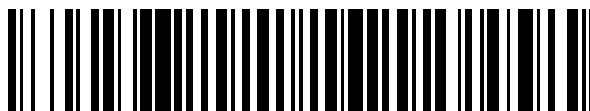


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 146**

51 Int. Cl.:

<b>C25D 15/00</b>	(2006.01)	<b>C25D 13/02</b>	(2006.01)
<b>C25D 7/00</b>	(2006.01)	<b>C25D 15/02</b>	(2006.01)
<b>F24J 2/48</b>	(2006.01)	<b>C25D 9/08</b>	(2006.01)
<b>F24J 2/05</b>	(2006.01)		
<b>F24J 2/50</b>	(2006.01)		
<b>F24J 2/04</b>	(2006.01)		
<b>F24J 2/46</b>	(2006.01)		
<b>C03C 17/23</b>	(2006.01)		
<b>C03C 17/00</b>	(2006.01)		
<b>C03C 17/34</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2010 E 10726882 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.07.2013 EP 2430375**

54 Título: **Tubo colector en vacío y procedimiento para la producción de uno de tales tubos colectores en vacío**

30 Prioridad:

**14.05.2009 DE 102009021252**

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

**13.11.2013**

73 Titular/es:

**HELMHOLTZ-ZENTRUM BERLIN FÜR  
MATERIALIEN UND ENERGIE GMBH (100.0%)  
Hahn-Meitner-Platz 1  
14109 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**CHEN, JIE;  
AÉ, LORENZ;  
LUX-STEINER, MARTHA CHRISTINA y  
TANG, YANG**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 429 146 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

Tubo colector en vacío y procedimiento para la producción de uno de tales tubos colectores en vacío

El invento se refiere a un tubo colector en vacío para el acoplamiento de la luz del sol, que tiene por lo menos dos tubos dispuestos concéntricamente uno dentro de otro, los cuales forman un espacio cerrado, que ha sido puesto en vacío, así como a un procedimiento para la producción de uno de tales tubos colectores en vacío.

Los tubos colectores en vacío deben acoplar la luz del modo más eficiente que sea posible, transformarla en calor y evacuar el calor producido en un medio portador de calor.

De acuerdo con el estado de la técnica se conocen diferentes soluciones, acerca de cómo se puede mejorar aun más el acoplamiento de la luz en los absorbedores de un tubo colector en vacío.

10 Por ejemplo, en el documento de modelo de utilidad alemán DE 298 01 531 U1 se describe un tubo colector en vacío de doble pared con las características más arriba mencionadas. Se expone que la pared externa del tubo interno está provista de un revestimiento absorbente de la luz, selectivo. En tal caso, la transferencia de calor desde la capa absorbente hasta el lado exterior del tubo interno se efectúa sobre el medio portador de calor que circula directamente junto al lado interior del tubo interno.

15 En el documento de solicitud de patente alemana DE 100 33 240 A1 se describe un tubo en vacío para instalaciones de energía solar, que tiene un cilindro transparente, puesto en vacío, con una reflexión parcial, en el que por lo menos un tubo absorbente está dispuesto desplazado en contra de la reflexión hacia el punto de centro del cilindro transparente. Además, puede estar dispuesta también por lo menos una aleta absorbidora junto al tubo absorbente. Esta disposición debe de realizar un rendimiento mejorado de producción de la energía solar. No se dieron datos acerca de la capa de absorbedor.

20 En el documento de solicitud de patente internacional WO 2009/051595 A1 se describe un tubo colector en vacío, que rodea a un tubo absorbente de una manera apta para ser puesto en vacío. En tal caso el tubo absorbente está provisto de diferentes capas que absorben de una manera selectiva, constituidas a base de siliciuros metálicos texturados o sobre la base de dióxido de titanio, así como sobre la base de dióxido de silicio. Por lo demás, se mencionan las ventajas de una superficie texturada para la captación selectiva de fonones y el empleo de capas de TCO.

25 En la página de internet de la entidad ESTEC.Energiespartechnik GmbH así como en la hoja informativa de la entidad Optimuzz 7Islas S. L. se menciona que el revestimiento del absorbedor altamente selectivo había sido aplicado en el interior del espacio limpio en vacío sobre la superficie de vidrio mediante una pulverización catiónica. En el interior del tubo está dispuesto un absorbedor de cobre enrollado en 360° adosado directamente a la pared, con lo que se debe de realizar una buena transferencia del calor desde el vidrio hasta el absorbedor. Mediante el absorbedor que discurre circundantemente y un espejo a base de aluminio eloxado (anodizado) con alto brillo, situado detrás de él, el ángulo de incidencia de la radiación es independiente, con lo que se mejora el acoplamiento de la luz.

35 Las soluciones conocidas al problema del acoplamiento de la luz aportaron ciertamente una mejoría, pero éstas se pueden realizar solamente con un cierto gasto técnico.

En los últimos años, unas nanoestructuras a base de diferentes materiales se investigaron en cuanto a sus propiedades y sus posibilidades de uso.

40 En Nano Lett., volumen 8, nº 5, 2008, 1501-1505 se informa acerca de unas nanoestructuras de ZnO, que han crecido sobre una capa de nucleación dispuesta sobre un substrato, a partir de una solución a bajas temperaturas, como capas antirreflectoras eficientes en celdas solares, con el fin de mejorar el acoplamiento de la luz en la región activa de los elementos constructivos.

45 En la cita de NREL/TP-520-31267, de Julio de 2002, Technical Report "Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials" [informe técnico "recopilación de materiales absorbedores selectivos de energía solar a temperaturas medias y altas" se describen unos revestimientos que transmiten de manera selectiva la luz del sol sobre un absorbedor similar a un cuerpo negro, los cuales están formados a base de unos materiales semiconductores dopados en alto grado, por ejemplo SnO<sub>2</sub>:F, SnO<sub>2</sub>:Sb, In<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>:Sn o ZnO:Al. Además, se describe que el revestimiento de absorción de un convencional colector tubular en vacío se compone por lo general de tres diferentes capas funcionales: a saber de una capa metálica reflectora de los rayos infrarrojos, de una capa absorbente de la luz solar y de una capa antirreflectora. La capa metálica reflectora de los rayos infrarrojos debe de disminuir la emisión de calor. La capa antirreflectora disminuye las pérdidas por reflexión. La energía solar, que

había sido absorbida por la capa de absorción, es conducida en el agua, que se encuentra situada dentro de un tubo de vidrio, a través de la capa metálica reflectora de rayos infrarrojos y del vidrio.

5 En Chem. Mater. 2005, 17, 1001-1006 se usa para la producción de unos nanotubos de ZnO un proceso de dos etapas, en cuyo caso en primer lugar se deposita una capa de nucleación uniforme mediante un sistema de ALD (acrónimo de Atomic Layer Deposition = deposición atómica de capas) sobre un substrato arbitrario, sobre el cual a continuación en una solución acuosa se hacen crecer unas nanobarritas de ZnO bidimensionales.

Un procedimiento de una sola etapa para la producción de unas nanobarritas de ZnO con un alto coeficiente de rendimiento cuántico interno mediante una deposición eléctrica en una solución acuosa a base de  $Zn(NO_3)_2$  y  $HNO_3$ , se describe en Appl. Phys. Lett. 92, 161906 (2008).

10 Una misión del invento es, por fin, presentar otro tubo de colector en vacío con un acoplamiento de la luz independiente del ángulo de incidencia de la radiación de la luz solar, que sea menos costoso en su producción, así como un procedimiento para éste.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante las características de la reivindicación 1.

15 En este contexto, en el caso de un tubo colector en vacío del tipo mencionado al comienzo, de acuerdo con el invento, el tubo interno se estructura de un modo absorbente de la luz y sobre éste se dispone exteriormente una capa de TCO y encima de ésta una capa a base de nanobarritas de ZnO colocadas libremente en posición vertical. El tubo absorbente interno con la capa de TCO y con las nanobarritas ZnO colocadas libremente forma, conforme al invento, el absorbedor selectivo del tubo en vacío. Este absorbedor selectivo tiene una alta absorción y una pequeña emisión.

20 El sistema a base de nanobarritas de ZnO colocadas libremente para el acoplamiento de la luz muestra una alta transmisión para la luz solar y una pequeña reflexión global. La luz solar es acoplada directamente en el tubo absorbente y el calor es transferido al agua, que se encuentra dentro del tubo interno. Este sistema funciona como elemento absorbedor selectivo para la luz solar para un colector tubular en vacío.

25 Con la disposición conforme al invento se indica una solución al problema, con la que se puede reemplazar de un modo menos costoso la sucesión de capas más arriba mencionada, a saber, una capa metálica reflectora de los rayos infrarrojos, una capa absorbente de la luz solar y una capa antirreflectora.

Junto a la propiedad ya mencionada, de una alta transmisión y de una pequeña emisión, de las nanobarritas de ZnO colocadas libremente, la capa de TCO situada debajo de ellas actúa como capa reflectora de los rayos infrarrojos y disminuye de esta manera la emisión de radiación solar.

30 En el caso de este invento, la luz solar es acoplada directamente en el tubo interno, que puede estar estructurado a base de un vidrio negro que absorbe la luz solar o a base de un delgado tubo de material plástico de color negro o de un tubo metálico con una delgada capa que absorbe la luz. Es especialmente ventajosa la utilización de un vidrio negro, puesto que el vidrio calentado entrega el calor al agua en el interior del tubo. Por lo tanto, no es necesaria ninguna otra capa absorbente como en el convencional colector tubular en vacío, puesto que el tubo interno que  
35 absorbe la luz tiene una alta absorción y toma a su cargo la función del absorbedor de la luz.

Unas formas de realización del invento se refieren en primer lugar a la capa de TCO y a las nanobarritas de ZnO.

Está previsto que el espesor de la capa de TCO aplicada exteriormente sobre el tubo interno sea de 40 a 4.000 nm.

40 En lo que se refiere a las nanobarritas de ZnO, está previsto que éstas tengan un diámetro de 30 a 500 nm y una longitud de 100 a 3.000 nm. Su distancia entre ellas está situada en la región de los nanómetros (nm) y es en particular de desde algunas decenas (10) de nm hasta algunos cientos (100) de nm. Se ha manifestado como ventajoso estructurar las nanobarritas de ZnO en forma de agujas y hacerlas terminar en un tronco de cono puntiagudo.

Otra forma de realización prevé que sobre el tubo externo, que es transparente, se aplique exteriormente una adicional capa de TCO, con el fin de disminuir la emisión de radiación de calor desde el tubo colector en vacío.

45 Con la función de un reflector de infrarrojos, en otra forma de realización, sobre el tubo transparente externo se aplica interiormente una capa adicional de TCO.

El material para estas capas de TCO, se escoge entre FTO, ITO o ZnO : un metal, el espesor de las capas adicionales de TCO es de 20 a 3.000 nm.

El tubo colector en vacío conforme al invento, con el absorbedor selectivo, formado a base del tubo interno, que está revestido con una capa de TCO y tiene dispuestas sobre él unas nanobarritas de ZnO, se puede emplear en sistemas de colectores tanto en forma de barras como también en forma de U, y se puede unir conjuntamente con medios conocidos.

- 5 El procedimiento conforme al invento para la producción del tubo colector en vacío que se ha descrito, se describe en la reivindicación 11.

De modo correspondiente, el tubo de vidrio interno, antes de la disposición concéntrica con el tubo transparente externo, es provisto en primer lugar de una capa de TCO y a continuación se aplica sobre ésta mediante una deposición eléctrica una capa a base de nanobarritas de ZnO colocadas libremente en posición vertical, realizándose que en un reactor de tres electrodos de acuerdo con las normas se utiliza una solución acuosa a base de una sal de Zn y un agente dopante para el ZnO nanoestructurado, esta solución se introduce como relleno en el tubo provisto interiormente con la capa de TCO y, al efectuar la aplicación de un potencial y el ajuste de una temperatura de deposición situada por debajo de 90 °C, se deposita el material de ZnO nanoestructurado con la capa de TCO conductora de la electricidad, sobre el tubo que se encuentra en la solución acuosa, .

- 10
- 15 En unas formas de realización acerca de esto, está previsto que como sal de Zn se utilice  $Zn(NO_3)_2$ . La concentración de la sal es de 1 a 20 mm/l.

En otra forma de realización se utiliza como agente dopante  $HNO_3$  o  $NH_4NO_3$  o  $NH_3$  disuelto en agua. En este caso la relación molar de  $Zn(NO_3)_2$  y  $HNO_3$  en la solución es de aproximadamente 100 : 1 y la de  $Zn(NO_3)_2$  y  $NH_4NO_3$  es de desde 1 : 1 hasta 130 : 1.

- 20 Durante la deposición, un potencial frente al electrodo de referencia de Pt se ajusta a un valor comprendido entre -1,2 V y -1,8 V y la temperatura de deposición se ajusta a un valor comprendido entre 60 °C y 90 °C, siendo mantenida la temperatura a lo largo de un periodo de tiempo de desde algunos minutos hasta de 20 horas. Se ha manifestado como ventajoso que la solución sea agitada durante la deposición.

25 Con el procedimiento conforme al invento, unas nanobarritas de ZnO de alta calidad cristalina se pueden depositar de una manera barata por una vía electroquímica a lo largo de una gran área de superficie sobre el tubo de vidrio interno del tubo colector en vacío. El procedimiento permite también, en dependencia de los parámetros del procedimiento, hacer variar la forma, el diámetro y la longitud de las nanobarritas de ZnO sin ningún efecto sobre sus propiedades ópticas.

El invento se explica seguidamente con mayor detalle en los siguientes Ejemplos de realización.

- 30 En este caso muestran:

La Fig. 1: una representación esquemática de una disposición conforme al invento;

La Fig. 2: una representación esquemática de una segunda disposición conforme al invento;

La Fig. 3 una representación esquemática de una tercera disposición conforme al invento;

- 35 En su principio, un tubo colector en vacío **VR** se compone de por lo menos dos tubos dispuestos concéntricamente uno dentro de otro, que en la mayor parte de los casos son unos tubos de vidrio, que forman un espacio cerrado que ha sido puesto en vacío.

40 En la Fig. 1 el tubo interno **R<sub>i</sub>** está formado a base de vidrio negro con un espesor de 0,2 a 3 mm. Sobre este tubo **R<sub>i</sub>** están dispuestas exteriormente una capa de TCO **TCO<sub>i</sub>** con un espesor de 40 a 4.000 nm y una capa a base de unas nanobarritas de ZnO **NR** colocadas libremente en posición vertical. Las nanobarritas de ZnO tienen un diámetro de 30 a 500 nm y una longitud de 100 a 3.000 nm. El tubo externo es transparente y aquí está estructurado por ejemplo como un tubo de vidrio y se designa con **R<sub>a</sub>**. El tubo **R<sub>i</sub>** con la capa de TCO **TCO<sub>i</sub>** y con las nanobarritas de ZnO **NR** forma el absorbedor selectivo **SA** del tubo en vacío.

45 En la Fig. 2, a diferencia de la Fig. 1 una adicional capa de TCO **TCO<sub>z1</sub>** es aplicada exteriormente sobre el tubo externo **R<sub>a</sub>** con un espesor de 20 a 3.000 nm, que debe de disminuir la emisión de la radiación de calor procedente del absorbedor selectivo **SA**.

La Fig. 3 muestra esquemáticamente una forma de realización del invento, en cuyo caso una capa adicional de TCO **TCO<sub>z2</sub>** es aplicada interiormente - de nuevo con un espesor de 20 a 3.000 nm - sobre el tubo externo **R<sub>a</sub>**. En el caso

de esta forma de realización, la capa de TCO **TCO<sub>z2</sub>** funciona como un reflector de rayos ultrarrojos, que mantiene al calor en el interior del colector.

## REIVINDICACIONES

1. Tubo colector en vacío para el acoplamiento de la luz solar, que tiene por lo menos dos tubos dispuestos concéntricamente uno dentro de otro, que forman un espacio cerrado, que ha sido puesto en vacío, estando dispuesta sobre el tubo interno exteriormente una capa de TCO
- 5 **caracterizado por que**  
sobre la capa de TCO ( $TCO_i$ ) está dispuesta una capa a base de nanobarritas de ZnO (NR) colocadas libremente en posición vertical, y el tubo ( $R_i$ ) con la capa de TCO ( $TCO_i$ ) y con las nanobarritas de ZnO (NR) forma el absorbedor selectivo del tubo colector en vacío (VR).
- 10 2. Tubo colector en vacío de acuerdo con la reivindicación 1,  
**caracterizado por que**  
el tubo interno ( $R_i$ ) está formado a base de vidrio negro o de un delgado tubo de material plástico de color negro o de un tubo metálico con una delgada capa absorbente de la luz aplicada sobre él.
- 15 3. Tubo colector en vacío de acuerdo con la reivindicación 1,  
**caracterizado por que**  
la capa de TCO ( $TCO_i$ ) tiene un espesor de 40 a 4.000 nm.
- 20 4. Tubo colector en vacío de acuerdo con la reivindicación 1,  
**caracterizado por que**  
las nanobarritas de ZnO (NR) tienen un diámetro de 30 a 500 nm y una longitud de 100 a 3.000 nm y/o están estructuradas en forma de agujas y terminando en un tronco de cono puntiagudo.
- 25 5. Tubo colector en vacío de acuerdo con la reivindicación 1,  
**caracterizado por que**  
las nanobarritas de ZnO (NR) tienen una distancia entre ellas situada en la región de los nanómetros, en particular desde algunas decenas 10 de nm hasta algunos cientos 100 de nm.
- 30 6. Tubo colector en vacío de acuerdo con la reivindicación 1,  
**caracterizado por que**  
sobre el tubo externo ( $R_a$ ), que es transparente, está aplicada exterior y/o interiormente una adicional capa de TCO ( $TCO_{z1}$  o respectivamente  $TCO_{z2}$ ), en particular a base de un material, que se escoge entre FOTO, ITO o ZnO : un metal, y el espesor de la capa adicional de TCO ( $TCO_{z1}$  o respectivamente  $TCO_{z2}$ ) es de 20 a 3.000 nm.
- 35 7. Procedimiento para la producción de un tubo colector en vacío de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, que comprende por lo menos las etapas de procedimiento de una disposición concéntrica de dos tubos de diferentes diámetros, de un cierre de estos tubos y de una puesta en vacío del espacio intermedio formado,  
**caracterizado por que**  
el tubo interno absorbente de la luz, antes de la disposición concéntrica con el tubo transparente externo, es provisto primeramente de una capa de TCO y a continuación se aplica sobre ésta una capa a base de nanobarritas de ZnO colocadas libremente en posición vertical mediante una deposición eléctrica, utilizándose en un reactor de tres electrodos de acuerdo con las normas una solución acuosa a base de una sal de Zn y de un agente dopante para el ZnO nanoestructurado, siendo introducida como relleno esta solución dentro del tubo provisto interiormente de la capa de TCO, y al efectuar la aplicación de un potencial y el ajuste de una temperatura de deposición situada por debajo de 90 °C se deposita un material de ZnO nanoestructurado con la capa de TCO conductora de la electricidad sobre el tubo que se encuentra en la solución acuosa,.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7,  
**caracterizado por que**  
como tubo interno absorbente de la luz se utiliza un tubo a base de vidrio negro o a base de un delgado tubo de material plástico de color negro o de un tubo metálico con una delgada capa absorbente de la luz aplicada sobre él.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7,  
**caracterizado por que**  
como sal de Zn se utiliza  $Zn(NO_3)_2$  de manera preferida en una concentración de 1 a 20 mM/l.
- 50 10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7,  
**caracterizado por que**  
como agente dopante se utiliza  $HNO_3$  o  $NH_4NO_3$  o  $NH_3$  disuelto en agua.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 7 hasta 10,  
**caracterizado por que**  
se utiliza una solución de  $Zn(NO_3)_2$  y  $HNO_3$  en una relación molar de aproximadamente 100 : 1.

12. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 7 hasta 10,  
**caracterizado por que**  
se utiliza una solución de  $Zn(NO_3)_2$  y  $NH_4NO_3$  en una relación molar de 1 : 1 a 130 : 1.
- 5 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7,  
**caracterizado por que**  
un potencial frente al electrodo de referencia de Pt se ajusta a un valor comprendido entre -1,2 V y -1,8 V.
- 10 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7,  
**caracterizado por que**  
la temperatura de deposición se ajusta a un valor comprendido entre 60 °C y 90 °C y se conserva durante un período de tiempo de desde algunos minutos hasta 20 horas.
15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7,  
**caracterizado por que**  
la solución se agita durante la deposición.

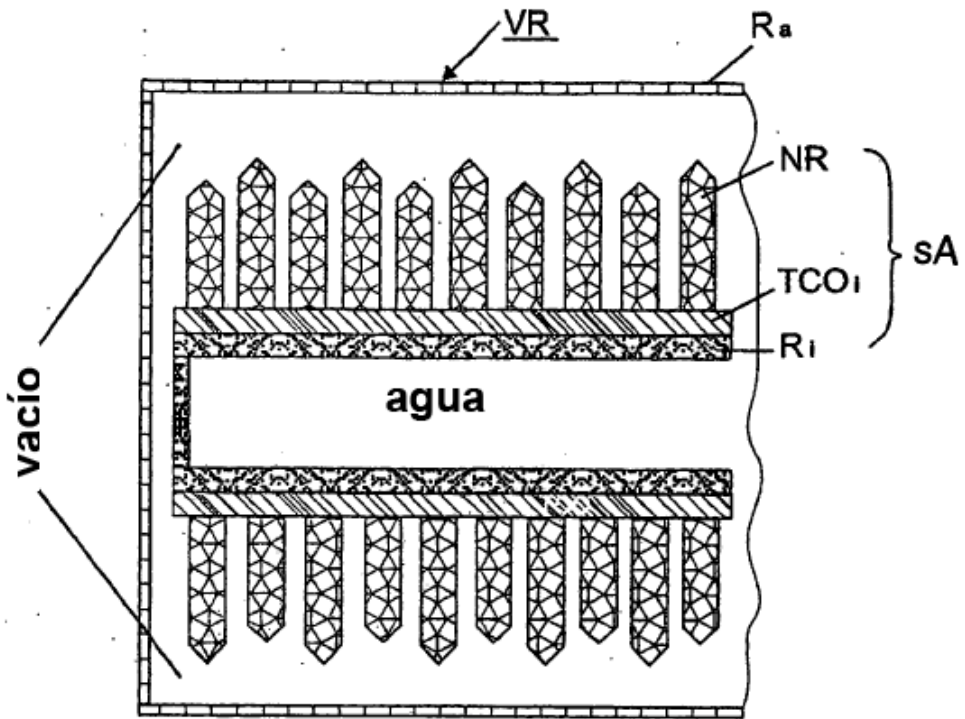


Fig. 1

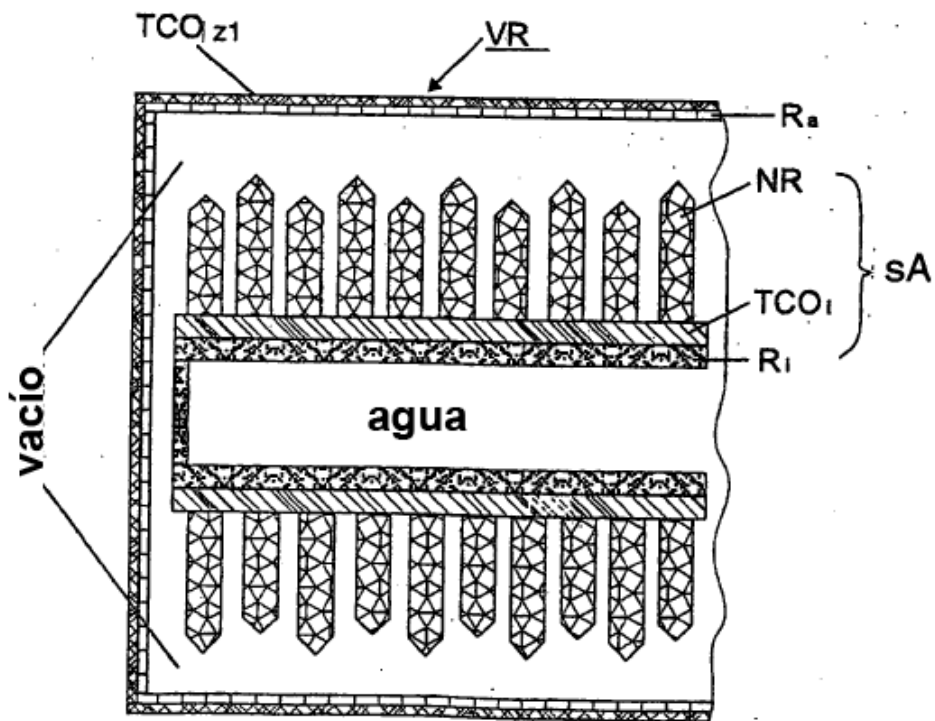


Fig. 2



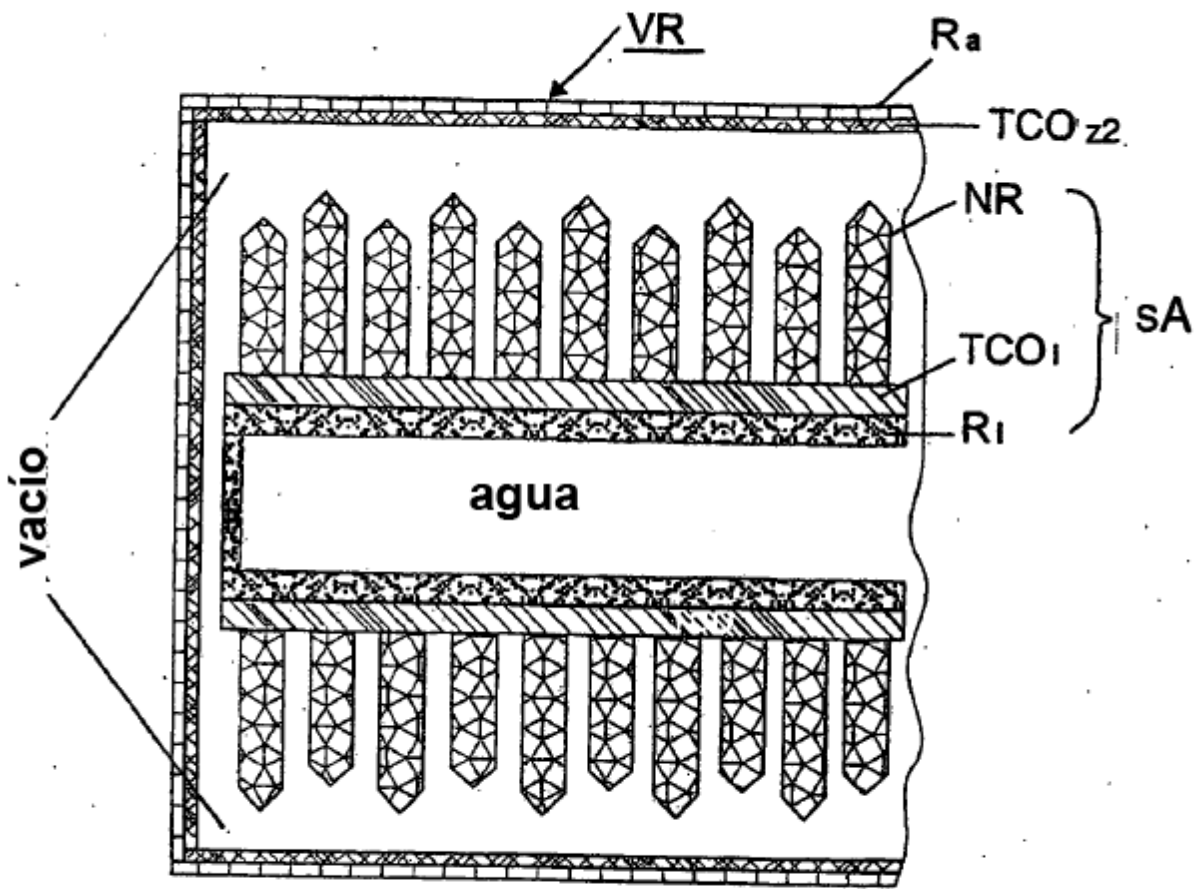


Fig. 3