

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 746**

21 Número de solicitud: 201431972

51 Int. Cl.:

F24J 2/50 (2006.01)

C03C 17/34 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

31.12.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.06.2016

71 Solicitantes:

ABENGOA RESEARCH, S.L. (60.0%)
C/ Energía Solar, 1 Campus Palmas Altas
41014 Sevilla ES y
HELMHOLTZ-ZENTRUM DRESDEN-
ROSSENDORF E. V. (40.0%)

72 Inventor/es:

GUILLÉN RODRÍGUEZ, María Elena;
ESCOBAR GALINDO, Ramón;
HERAS PÉREZ, Irene;
ENDRINO ARMENTEROS, José Luis;
BELLO, Azucena;
MARTÍNEZ SANZ, Noelia;
LUNGWITZ, Frank y
NEUBERT, Marcel

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Estructura selectiva solar con autolimpieza resistente a altas temperaturas**

57 Resumen:

Estructura selectiva solar con autolimpieza resistente a altas temperaturas.

La presente invención se dirige a una estructura formada por una sección superior que comprende una capa superior que comprende TiO_2 dopado que presenta una alta transmitancia en el espectro visible y una alta reflectancia en la región IR y propiedades de autolimpieza, una sección intermedia absorbente y un sustrato. Debido a las propiedades mencionadas y a la resistencia a altas temperaturas, la estructura es útil como estructura selectiva solar para receptores de torre en sistemas de energía solar por concentración (CSP).



FIG. 1

ES 2 575 746 A1

Estructura selectiva solar con autolimpieza resistente a altas temperaturas.

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a una estructura selectiva solar de alta temperatura, por ejemplo de receptores de torre en sistemas de energía solar por concentración (CSP). La estructura selectiva solar mantiene una alta absorptancia en la región solar y una baja emitancia en el espectro infrarrojo. Además, la estructura selectiva solar resiste altas temperaturas y es estable en aire.

10

ESTADO DE LA TÉCNICA

En una planta de energía solar por concentración con receptor central, un conjunto de espejos concentra la luz solar en/sobre un receptor colocado en/sobre la parte superior de una torre situada en el punto focal de los espejos. Los tubos del receptor están recubiertos con un recubrimiento selectivo solar y rellenos de un fluido de transferencia de calor. El recubrimiento selectivo solar debe ser altamente absorbente en la región solar y ha de presentar una baja emitancia térmica a temperaturas elevadas.

20 Los recubrimientos usados habitualmente como recubrimientos selectivos solares para aplicaciones de alta temperatura están basados en cermets, que son altamente absorbentes en la región visible y transparentes a la región infrarroja, depositados sobre un sustrato altamente reflectante que evita pérdidas de emitancia por parte del fluido de transferencia.

25 Los recubrimientos superficiales absorbentes selectivos se pueden clasificar en seis tipos diferentes: a) intrínsecos, b) semiconductor/metal en tándem, c) absorbedores de múltiples capas, d) recubrimientos compuestos multieléctricos, e) superficies texturadas y f) recubrimientos de transmisión solar selectiva sobre un absorbedor de tipo cuerpo negro.

30 En relación con el último tipo de recubrimientos mencionados existen varios trabajos en la bibliografía, como C. E. Kennedy, "Review of Mid- to High- Temperature Solar Selective Absorber Materials" nº julio de 2002, que describe un material basado en una película altamente absorbente recubierta por un óxido conductor transparente (OCT) y depositada sobre un sustrato: $\text{SnO}_2\text{:F}$ o $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ o $\text{In}_2\text{SO}_3\text{:Sn}$ o ZnO:Al /esmalte negro/ sustrato.

- Selvakumar, N.; Barshilia, H. C. Review of Physical Vapor Deposited (PVD) Spectrally Selective Coatings for Mid- and High-Temperature Solar Thermal Applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2012, 98, 1-23, constituye un ejemplo de películas basadas en un absorbedor de tipo cuerpo negro (CN) recubierto por óxidos conductores transparentes como $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Si}$; G. E. Carver, S. Karbal, A., Donnadieu, Chaoui, A.; Manificier, J. C. Tin oxide-black molybdenum photothermal solar energy. *Mat. Res. Bull.* 1982, 17, 527-532, usan SnO_2 /molibdeno negro para proporcionar un recubrimiento con propiedades de longitud de onda selectivas.
- 5
- 10 Todas las referencias citadas anteriormente están basadas en un material altamente absorbente recubierto por un absorbedor selectivo que refleja en la región IR y transmite en la región visible. Sin embargo, ninguno de los recubrimientos mencionados en el estado de la técnica muestra propiedades de autolimpieza.
- 15 Además, las capas de OCT del estado de la técnica se depositan sobre un sustrato de CN (donde CN significa "cuerpo negro"). Este sustrato contribuye a las propiedades ópticas del material. Por lo tanto, el recubrimiento consta siempre de una sola capa.

La cantidad de energía proporcionada por el sistema solar se ve reducida por la suciedad del recubrimiento sobre la superficie del tubo. Si el recubrimiento se ensucia, la luz incidente que llega al material absorbente se reduce drásticamente. La pérdida de transmisión de la radiación solar puede alcanzar el 50% cuando la concentración de polvo es de 1 mg/cm^2 (Mazumderl, M.; Horenstein, M.; Stark, J.; Girouard, P.; Summerl, R. Characterization of Electrodynamic Screen Performance for Dust Removal from Solar Panels and Solar Hydrogen Generators. 2011, 1-8). Además, la rugosidad de la superficie puede reducir la transparencia debido a pérdidas por dispersión. Las propiedades de autolimpieza pueden ser ventajosas para evitar la acumulación de suciedad sobre los tubos y para aumentar la durabilidad del recubrimiento a largo plazo. Un recubrimiento con autolimpieza resulta de especial interés para aplicaciones al aire libre, como en torres CSP, ya que las propiedades de autolimpieza favorecen la estabilidad a largo plazo, la reducción de los trabajos de mantenimiento, la reducción de costes y el rendimiento óptimo del sistema durante la vida útil del recubrimiento, lo que se traduce en una mayor eficiencia de la planta. La reducción del trabajo de mantenimiento resulta especialmente interesante en relación con el receptor de la torre debido al difícil acceso a él para limpiar la superficie del recubrimiento.

20

25

30

Se han propuesto recubrimientos con autolimpieza para helióstatos en sistemas de energía solar concentrada de alta temperatura [Low-Cost Self-Cleaning Reflector Coatings for CSP Collectors. SunShot CSP Program Review. 23-25 de abril, 2013]. Sin embargo, aún no ha sido estudiada la posibilidad de usar un recubrimiento con autolimpieza para un receptor de 5 torre. Ninguno de los recubrimientos existentes para sistemas de energía solar por concentración a alta temperatura muestra propiedades de autolimpieza.

El recubrimiento de receptores más usado en la actualidad es 2500 Pyromark®. Se ha intentado en varias ocasiones crear un recubrimiento selectivo solar de alta temperatura, 10 pero la mayoría de los recubrimientos mostraron un deterioro significativo cuando se exponían al aire y a altas temperaturas.

La solicitud de patente US3968786A describe un tubo formado por un material plástico en el cual se encuentra distribuido un material de cuerpo negro (CN) por todo el grosor del tubo y 15 una capa de recubrimiento opcional que proporciona una superficie absorbente selectiva. Este tubo recubierto no es estable en aplicaciones en las que la temperatura es tan alta como en los receptores de torre ni se compone de múltiples capas con características ópticas selectivas controladas.

En la solicitud de patente EP2243750A1 se describe un disco de vidrio o de vitrocerámica que comprende una capa reflectante del infrarrojo y que se usa como panel de visualización para aplicaciones de alta temperatura. Esta invención no describe ninguna capa de cuerpo negro, sólo comprende una capa reflectante del infrarrojo. El recubrimiento no logra características ópticas selectivas de absorción y emisión para absorber en la región solar 20 y emitir en el espectro infrarrojo, lo cual es requerido para las aplicaciones de receptores.

En la solicitud de patente WO2013044975 A1 se describe un tubo de vidrio con un recubrimiento reflectante de luz infrarroja sobre la superficie superior y un recubrimiento absorbente de energía solar en el interior del tubo. Las capas reflectante de IR y absorbente 30 se depositan sobre dos superficies diferentes, de modo que esta solicitud de patente describe dos recubrimientos. Además, esta configuración de recubrimiento solo es apropiada para aplicaciones de concentradores cilíndrico-parabólicos.

La solicitud de patente US20070134501 A1 describe un recubrimiento que comprende

nanocristales de un material fotoactivo que proporciona propiedades de autolimpieza a la superficie recubierta. Ese recubrimiento se aplica sobre un sustrato transparente sin capa absorbente. El recubrimiento de esa patente no sería adecuado para receptores de torre.

- 5 Por lo tanto, existe la demanda de una estructura con propiedades tanto ópticas selectivas solares como de autolimpieza y resistente a altas temperaturas que se pueda usar para aplicaciones que requieran dichas propiedades, tales como los receptores de torres solares.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10

La presente invención proporciona una estructura selectiva solar que presenta propiedades de autolimpieza y que se puede usar, por ejemplo, para aplicaciones de alta temperatura al aire libre, para receptores de torre en sistemas de energía solar por concentración (CSP).

15

La estructura selectiva solar se basa en un material altamente absorbente, resistente a altas temperaturas, recubierto por una capa fina que cumple las siguientes características: capacidad de autolimpieza, alta transmisión en la región visible, alta reflectancia en la región IR y resistencia a altas temperaturas. La estructura es estable a temperaturas superiores a 500°C, su absorptancia se encuentra en el intervalo de 0,80 a 0,99 y presenta una emitancia inferior a 0,6.

20

Así, de acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se dirige a una estructura que comprende:

25

- a) una sección superior que comprende una capa superior que comprende TiO_2 dopado con un elemento seleccionado entre Sb, In, B, F, Sn, Nb, N, Ru o Ta,
- b) una sección intermedia que comprende una capa de un material que absorbe en el intervalo de longitudes de onda de 300 a 2500 nm y
- c) un sustrato seleccionado entre materiales metálicos o cerámicos,

en la que la sección intermedia está dispuesta entre el sustrato y la sección superior.

30

La sección superior puede constar de una única capa (es decir, la capa superior) o de un apilamiento de múltiples capas que comprende la capa superior.

La capa superior de la sección superior es resistente a altas temperaturas, refleja en la

región IR, transmite en la región visible y posee propiedades de autolimpieza.

Debido a la presencia de TiO_2 , la capa superior no absorbe en la región visible y posee actividad fotocatalítica. Además, cuando se dopa con metales, presenta propiedades reflectantes de IR.

El TiO_2 semiconductor de gran ancho de banda prohibida presenta una temperatura de fusión de 1855°C y muestra propiedades de autolimpieza debido a dos fenómenos diferentes: fotocatalisis y superhidrofilicidad fotoinducida. El dióxido de titanio fotoexcitado posee un fuerte poder de oxidación y reducción que puede producir la degradación de contaminantes superficiales. Otro mecanismo de autolimpieza distinto de la descomposición fotocatalítica de componentes orgánicos consiste en la conversión hidrófila fotoinducida del TiO_2 , la cual crea ángulos de contacto muy pequeños en la superficie del TiO_2 .

En una realización preferida, la estructura de la invención también comprende una capa de un material reflectante de IR depositada entre la capa (b) y el sustrato (c). Esta capa adicional produce una reducción adicional en la emisividad de la estructura de la invención. En una realización más preferida, el material reflectante de IR comprende Al, Cu, Ag o Au. En otra realización más preferida, este material comprende un nitruro tal como, pero sin limitación, TiN, ZrN o CrN. El grosor de este material reflectante de IR se encuentra preferiblemente entre 50 nm y 500 nm, más preferiblemente entre 100 nm y 250 nm.

En una realización preferida, la sección superior (a) es una única capa que comprende TiO_2 dopado con un elemento seleccionado entre Sb, In, B, F, Sn, Nb, N, Ru o Ta, preferiblemente Ta.

Preferiblemente, la concentración del dopante es igual o inferior al 10% at., donde "% at." es el porcentaje atómico (porcentaje de un átomo en relación con el número total de átomos). Más preferiblemente, la concentración del dopante se encuentra entre 1 y 3% at..

En una realización preferida, la sección superior (a) es una única capa de TiO_2 dopado con Ta.

Esta capa puede ser densa o porosa, con una porosidad preferiblemente igual o inferior al

70% v/v (fracción en volumen), más preferiblemente comprendida entre 10 y 50% v/v. Las constantes ópticas de la capa se pueden ajustar cambiando la porosidad. La transmitancia en la región visible se puede incrementar incrementando la porosidad, puesto que las propiedades ópticas de una capa porosa son la combinación de las constantes ópticas del material y del aire que se encuentra en la capa porosa.

Preferiblemente, el grosor de la única capa (a) es inferior a 1 μm , preferiblemente de 10 nm a 500 nm.

En otra realización preferida, la sección superior (a) es un apilamiento de múltiples capas que comprende al menos una capa de TiO_2 dopado con un elemento seleccionado entre Sb, In, B, F, Sn, Nb, N, Ru o Ta, preferiblemente Ta, y una capa de un óxido conductor transparente (OCT) secundario con un índice de refracción diferente. Estos dos tipos de capas se depositan alternadamente, y la capa superior debe ser una basada en TiO_2 para proporcionar las propiedades de autolimpieza. Los OCT son materiales conductores que muestran una transmitancia selectiva. Presentan un coeficiente de absorción bajo en la región UV cercano-visible y son reflectantes en la región IR. Sus propiedades ópticas dependen de la movilidad de los electrones, la banda prohibida y la densidad de portadores de carga. No absorben en la región visible puesto que son óxidos semiconductores de gran ancho de banda prohibida. Las propiedades reflectantes de IR de un OCT están relacionadas con sus propiedades eléctricas (movilidad de los portadores de carga y densidad de los portadores de carga). Los OCT pueden ser compuestos binarios o ternarios, o pueden constituir también un multicomponente. Ejemplos no limitantes de óxidos semiconductores del OCT secundario para la presente invención son SnO_2 , In_2SnO_3 , SiO_xN_y , SiO_xC_y , ZnO . Preferiblemente, los óxidos semiconductores del OCT secundario se seleccionan entre SnO_2 , ZnO o In_2O_3 , y más preferentemente SnO_2 .

Estos óxidos semiconductores de los OCT secundarios están dopados y los dopantes posibles incluyen, pero sin limitación Ta, N, Nb, Sb, In, B, F, Ru y Sn. En una realización más preferida los OCT secundarios están dopados con F o Ta.

Para esta realización de apilamiento de múltiples capas, las capas de TiO_2 dopado también pueden ser densas o porosas, con una porosidad igual o inferior al 70% v/v (fracción en volumen), preferiblemente de 10 a 50% v/v.

Preferiblemente, la concentración del dopante es igual o inferior al 10% at., donde "% at." es el porcentaje atómico (porcentaje de un átomo en relación con el número total de átomos). Más preferiblemente, la concentración del dopante se encuentra entre 1% at. y 3% at..

- 5 Preferiblemente, el grosor de la capa de TiO_2 dopado se encuentra entre 5 nm y 500 nm, preferiblemente entre 10 nm y 100 nm y más preferiblemente en 10 nm. El grosor de la capa de OCT secundario se encuentra entre 5 nm y 500 nm, preferiblemente entre 10 nm y 100 nm y más preferiblemente en 30 nm. El número de capas separadas se encuentra entre 2 y 60, preferiblemente entre 2 y 30, más preferiblemente entre 3 y 15 y más preferiblemente
10 entre 3 y 10. El grosor del apilamiento de múltiples capas oscila entre 10 nm y 2 μm , preferiblemente entre 20 nm y 500 nm.

En otra realización preferida, la sección superior (a) es un apilamiento de múltiples capas como se ha descrito anteriormente, que comprende al menos una capa de TiO_2 dopado con
15 Ta y una capa de un SnO_2 dopado con Ta. El apilamiento de múltiples capas también puede comprender al menos una capa de TiO_2 dopado con Ta y/o al menos una capa de SnO_2 dopado con Ta. El TiO_2 muestra propiedades de OCT cuando se dopa con metales tales como tántalo. La densidad de portadores de carga del TiO_2 dopado con Ta es elevada, pero su movilidad de electrones es menor que la de otros materiales OCT, lo cual afectará a su
20 transmitancia y a sus propiedades reflectantes de IR. El SnO_2 también es un material semiconductor de gran ancho de banda prohibida con un punto de fusión elevado (1630°C). El SnO_2 dopado con Ta muestra una alta movilidad, pero este OCT presenta una mala activación del dopante. Esta limitación se podría resolver aumentando la concentración del dopante (Ta), pero los sitios de Ta también actuarían como centros de dispersión
25 reduciendo la transmitancia en la región visible.

Ambos óxidos semiconductores (TiO_2 y SnO_2) presentan coeficientes de expansión térmica similares, lo que favorece la formación del apilamiento de múltiples capas. Además, el uso de TiO_2 como capa semilla para el crecimiento de SnO_2 fomenta un crecimiento epitaxial de
30 este último, lo que mejora sus propiedades electrónicas. Se requieren procedimientos de deposición en fase de vapor por método físico para obtener las propiedades deseadas del apilamiento de múltiples capas. Estos procedimientos de alta energía posibilitan el crecimiento epitaxial de las capas de SnO_2 usando TiO_2 como semilla. Además, se obtienen una buena adhesión entre las capas y homogeneidad.

Este apilamiento de múltiples capas basada en dos materiales de OCT combina propiedades de ambos materiales, donde el TiO_2 dopado actúa como fuente de electrones y el SnO_2 dopado como portador de electrones, presentando un crecimiento epitaxial del SnO_2 sobre el TiO_2 que favorece el rendimiento del apilamiento de múltiples capas en varios aspectos: contribuye a reducir las tensiones durante la deposición de manera que una capa crece sobre la otra sin deslaminación, como si fueran el mismo material. Esta buena conexión entre las capas favorece una buena conductividad entre las capas, lo cual es crítico para un buen rendimiento del apilamiento de múltiples capas resultante.

En una realización preferida, el número total de capas individuales de ambos óxidos se encuentra entre 3 y 60, preferiblemente entre 3 y 30 y más preferiblemente entre 3 y 15 y aún más preferiblemente entre 3 y 10. El número de capas individuales de TiO_2 dopado con Ta asciende a al menos 2 y el número de capas individuales de SnO_2 dopado con Ta asciende a al menos 1 para obtener el crecimiento epitaxial deseado del SnO_2 dopado con Ta sobre el TiO_2 dopado con Ta.

El apilamiento de múltiples capas muestra propiedades de autolimpieza, es resistente a altas temperaturas, presenta una alta transmitancia en la región visible y una alta reflectividad en la región IR. En este comportamiento selectivo influyen el diferente índice de refracción de los materiales OCT, el número y el grosor de las capas y las propiedades eléctricas del OCT resultante. Por lo tanto, los autores obtienen una doble optimización de las propiedades ópticas.

La sección intermedia se basa en un material que absorbe fuertemente en el intervalo de longitudes de onda de 300 nm a 2500 nm y que es resistente a altas temperaturas. En una realización preferida, los materiales de cuerpo negro adecuados para esta capa son, por ejemplo, pero sin limitación, materiales de carbono tales como nanotubos, silicio, Pyromark® y otras pinturas comerciales, esmalte negro, molibdeno negro, cermets, capas proyectadas por plasma, etc.. La presente configuración permite aprovechar las buenas propiedades de absorción de un absorbedor de cuerpo negro sin el problema asociado con su alta emisividad.

Preferiblemente, el grosor de esta sección intermedia se encuentra en el intervalo de 100 nm a 1000 μm .

La emisión térmica de la sección intermedia se frena gracias a la presencia de la capa superior altamente reflectante de IR. El uso de una capa superior reflectante de IR es ventajoso por partida doble: evita grandes pérdidas térmicas a altas temperaturas (la emitancia de materiales absorbentes tales como cermets aumenta a temperaturas elevadas) y brinda la posibilidad de usar materiales absorbentes de CN en lugar de absorbedores selectivos.

En una realización preferida, la sección intermedia se deposita sobre un sustrato metálico tal como acero, acero inoxidable, cobre, aluminio, Inconel® u otra aleación de níquel o aleaciones metálicas, materiales cerámicos o cualquier otro material que forme el tubo del receptor.

La estructura resultante es termoestable a más de 400°C, más preferiblemente la estructura es estable entre 400°C y 1000°C y más preferiblemente la estructura resultante es estable entre 500°C y 700°C. La estabilidad de la estructura resultante la hace adecuada para aplicaciones de alta temperatura.

Otro aspecto de la presente invención consiste en el uso de la estructura descrita anteriormente para receptores de torre en sistemas de energía solar por concentración. La estructura se aplica especialmente a receptores de torre en los que las temperaturas de trabajo son iguales o superiores a 500°C. No obstante, esta estructura selectiva solar también se podría usar en aplicaciones termosolares de medias y bajas temperaturas.

Así, de acuerdo con otro aspecto de la invención, la estructura de la invención se usa en receptores térmicos, por ejemplo para un sistema de energía solar. De acuerdo con este aspecto, el receptor de torre propiamente dicho es el sustrato de la estructura de la invención.

Las secciones superior e intermedia de la estructura antes descrita se pueden depositar mediante deposición en fase de vapor por método físico, como, sin limitación, pulverización catódica por magnetrón, arco catódico en vacío, pulverización catódica por haz de iones, deposición asistida por haz de iones y pulverización catódica pulsada de alta potencia por magnetrón.

Salvo que se indique lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente memoria poseen el significado que habitualmente entiende el experto normal en la técnica a la que pertenece esta invención. En la práctica de la presente invención se pueden usar procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria. En la descripción y las reivindicaciones, la palabra "comprender" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Objetos, ventajas y características adicionales de la invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica tras examinar la descripción o se podrán aprender al llevar a la práctica la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no pretenden limitar la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Figura 1. Representa una estructura de acuerdo con cualquier realización de la invención, formada por una sección superior (1) que comprende una única capa o un apilamiento de múltiples capas resistente a altas temperaturas que refleja en la región IR, transmite en la región visible y posee propiedades de autolimpieza, una sección intermedia absorbente (2) resistente a altas temperaturas y una capa reflectante de IR (3) opcional y un sustrato (4).

Figura 2. Ilustra el proceso de disminución de la tasa de transmisión a causa de la suciedad acumulada en la superficie de la estructura y la recuperación siguiente de la transmitancia gracias a la autolimpieza.

Figura 3. Muestra el espectro de reflectancia de la estructura de la invención que comprende un apilamiento de múltiples capas de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ / $\text{SnO}_2:\text{F}$ como sección superior (1), un CN como sección intermedia absorbente (2) y una aleación de acero inoxidable como sustrato (4).

Figura 4. Muestra el espectro de reflectancia de una estructura de la invención con $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ poroso como sección superior (1), un CN como sección intermedia absorbente (2) y una aleación de acero inoxidable como sustrato (4).

Figura 5. Muestra el espectro de reflectancia de una estructura de la invención con $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ poroso como sección superior (1), un CN como sección intermedia absorbente (2) y una

aleación de acero inoxidable como sustrato (4) tras la exposición a una capa de suciedad.

Figura 6. Muestra los valores de transmitancia de un vidrio limpio (A) y los valores de transmitancia cuando se deposita suciedad sobre el vidrio (B).

5

Figura 7. Muestra una comparación de la absorptancia tras exponer la estructura de la invención a suciedad (B) y una estructura que no comprende la sección superior (A).

Figura 8. Constantes ópticas de una película de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ típica.

10

Figura 9. (A) muestra los resultados de la retrodifusión Rutherford (RBS) para una capa de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ depositada mediante pulverización catódica por magnetrón. (B) muestra los datos de difracción de rayos X (DRX) para una capa de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ depositada mediante pulverización catódica por magnetrón tras recocido a 425°C .

15

Figura 10. Muestra los ángulos elipsométricos ψ (A) y Δ (B) en función de la temperatura y de la longitud de onda para una muestra de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$.

EJEMPLOS

20

Ejemplo 1: Estructuras de la invención y proceso de obtención

Se prepararon dos estructuras de la invención con las siguientes características:

25 Estructura (a): La sección superior es un apilamiento de múltiples capas basada en capas de una capa de TiO_2 dopado con Ta de 10 nm de grosor y una capa de SnO_2 dopado con F de 30 nm de grosor dispuestas de forma alternada. El número de capas es cinco. El TiO_2 está en fase anatasa y la concentración del dopante Ta es de 1,4% at.. La capa más superficial y la capa más proximal a la sección de material absorbente son capas de TiO_2
30 dopado con Ta. La sección intermedia es una capa de 100 nm de grosor de un material de cuerpo negro que comprende un cermet basado en un nitruro de silicio y se deposita sobre un sustrato de acero inoxidable.

Estructura (b): La sección superior es una única capa de TiO_2 dopado con Ta de 82 nm de

grosor y con una porosidad del 50% v/v, estando el TiO_2 en fase anatasa y siendo la concentración del dopante Ta 1,4 % at.. La sección intermedia es una capa de 100 nm de grosor de un material de cuerpo negro que comprende un cermet basado en un nitruro de silicio y se deposita sobre un sustrato de acero inoxidable.

5

Las muestras se depositan en fase de vapor por método físico mediante pulverización catódica por magnetrón a partir de un blanco metálico con una potencia de 200 W a una presión aproximada de $1,5 \times 10^{-2}$ mbar. La entrada de oxígeno es controlada por una unidad de control de plasma. Esta unidad detecta la línea de emisión óptica del metal para reaccionar continuamente ante cambios en el plasma pulverizado. La emisión óptica del plasma cambia dependiendo de su contenido en oxígeno. Por lo tanto, la señal de emisión se puede usar para controlar un bucle de realimentación que regula la válvula de oxígeno con gran precisión. Esto ofrece la oportunidad de depositar materiales cerámicos a partir de un blanco metálico con una alta velocidad de pulverización y una estequiometría controlada.

10

15

Después de la deposición, las muestras de TiO_2 se recuecen a 425°C durante 1 hora y 30 minutos para obtener la fase anatasa.

Mediante este proceso se obtiene un crecimiento epitaxial de SnO_2 usando TiO_2 como semilla lo que mejora las propiedades electrónicas del apilamiento de múltiples capas y contribuye a reducir las tensiones durante la deposición. De este modo, una capa crece sobre la otra sin deslaminación, como si estuvieran hechas del mismo material, y esta conexión entre las capas favorece una buena conductividad entre las capas. Por otra parte, puesto que las propiedades ópticas dependen de las propiedades eléctricas y éstas están relacionadas con la densidad de dopado, es crucial conseguir la concentración apropiada de dopante en los óxidos. Es igualmente importante controlar cuidadosamente el grosor de las capas.

20

25

La absortancia y emitancia de la estructura (b) fue simulada antes y después de la exposición a suciedad. La suciedad fue simulada en forma de una capa porosa de 700 nm que bloqueaba parcialmente la luz. Esta capa de suciedad produce sobre un vidrio una reducción en la transmitancia del 86% al 50%, como se puede observar en la figura 6. Los datos se muestran en la tabla siguiente.

30

	Absortancia (estructura limpia)	Absortancia (suciedad)	Emitancia (estructura limpia)	Emitancia (suciedad)
Estructura (b)	0,94	0,82	0,07	0,11

Tabla 1

La figura 1 representa una estructura de acuerdo con cualquier realización de la invención, formada por una sección superior (1) que comprende una única capa o un apilamiento de múltiples capas resistente a altas temperaturas que refleja en la región IR, transmite en la región visible y posee propiedades de autolimpieza, una sección intermedia absorbente (2) resistente a altas temperaturas, una capa reflectante de IR (3) opcional y un sustrato (4).

La figura 2 representa el proceso de autolimpieza de la estructura. En condiciones normales de funcionamiento la estructura muestra una absorción α y una emitancia ε . Durante la noche, la estructura se ensucia. La suciedad reduce la absorción y aumenta la emitancia de la estructura durante el funcionamiento matinal. La superficie de la estructura se limpia al exponerse a la luz. Gracias a las propiedades de autolimpieza de la estructura, la superficie del receptor vuelve a quedar limpia.

La figura 3 muestra el espectro de reflectancia de la estructura (a) del ejemplo 1 de la invención. Se obtienen una absorción de 0,92 y una emitancia de 0,07.

La figura 4 muestra el espectro de reflectancia de la estructura (b) del ejemplo 1 de la invención. Se obtienen una absorción de 0,94 y una emitancia de 0,07.

La figura 5 muestra el espectro de reflectancia tras la acumulación de suciedad sobre una estructura de la invención que comprende TiO_2 :Ta poroso como sección superior (1), un CN como sección intermedia absorbente (2) y una aleación de acero inoxidable como sustrato (4). El deterioro de las propiedades de transmisión de la capa superior tiene efectos negativos sobre las propiedades ópticas de la estructura descrita en la figura 1. Cuando la estructura (b) del ejemplo 1 presenta una capa de suciedad de 700 nm de grosor, la absorción disminuye a 0,82 y la emitancia aumenta a 0,11 (tabla 1).

La figura 6 muestra cómo la capa de suciedad de la figura 5 disminuye la transmitancia cuando se deposita sobre un sustrato de vidrio. La transmitancia solar se reduce del 86% al

50%.

La figura 7A muestra una comparación de la estructura sin capa superior autolimpiante y la figura 7B la estructura propuesta en esta invención que comprende un apilamiento de múltiples capas de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ y $\text{SnO}_2:\text{F}$ como sección superior. La acumulación de suciedad sobre la superficie de la estructura sin la capa superior autolimpiante proporciona una absorptancia de 0,84. La estructura de la invención expuesta a la misma suciedad no muestra acumulación de suciedad, proporcionando una absorptancia de 0,92.

10 La figura 8 muestra las constantes ópticas de una capa de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ típica depositada mediante pulverización catódica por magnetrón. El índice de refracción (n) y el coeficiente de extinción (k) del material se obtuvieron a partir de mediciones elipsométricas.

15 La figura 9A muestra los resultados de la retrodifusión Rutherford (RBS) para una capa de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ depositada mediante pulverización catódica por magnetrón. Este experimento se llevó a cabo para obtener la composición atómica de la capa. Las capas de TiO_2 dopado se componen de un 1,4% at. de tántalo, una relación material/ dopante adecuada para la conductancia del OCT.

20 La figura 9B muestra los datos de difracción de rayos X (DRX) para una capa de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ depositada mediante pulverización catódica por magnetrón tras recocido a 425°C . Los resultados confirman la fase anatasa del óxido.

25 La figura 10 muestra los datos elipsométricos para una muestra de $\text{TiO}_2:\text{Ta}$ depositada mediante pulverización catódica por magnetrón. Los datos muestran que las constantes ópticas no cambian con la temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Estructura selectiva solar que comprende:
- 5 a) una sección superior que comprende una capa superior que comprende TiO_2 dopado con un elemento seleccionado del grupo formado por Sb, In, B, F, Sn, Nb, N, Ru y Ta,
- b) una sección intermedia que comprende una capa de un material que absorbe en el intervalo de longitudes de onda de 300 a 2500 nm y
- 10 c) un sustrato seleccionado entre materiales metálicos o cerámicos,
- en la que la sección intermedia está dispuesta entre el sustrato (c) y la sección superior (a).
2. Estructura según la reivindicación 1, que comprende asimismo una capa de un material reflectante de IR entre la sección (b) y el sustrato (c).
- 15 3. Estructura según la reivindicación 2, en la que la capa del material reflectante de IR comprende metales seleccionados entre Al, Cu, Ag o Au.
- 20 4. Estructura según la reivindicación 2, en la que la capa del material reflectante de IR comprende nitruros seleccionados entre TiN, ZrN o CrN.
5. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en la que el grosor de la capa del material reflectante de IR se encuentra entre 50 nm y 500 nm.
- 25 6. Estructura según la reivindicación 5, en la que el grosor de la capa del material reflectante de IR se encuentra entre 100 nm y 250 nm.
7. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la concentración de dopante del TiO_2 de la capa superior de la sección superior (a) es igual o inferior al 10% at.
- 30 8. Estructura según la reivindicación 7, en la que la concentración de dopante del TiO_2 de la capa superior de la sección superior (a) se encuentra entre 1 y 3% at.

9. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la capa superior de la sección superior (a) presenta una porosidad igual o inferior al 70% v/v.
- 5 10. Estructura según la reivindicación 9, en la que la capa superior de la sección superior (a) presenta una porosidad del 10 al 50% v/v.
11. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la sección superior (a) es una única capa de TiO_2 dopado con Ta.
- 10
12. Estructura según las reivindicaciones 1 a 11, en la que la sección superior (a) es una única capa con un grosor inferior a $1 \mu\text{m}$.
13. Estructura según la reivindicación 12, en la que el grosor de la sección superior (a) se encuentra entre 10 nm y 500 nm.
- 15
14. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la sección superior (a) es un apilamiento de múltiples capas que comprende al menos una capa de TiO_2 dopado con un elemento seleccionado entre Sb, In, B, F, Sn, Nb, N, Ru o Ta y una capa de un óxido conductor transparente secundario.
- 20
15. Estructura según la reivindicación 14, en la que el TiO_2 está dopado con Ta.
16. Estructura según la reivindicación 14 o 15, en la que la capa del óxido conductor transparente secundario es un óxido semiconductor dopado seleccionado entre SnO_2 , ZnO o In_2O_3 .
- 25
17. Estructura según la reivindicación 16, en la que el óxido semiconductor dopado es SnO_2 .
- 30
18. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17, en la que el óxido conductor transparente secundario es un óxido semiconductor dopado con un elemento seleccionado entre Sb, In, B, F, Sn, Nb, N, Ru o Ta.

19. Estructura según la reivindicación 18, en la que el óxido semiconductor está dopado con F o Ta.
20. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, en la que el grosor
5 de la capa o capas de TiO₂ se encuentra entre 5 nm y 500 nm.
21. Estructura según la reivindicación 20, en la que el grosor de la capa o capas de TiO₂ se encuentra entre 10 nm y 100 nm.
- 10 22. Estructura según la reivindicación 21, en la que el grosor de la capa o capas de TiO₂ es de 10 nm.
23. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 22, en la que el grosor de la capa de óxido conductor transparente secundario se encuentra entre 5 nm y 500 nm.
15
24. Estructura según la reivindicación 23, en la que el grosor de la capa de óxido conductor transparente secundario se encuentra entre 10 nm y 100 nm.
25. Estructura según la reivindicación 24, en la que el grosor de la capa de óxido
20 conductor transparente secundario es de 30 nm.
26. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 25, en la que el número de capas del apilamiento de múltiples capas de la sección superior (a) se encuentra entre 2 y 60.
25
27. Estructura según la reivindicación 26, en la que el número de capas del apilamiento de múltiples capas de la sección superior (a) se encuentra entre 2 y 30.
28. Estructura según la reivindicación 27, en la que el número de capas del
30 apilamiento de múltiples capas de la sección superior (a) se encuentra entre 3 y 15.
29. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 28, en la que la capa basada en TiO₂ dopado es la capa superior y las demás capas basadas en TiO₂ y las capas basadas en el óxido conductor transparente secundario se depositan de forma alternada.

30. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 29, en la que el grosor del apilamiento de múltiples capas de la sección superior (a) se encuentra entre 10 nm y 2 µm.
- 5
31. Estructura según la reivindicación 30, en la que el grosor del apilamiento de múltiples capas de la sección superior (a) se encuentra entre 20 nm y 500 nm.
32. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31, en la que el material absorbente de la sección intermedia (b) se selecciona entre nanotubos, silicio, Pyromark®, esmalte negro, molibdeno negro, cermets o capas proyectadas por plasma.
- 10
33. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 32, en la que el grosor de la sección intermedia (b) oscila entre 100 nm y 1000 µm.
- 15
34. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 33, en la que el sustrato (c) se selecciona entre acero, acero inoxidable, cobre, aluminio o aleaciones de níquel-cromo.
- 20
35. Estructura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34, en la que el sustrato es un receptor de torre.
36. Uso de la estructura según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 35 para receptores de torre en sistemas de energía solar por concentración.
- 25
37. Uso de la estructura según la reivindicación 36, en el que el receptor de torre es el sustrato de la estructura.

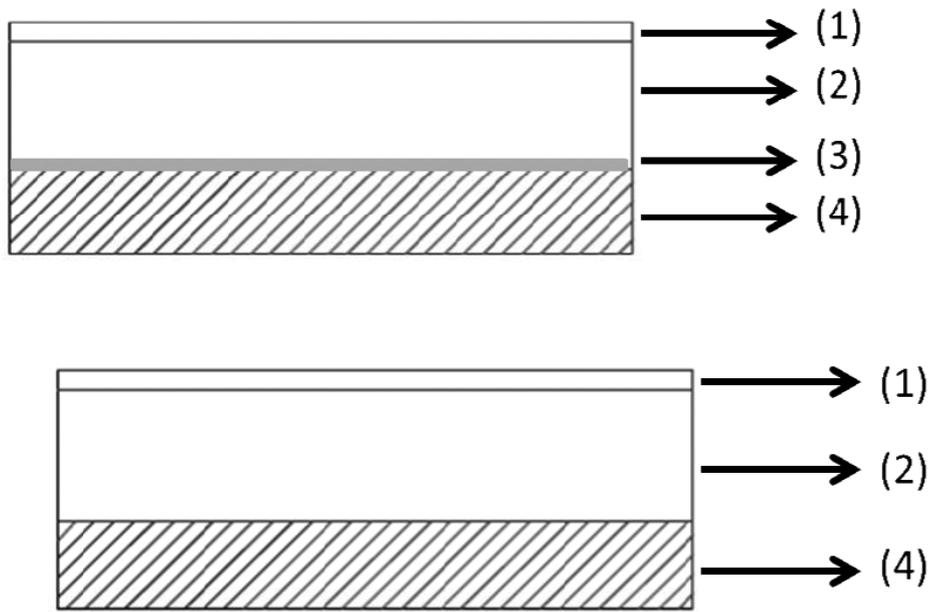


FIG. 1

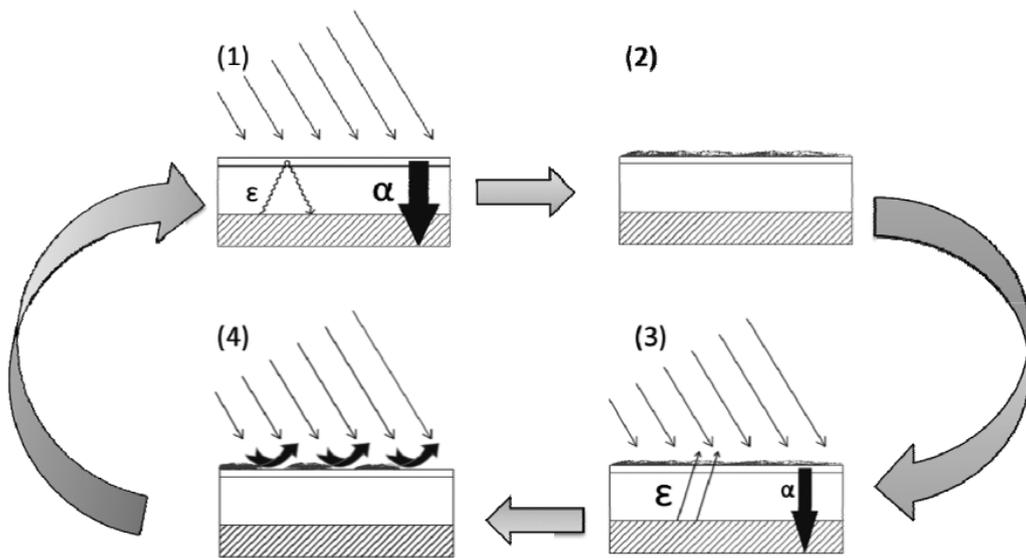


FIG. 2

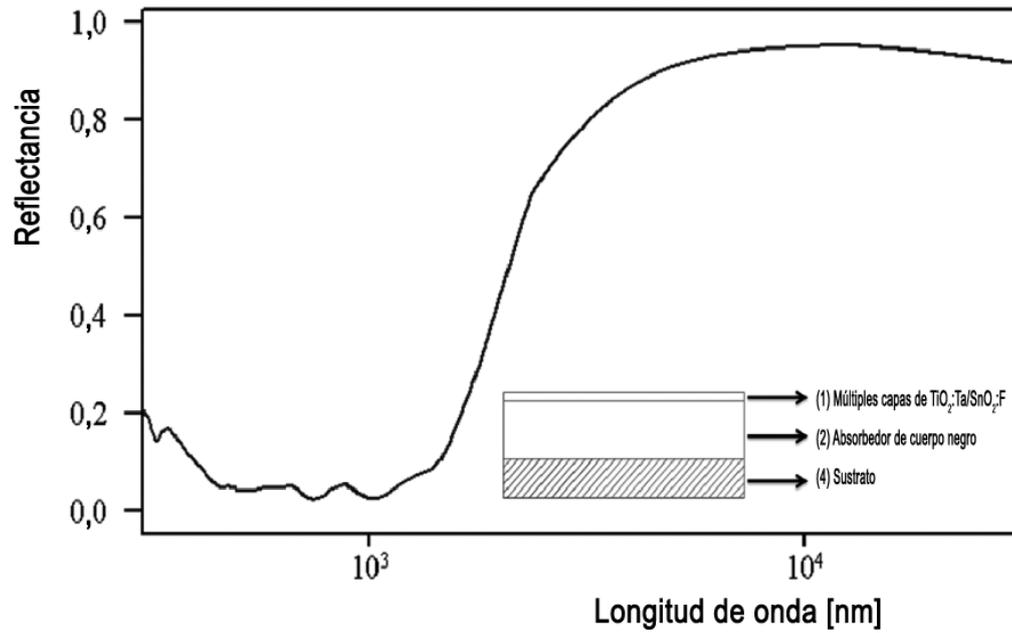


FIG. 3

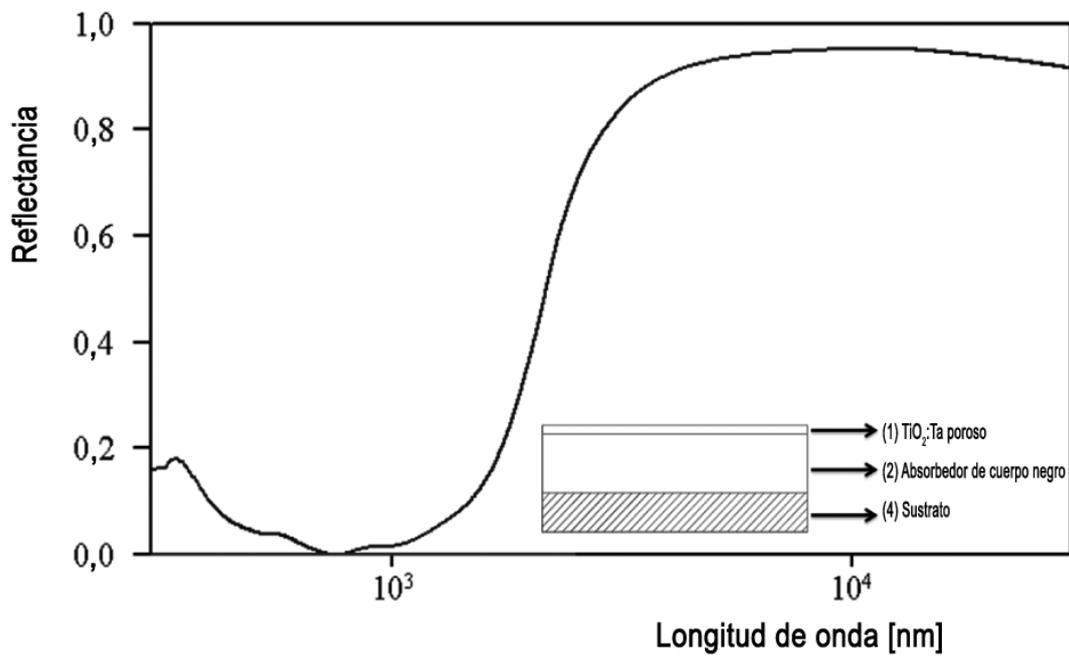


FIG. 4

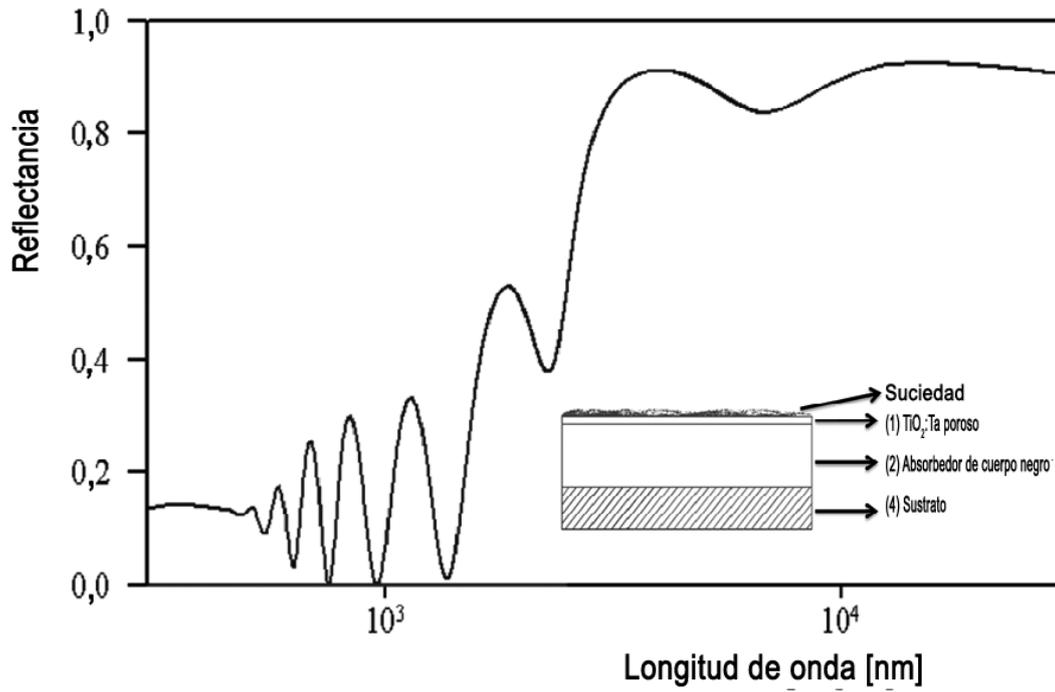


FIG. 5

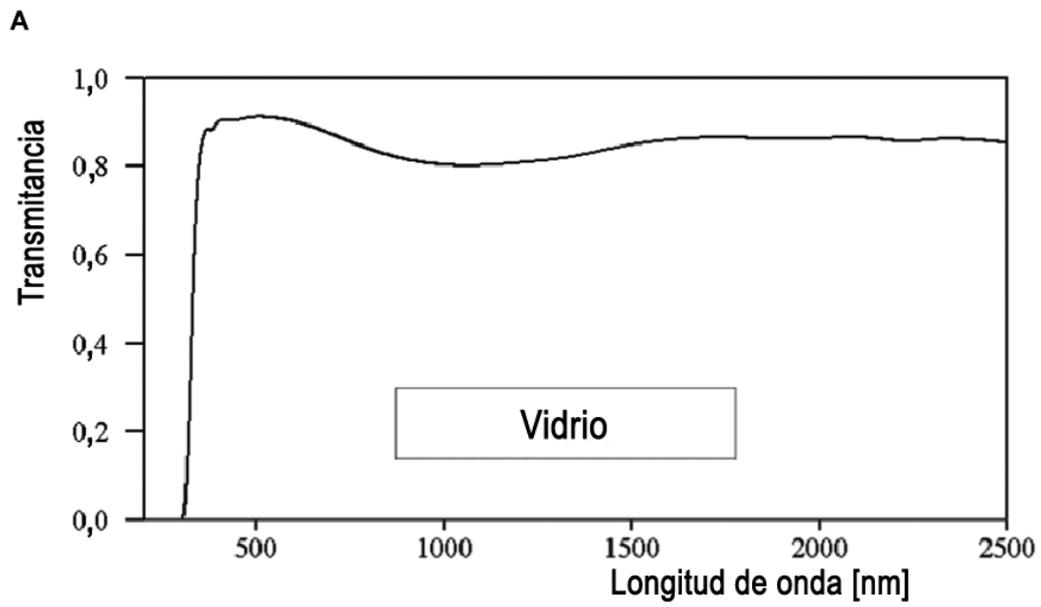


FIG. 6A

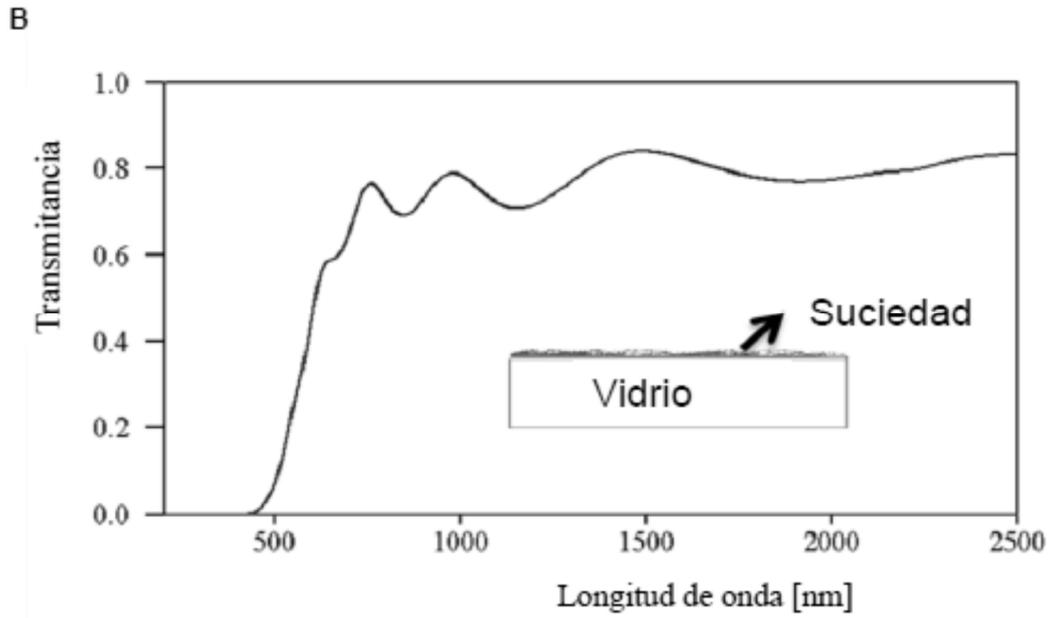


FIG. 6B

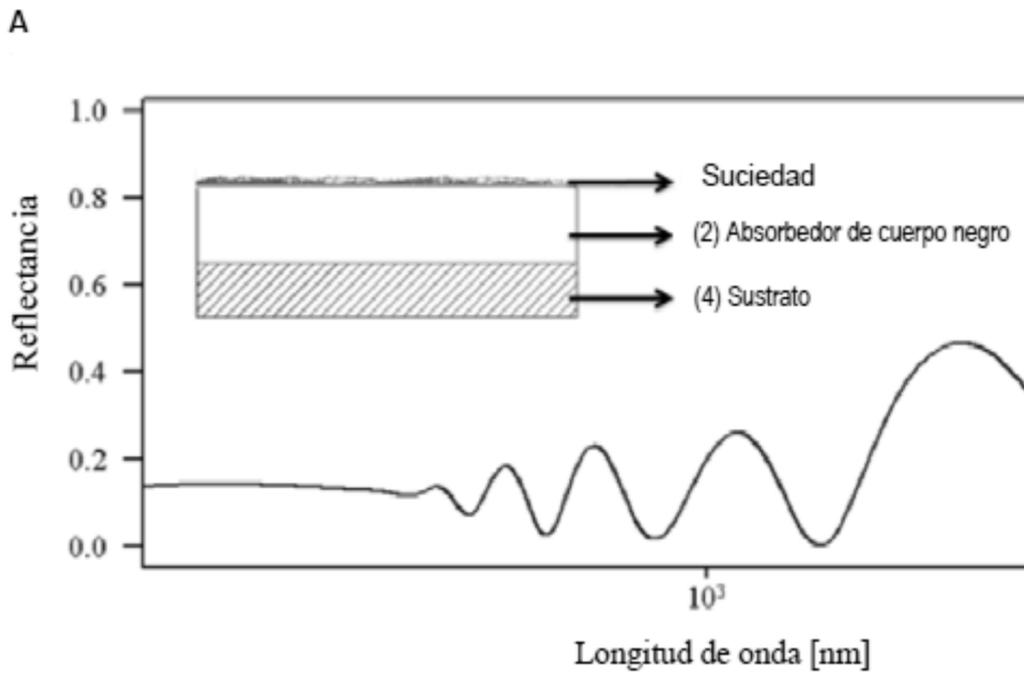


FIG. 7A

B

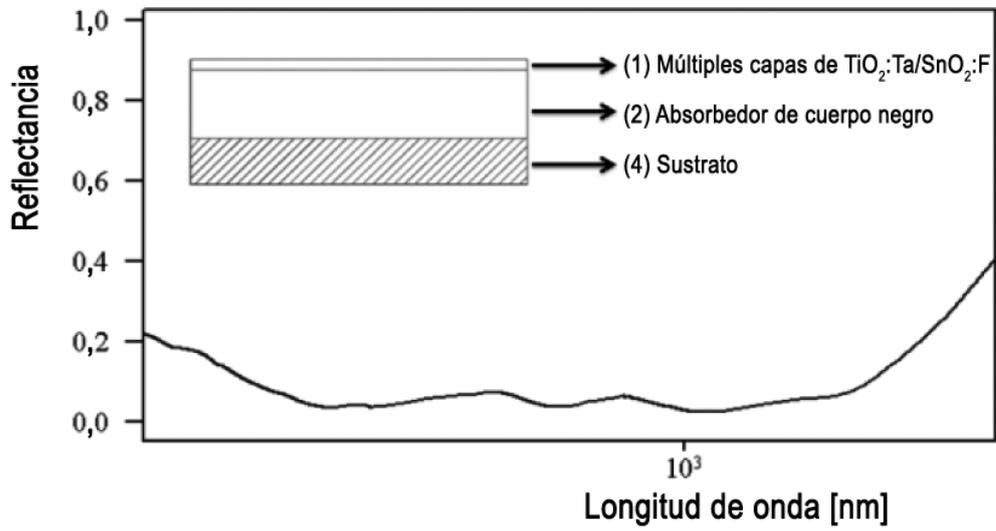


FIG. 7B

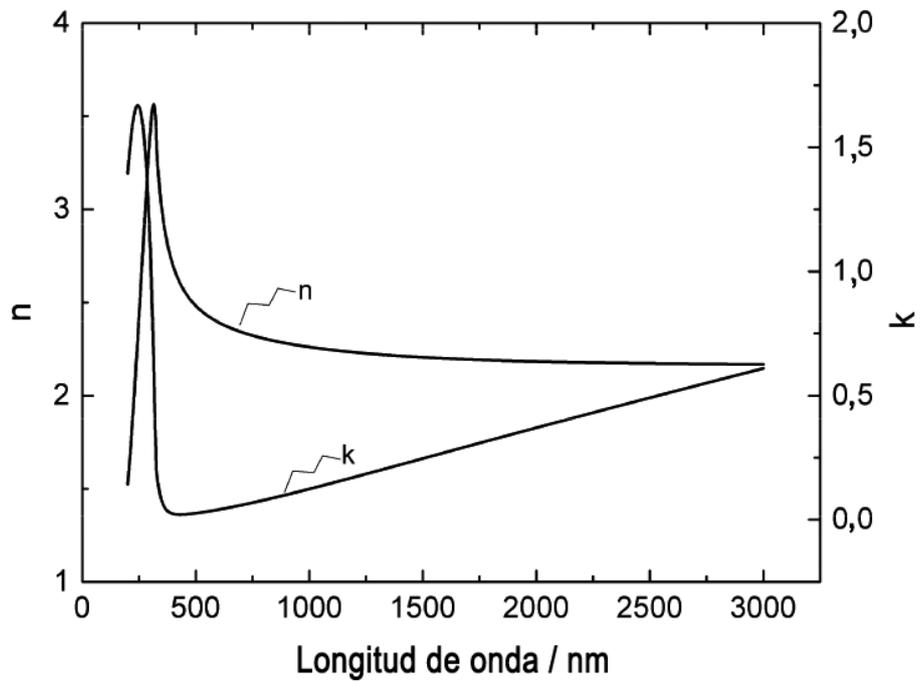


FIG. 8

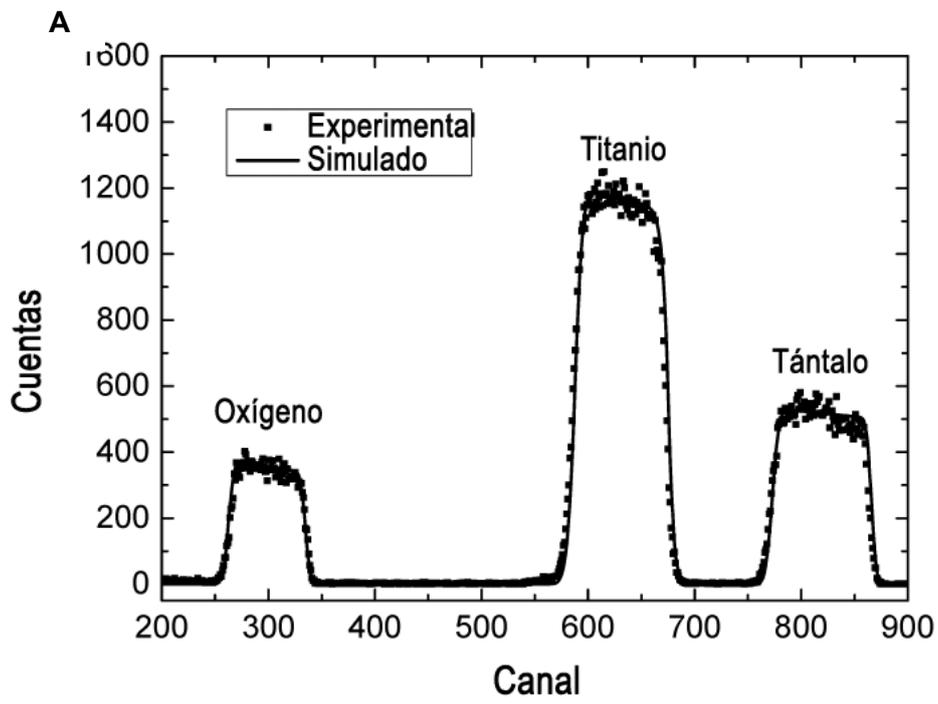


FIG. 9A

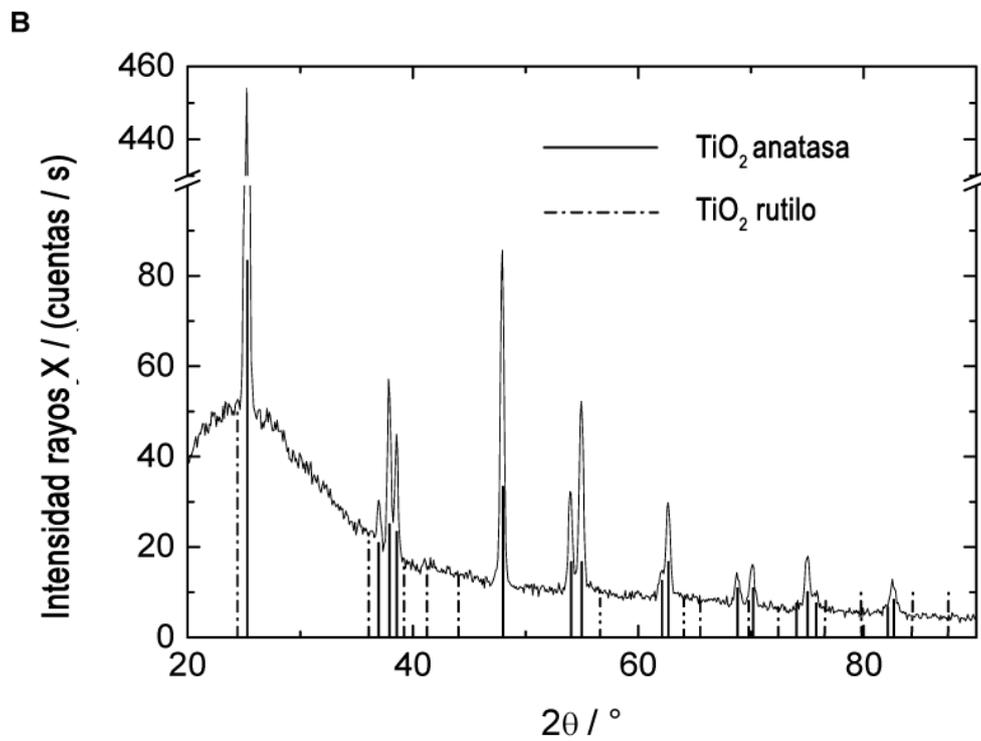


FIG. 9B

A

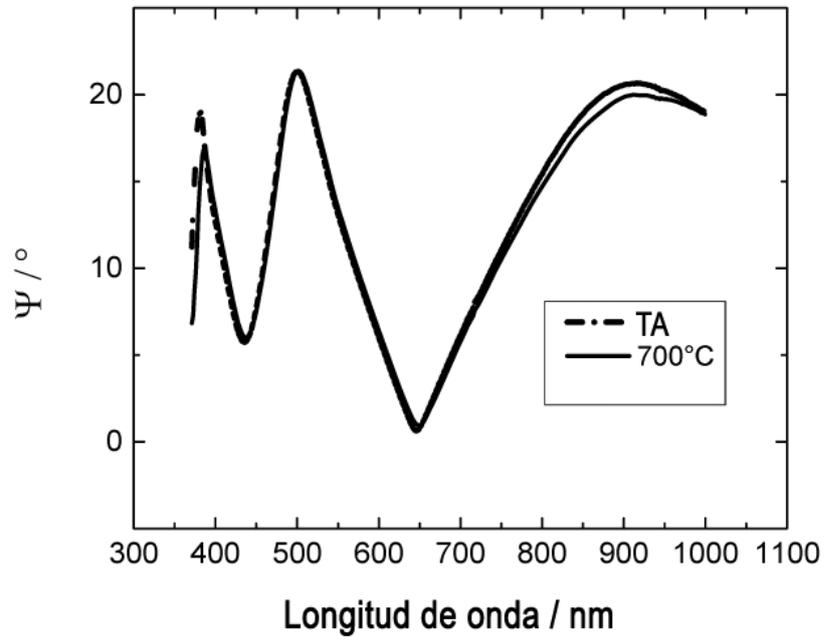


FIG. 10A

B

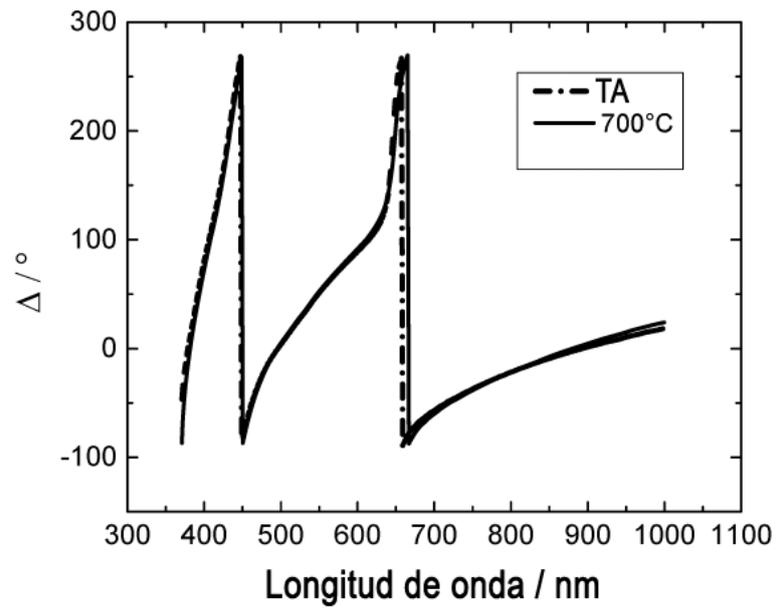


FIG. 10B



- ②① N.º solicitud: 201431972
 ②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.12.2014
 ③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **F24J2/50** (2006.01)
C03C17/34 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	US 2007134501 A1 (MCMMASTER ALAN J; GIOLANDO DEAN M) 14.06.2007, párrafos [0023]-[0024]; resumen; figuras.	1-37
A	WO 2013044975 A1 (SIEMENS AG et al.) 04.04.2013, página 6 línea 19 – página 7, línea 35.	1-37
A	WENG KO-WEI; HUANG YU-PEI, Preparation of TiO2 thin films on glass surfaces with self-cleaning characteristics for solar concentrators. Surface and Coatings Technology - Elsevier, AMSTERDAM, NL. 25.09.2013. Vol 231. Pág 201-204. ISSN 0257-8972.	1-37
A	Base de datos EPODOC, recuperado de EPOQUE PN CN 104098937 & CN 104098937 A (TIANJIN VOCATIONAL INST) 15.10.2014, resumen.	1-37

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
15.04.2016

Examinador
L. J. García Aparicio

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

F24J, C03C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 15.04.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-37	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-37	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 2007134501 A1 (MCMMASTER ALAN J; GIOLANDO DEAN M)	14.06.2007
D02	WO 2013044975 A1 (SIEMENS AG et al.)	04.04.2013
D03	WENG KO-WEI; HUANG YU-PEI, Preparation of TiO ₂ thin films on glass surfaces with self-cleaning characteristics for solar concentrators. Surface and Coatings Technology - Elsevier, AMSTERDAM, NL. 25.09.2013. vol 231. Pág 201-204. ISSN 0257-8972.	25.09.2013
D04	Base de datos EPODOC, recuperado de EPOQUE PN CN 104098937 & CN 104098937 A (TIANJIN VOCATIONAL INST) 15.10.2014, resumen.	15.10.2014

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

Es objeto de la presente invención una estructura selectiva solar con autolimpieza resistente a altas temperaturas que presenta propiedades de autolimpieza empleada en receptores de torre de sistemas de energía solar por concentración. Tiene las siguientes propiedades, capacidad de autolimpieza, alta transmisión en la región visible, alta reflectancia en la región IR y resistencia a altas temperaturas.

Comprende:

- Una sección superior que comprende una capa superior que comprende a su vez TiO₂ dopado preferentemente con Ta
- Una sección intermedia que comprende una capa de material que absorbe en el intervalo de longitudes de onda de 300 a 2500 nm
- Y un sustrato seleccionado entre materiales metálicos o cerámicos.

La sección superior puede ser un apilamiento de múltiples capas que comprenden al menos una capa de TiO₂ dopado con un elemento seleccionado entre Sb, In, B, F, Sn, Nb, N, Ru o Ta, preferiblemente Ta y una capa de Óxido conductor Transparente (OCT).

En otra posible realización comprende una capa de TiO₂ dopando con Ta y una capa de SnO₂ dopado con Ta, permiten un crecimiento epitaxial de las capas de SnO₂ usando TiO₂ como semilla.

La sección intermedia puede ser de materiales de carbono tales como nanotubos, silicio, Pyromark® y otras pinturas comerciales, esmalte negro, molibdeno negro, cermets, capas proyectadas por plasma, etc.

El sustrato metálica puede ser de acero, acero inoxidable, cobre, aluminio, Inoncel® u otra aleación de Níquel o aleaciones metálicas.

Si bien son conocidas las propiedades del TiO₂ como elemento autolimpiante, Ninguno de los documentos encontrados divulga de manera simultánea la combinación de una sección superior que comprende TiO₂ dopado con un elemento del grupo Sn, In, B, F, Sn, Nb, N, Ru y Ta, una sección intermedia de material absorbente y un sustrato.

En general los documentos encontrados no serían empleables para receptores en torre.

En consecuencia la materia reivindicada contaría tanto con Novedad como con Actividad Inventiva según lo establecido en los Art. 6.1 y 8.1 de la LP11/86 respectivamente.