produttivi, tra i quali

5 la produzione di ceramiche, la fabbricazione di pezzi per colatura del fuso, per la produzione di aerogel e per la deposizione di rivestimenti molto sottili di ossidi metallici. Il processo è influenzato da diversi parametri chimici e fisici, che governano le reazioni di idrolisi e condensazione. Le variabili di maggior importanza sono il tipo di precursori e di solvente utilizzati per formare il sol, la

10 natura e la concentrazione del catalizzatore, il rapporto molare  $H_2O/lone$  metallo, la temperatura ed il pH. Ovviamente la combinazione dei precursori da utilizzare per la preparazione della sospensione colloidale, che determina la composizione del coating, è una scelta di fondamentale importanza ai fini del condizionamento delle proprietà del rivestimento depositato mediante tecnica Sol-Gel. Un

15 opportuno controllo di tutti i parametri citati permette un controllo ultrafine della microstruttura del film depositato in termini di volume, dimensione e area superficiale dei pori. Questo controllo sulla microstruttura permette di controllare il comportamento fisico, ed in particolare le performance ottiche, del materiale ottenuto mediante sol-gel.

20 Per valutare la qualità di vari coating come assorbitori solari selettivi, si possono misurare gli spettri di riflessione nel visibile e nell'infrarosso. Gli spettri di riflessione nel visibile e nell'infrarosso di alcune tipologie di coating secondo la presente invenzione, depositi su varie tipologie di substrati sono riportate nel seguito.

In linea generale si può descrivere il processo seguito per la loro realizzazione, che comprende le fasi di preparazione del sol e preparazione del film.

La preparazione del sol comprende le fasi di

- 5       – Preparazione delle soluzioni dei sali metallici, dove i sali sono tipicamente i precursori degli ossidi che si intende ottenere in forma di film;
- Soluzione di un agente filmogeno in acqua distillata;
- Miscelamento delle due soluzioni ottenute per ottenere la soluzione adatta all'applicazione del rivestimento.

10       La soluzione alcolica può essere ottenuta sciogliendo i sali idrati dei metalli di transizione in etanolo, mantenendo la soluzione in agitazione meccanica;

       Come agente filmogeno può essere utilizzato un polimero idrosolubile con buona capacità filmogena. Si intende per capacità filmogena di un additivo la  
15       capacità di bagnare e conseguentemente ricoprire una superficie che l'additivo in questione conferisce alla soluzione cui viene aggiunto.

       Sono noti allo stato della tecnica vari elementi organici utilizzati come additivi. Secondo la presente invenzione come agente filmogeno può essere  
20       utilizzato Alcol Polivinilico (PVA), che ha dimostrato in tutte le prove condotte di possedere buone capacità filmogene nella deposizione dei coating di interesse per la presente applicazione.

       La soluzione del PVA in acqua distillata può essere effettuata mantenendo in agitazione la soluzione a temperatura ambiente per 30 minuti e quindi per altri  
10       minuti a 70°C. Il sol ottenuto dal mescolamento delle due soluzioni deve  
25       preferibilmente essere agitato per almeno 24 ore prima di essere utilizzato.

La preparazione del film comprende le fasi di:

- Lavaggio e sgrassaggio del substrato mediante detersivi e immersione in solventi organici ed in acqua;
- Deposizione del coating, ad esempio mediante tecnica dip-coating;
- 5 – Essiccamento;
- Trattamento termico ad alta temperatura per il consolidamento e la trasformazione micro strutturale del riporto.

Il lavaggio e lo sgrassaggio possono essere ad esempio effettuati mediante lavaggio del substrato con acqua demineralizzata e detersivo, 10 immersione del substrato in acetone ed asciugatura a mezzo tessuto per asportare i residui organici. Si potrà quindi sciacquare ripetutamente in acqua distillata e successivamente far asciugare in ambiente privo di polvere. La deposizione del coating mediante dip-coating avviene, come noto, mediante immersione ed estrazione del substrato nel sol a velocità controllata ed in 15 assenza di vibrazioni. Le modalità di conduzione di questa fase (velocità di estrazione, temperatura ed umidità), influenzano lo spessore del coating ottenuto. A titolo esemplificativo e non limitativo questa fase può avvenire con velocità di estrazione compresa tra 1 e 50 cm/min, e preferibilmente di circa 20cm/min in condizioni ambientali di temperatura compresa tra 15°C e 25°C e 20 umidità inferiore al 50%. L'essiccamento in condizioni controllate può convenientemente essere condotto per almeno 30 minuti in ambiente privo di pulviscolo alla temperatura di 60°C. Il trattamento termico può convenientemente essere eseguito a temperature superiori a 300°C, e preferibilmente comprese tra 500°C e 600°C, per tempi superiori ai 30 minuti e p referibilmente di circa 1h, con

rampe di riscaldamento e raffreddamento di valori compresi tra 1 e 10 °C/min, e preferibilmente di circa 4°C/min.

Le proprietà ottiche dell'assorbitore ottenuto dipendono ovviamente in maniera sostanziale dai precursori utilizzati nella preparazione del sol.

5 Come già detto è infatti conveniente utilizzare due o più metalli di transizione per ampliare l'intervallo di frequenze in cui è elevata la capacità di assorbimento del coating. Nella presente invenzione ciò viene convenientemente fatto abbinando due o più ossidi di metalli di transizione, più economici e di più facile deposizione con tecnica sol-gel rispetto ai materiali utilizzati nei rivestimenti  
10 tandem noti allo stato della tecnica.

Un metodo preferenziale di realizzazione della presente invenzione, prevede la realizzazione del coating a partire da sol che comprendono tra i precursori composti contenenti Cobalto, Rame e Manganese, secondo vari rapporti molari. A titolo esemplificativo e non limitativo i rapporti molari tra gli  
15 stessi possono convenientemente essere in proporzione di 1:1:1 o di 1:3:3. Secondo un altro modo di realizzazione il sol può essere realizzato utilizzando come precursori composti contenenti Cobalto, Rame, Manganese e Ferro con rapporti molari, a titolo puramente esemplificativo, in proporzione di 1:1:1:1, o ancora contenenti Rame e Manganese con rapporti molari in proporzione di 1:1.

20 Le riflettività nel visibile e nell'infrarosso per un assorbitore con coating di CuMnO e substrato di acciaio AISI 304 con due diversi gradi di finitura superficiale o alluminio, trattati a 500°C in aria sono riportate in figura 5 e 6. Come si può notare L'acciaio ha performance inferiori da un punto di vista ottico.

Le prestazioni degli assorbitori ottenuti secondo il procedimento descritto  
25 sono esemplificate in figura 7 e 8, in cui vengono mostrate le riflettività nel

visibile e nell'infrarosso per assorbitori con substrato di alluminio e con coating contenenti Cu:Mn in rapporto molare 1:1, Co:Cu:Mn con rapporto molare 1:1:1, Co:Cu:Mn con rapporto molare 1:3:3, Co:Cu:Mn:Fe con rapporto molare 1:1:1:1.

Ferma restando la possibilità di variare le composizioni indicate, secondo un modo di realizzazione preferenziale ma non limitativo, il sol può essere realizzato con la composizione indicata nella tabella seguente, in cui le quantità dei composti sono indicate con riferimento a 100g di sol.

**Tabella 1: Composizione di un modo di realizzazione preferenziale del sol**

Composizione	% in massa
Etanolo	65,38
Nitrato di Cobalto esaidrato	4,28
Nitrato di Rame triidrato	3,56
Nitrato di Manganese tetraidrato	3,70
PVA	3,85
Acqua distillata	19,23
TOTALE	100,00

Quelle mostrate sono solo alcuni dei modi di realizzazioni preferenziali e non limitativi dell'assorbitore solare secondo le rivendicazioni seguenti. L'assorbitore solare secondo la presente invenzione è idoneo per essere utilizzato in tutte le applicazioni in cui è necessario trasformare in calore l'energia solare, all'interno di pannelli solari piani, di concentratori solari o di qualunque altro tipo di dispositivo per la trasformazione in calore dell'energia solare, per il riscaldamento dell'acqua, per la produzione di vapore eventualmente anche a fini energetici, per il riscaldamento di ambienti, per ottenere calore per processi industriali o per qualsivoglia altra applicazione in cui sia necessario trasformare in calore l'energia solare.

## RIVENDICAZIONI

1) Assorbitore solare ad assorbimento spettrale selettivo per l'assorbimento della radiazione solare comprendente

- 5
- un substrato;
  - un coating comprendente composti contenenti ossidi di almeno due metalli di transizione;
- caratterizzato dal fatto che il coating è depositato sul substrato mediante tecnica sol-gel.

10

2) Assorbitore solare secondo la rivendicazione 1 caratterizzato dal fatto che detto substrato è realizzato con un materiale avente emissività spettrale nel vicino infrarosso inferiore a 0,2 oppure è realizzato con un qualunque materiale su cui è applicato un rivestimento avente emissività spettrale nel

15 vicino infrarosso inferiore a 0,2

3) Assorbitore solare secondo la rivendicazione 1 o 2 caratterizzato dal fatto che la disposizione del coating sul substrato comprende le fasi di:

a. preparazione del sol che comprende le fasi di :

- 20
- a.1. Preparazione di una soluzione salina ottenuta sciogliendo i sali idrati dei metalli di transizione preferibilmente in alcool ;
  - a.2. Soluzione di un agente filmogeno in acqua in acqua distillata;
  - a.3. Miscelamento delle due soluzioni per ottenere il sol filmogeno.

b. preparazione del film che comprende le fasi di:

b.1. Lavaggio e sgrassaggio del substrato mediante detersivi e immersione in solventi organici ed in acqua;

b.2. Deposizione del coating,

b.3. Essiccamento;

5            b.4. Trattamento termico ad alta temperatura per il consolidamento e la trasformazione micro strutturale del riporto.

4) Assorbitore solare secondo la rivendicazione 3 caratterizzato dal fatto che detto agente filmogeno è Alcol Polivinilico (PVA) con peso molecolare  
10            compreso tra 10.000 e 120.000 ma preferibilmente tra 10.000 e 30.000.

5) Assorbitore solare secondo la rivendicazione 3 o 4 caratterizzato dal fatto che la deposizione del coating nella fase b.2 avviene mediante tecnica dip-coating, che prevede immersione ed estrazione del substrato nel sol a  
15            velocità controllata ed in assenza di vibrazioni.

6) Assorbitore solare secondo la rivendicazione 5 caratterizzato dal fatto che detta velocità controllata è compresa in un intervallo tra 1cm/min e 50cm/min.

20

7) Assorbitore solare secondo una delle rivendicazioni da 3 a 6 caratterizzato dal fatto che detto trattamento termico ad alta temperatura viene eseguito a temperature superiori a 300°C ed in maniera preferenziale tra 500°C e 600°C.

25

8) Assorbitore solare secondo una delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che detto substrato è realizzato in acciaio, in alluminio o mediante deposizione di un rivestimento di alluminio su un substrato di acciaio.

5

9) Assorbitore solare secondo la rivendicazione 8 caratterizzato dal fatto che detto rivestimento di alluminio ha uno spessore superiore a 50nm, e preferibilmente compreso tra 100 e 150 nm.

10) Assorbitore solare secondo una delle rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto che detto coating comprendente composti contenenti ossidi di almeno due metalli di transizione comprende composti contenenti Cobalto, Rame e Manganese, oppure Cobalto, Rame, Manganese e Ferro, oppure Rame e Manganese in rapporti molari qualunque tra di loro.

15

11) Assorbitore solare secondo la rivendicazione 10 caratterizzato dal fatto che Cobalto, Rame e Manganese sono contenuti in rapporti molari di 1:1:1 o 1:3:3, oppure Cobalto, Rame, Manganese e Ferro sono contenuti in rapporti molari di 1:1:1:1, oppure Rame e Manganese sono contenuti con rapporti molari di 1:1.

20

12)Assorbitore solare secondo una delle rivendicazioni da 1 a 9 caratterizzato dal fatto che detto sol ha la seguente composizione:

Composizione	% in massa
Etanolo	65,38
Nitrato di Cobalto esaidrato	4,28
Nitrato di Rame triidrato	3,56
Nitrato di Manganese tetraidrato	3,70
PVA	3,85
Acqua distillata	19,23
TOTALE	100,00

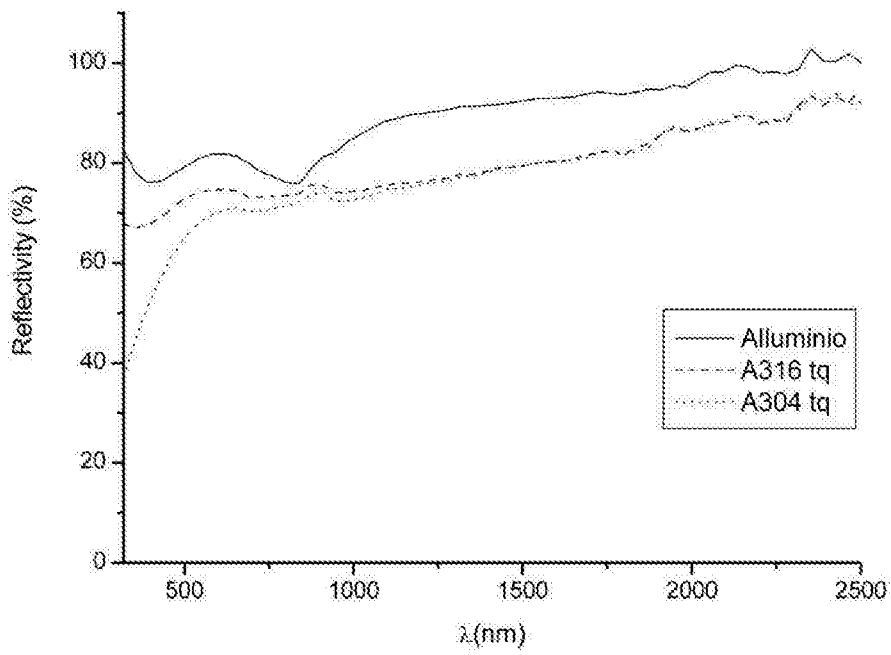


Fig. 1

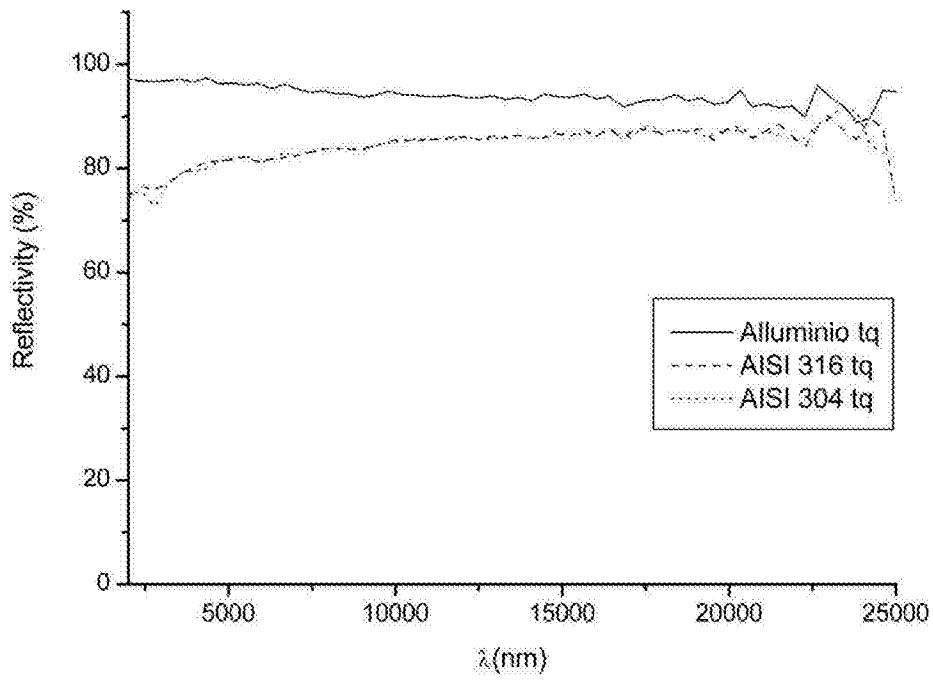


Fig. 2

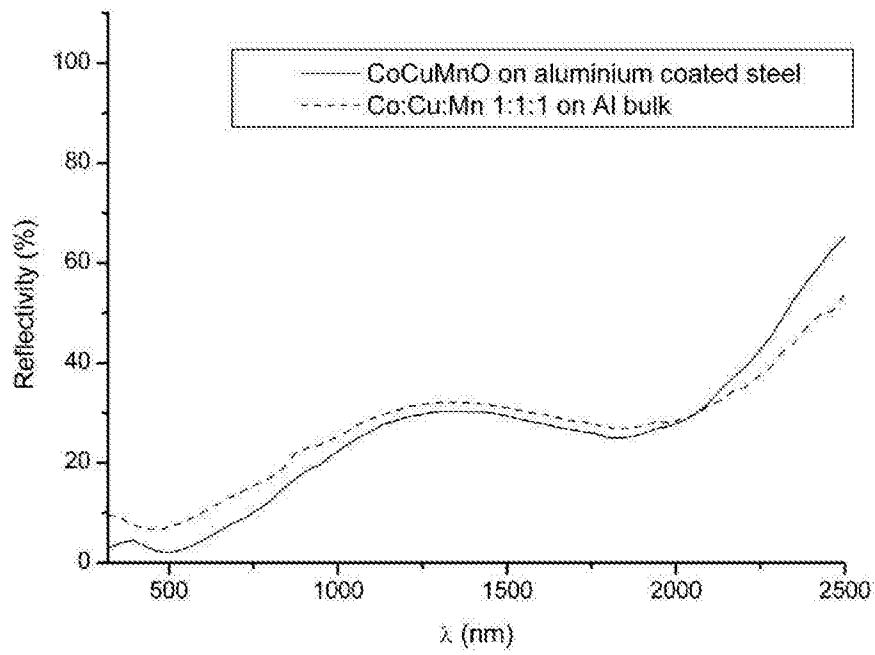


Fig. 3

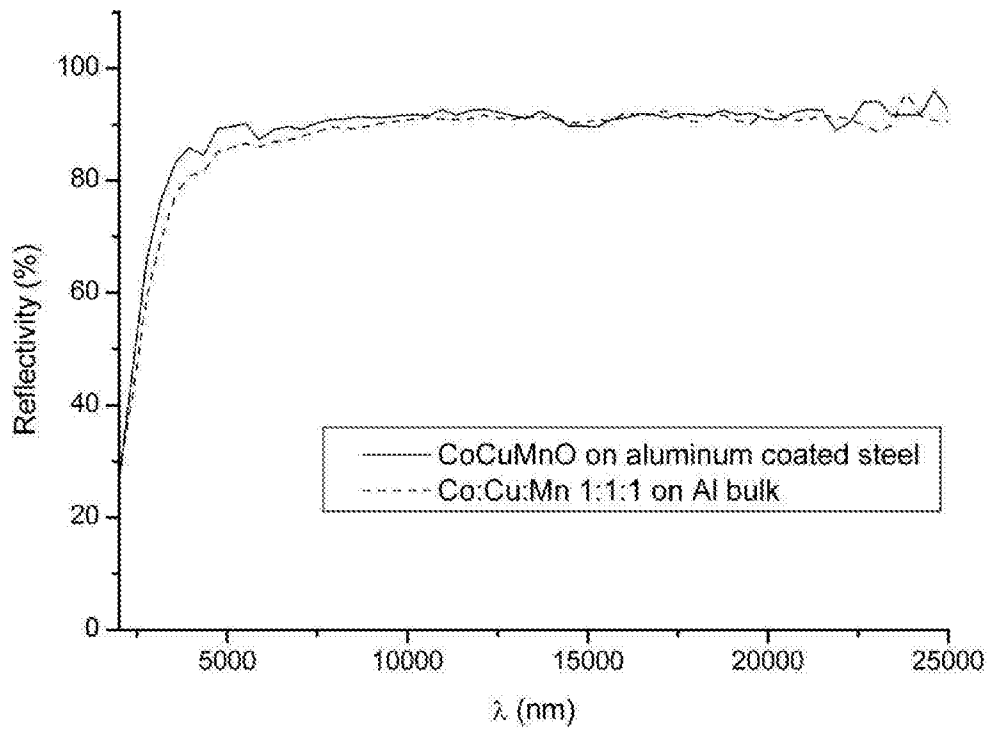


Fig. 4

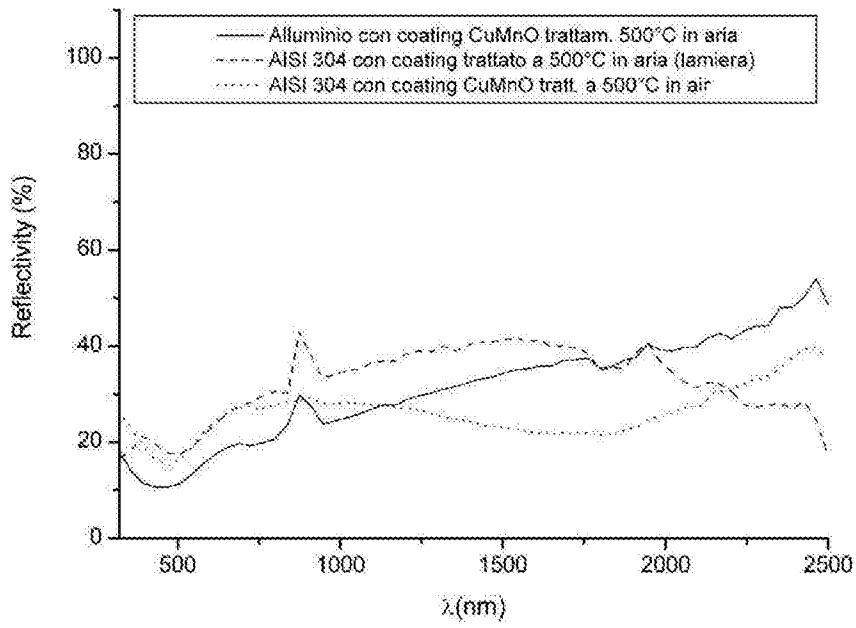


Fig. 5

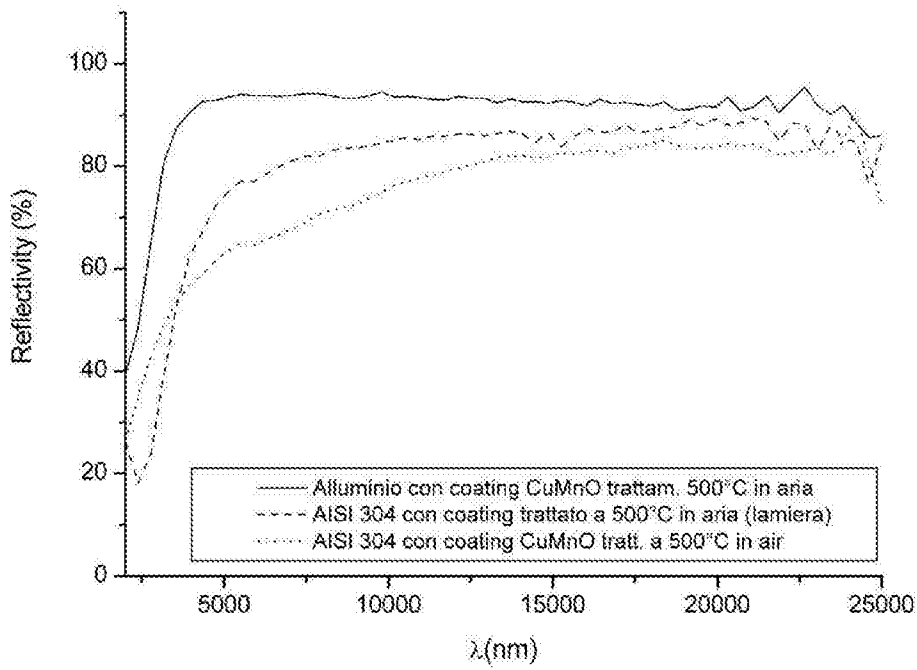


Fig. 6

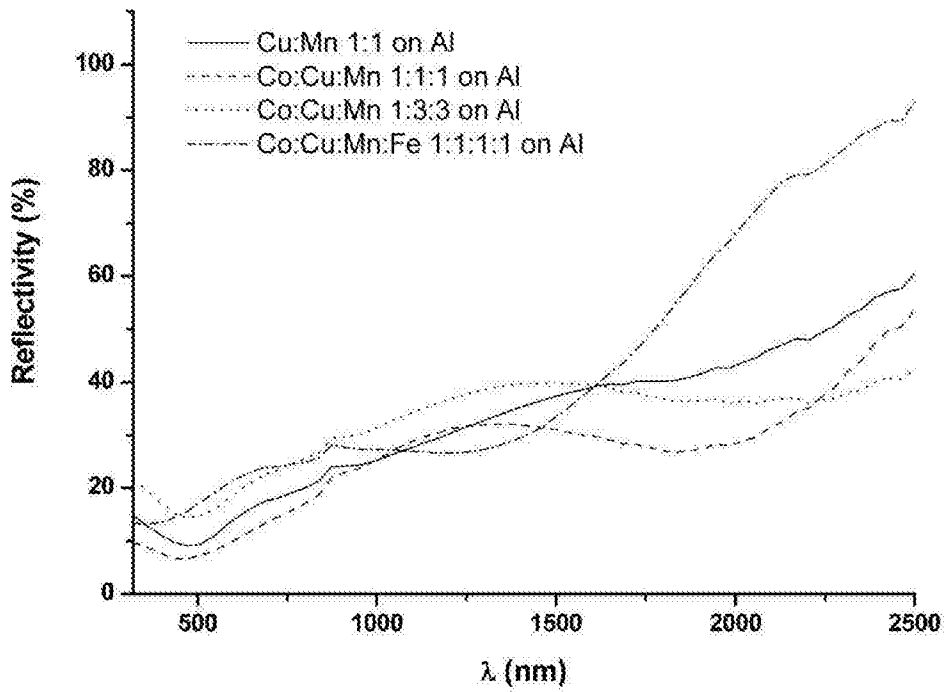


Fig. 7

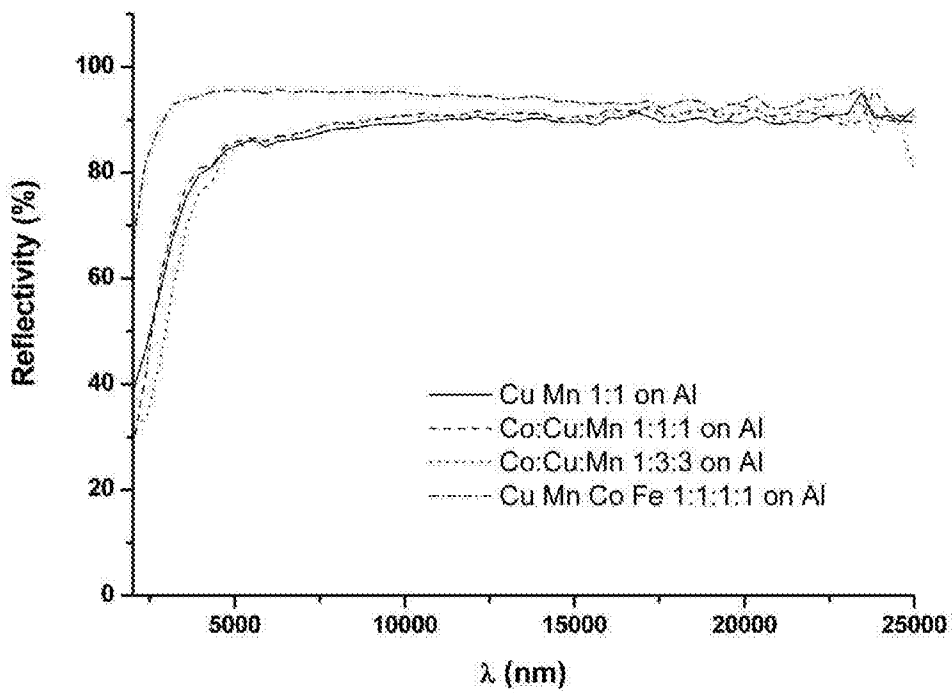


Fig. 8