

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 381**

51 Int. Cl.:

**C23C 18/44** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.01.2010 E 10150085 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.03.2017 EP 2253736**

54 Título: **Método para deposición no electrolítica de plata nanometálica y reflectora de alta reflectancia depositada mediante plata nanometálica utilizando dicho método**

30 Prioridad:

**15.05.2009 KR 20090042676**

**28.09.2009 KR 20090091500**

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

**11.07.2017**

73 Titular/es:

**NANO CMS CO., LTD. (100.0%)**

**8-5 block, Cheonan 4 Regional Industrial Areas  
281 Mosi-ri, Jiksan-eup, Seobuk-gu Cheonan-si  
Chungcheongnam-do 331-814, KR**

72 Inventor/es:

**KIM, SI DOO;  
LEE, SEONG UK;  
HWANG, JEA YOUN y  
KIM, SHI SURK**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 623 381 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

Método para deposición no electrolítica de plata nanometálica y reflectora de alta reflectancia depositada mediante plata nanometálica utilizando dicho método

5 Esta solicitud reivindica la prioridad y el beneficio de las solicitudes de patente coreanas N° 10-2009-0042676 presentada el 15 de mayo de 2009 y N° 10-2009-0091500 presentada el 28 de septiembre de 2009 en la Oficina Coreana de Propiedad Intelectual.

## 10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

## (a) Campo de la invención

15 La presente invención se refiere a una deposición no electrolítica de plata nanometálica. Específicamente, la presente invención se refiere a un método para una deposición no electrolítica de plata sobre una superficie no conductora para que tenga una buena densidad, y una placa que tiene la plata metálica depositada por el método. Más particularmente, la presente invención proporciona un reflector usado para un reflector solar o un reflector óptico en los que es necesaria una alta reflectancia.

## 20 (b) Descripción de la técnica relacionada

Convencionalmente, los métodos para aplicar brillo metálico a vehículos y componentes para electrodomésticos se pueden clasificar en dos métodos, es decir, un método en húmedo y un método en seco. En primer lugar, se utiliza generalmente un método de recubrimiento de cromo como el método en húmedo, y se usa generalmente un método de deposición al vacío como método en seco. Sin embargo, en el método de cromado, se genera un agua residual tóxica por cromo hexavalente. En el método de deposición al vacío, la productividad es baja debido al alto costo de la inversión en instalaciones y equipos y a una limitación en la cantidad de procesamiento de acuerdo al tamaño del equipo.

30 Mientras tanto, un reflector tal como un espejo tiene generalmente una capa delgada de metal reflectante revestida sobre una superficie de un sustrato de vidrio. La capa de metal revestida directamente sobre el sustrato de vidrio es convencionalmente una capa de plata. Sin embargo, puede emplearse otra capa metálica tal como una capa de cobre. Cuando se utiliza la capa de plata como capa reflectante principal, para suprimir la corrosión de la capa de plata, se forma una capa de cobre como capa de protección para proteger la capa de plata. Además, para mejorar las propiedades anticorrosivas y de resistencia a la abrasión, puede formarse una capa de pintura sobre la capa de plata o la capa de cobre.

35 Aquí, la patente de Estados Unidos N° 4.737.188 describe un método convencional para formar la capa de plata utilizada como capa de reflexión. Es decir, se rocía una solución mezcladora que mezcla el nitrato de plata amoniacal y un agente reductor que contiene un álcali fuerte, sobre una superficie de vidrio sensibilizada y, por lo tanto, se deposita la capa de plata sobre el vidrio.

45 Sin embargo, si la capa de plata se forma mediante el método de electrodeposición convencional anterior, existen inconvenientes debido a que la reflectancia no es alta (aproximadamente 80%) debido a la baja densidad de la capa de plata y la luz se escapa. Además, existe un problema serio debido a que la reflectancia se reduce drásticamente cuando se expone el sustrato de reflexión a las condiciones exteriores.

50 Particularmente, en un reflector a gran escala utilizado para la generación de energía solar térmica, si la reflectancia se incrementa sólo en un 1%, puede aumentarse el período de operación de la generación de energía solar térmica hasta veinte años. Además, se puede aumentar la tasa de operación por reflectancia (es decir, la tasa de conversión de energía), logrando así un efecto de generación de energía. Por lo tanto, se requiere constantemente que el reflector tenga una reflectancia aumentada en tan sólo 1%.

55 Por otra parte, la patente coreana N° 10-0766715 (Electrodeposición de Plata no Electrolítica Usando Amina) se refiere a un método de electrodeposición de plata no electrolítico que genera una película delgada de plata sobre un sustrato usando una solución de electrodeposición sin electrolitos que incluye ion de plata y un agente reductor. Mediante el control de una concentración relativa entre el ion plata y la amina, se puede controlar libremente el tamaño de las partículas de plata que forman la película delgada de plata, desde varias decenas de nanómetros hasta varias decenas de micrómetros y se puede controlar el espesor de la película delgada de plata formada sobre el sustrato. La muestra obtenida tiene una densidad (rugosidad superficial) inferior a 25 µm. En la densidad, la película fina de plata puede tener propiedades ópticas y de brillo hasta cierto punto; sin embargo, no tiene una alta reflectancia. Además, el contenido relacionado con la reflectancia no se menciona en la patente coreana.

65 La Publicación de patente japonesa abierta a inspección pública No. 2001-46958 (Formación de una película de recubrimiento que tiene brillo metálico) se refiere a un método para formar una película de recubrimiento que tiene brillo metálico sobre una superficie de un molde de plástico para automóviles o electrodomésticos. Divulga un

método de electrodeposición que utiliza un procedimiento de rociado que tiene dos boquillas que rocían simultáneamente nitrato de plata y un agente reductor. Esto se refiere a un método de recubrimiento en húmedo para proporcionar un brillo metálico sobre la moldura de plástico, y no hace referencia a un reflector que tiene una alta reflectancia.

5

## RESUMEN DE LA INVENCION

La presente invención se ha hecho en un esfuerzo por resolver el problema anterior. La presente invención es para proporcionar un método para una deposición no electrolítica de plata metálica sobre diversos sustratos. El método no es un proceso de recubrimiento no electrolítico usando un método de inmersión. En el método de acuerdo con la reivindicación 1 de la presente invención, mediante rociado de una solución de plata que incluye plata iónica que se reduce a plata metálica y una solución reductora, un agente reductor para reducir la solución de plata al mismo tiempo a una región predeterminada por encima de un sustrato, se forman partículas metálicas de plata que tienen un diámetro de 2 a 30 Å y se forma una capa de plata por deposición de la plata metálica de tamaño nanométrico. Y, se forma sobre el sustrato una capa de plata que tiene plata metálica de tamaño nanométrico y que tiene un espesor superior a aproximadamente 110 nm, que tiene por lo tanto una alta reflectancia.

10

15

20

25

Además, la presente invención es para proporcionar una placa que tiene plata metálica depositada de tamaño nanométrico como un reflector que tiene alta densidad y una reflectancia considerablemente excelente.

Para conseguir el objeto anterior, una realización de la presente invención proporciona un método para una deposición no electrolítica de plata metálica de tamaño nanométrico. El método incluye una etapa de preparación de una solución de plata y una solución reductora, y una etapa de rociar la solución de plata preparada y la solución reductora preparada al mismo tiempo a una región predeterminada por encima de un sustrato. La solución de plata incluye plata iónica que se reduce hasta plata metálica y la solución reductora incluye un agente reductor para reducir la solución de plata.

30

Aquí, la región predeterminada por encima del sustrato es un espacio separado del sustrato. Un ángulo entre el sustrato y cada una de las direcciones de rociado de la plata y las soluciones reductoras puede ser mayor de 0° y menor de 90°.

35

Cada una de la solución de plata y la solución reductora tienen una temperatura de 20°C a 35°C. La solución de plata y la solución reductora se rocían en una relación de 1 a 2 equivalentes del agente reductor por 1 equivalente de plata iónica con una velocidad de 100 ml/minuto a 300 ml/minuto mediante una presión de aire de 2 kg/cm<sup>2</sup> a 5 kg/cm<sup>2</sup>.

40

La solución de plata puede incluir además otro metal iónico excepto por la plata iónica. El otro metal iónico puede ser aluminio iónico.

45

La etapa de rociar la solución de plata y la solución reductora puede incluir además una etapa de tratamiento térmico de la solución de plata que incluye el otro metal iónico durante 0,5 a 2 horas a una temperatura de 20°C a 60°C. La etapa de rociar la solución de plata y la solución reductora puede incluir además una etapa de aplicación de neutrones a la solución de plata tratada térmicamente mediante irradiación.

50

Mientras tanto, otra realización de la presente invención proporciona un reflector que consiste en una placa que incluye una capa de plata que tiene plata metálica de tamaño nanométrico depositada por el método anterior.

55

La plata metálica de tamaño nanométrico puede tener un diámetro de 2 Å a 30 Å. La capa de plata puede tener un espesor de 110 nm a 150 nm.

60

De acuerdo con la presente invención, la presente invención proporciona un método para deposición no electrolítica de plata metálica sobre diversos sustratos cerámicos tales como sustrato de vidrio y un sustrato de cuarzo. Específicamente, el método es útil para aplicaciones en las que es necesaria una alta reflectancia, tal como, un espejo. Por ejemplo, rociando una solución de plata que incluye plata iónica que se reduce hasta plata metálica y una solución reductora, un agente reductor para reducir la solución de plata al mismo tiempo a una región predeterminada por encima de un sustrato (un sustrato de vidrio o sustrato de cuarzo), se forman partículas de plata metálica que tienen un diámetro menor de 30 Å y se forma una capa de plata con un espesor de aproximadamente 110 nm mediante la deposición de la plata metálica de tamaño nanométrico. Y, por lo tanto, puede proporcionarse una reflectancia de una alta eficiencia que tiene la plata metálica depositada de tamaño nanométrico.

## BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

65

La figura 1 es una fotografía tomada por un microscopio electrónico (Modelo Joel JSM 2401F) para mostrar una capa de plata que tiene plata metálica de tamaño nanométrico depositada de acuerdo con la presente invención.

La figura 2 es un gráfico de la reflectancia en el ejemplo 1 y en los ejemplos comparativos 1 y 2.

La figura 3 es un gráfico de la reflectancia en el ejemplo 1 y en los ejemplos comparativos 3 y 4.

La figura 4 es un gráfico de la reflectancia en el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 5.

La figura 5 es una fotografía de microscopio que muestra una sección transversal y la densidad de una capa en el reflector de acuerdo con el ejemplo 1 de la presente invención.

La figura 6 es una fotografía gráfica que muestra la densidad de una capa en el reflector de acuerdo con el ejemplo comparativo 2 convencional.

La figura 7 es una vista esquemática que muestra la eficiencia de reflexión de acuerdo con la densidad.

La figura 8 es un gráfico que muestra la transmisión de luz de capas de plata de acuerdo con el ejemplo 1 de la presente invención, dependiendo del espesor de cada una de la capa de plata.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES

A continuación, se describirá más completamente una realización de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos.

La presente invención se refiere a un método para la deposición no electrolítica de plata metálica de tamaño nanométrico. Para este propósito, en primer lugar, se preparan una solución de plata y una solución reductora. La solución de plata incluye plata iónica que se puede reducir hasta plata metálica, y la solución reductora incluye un agente reductor para reducir la solución de plata.

La solución de plata es una fuente de plata metálica para la formación de una capa de plata. La solución reductora reduce la plata iónica en una región predeterminada durante un proceso de manera que la plata metálica se precipita cuando la solución reductora se rocía con la solución de plata. Por tanto, cuando la solución de plata y la solución reductora se rocían al mismo tiempo en una región predeterminada por encima de un sustrato en una etapa subsiguiente, la plata metálica de tamaño nanométrico se precipita mediante una reacción de espejo de plata. La plata metálica precipitada se deja caer sobre el sustrato, y así se forma la capa de plata.

La plata iónica puede incluir todo tipo de compuestos metálicos, sales, complejos de inclusión y compuestos de coordinación adecuados para una capa reflectante. Por ejemplo, la plata iónica puede ser  $Ag^+$ . Además, los agentes reductores para reducir la solución de plata pueden ser todos los tipos de agentes reductores adecuados para reducir la plata iónica contenida en la solución de plata hasta plata metálica.

A continuación, en la presente realización, la solución de plata preparada y la solución reductora preparada se rocían al mismo tiempo a la región predeterminada por encima del sustrato. Es decir, cuando la solución de plata y la solución reductora se rocían al mismo tiempo, la solución de plata rociada y la solución reductora se encuentran en la región predeterminada por encima del sustrato. En palabras, cuando la solución de plata y la solución reductora se rocían simultáneamente, la solución de plata rociada y la solución reductora rociada no se rocían en diferentes regiones por encima del sustrato. De este modo, la solución de plata rociada y la solución reductora rociada se reúnen y generan la reacción de espejo de plata en el aire. Por ejemplo, la región predeterminada por encima del sustrato es preferiblemente un espacio separado del sustrato.

En el aparato de rociado convencional, una boquilla de rociado es generalmente vertical al sustrato. De este modo, aunque la solución de plata y la solución reductora se rocían simultáneamente, es forzada a rociar por separado la solución de plata y la solución reductora a las diferentes regiones del sustrato, respectivamente. Por consiguiente, en el aparato de rociado convencional, después de depositar una solución de la solución de plata y la solución reductora sobre el sustrato, se deposita otra solución en el sustrato. De este modo, la reacción de espejo de plata se genera sobre la superficie del sustrato. Por otra parte, en la presente realización, la plata metálica se precipita en la región predeterminada separada del sustrato.

Para este propósito, el ángulo entre el sustrato y la boquilla que rocía cada una de las soluciones de plata y reductora es preferiblemente mayor de  $0^\circ$  y menor de  $90^\circ$  en la etapa de rociado. Más preferiblemente, el ángulo es de aproximadamente  $45^\circ$ .

De la misma manera, dado que la reacción de espejo de plata se genera en la región predeterminada por encima del sustrato (preferiblemente, el espacio predeterminado separado del sustrato), pueden formarse partículas finas de plata metálica, en comparación con el método convencional. Las partículas de plata metálica finas aumentan la densidad de la capa de plata formada y, de este modo, aumentan la reflectancia.

Los presentes inventores llevaron a cabo muchos experimentos y varios años de estudios y encontraron que se pueden obtener partículas de tamaño nanométrico (preferiblemente partículas de plata que tienen un diámetro de 2 a 30 Å) sólo en unas condiciones específicas, y por lo tanto lograr la presente realización. En la condición específica, cada una de la solución de plata y la solución reductora tiene una temperatura de 20°C a 35°C. Además, la solución de plata y la solución reductora se rocían en una relación de 1 a 2 equivalentes del agente reductor con respecto a 1 equivalente de plata iónica con una velocidad de 100 ml/minuto a 300 ml/minuto mediante una presión de aire de 2 kg/cm<sup>2</sup> a 7 kg/cm<sup>2</sup>.

Por otra parte, la solución de plata puede incluir además otro metal iónico diferente de la plata iónica. El otro metal iónico puede ser aluminio, oro o níquel iónicos. Específicamente, el otro metal iónico puede ser aluminio iónico.

En el caso de que la solución de plata esté constituida únicamente por plata iónica, es preferible que el 99,5% en peso de las nanopartículas de plata estén contenidas en todas las partículas de tamaño nanométrico obtenidas por reducción. En el caso de que la solución de plata incluya otro metal iónico, es más preferible que el 99,75% en peso de las nanopartículas de plata estén contenidas en todas las partículas de tamaño nanométrico obtenidas por la reducción. Si la relación de las partículas de plata de tamaño nanométrico es menor que la anterior, la reflectancia en una región de longitud de onda corta puede ser baja.

La solución de plata que incluye otro metal iónico (no la plata iónica) se puede preparar por varios métodos. Por ejemplo, los polvos de partículas de aluminio de tamaño nanométrico se pueden mezclar con una primera solución que contiene la plata iónica. Selectivamente, una primera solución que contiene la plata iónica y una segunda solución que contiene polvos de partículas de aluminio de tamaño nanométrico se mezclan entre sí. Además, puede prepararse la solución de plata que contiene una sal de plata junto con una sal de aluminio.

Por consiguiente, cuando se rocían la solución de plata y la solución reductora, para evitar las agregaciones de la plata iónica contenida en la solución de plata y el otro metal iónico, la solución de plata que contiene el otro metal iónico puede ser tratada térmicamente durante 0,5 a 2 horas a una temperatura de 20°C a 60°C. Además, en el caso de que un neutrón térmico sea irradiado a la solución de plata tratada térmicamente durante varios minutos, pueden disminuirse adicionalmente las agregaciones.

De acuerdo con el método anterior para la deposición no electrolítica de la plata metálica de tamaño nanométrico, se puede formar una capa de plata que tiene plata metálica de tamaño nanométrico depositada sobre el sustrato. Una placa de acuerdo con la presente realización puede tener la plata metálica de tamaño nanométrico depositada.

En este caso, es preferible que la plata metálica de tamaño nanométrico tenga un diámetro de 2 Å a 30 Å. Si el diámetro no está en el intervalo, la reflectancia y la durabilidad pueden deteriorarse. También, más preferiblemente, la capa de plata tiene un espesor de 110 nm a 150 nm. Si el espesor es inferior a 110 nm, los rayos ultravioleta o los rayos visibles pueden pasar a través de la capa de plata. Si el espesor es de más de 150 nm, el efecto no se incrementa en gran medida.

Además, en el método para la deposición no electrolítica de la plata metálica y el sustrato depositado con la plata metálica, el sustrato puede ser un sustrato de vidrio o un sustrato de cuarzo. Como sustrato de vidrio, es preferible un sustrato de vidrio con bajo contenido de hierro. Un reflector en el que la plata metálica de tamaño nanométrico se deposita sobre el sustrato de vidrio es adecuado para un espejo reflectante. En este caso, se puede obtener una imagen clara, en comparación con el espejo reflectante convencional.

La presente invención puede entenderse mediante los siguientes ejemplos. Sin embargo, los siguientes ejemplos son sólo para proporcionar ejemplos de la presente invención. Por lo tanto, la presente invención no está limitada a los mismos.

**Ejemplo 1:** Un método para deposición no electrolítica usando una solución de plata que incluye plata de tamaño nanométrico

En primer lugar, se preparó una solución de plata como sigue. Es decir, se disolvieron 25,4 g de nitrato de plata con 100 g de agua destilada (agua pura) y luego se añadió 10% de hidróxido de amonio de manera que la solución tenía un pH de 10 a 11. Después de añadir 2,5 g de un agente dispersante a la solución, se añadió agua pura a fin de que la solución entera tuviera un volumen de 500 ml. La solución preparada se agitó a una temperatura de -2 a 4°C. La disolución agitada se usó para la solución de plata.

Con el fin de formar una solución reductora, se disolvieron 15 g de hidrato de hidracina y 30 ml de etanol en 455 ml de agua pura y se mantuvo la temperatura de la solución en el intervalo de 0 a 4°C. La solución se utilizó para la solución reductora.

A continuación, en el estado en que la temperatura de las soluciones se mantuvo en un intervalo de 20 a 35°C, se rocieron la solución de plata y la solución reductora a un espacio separado por 1 a 10 cm de distancia de un sustrato de vidrio (fabricado por Asahi Glass, espesor: 3,2 mm, ancho: 1,0 mm, longitud: 1,0 mm). Se rocieron en una relación de 1 equivalente del hidrato de hidracina por 1 equivalente del nitrato de plata. Y, el ángulo entre el sustrato

de vidrio y cada una de las boquillas para rociar las soluciones de plata y reductora era de aproximadamente 45°. Además, las soluciones se rociaron a una velocidad de 100 ml/minuto a 300 ml/minuto mediante una presión de aire de 2 kg/cm<sup>2</sup> a 7 kg/cm<sup>2</sup> a través de las boquillas.

5 Los presentes inventores encontraron que se pueden obtener partículas de tamaño nanométrico (preferiblemente partículas de plata de un diámetro de 2 a 30 Å) sólo en condiciones específicas. Las condiciones se refieren a la presión del aire, la relación de equivalentes del hidrato de hidracina por 1 equivalente del nitrato de plata, la temperatura y el volumen de la solución. Los resultados de los ensayos se muestran en la siguiente Tabla 1 a la Tabla 5.

10

[Tabla 1: resultado que depende de la presión del aire]

| Menos que 2 kg/cm <sup>2</sup>   | 2 a 5 kg/cm <sup>2</sup>                                 | Más que 5 kg/cm <sup>2</sup>   |
|--|--|--------------------------------|
| Se formaron partículas no uniformes que tenían diámetros de 10 a 200 nm. | Se formaron partículas que tenían diámetros de 2 a 30 Å. | No se formaron nanopartículas. |

En el resultado que depende de la presión de aire, las nanopartículas que tienen un diámetro de 2 a 30 Å sólo se formaron a una presión de aire de 2 a 5 kg/cm<sup>2</sup>.

15

[Tabla 2: resultado que depende del equivalente o equivalentes del hidrato de hidracina por 1 equivalente del nitrato de plata]

| Menos de 1 equivalente   | 1 a 2 equivalentes  | Más que 2 equivalentes  |
|--|---|---|
| El espesor de la capa de metal de plata de tamaño nanométrico no era uniforme. | El espesor de la capa metálica de plata de tamaño nanométrico podría ser controlado fácilmente. | No se formó una capa metálica de plata de tamaño nanométrico. |

En el resultado de acuerdo con el equivalente del hidrato de hidracina por 1 equivalente del nitrato de plata, el espesor de la capa metálica de plata de tamaño nanométrico no era uniforme en el caso de que el equivalente del hidrato de hidracina fuera menor que 1. La capa metálica de plata de tamaño nanométrico no se formó en el caso de que el equivalente del hidrato de hidracina sea superior a 2. Por otra parte, el espesor de la capa metálica de plata de tamaño nanométrico podría controlarse fácilmente sólo en el caso de que el equivalente del hidrato de hidracina sea de 1 a 2.

20

25

[Tabla 3: resultado dependiente de la temperatura]

| Menos que 20°C   | 20 a 35°C  | Más que 35°C   |
|--|--|--|
| No se formaron nanopartículas ni capa metálica, y se formaron manchas. | Se formaron partículas que tenían diámetros de 2 a 30 Å. | La rugosidad superficial fue inferior debido a las agregaciones. |

En el resultado dependiente de la temperatura, en el caso de que la temperatura sea inferior a 20°C, no se formaron las nanopartículas ni la capa metálica, y se formaron manchas. En el caso de que la temperatura fuese superior a 35°C, la rugosidad superficial fue inferior debido a las agregaciones.

30

[Tabla 4: resultado que depende del volumen de cada una de las soluciones]

| Menos de 100 mL  | 100 a 300 mL   | Más de 300 mL  |
|--|--|--|
| No se podía controlar el espesor de la capa metálica de plata de tamaño nanométrico. | Se podía controlar fácilmente el espesor de la capa. | No se podía controlar el espesor de la capa metálica de plata de tamaño nanométrico. |

En el resultado dependiendo del volumen de cada una de las soluciones, el espesor de la capa metálica de plata de tamaño nanométrico no podía controlarse en el caso de que el volumen fuese inferior a 100 ml y en el caso de que el volumen fuese superior a 300 ml. En el caso de un volumen de 100 a 300 ml, el espesor de la capa podía ser controlado fácilmente.

35

40

[Tabla 5: espesor de la capa metálica de plata de tamaño nanométrico dependiente del tiempo de rociado en el estado en que el volumen de cada una de las soluciones era de 100 a 300 ml]

|             |             |             |             |             |
|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 30 segundos | 45 segundos | 50 segundos | 60 segundos | 90 segundos |
| 50 nm       | 70 nm       | 90 a 100 nm | 110 nm      | 150 nm      |

En el estado en que el volumen era de 100 a 300 ml, las soluciones se rociaron durante 30 segundos, 45 segundos, 50 segundos, 60 segundos y 90 segundos, respectivamente. De este modo, cada una de las capas metálicas de plata de tamaño nanométrico formadas tenía un espesor diferente.

45

De acuerdo con la condición anterior, la solución de plata y la solución reductora se mezclaron en el espacio por encima del sustrato de vidrio, y se redujo la plata iónica contenida en la solución de plata, formando de este modo la partícula de plata que tenía un diámetro de 2 a 30 Å. Las partículas de plata de tamaño nanométrico se depositaron

sobre el sustrato de vidrio (véase la figura 1), y de este modo se formó una capa de plata que tenía un espesor de 5 nm ~ 1 µm. En este caso, podría variarse el espesor de la capa de plata dependiendo de la cantidad de rociado y del tiempo de rociado de la solución de plata y de la solución reductora y del volumen del agente reductor. En la realización, se fabricaron las capas de plata, cada una de las cuales tenía un espesor de 50, 70, 100, 120, 130 y 150 nm, para formar una placa cada una con la capa de plata.

A continuación, se limpiaron las placas utilizando agua pura para eliminar materiales no reaccionados. Las nanopartículas de plata de la placa fabricada se observaron mediante un microscopio electrónico (Modelo Joel JSM 2401F).

Ejemplo 2: método para deposición no electrolítica usando una solución de plata que incluye partículas de tamaño nanométrico de plata y aluminio

En primer lugar, se formó una solución de plata preliminar que contenía plata iónica a través del mismo método que en el ejemplo 1.

Además, se formó por separado una solución de aluminio disolviendo 0,045 g de nitrato de aluminio en 30 g de agua pura. La solución de aluminio se mezcló con la solución de plata anterior para preparar una solución de plata que contenía la plata iónica y el aluminio iónico.

Y se prepararon 500 ml de una solución reductora mezclando 8% de d+glucosa, 2% de etanol y 3% de soda cáustica como agente reductor con agua pura.

A continuación, en el estado en que la temperatura se mantuvo en un intervalo de 20 a 35°C, la solución de plata y la solución reductora se rociaron a un espacio separado de 1 a 30 cm de distancia de un sustrato de vidrio (fabricado por Asahi Vidrio, un vidrio plano, espesor: 3,2 mm, ancho: 1,0 mm, longitud: 1,0 mm). Se rociaron en una relación de 2 equivalentes de la d+glucosa por 1 equivalente del nitrato de plata. Y, el ángulo entre el sustrato de vidrio y cada una de las boquillas para rociar la plata y las soluciones reductoras era de aproximadamente 45°. Además, las soluciones se rociaron con una velocidad de 100 ml/minuto a 300 ml/minuto mediante una presión de aire de 2 kg/cm<sup>2</sup> a 7 kg/cm<sup>2</sup> a través de las boquillas.

De acuerdo con la condición anterior, la solución de plata y la solución reductora se mezclaron en el espacio por encima del sustrato de vidrio y se redujo la plata iónica (incluyendo el aluminio iónico) contenida en la solución de plata, formando así la partícula de plata (incluyendo la partícula de aluminio) que tiene un diámetro de 2 a 30 Å. Las partículas de plata de tamaño nanométrico (incluidas las partículas de aluminio) se depositaron sobre el sustrato de vidrio (véase la figura 1), y por lo tanto se formó una capa de plata con un espesor de 5 nm ~ 1 µm. En este caso, el espesor de la capa de plata podía variarse dependiendo de la cantidad rociada y del tiempo de rociado de la solución de plata y de la solución reductora y del volumen del agente reductor.

A continuación, se limpiaron las placas usando agua pura para eliminar los materiales no reaccionados.

Ejemplo 3: deposición no electrolítica de nanopartículas, que incluye etapas de tratamiento térmico e irradiación de neutrones

En primer lugar, se preparó una solución de plata. Es decir, se disolvieron 17 g de nitrato de plata y 0,94 g de nitrato de aluminio en 100 g de agua destilada (agua pura) y luego se añadió 10% de hidróxido de amonio de manera que la solución tenía un pH de 9,5 a 10,5. Después de añadir 2,5 g de un agente dispersante a la solución, se añadió agua pura de manera que la solución completa tuviera un volumen de 500 ml. La solución preparada se agitó a una temperatura de -2 a 4°C. La disolución agitada se usó para la solución de plata que contenía la plata iónica y el aluminio iónico.

En este caso, se eliminaron la plata iónica y el aluminio iónico no reaccionados mediante una resina de intercambio iónico. Para evitar las agregaciones de la plata iónica y del aluminio iónico, se trató térmicamente la solución de plata que contenía la plata iónica y el aluminio iónico durante 0,5 a 2 horas a una temperatura de 25 a 50°C, y se irradió el neutrón térmico a la solución durante 3 minutos a razón de 1,25 x 10<sup>9</sup> n/cm<sup>2</sup>/s.

Se preparó una solución reductora por el mismo método que en el ejemplo 2.

A continuación, se roció la solución de plata, que contenía la plata iónica y el aluminio iónico y que había sido irradiada mediante neutrones, y la solución reductora por el mismo método que en el ejemplo 2. De este modo, se formó la capa de plata sobre el sustrato de vidrio. En este caso, podía variarse el espesor de la capa de plata dependiendo de la cantidad de rociado y del tiempo de rociado de la solución de plata y de la solución reductora y del volumen del agente reductor.

Ejemplos comparativos 1 a 5: Un reflector que incluye una capa de plata convencional

Como ejemplos comparativos, se prepararon los reflectores de la siguiente manera.

Ejemplo comparativo 1: Se preparó un reflector que tenía una capa de recubrimiento de plata. La capa de electrodeposición de plata se formó por un método en húmedo. En el reflector, se formaron secuencialmente un sustrato de vidrio, una capa de electrodeposición de plata formada por el método en húmedo, una capa de cobre y una pluralidad de una pluralidad de capas de pintura. El reflector era un reflector convencionalmente comercial usado para una energía solar.

Ejemplo comparativo 2: Se preparó un reflector en el que se formó una capa de electrodeposición de plata sobre una placa de aluminio. La capa de electrodeposición de plata se formó por un método en seco. 99,9% de la plata se depositó sobre la placa de aluminio mediante una deposición al vacío a una presión de  $10^{-6}$  Torr. El espesor de la capa de electrodeposición de plata era de 3 Å. El reflector era un reflector convencionalmente comercial usado para energía solar.

Ejemplo comparativo 3: Se preparó una placa comercial mediante una placa de aluminio anodizando. Se formó una película de óxido sobre la superficie de la placa de aluminio. El reflector era un reflector convencionalmente comercial utilizado para energía solar.

Ejemplo comparativo 4: Se preparó un reflector que tenía una capa protectora formada sobre una superficie frontal. Era una estructura opuesta a la del reflector convencional usado para energía solar. Mediante recubrimiento por rociado de una resina poliésterica con un espesor de 20  $\mu\text{m}$  sobre la capa de plata producida por el ejemplo 3, el reflector tenía una estructura de una capa polimérica / capa de plata de tamaño nanométrico / sustrato de vidrio. El reflector se probó en la situación en que se usó la capa recubierta de polímero como superficie frontal.

Ejemplo comparativo 5: Se preparó un espejo convencional en el que se apilaron una capa de plata y una capa de cobre sobre un sustrato de vidrio.

Ejemplo experimental 1: ensayo de medición de la reflectancia

La reflectancia de cada uno de los reflectores fabricados mediante los ejemplos y los ejemplos comparativos se midió usando el equipo Shimadzu modelo UV-3100PC.

En primer lugar, se midió la reflectancia de la placa (reflector), que tenía la capa de plata con un espesor de 110 nm y se fabricó mediante el ejemplo 1, y la reflectancia de los reflectores fabricados por los ejemplos comparativos 1 y 2. Los resultados se muestran en la figura 2. En la figura 2, ④ representa un espectro general de energía solar. Como se muestra en la figura 2, en comparación con el ejemplo 1, se deterioró la reflectancia de rayos visibles y de rayos infrarrojos (de aproximadamente 380 a aproximadamente 1.000 nm) en los ejemplos comparativos 1 y 2. Particularmente, en los ejemplos comparativos 1 y 2, la reflexión no se generó eficientemente en una región de longitud de onda corta (350-400nm), y, por lo tanto, la eficiencia de la reflexión es baja.

Se midió la reflectancia de la placa, que tenía la capa de plata con el espesor de 110 nm y se fabricó mediante el ejemplo 1, y la reflectancia de los reflectores fabricados mediante los ejemplos comparativos 3 y 4. Los resultados se muestran en la figura 3. Como se muestra en la figura 3, en comparación con el ejemplo 1, la reflectancia de los rayos visibles (de aproximadamente 380 a aproximadamente 780 nm) se deterioró en gran medida en los ejemplos comparativos 3 y 4.

Además, se midió la reflectancia de la placa, que tenía la capa de plata con un espesor de 110 nm y se fabricó mediante el ejemplo 1, y se midió la reflectancia del reflector fabricado mediante el ejemplo comparativo 5. Los resultados se muestran en la figura 4. Como se muestra en la figura 4, la reflectancia del ejemplo 1 era alta en toda la región.

Ejemplo experimental 2: una prueba de medición de la densidad

La densidad de los reflectores fabricados mediante los ejemplos y los ejemplos comparativos se midió a través de un método de interferencia óptica usando el Modelo Zaigo NV6300.

Es decir, tal como se muestra en la figura 5, en la reflectancia de la placa, que tenía la capa de plata con un espesor de 110 nm y se fabricó mediante el ejemplo 1, la superficie de la capa de plata era plana y densa. El valor de la densidad medida usando el modelo Zaigo NV6300 fue de PV 2,279 Ra 0,273. Es decir, la densidad era superior.

Por otra parte, como se muestra en la figura 6, la placa de reflectancia, que tenía la capa de plata fabricada mediante la deposición al vacío en el ejemplo comparativo 2, el valor fue PV 3,47 Ra 0,51. Por lo tanto, puede observarse que el reflector de acuerdo con la presente invención tenía una densidad considerablemente excelente.

La figura 7 es una vista esquemática que muestra una eficiencia de reflexión de acuerdo con una densidad. El reflector de la presente realización tenía una densidad excelente, y por lo tanto tenía una alta reflectancia.

5 Ejemplo Experimental 3: Prueba que mide la reflectancia dependiendo del espesor de la capa de plata

Con respecto a los reflectores que tienen las capas de plata formadas por el ejemplo 1, se probó un grado de fuga de luz dependiendo del espesor.

10 Es decir, en las capas de reflexión fabricadas de acuerdo con el ejemplo 1, las capas de plata tenían un espesor de 50 nm, 70 nm, 100 nm, 110 nm y 150 nm, respectivamente. La fuga de luz se midió mediante la medición de la reflectancia a través del modelo Shimadzu UV-3100PC.

15 El resultado se muestra en la figura 8 y en la Tabla 6. Cuando la capa de plata tenía un espesor inferior a 100 nm, hubo fuga de luz. Teniendo en cuenta una cantidad de rayos infrarrojos generados (el grado de la fuga de luz), era más preferible que la capa de plata tuviera un espesor de 110 nm o más de 110 nm.

20 El resultado se muestra en la FIG. 8 y la Tabla 6. Cuando la capa de plata tenía espesor inferior a 100 nm, la luz se filtró. Teniendo en cuenta una cantidad de rayos infrarrojos generados (el grado de la fuga de luz), era más preferible que la capa de plata tuviera un espesor de 110 nm o más de 110 nm.

[Tabla 6: Reflectancia dependiendo del espesor de la capa de plata]:

| Espesor de la capa de plata (nm) | Fuga de luz mediante un análisis (%) |              |                 |
|----------------------------------|--------------------------------------|--------------|-----------------|
|                                  | Rayo ultravioleta                    | Rayo visible | Rayo infrarrojo |
| 50                               | Sí                                   | Sí           | Sí              |
| 70                               | Sí                                   | Sí           | Sí              |
| 100                              | Sí                                   | No           | Cantidad: 0,06  |
| 110                              | Sí                                   | No           | Cantidad: 0,03  |
| 12                               | No                                   | No           | Cantidad: 0,03  |
| 150                              | No                                   | No           | Cantidad: 0,03  |

25 Ejemplo experimental 4: Prueba que mide la reflectancia de un reflector que tiene una capa de plata con un espesor de 110 nm

Con respecto a los reflectores que tienen las capas de plata formadas mediante el ejemplo 1 y los ejemplos comparativos 1 a 5, se midió la reflectancia con el fin de comparar las cualidades.

30 Es decir, la capa de plata del reflector de acuerdo con el ejemplo 1, tenía un espesor superior a 110 nm, y se midió la reflectancia el Modelo Perkin Elmer 1050. El resultado se muestra en las figuras 2, 3 y 4, y en la siguiente Tabla 7.

|                       | Tipo de reflector   | material del sustrato | material de la capa de reflexión | Reflectancia inicial a 550nm [%] | Reflectancia total | Reflexión a longitud de onda corta |
|-----------------------|---|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------|------------------------------------|
| Ejemplo 1             | un espécimen del ejemplo 1  | vidrio                | plata                            | 96,4                             | 95                 |                                    |
| Ejemplo comparativo 1 | reflector comercial utilizado para energía solar                                    | vidrio                | plata                            | 93,5                             | 90                 | sin reflexión                      |
| Ejemplo comparativo 2 |   | aluminio              | plata                            | 91,5                             | 91                 |                                    |
| Ejemplo comparativo 3 |   | aluminio              | anodizado                        | 89,0                             | 87                 |                                    |
| Ejemplo comparativo 4 | un reflector que tiene una capa una protectora formada sobre una superficie frontal | vidrio                | plata                            | 87,0                             | 89                 | sin reflexión                      |
| Ejemplo comparativo 5 | un espejo convencional  | vidrio                | plata                            | 87,0                             | 80                 | sin reflexión                      |

35 Ejemplo experimental 5: Prueba que mide la reflectancia dependiendo del tiempo transcurrido

Con respecto al reflector de acuerdo con los ejemplos 1 y 2, y el ejemplo comparativo 1, se midieron la reflectancia inicial y la reflectancia del tiempo transcurrido en los rayos visibles utilizando el modelo Shimadzu UV-3100PC.

5 La prueba para la reflectancia dependiendo del tiempo transcurrido fue para saber si la flexibilidad se mantuvo continuamente en las diferentes condiciones exteriores, tales como el día y la noche, una alta temperatura, en el frío, en alta humedad y en el viento. La durabilidad se evaluó midiendo la reflectancia del reflector expuesto a una cámara de envejecimiento (lámpara de xenón Atlas Ci-3000, 2800KJ/m<sup>2</sup>/h), después de 500 horas, 1.000 horas, 2.000 horas y 3.000 horas. La humedad fue del 85%, y la temperatura fue de 60°C.

10 El resultado se muestra en la tabla 8. La reflectancia inicial del reflector de acuerdo con los ejemplos 1 y 2 es más alta que la reflectancia inicial del reflector de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 en un 3%. La reflectancia del tiempo transcurrido del reflector de acuerdo con los ejemplos 1 y 2 es mayor que la reflectancia del tiempo transcurrido del reflector de acuerdo con el ejemplo comparativo 1 en un 3% a 4%.

[Tabla 8: Reflectancia inicial y reflectancia del tiempo transcurrido]

|                       | Reflectancia inicial (%) | Reflectancia del tiempo transcurrido (%) |             |             |             |
|-----------------------|--------------------------|--|-------------|-------------|-------------|
|                       |                          | 500 horas                                | 1.000 horas | 2.000 horas | 3.000 horas |
| Ejemplo 1             | 96,4                     | 96,0                                     | 95,5        | 94,9        | 94,0        |
| Ejemplo 2             | 96,6                     | 96,2                                     | 95,6        | 95,2        | 94,1        |
| Ejemplo comparativo 1 | 93,5                     | 93,0                                     | 92,2        | 91,8        | 90,2        |

15 Si la reflectancia del reflector en la presente invención se elevaba en aproximadamente un 2%, como en la tabla 7, se podía mejorar una unidad de productividad por año correspondiente a un grado de (un área de 2.000.000 m<sup>2</sup>) X (tasa de conversión de energía) X (reflectancia), de acuerdo con Modelo de Simulación SEGS de 200MW con referencia a una central térmica solar de 200MW. Por lo tanto, podría reducirse considerablemente el costo.

20 De acuerdo con la presente invención, mediante el rociado de una solución de plata que incluye plata iónica que se va a reducir a plata metálica, y una solución reductora, un agente reductor para reducir la solución de plata en el mismo momento que una región predeterminada por encima del sustrato, se forman partículas de plata metálicas que tienen un diámetro menor a 30 Å, y se forma una capa de plata con un espesor no mayor a 110 nanómetros sobre el sustrato mediante una deposición que tiene plata metálica de tamaño nanométrico.

25 También, puesto que la capa de plata tiene partículas de plata de tamaño nanométrico, puede aumentarse la densidad. De este modo, la placa puede utilizarse para un reflector que tiene una reflectancia considerablemente excelente.

30 El reflector de acuerdo con la presente invención tiene una eficiencia de reflexión considerablemente excelente en comparada con el reflector solar convencional. Por lo tanto, la pérdida de luz generada en la reflexión de la luz solar puede minimizarse, y la eficiencia de reflexión puede maximizarse. En consecuencia, en un sistema generador eléctrico solar CPV y una central térmica solar que utiliza energía solar, se pueden mejorar las características en la generación de energía.

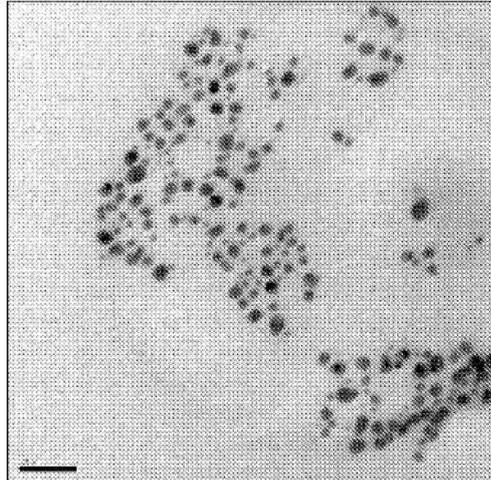
35 De este modo, cuando se utiliza la placa para un espejo reflectante, se puede obtener una imagen clara, comparada con el espejo reflectante convencional.

40 Si bien esta invención se ha descrito en relación con lo que actualmente se considera que son ejemplos de realizaciones prácticas, debe entenderse que la presente invención no se limita a las realizaciones descritas aquí, sino que, por el contrario, pretende cubrir varias modificaciones y disposiciones equivalentes incluidas dentro del espíritu y alcance de las reivindicaciones adjuntas.

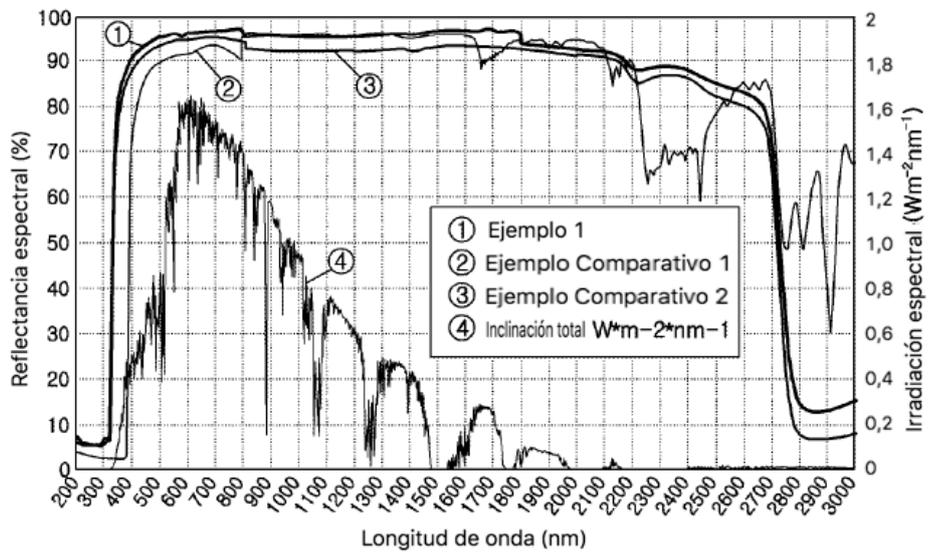
## REIVINDICACIONES

1. Un método para deposición no electrolítica de plata metálica de tamaño nanométrico que comprende las etapas de  
5 preparar una solución de plata y una solución reductora, la solución de plata que incluye plata iónica que se va a reducir a plata metálica y la solución reductora que incluye un agente reductor para reducir la solución de plata; y rociar la solución de plata preparada y la solución reductora preparada al mismo tiempo en una región predeterminada por encima de un sustrato, estando dicha región predeterminada separada del sustrato,  
10 en donde cada solución de plata y cada solución reductora tienen una temperatura de 20°C a 35°C y la solución de plata y la solución reductora se rocían en una relación de 1 a 2 equivalentes del agente reductor por equivalente de plata iónica con una velocidad de 100 mL/minuto a 300 mL/minuto con una presión de aire de 2 kg/cm<sup>2</sup> a 5 kg/cm<sup>2</sup>, de modo que la capa de plata, cuando la plata metálica tiene un diámetro de 2 Å a 30 Å, se deposita, forma un sustrato.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en donde el sustrato es un sustrato de vidrio.
3. El método de la reivindicación 1, en donde la solución de plata comprende además otro metal iónico diferente de la plata iónica.
- 20 4. El método de la reivindicación 3, en donde el otro metal iónico es aluminio iónico.
5. El método de una de las reivindicaciones 3 o 4, en donde la etapa de rociar la solución de plata y la solución reductora comprende además una etapa de tratamiento térmico de la solución de plata que incluye al otro metal iónico durante 0,5 a 2 horas a una temperatura de 20°C a 60°C.
- 25 6. El método de la reivindicación 5, en donde la etapa de rociar la solución de plata y la solución reductora comprende además una etapa de aplicación de neutrones a la solución de plata tratada térmicamente por irradiación.
- 30 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el tiempo de rociado de la solución de plata y la solución reductora está adaptado para conseguir una capa de plata que tiene un espesor de al menos 110 nm, preferiblemente 110-150 nm.
- 35 8. Un reflector depositado por el método para la deposición no electrolítica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

【FIG. 1】



【FIG. 2】



【FIG. 3】

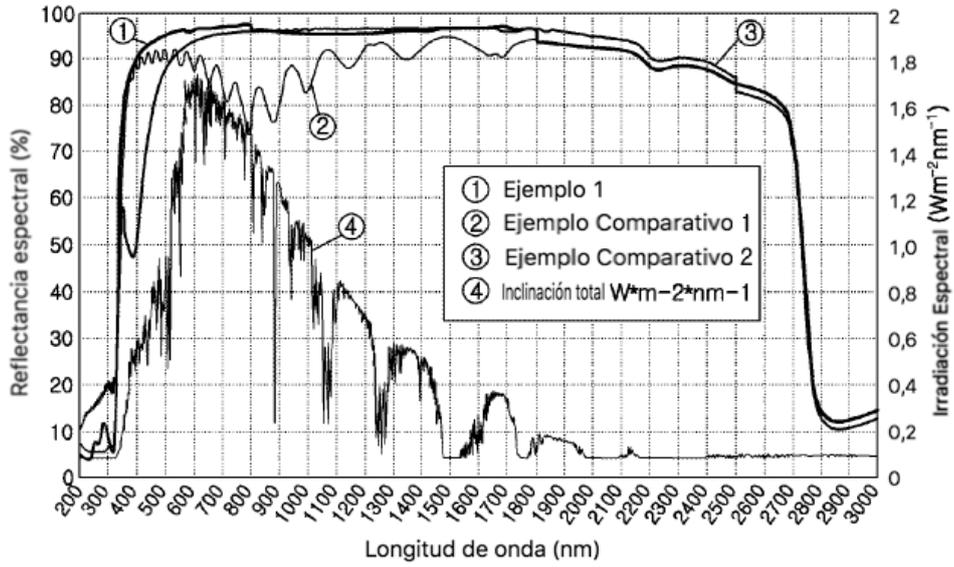
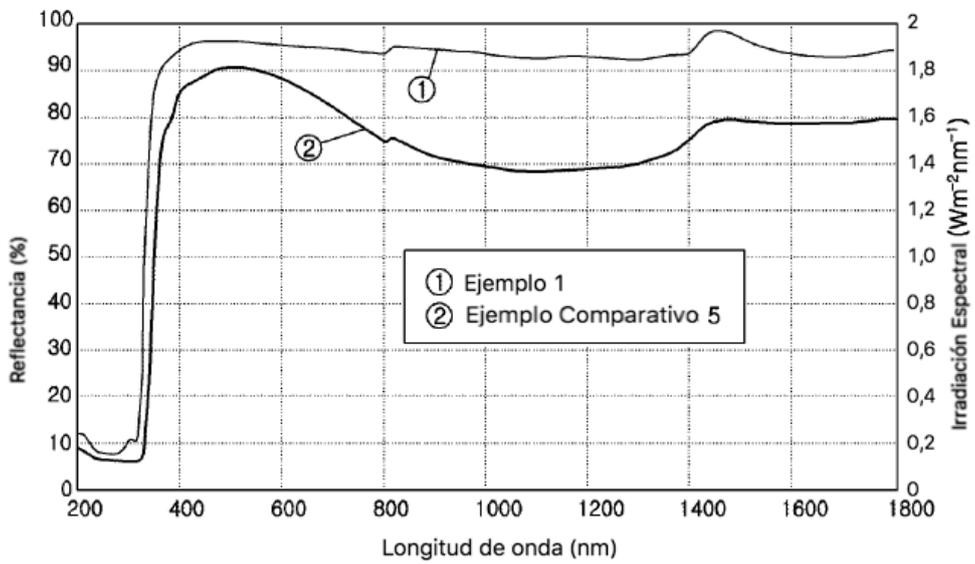
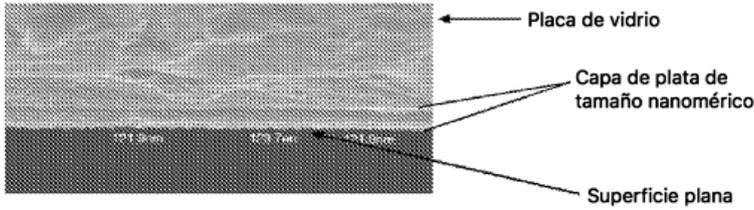


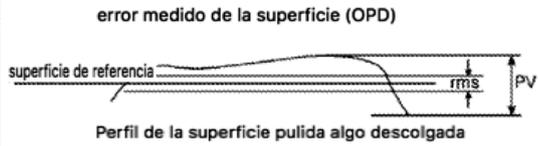
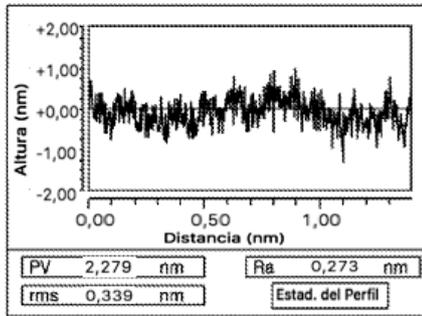
FIG. 4】



【FIG. 5】

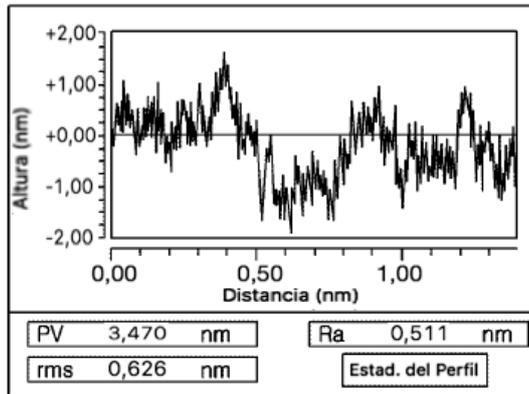


• Lisura del reflector de recubrimiento de plata de tamaño nanométrico produce mayor reflectancia



- 2,279nm : Pico a valle - PV
- 0,339nm : Raíz media cuadrada - RMS
- 0,273nm : Promedio de la línea central - Ra

【FIG. 6】



- 3,47nm : Pico a valle - PV
- 0,63nm : Raíz media cuadrada - RMS
- 0,51nm : Promedio de la línea central - Ra

【FIG. 7】

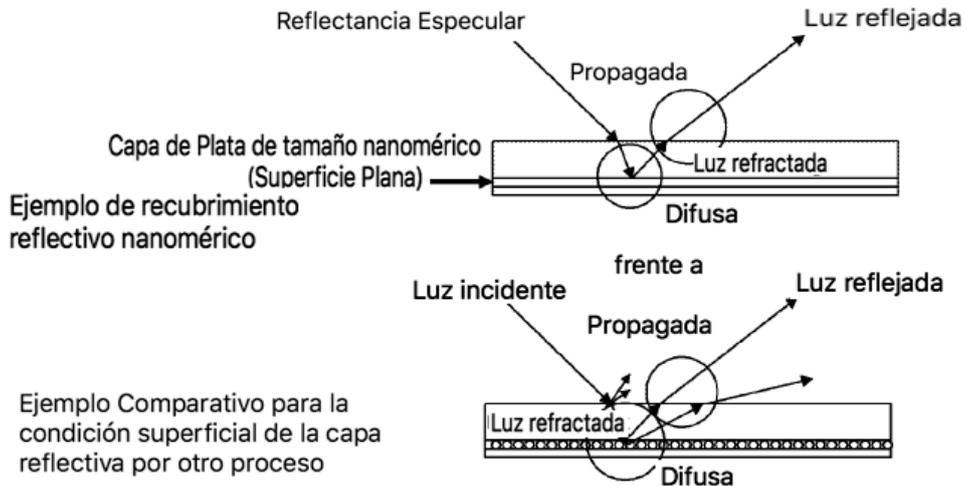


FIG. 8】

