

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 403**

51 Int. Cl.:

F24J 2/48	(2006.01)	G02B 1/11	(2015.01)
C23C 14/08	(2006.01)		
C23C 28/04	(2006.01)		
C23C 28/00	(2006.01)		
C23C 14/06	(2006.01)		
F24J 2/46	(2006.01)		
G02B 5/08	(2006.01)		
G02B 5/20	(2006.01)		
G02F 1/01	(2006.01)		
G02F 1/15	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.03.2014 PCT/FR2014/050590**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.09.2014 WO14140499**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.03.2014 E 14719519 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2017 EP 2976577**

54 Título: **Material absorbente y panel solar que utiliza dicho material**

30 Prioridad:

15.03.2013 FR 1352344

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

28.03.2018

73 Titular/es:

**VISSMANN FAULQUEMONT (33.3%)
Avenue André Gouy
57380 Faulquemont, FR;
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) (33.3%) y
UNIVERSITÉ DE LORRAINE (33.3%)**

72 Inventor/es:

**MERCS, DAVID;
CAPON, FABIEN y
CORVISIER, ALAN**

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 661 403 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

Material absorbente y panel solar que utiliza dicho material

Definiciones

[0001] Cualquier cuerpo a la temperatura T sometido a una radiación electromagnética de longitud de onda λ y de energía incidente $E(\lambda, T)$ transmite, absorbe o refleja una parte de la misma según la relación (1) siguiente:

$$E(\lambda, T) = E_t(\lambda, T) + E_a(\lambda, T) + E_r(\lambda, T) = \tau \cdot E(\lambda, T) + \alpha \cdot E(\lambda, T) + \rho \cdot E(\lambda, T) \quad (1)$$

donde τ , α , ρ son, respectivamente, los coeficientes de transmisión, absorción y reflexión del material. Estos coeficientes se denominan, asimismo, transmitancia, absorbancia y reflectancia. El principio de conservación de la energía total incidente permite vincular estos coeficientes entre sí, de acuerdo con la relación: $\tau + \alpha + \rho = 1$.

En el caso en que el cuerpo considerado sea opaco a la radiación incidente ($\tau=0$), su absorbancia es complementaria a su reflectancia ($\alpha=1-\rho$).

[0002] La emisividad de un material expresa su capacidad de emitir una radiación en relación con un cuerpo negro, que absorbe toda la energía que recibe y que emite toda la energía que absorbe para conservar su equilibrio térmico (emisividad $\varepsilon = 1$), situado en las mismas condiciones de temperatura y de longitud de onda. La ley de Kirchhoff determina que en un equilibrio térmico (temperatura constante) y para una longitud de onda específica, la emisividad (ε) es igual a la absorbancia. Por lo tanto, para una longitud de onda específica, la emisividad puede definirse de la manera siguiente: $\varepsilon = 1-\rho$ y, si se trata de un cuerpo opaco: $\varepsilon = 1-\rho$.

[0003] La refracción es un fenómeno de desviación de una onda electromagnética cuando su velocidad de propagación cambia entre dos medios y se produce, por lo general, en la interfaz entre estos dos medios. En el caso general de materiales absorbentes o metálicos, el índice de refracción se define por un número complejo con el fin de dar cuenta de la atenuación de las ondas en el medio. El índice de refracción se anota, a continuación, $N = n + i.k$, siendo n y k el índice óptico y el coeficiente de extinción o de atenuación, respectivamente. El índice óptico n se define como la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de propagación de la onda considerada en el medio. En el caso de un medio no absorbente $k = 0$ (sin interacción entre la onda y el medio), el índice de refracción es igual al índice óptico n . El coeficiente de reflexión de una radiación electromagnética en la interfaz entre dos medios depende del índice de refracción de estos dos medios. De manera simplificada, para una incidencia normal, la reflectancia en la interfaz entre dos medios 1 y 2, oscilando la radiación entre 1 y 2, puede expresarse de la manera siguiente:

$$\rho_{1-2} = [(n_2-n_1)^2 + (k_2-k_1)^2] / [(n_2 + n_1)^2 + (k_2 + k_1)^2] \quad (2)$$

Campo técnico y estado de la técnica

[0004] La presente invención se refiere a un material absorbente novedoso, que presenta características de reflectancia infrarroja específicas. La invención se puede aplicar, especialmente, en la fabricación de paneles solares y, en particular, los paneles solares térmicos.

[0005] En la solicitud de patente WO2012069718, se describe con detalle la problemática de los materiales absorbentes para los paneles solares, que se resume en el presente documento.

[0006] Para elaborar un panel solar térmico eficaz, se estudia un material que tiene una absorción máxima (> 90 %) en la región visible y el infrarrojo cercano (longitudes de onda $0,4 < \lambda < 2,5 \mu\text{m}$) y una emisividad infrarroja mínima (< 10 %) para longitudes de onda λ comprendidas normalmente entre 6 y 10 μm , con el fin de absorber al máximo la energía solar al mismo tiempo que se limitan al máximo las pérdidas de energía por radiación térmica cuando el panel se encuentra caliente. Cuando el panel solar térmico está en funcionamiento normal, la energía solar se convierte en calor, que se evacua a través de un fluido geotérmico para calentar el agua de un depósito, por ejemplo, con la ayuda de un intercambiador de calor. Mientras el fluido geotérmico circula por el panel, en las proximidades del absorbedor solar, el calor del panel se evacua y su temperatura permanece por debajo de 100-120 °C.

[0007] Por el contrario, cuando la circulación del fluido geotérmico se detiene, en el momento en que el agua del depósito ha alcanzado una temperatura deseada, por ejemplo, el fluido geotérmico es inmóvil y ya no evacua la energía acumulada por el panel mientras sigue sometido a la radiación solar; la temperatura del panel aumenta, en este caso, hasta una temperatura de equilibrio denominada temperatura de estancamiento, que puede alcanzar entre 220 y 250 °C para una insolación de 1000W/m². Una temperatura de estancamiento tan elevada conlleva una degradación rápida del fluido geotérmico, que debe renovarse a menudo; una temperatura de estancamiento como esta exige, además, la utilización de material de construcción de alto rendimiento para la

elaboración del panel, así como la instalación de sistema hidráulico para gestionar las sobrepresiones (depósito de expansión).

[0008] Con el fin de reducir la temperatura de estancamiento en el panel, en el documento de patente WO2012069718, se propone, especialmente:

- 5
- la utilización de una capa de un material con morfología de superficie variable en función de la temperatura para limitar la absorbancia del material para temperaturas superiores a una temperatura umbral, o bien
- 10
- la combinación de una capa de un material con morfología de superficie variable y de una capa absorbente de material termocrómico cuya transmitancia Tr en la radiación infrarroja (longitudes de onda superiores a $3 \mu\text{m}$) es:
 - superior a un primer umbral Tr_1 de transmisión cuando la temperatura T del material termocrómico es inferior a una temperatura crítica T_c , e
 - inferior a un segundo umbral Tr_2 de transmisión cuando la temperatura T° del material termocrómico es superior a la temperatura crítica T_c , siendo el segundo umbral de transmisión inferior al primer umbral de transmisión.
- 15

[0009] A título de ejemplo, en el documento de patente WO2012069718, se propone la elaboración de una capa absorbente de óxido de vanadio VO_2 que tiene una absorbancia bastante considerable en la región visible y el infrarrojo cercano (de $0,3$ a $1,8 \mu\text{m}$), del orden de 70 a 80% y que presenta una transmitancia infrarroja Tr variable, de manera reversible, en función de la temperatura:

- 20
- a baja temperatura ($T < T_c$), la transmitancia Tr es del orden de 90 a 100%
 - a alta temperatura ($T > T_c$), la transmitancia Tr disminuye en gran medida para alcanzar entre un 5 y un 15% .

[0010] Con una transmitancia inferior a un 15% , la capa absorbente es casi opaca a las radiaciones infrarrojas con $T > T_c$ y su emisividad es del orden de 30 a 40% , lo que da lugar a una temperatura de estancamiento inferior a la que tendría un material que no comprende la capa termocrómica.

25

[0011] En la práctica, la elaboración de paneles con una capa con morfología de superficie variable es bastante compleja a escala industrial. De la misma manera, la experiencia demuestra que la utilización de una capa de VO_2 solamente, sin capa de material con morfología de superficie variable, permite, efectivamente, reducir la temperatura de estancamiento del material, pero no lo suficiente como para limitar las degradaciones de un fluido geotérmico que circula por las proximidades del panel o para permitir la utilización de materiales más baratos para elaborar el soporte y el marco del panel.

30

Descripción de la invención

[0012] En la presente invención, se propone un material multicapa novedoso que presenta una temperatura de estancamiento débil, así como un panel solar que comprende dicho material multicapa. Más específicamente, en la invención se propone un material multicapa novedoso que comprende, al menos:

35

un soporte que presenta una reflectancia R superior a un 80% para radiaciones de longitud de onda superior a $5 \mu\text{m}$,
 una capa selectiva que comprende una combinación de óxidos de vanadio VO_2 y $\text{V}_n\text{O}_{2n+1}$, con $n > 1$, presentando dicha capa selectiva una absorbancia solar superior a un 75% para radiaciones de longitud de onda comprendida entre $0,4$ y $2,5 \mu\text{m}$ sea cual sea la temperatura T y presentando, para radiaciones de longitud de onda comprendida entre 6 y $10 \mu\text{m}$, una transmitancia Tr , tal como:

40

- $Tr > 85 \%$ para $T < T_c$, una temperatura crítica,
- $20 \% \leq Tr \leq 50 \%$ para $T > T_c$.

[0013] Existen ensayos que demuestran que una capa de VO_2 puro presenta, con $T > T_c$, una transmitancia infrarroja ($6-10 \mu\text{m}$) inferior a un 10% y, por lo tanto, es casi opaca. Para $T > T_c$, para radiaciones infrarrojas ($6-10 \mu\text{m}$), la capa selectiva según la invención se caracteriza por una transmitancia infrarroja Tr parcial, comprendida entre un 20 y un 50% y, por lo tanto, es parcialmente transparente.

45

[0014] La transmitancia infrarroja ($6-10 \mu\text{m}$) parcial de la capa selectiva según la invención, con $T > T_c$, se traduce en un coeficiente de extinción k_2 en el infrarrojo considerablemente más débil que un coeficiente de

extinción k_2' de una capa de VO_2 puro con el mismo grosor y situada en las mismas condiciones. Preferentemente, la capa selectiva según la invención tiene un coeficiente de extinción $k_2 < 4$.

1) Comportamiento con $T > T_c$ de la capa selectiva según la invención en relación con una capa de VO_2 puro

5 **[0015]** La experiencia demuestra que una capa de VO_2 puro, correctamente cristalizada y suficientemente gruesa como para presentar una absorbancia superior a un 75 % para radiaciones de longitud de onda comprendida entre 0,3 y 2,5 μm , no puede presentar una transmitancia infrarroja Tr superior a un 10 % con $T > T_c$, teniendo en cuenta un coeficiente de extinción k_2' elevado, del orden de 7. Una capa de VO_2 puro gruesa es, por lo tanto, opaca a las radiaciones infrarrojas (λ entre 6 y 10 μm para $T > T_c$).

10 **[0016]** Por el contrario, en el marco de la presente invención, la experiencia demuestra que, con la utilización de un material parcialmente transparente a la radiación infrarroja para la capa selectiva (transmitancia infrarroja Tr comprendida entre un 20 % y un 50 % con un coeficiente de extinción k_2 débil) para $T > T_c$, se obtiene un material multicapa que tiene una reflectancia infrarroja más débil (y, por lo tanto, una emisividad más considerable) para las longitudes de onda en la porción de la radiación infrarroja (6-10 μm) que la reflectancia infrarroja de otro material multicapa que comprende una capa selectiva de VO_2 puro, lo que da lugar a una temperatura de estancamiento menor que la temperatura de estancamiento de otro material multicapa que comprende una capa selectiva de VO_2 puro.

20 **[0017]** Con $T > T_c$, la experiencia demuestra, asimismo, gracias a medidas de transmisión y de reflexión por espectrometría infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) de la capa selectiva según la invención depositada sobre un sustrato de silicio, que el incremento de la transmitancia infrarroja de la capa selectiva según la invención se compensa por una disminución equivalente del valor de su reflectancia infrarroja ($\Delta Tr = -\Delta R$). Por lo tanto, la capa selectiva de acuerdo con la invención refleja en menor medida los infrarrojos que una capa de VO_2 puro situada en las mismas condiciones, conservando una absorción infrarroja con 8 μm equivalente, con el fin de que la relación (1) se compruebe siempre ($\tau + \alpha + \rho = 1$). A título de ejemplo, en la **tabla I**, que se muestra a continuación, se compara una capa de VO_2 puro y una capa VO_2 / V_4O_9 del mismo grosor, de 200 nm; se confirma, inmediatamente, que $\Delta Tr = Tr - Tr' = 0,2 = -(R - R') = -\Delta R$.

Tabla I: comparación de los valores experimentales de la absorbancia, de la transmitancia y de la reflectancia de una capa de VO_2 puro y de una capa selectiva de acuerdo con la invención, con el mismo grosor (200 nm) y para una radiación de longitud de onda de 8 μm .

$\lambda = 8 \mu m$	Capa de VO_2 puro con $T > T_c$	Capa selectiva de acuerdo con la invención (VO_2/V_4O_9) con $T > T_c$
Transmitancia (Tr)	$Tr' = 0,10$	$Tr = 0,30$
Reflectancia (R)	$R' = 0,55$	$R = 0,35$
Absorbancia (A)	$A' = 1 - Tr' - R' = 0,35$	$A = 1 - Tr - R = 0,35$

30 **[0018]** De esta manera, con $T > T_c$, una radiación infrarroja de longitud de onda comprendida entre 6 y 10 μm incidente al material multicapa según la invención, por lo tanto:

1. se refleja menos que una capa de VO_2 puro con el mismo grosor (200 nm en el ejemplo que se cita anteriormente),
2. es parcialmente absorbida por la capa selectiva con una absorbancia equivalente a la de una capa de VO_2 puro con el mismo grosor,
- 35 3. es parcialmente transmitida (entre un 20 y un 50 %) por la capa selectiva hasta la interfaz entre la capa selectiva y el soporte,
4. es reflejada casi completamente (> 80 %) por el soporte que refleja bien los infrarrojos,
- 40 5. es parcialmente retransmitida y, por lo tanto, reabsorbida parcialmente, por la capa selectiva según la invención antes de continuar con su progreso hacia el exterior del material multicapa.

[0019] En estas condiciones y teniendo en cuenta la absorbancia constante de la capa selectiva de acuerdo con la invención, el incremento del trayecto de la radiación infrarroja en la capa selectiva permite aumentar la fracción absorbida de la radiación infrarroja incidente en relación con una capa de VO_2 puro del mismo grosor. Con $T > T_c$, la emisividad infrarroja del material multicapa según la invención, con la longitud de onda de la radiación

infrarroja incidente es, por lo tanto, más importante que un material multicapa con una capa selectiva de VO₂ puro. Un panel solar térmico equipado con un material multicapa de acuerdo con la invención presenta, por lo tanto, una temperatura máxima de funcionamiento (estancamiento) inferior a la de un panel solar térmico cuya capa selectiva está formada por VO₂ puro únicamente.

5 **[0020]** En un material multicapa de acuerdo con la invención, para radiaciones de longitud de onda comprendida entre 6 y 10 μm, si el soporte tiene un índice óptico n₁, la capa selectiva tiene, preferiblemente, un índice óptico n₂, tal como:

$$n_2 < n_1 \text{ sea cual sea la temperatura } T \text{ y}$$

$$n_2 < 6 \text{ para } T > T_c.$$

10 **[0021]** De esta manera, la reflectancia infrarroja con $T > T_c$ se reduce todavía más, especialmente para longitudes de onda de alrededor de 7 y 8 μm. Los mejores resultados se obtienen con un índice óptico n₂ comprendido entre $0,8 \cdot (n_1)^{1/2}$ y $1,2 \cdot (n_1)^{1/2}$ para $T > T_c$. Con dichos índices ópticos n₁, n₂, y especialmente con un índice n₂ próximo a la raíz cuadrada de n₁, según la experiencia, la radiación infrarroja parcialmente transmitida por la capa selectiva es reflejada por el soporte que refleja bien los infrarrojos (R > 80 %) de tal manera que crea un fenómeno de interferencia destructiva con la radiación reflejada en la superficie de la capa selectiva y ésta crea un efecto antirreflectante en la superficie de la capa selectiva y reduce, por lo tanto, aún más la reflectancia de la capa selectiva para una longitud de onda determinada y, en particular, para una longitud de onda de alrededor de 7 y 8 μm.

15 **[0022]** Preferiblemente, el soporte presenta un índice óptico n₁ elevado con el fin de permitir una flexibilidad mayor sobre la elección del valor del índice óptico n₂ de la capa selectiva. Por ejemplo, si el soporte que refleja bien los infrarrojos es de aluminio puro (reflectancia R infrarroja > 95 %), n₁ es de alrededor de 16 en la radiación infrarroja y la capa selectiva de acuerdo con la invención debe presentar un índice óptico n₂ inferior a 16 y lo más cercano posible a 4 para aumentar el efecto antirreflectante en la radiación infrarroja en la interfaz entre la capa selectiva y el soporte.

25 2) Comportamiento con $T < T_c$ de la capa selectiva según la invención en relación con una capa de VO₂ puro

[0023] Tal y como se indica anteriormente, un material multicapa de acuerdo con la invención comprende, al menos: un soporte que presenta una reflectancia R superior a un 80 % para radiaciones de longitud de onda superior a 5 μm, una capa selectiva que comprende una combinación de óxidos de vanadio VO₂ y V_nO_{2n+/-1}, con n > 1, presentando dicha capa selectiva una absorbancia solar superior a un 75 % para radiaciones de longitud de onda comprendida entre 0,4 y 2,5 μm sea cual sea la temperatura T y presentando, para radiaciones de longitud de onda comprendida entre 6 y 10 μm, una transmitancia Tr, por ejemplo:

- Tr > 85 % para T < T_c, una temperatura crítica,
- 20 % =< Tr =< 50 % para T > T_c.

30 **[0024]** Por lo tanto, para T < T_c, con una absorbancia solar superior a un 75 % para radiaciones de longitud de onda comprendida entre 0,4 y 2,5 μm, la capa selectiva de acuerdo con la invención absorbe un máximo de energía solar.

35 **[0025]** Asimismo, con una capa selectiva cuya transmitancia infrarroja Tr es superior a un 85 %, la reflectancia infrarroja del material multicapa de acuerdo con la invención depende, fundamentalmente, de la reflectancia infrarroja elevada del soporte. Esto se traduce en pérdidas por radiación térmica limitada. Un material multicapa de este tipo permite, por lo tanto, elaborar un colector solar que tiene un buen rendimiento, al menos mientras no se alcance la temperatura crítica T_c.

[0026] Con T < T_c, con Tr > 85 %, la capa selectiva es muy transparente a las radiaciones infrarrojas, lo que se traduce en un coeficiente de extinción k₂ próximo a 0.

40 **[0027]** Preferiblemente, con T < T_c, la capa selectiva de acuerdo con la invención presenta un índice óptico n₂ inferior a 2,5 para longitudes de onda cercanas a 8 μm. De conformidad con el documento de patente US7,691,435 B2 y con el artículo de F. Guinneton *et al.* / Thin Solid Films 446 (2004) 287-295, una capa de VO₂ puro a baja temperatura se caracteriza por un índice óptico comprendido entre 2,5 y 3 para radiaciones cuya longitud de onda sea de alrededor de 8 μm. En estas condiciones y según la relación (2), la reflectancia en la interfaz entre la capa selectiva de acuerdo con la invención y el soporte que refleja bien infrarrojos es más considerable (ρ= 94 % considerando un soporte de aluminio) que en la interfaz entre una capa de VO₂ puro y el mismo soporte (ρ= 91 %). Por lo tanto, el material multicapa de acuerdo con la invención presenta, asimismo, una emisividad infrarroja a baja temperatura (~ 6 %) más débil que un material a base de VO₂ puro (~ 9 %), lo que confiere un rendimiento más alto a baja temperatura al panel solar térmico que emplea un material multicapa de acuerdo con la invención.

3) Elaboración y propiedades de la capa selectiva de acuerdo con la invención

[0028] Entre los materiales multicapa de acuerdo con la invención que comprenden una capa selectiva formada por una combinación de óxidos de vanadio de la forma $VO_2/V_nO_{2n\pm 1}$, con $n > 1$, las combinaciones de óxidos de la forma VO_2/V_4O_9 y VO_2/V_6O_{13} proporcionaron los mejores resultados.

5 **[0029]** La proporción de fase $V_nO_{2n\pm 1}$ en la combinación de óxidos $VO_2/V_nO_{2n\pm 1}$ permite, especialmente, modular el valor del coeficiente de extinción k_2 y el valor de la transmitancia infrarroja T_r de la capa selectiva con $T > T_c$: cuanto mayor sea la proporción, mayor será la reducción de k_2 (en relación con el coeficiente de extinción de una capa de VO_2 puro del mismo grosor) con $T > T_c$.

10 **[0030]** Puede elaborarse una capa bifásica de VO_2 y de $V_nO_{2n\pm 1}$ por pulverización catódica magnetrón en condición reactiva a partir de un objetivo metálico de vanadio, con o sin recocido *ex situ* de cristalización o por un procedimiento de oxidación de revestimientos finos de vanadio o por un procedimiento de tipo sol-gel o por cualquier otro procedimiento que permita la formación de un revestimiento de óxido de vanadio como mínimo bifásico, cristalizado y de composición controlada. En el caso de la pulverización catódica magnetrón en condición reactiva, la formación de una capa $VO_2/V_nO_{2n\pm 1}$ depende, fundamentalmente, del control preciso de la presión parcial de oxígeno en el reactor, a través del flujo de oxígeno (DO_2) introducido, siendo constantes los demás parámetros de depósito; el procedimiento requiere, por lo general, la puesta en práctica de un sistema óptico de regulación del procedimiento de circuito cerrado (Optical Emission Spectroscopy).

15 **[0031]** Por ejemplo, dos capas selectivas VO_2/V_4O_9 de acuerdo con la invención, que presentan dos proporciones diferentes de fase V_4O_9 , pueden sinterizarse con los parámetros de depósito que se presentan en la tabla II, a continuación. Se recuerdan las condiciones de elaboración de una capa de VO_2 puro en el mismo reactor para su comparación.

Tabla II. Parámetros de depósito principales para la formación por pulverización catódica magnetrón en condición reactiva de una capa de VO_2 puro y de dos capas selectivas VO_2/V_4O_9 de acuerdo con la invención

	VO_2 puro	VO_2/V_4O_9 #1	VO_2/V_4O_9 #2
$DO_2/(DO_2+D_{Ar})$	0,09	0,0909	0,092
P (W)	330	330	330
Pr (Pa)	1,2	1,2	1,2

Con: DO_2 flujo de oxígeno introducido en el reactor
 D_{Ar} flujo de argón introducido en el reactor
 P potencia de disipación en el objetivo de vanadio puro
 Pr presión total en el reactor

25 **[0032]** En el caso de un procedimiento de oxidación en atmósfera controlada de una capa fina de vanadio, la obtención de una capa bifásica $VO_2/V_nO_{2n\pm 1}$ depende, principalmente, del grosor inicial de la capa de vanadio, de la presión parcial de oxígeno presente en el reactor, de la duración y de la temperatura del procedimiento de oxidación. Asimismo, se demostró experimentalmente que la densidad inicial y las tensiones internas de la capa de vanadio constituían un parámetro que influye en las cinéticas de oxidación.

30 **[0033]** La capa selectiva de acuerdo con la invención presenta, preferiblemente, un grosor mínimo de 100 nm con el fin de garantizar una absorbancia de un 75 % como mínimo para radiaciones cuya longitud de onda está comprendida entre 0,4 y 2,5 μm . La capa selectiva de acuerdo con la invención presenta, preferiblemente, un grosor máximo de 500 nm, para no producir una emisividad infrarroja para longitudes de onda entre 7 y 8 μm superior a un 15 % con $T < T_c$. En efecto, aunque el coeficiente de extinción k_2 de la capa selectiva de acuerdo con la invención sea muy próximo a cero para $T < T_c$, no es nulo, y la radiación infrarroja incidente se absorbe todavía más y la emisividad infrarroja aumenta todavía más cuando el grosor de la capa selectiva es considerable (debido al aumento del trayecto de la radiación en la capa). Por lo tanto, la capa absorbente tiene, preferiblemente, un grosor comprendido entre 100 y 500 nm.

[0034] El grosor de la capa selectiva puede ajustarse con el fin de aumentar el efecto antirreflectante de la capa selectiva en el soporte que refleja bien los infrarrojos.

40 4 Variantes, mejoras

- 5 **[0035]** La capa selectiva de acuerdo con la invención puede doparse con, al menos, un metal M diferente del vanadio, siendo M, por ejemplo, aluminio, cromo o titanio. Por lo tanto, diversos átomos de vanadio de los óxidos de vanadio formados ($\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$) se sustituyen por átomos del metal M de dopaje. Por la elección del metal M y de su concentración, es posible ajustar la temperatura crítica T_c del material a un valor deseado; por ejemplo, una capa selectiva dopada con aluminio tiene una temperatura crítica comprendida entre 80 y 120 °C.
- [0036]** También puede contemplarse un dopaje con diversos metales M1, M2, etc., posiblemente con concentraciones diferentes para cada metal. Esto permite, especialmente, un ajuste más preciso de la temperatura crítica a un valor deseado.
- 10 **[0037]** Dicho dopaje puede llevarse a cabo durante la elaboración de una capa selectiva $\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ de acuerdo con la invención en un soporte de aluminio con la ayuda de un procedimiento de oxidación de una capa de vanadio VO_2 puro en presencia de una determinada proporción de oxígeno: para llevar a cabo este dopaje, la temperatura de tratamiento puede adaptarse con el fin de favorecer la difusión al estado sólido de átomos de aluminio del soporte en la capa $\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ en proceso de oxidación; fenómeno de autodopaje. Según la experiencia, dicho procedimiento de oxidación llevado a cabo a 550 °C permite aumentar la temperatura crítica T_c de la capa selectiva $\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ a más de 80 °C con una variación de la emisividad infrarroja en función de la temperatura superior a un 25 %.
- 15 **[0038]** Un material de acuerdo con la invención con una temperatura crítica superior a 80 °C permite, además de la reducción de la temperatura de estancamiento al menos en 30 °C, elaborar un panel solar con un rendimiento mejor a baja temperatura ($T < T_c$) que un panel solar que utiliza una capa selectiva de VO_2 puro. En efecto, cuanto más cerca se encuentra la temperatura crítica de la temperatura media de funcionamiento de un absorbedor tradicional (100-120 °C), más aumentará el rendimiento de un panel solar que utiliza un material de acuerdo con la invención, teniendo en cuenta la utilización de un máximo de la energía solar antes de la transformación de la capa selectiva de acuerdo con la invención.
- 20 **[0039]** De acuerdo con una variante, la capa selectiva de acuerdo con la invención presenta una concentración de dopante M suficiente para formar al menos un óxido de la forma M_{1-x}O_x , con $0 < x < 1$, siendo x la fracción atómica del oxígeno en el óxido, de manera que la capa selectiva comprende una combinación de óxidos de tipo VO_2 , $\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ y M_{1-x}O_x . En efecto, cuando la concentración de dopante M es suficiente, superior a una concentración crítica de dopante, el mecanismo de sustitución de los átomos de vanadio de los óxidos de vanadio formados ($\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$) se sustituye por la formación de un óxido del metal M utilizado para el dopaje. En estas condiciones, la capa selectiva de acuerdo con la invención comprende una combinación de óxidos de tipo VO_2 , $\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$ y de la forma M_{1-x}O_x , siendo M el metal utilizado para el dopaje. Como se indica anteriormente, puede contemplarse un dopaje con diversos metales M1, M2, etc., para obtener, al menos, un óxido de, al menos, uno de los metales M1, M2, etc.; de la misma manera, puede contemplarse una combinación de diversos óxidos de metal M, como complemento de los óxidos VO_2 y $\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}$.
- 25 **[0040]** Preferiblemente, el metal M (o los metales M1, M2, etc.) se selecciona con el fin de que el o los óxidos de la forma M_{1-x}O_x obtenidos presenten una transmitancia superior a un 85 % para las radiaciones infrarrojas cuya longitud de onda está comprendida entre 6 y 10 μm . Por lo tanto, como complemento del aumento de la temperatura crítica T_c , la formación de un tercer óxido M_{1-x}O_x permite aumentar la transmitancia infrarroja parcial de la capa selectiva con $T > T_c$ y aumentar la variación de emisividad infrarroja en función de la temperatura.
- 30 **[0041]** La concentración crítica de dopante, límite entre proceso de sustitución de átomo y proceso de oxidación, depende, en gran medida, del metal M, pero también del procedimiento de fabricación del material. Por ejemplo, de acuerdo con la experiencia, con el procedimiento de fabricación sometido a ensayo y la utilización de aluminio como dopante, la concentración crítica es de un 5 % atómico de aluminio para permitir la formación de un óxido de aluminio.
- 35 **[0042]** Preferiblemente, el metal M elegido es aluminio y el óxido de la forma M_{1-x}O_x obtenido es un óxido de aluminio, Al_2O_3 , por ejemplo (siendo $x = 0,6$) o un óxido de aluminio subestequiométrico. Entre los ensayos realizados, la elección de una concentración de un diez por ciento atómico de aluminio (10 at. % Al) permite la formación de una capa de la forma $\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con una temperatura crítica T_c superior a 80 °C y una emisividad infrarroja superior a un 40 % a 150 °C. Asimismo, según la experiencia, la presencia del óxido novedoso Al_2O_3 permite aumentar la absorción solar de la capa selectiva. Una medida de reflectancia entre 0,4 y 2,5 μm muestra una absorción solar del orden de un 83 % para una capa selectiva obtenida con el aluminio elegido como dopante, mientras que las capas selectivas obtenidas sin dopaje se caracterizan por una absorción solar de entre un 78 y un 79 % como máximo.
- 40 **[0043]** En estas condiciones, un panel solar térmico cuyo absorbedor se elabora con un material multicapa que comprende una capa selectiva $\text{VO}_2/\text{V}_n\text{O}_{2n\pm 1}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es más eficaz a baja temperatura, teniendo en cuenta un coeficiente de absorción solar más elevado, y permite reducir la temperatura de estancamiento en, al menos, 40
- 45
- 50
- 55

°C en relación con un panel solar térmico clásico (Modelo VITOSOL 200F Viessmann, tomado como referencia). La temperatura de estancamiento es, por lo tanto, siempre inferior a 160 °C y permite siempre garantizar la integridad del fluido geotérmico.

5) Otras variantes, mejoras

5 **[0044]** Asimismo, el material multicapa de acuerdo con la invención puede comprender, entre la capa selectiva y el soporte, una capa adhesiva, por ejemplo, una capa metálica, una capa de óxidos, una capa de nitruros de metales de transición o una capa de una mezcla de estos materiales, de un grosor comprendido entre 5 y 100 nm. La capa adhesiva mejora la adherencia de la capa selectiva sobre el soporte.

10 **[0045]** En el material multicapa de acuerdo con la invención, la capa selectiva puede, asimismo, estar recubierta de una capa antirreflectante que tiene un índice óptico $n_3 < n_2$, n_2 tanto el índice óptico como la capa selectiva, para radiaciones cuya longitud de onda está comprendida entre 0,4 y 2,5 μm . El efecto antirreflectante creado de esta manera permite aumentar la absorbancia global del material multicapa desde un 75-80 % (= absorbancia de la capa selectiva) hasta un 90 % al menos. La capa antirreflectante tiene un grosor comprendido entre 10 y 150 nm. Una capa de grosor superior a 150 nm conllevaría una degradación no deseada de las propiedades del material en la porción infrarroja.

[0046] De la misma manera, en el material multicapa de acuerdo con la invención, el soporte reflector de los infrarrojos (longitudes de onda entre 6 y 10 μm) puede ser:

- un soporte compuesto por una única capa de un material reflector que tiene una reflectancia R superior a un 80 % para radiaciones de longitud de onda superior a 5 μm , una capa de aluminio, por ejemplo, o bien
- un soporte que comprende una capa de soporte mecánica hecha de un material que refleja débilmente los infrarrojos, recubierta de una capa opaca que presenta una reflectancia superior a un 80 % para radiaciones de longitud de onda superior a 5 μm .

[0047] Asimismo, la invención se refiere a un panel solar que comprende un material multicapa, tal como el que se indica anteriormente.

25 **[0048]** Obviamente, la totalidad de las mejoras y variantes descritas en los puntos 2, 4 y 5 pueden contemplarse por separado o en combinación. De la misma manera, en el punto 3, se describe un ejemplo de procedimiento de elaboración de una capa selectiva de acuerdo con la invención, pero pueden contemplarse otros procedimientos de oxidación conocidos para la elaboración de la capa selectiva.

Breve descripción de las figuras

30 **[0049]** A la luz de la descripción siguiente de ejemplos de material según la invención, podrá comprenderse mejor la invención y surgirán otras características y ventajas de la invención. Estos ejemplos se proporcionan a título no limitativo. La descripción debe leerse en relación con los dibujos adjuntos, en los que:

- en la figura 1, se detalla la constitución de un material multicapa que comprende una capa selectiva a base de VO_2 puro,
- en las figuras 2-4, se muestra la constitución de materiales multicapa de acuerdo con la invención,
- en la figura 5, se muestra una imagen de difracción de los rayos X de la capa 32
- en la figura 6, se muestran los resultados de las medidas efectuadas en el material de la figura 3 y
- en la figura 7, se muestran los resultados de las medidas efectuadas en el material de la figura 4.

Descripción de un modo de realización de la invención

40 **[0050]** En la figura 1, se muestra un material 10 que comprende un soporte 11 recubierto de una capa 12 de óxido de vanadio VO_2 puro. La capa 12 tiene propiedades termocrómicas y, en especial, una transmitancia en la radiación infrarroja (longitudes de onda comprendidas entre 6 y 10 μm) T_r inferior a un 10 % con $T > T_c$. La capa 12 es, por lo tanto, prácticamente opaca a la radiación infrarroja a alta temperatura. La capa 12 tiene un grosor del orden de 100 a 500 nm.

45 **[0051]** En la figura 2, se representa un ejemplo de material 20 de acuerdo con la invención. Dicho material comprende un soporte 21 y una capa 22 de material bifásico, que comprende óxidos de vanadio de tipo VO_2 y V_4O_9 , posiblemente dopado con una concentración de dopante inferior a la concentración crítica. La capa 22 tiene un grosor del orden de 100 a 500 nm.

50 **[0052]** Los soportes 11, 21 están hechos de un material opaco y reflector de los infrarrojos (reflectancia R superior a un 80 % para radiaciones de longitud de onda superior a 5 μm), y suficientemente resistente, en términos mecánicos, para poder elaborar una placa rígida de grandes dimensiones (entre 1 y 3 m^2 de superficie).

Por ejemplo, se fabrican de aluminio (reflectancia $R > 90\%$) o de un material que presenta una resistencia mecánica suficiente, recubierto de una capa de aluminio opaca. El índice óptico n_1 y el coeficiente de extinción k_1 del soporte tienen unas medidas, respectivamente, del orden de entre 5 y 25 y entre 30 y 86 para longitudes de onda comprendidas entre 6 y 10 μm .

- 5 **[0053]** La capa 12 (VO_2) presenta las propiedades siguientes:
- absorbancia solar del orden de un 75 - 80 %
 - transmitancia infrarroja T_r (longitudes de onda comprendidas entre 6 y 10 μm):
 - del orden de un 90 % cuando la temperatura T es inferior a T_c del orden de 65 a 120 °C
 - del orden de un 5 % cuando la temperatura T es superior a T_c
- 10 **[0054]** La capa 22 ($\text{VO}_2 + \text{V}_4\text{O}_9$) presenta las propiedades siguientes:
- absorbancia solar del orden de un 75 - 80 %
 - transmitancia infrarroja T_r (longitudes de onda comprendidas entre 6 y 10 μm):
 - del orden de un 90 % cuando la temperatura T es inferior a T_c del orden de 65 a 120 °C
 - del orden de un 25 y un 35 % cuando la temperatura T es superior a T_c
- 15 • un índice óptico n_2 inferior al índice óptico n_1 del soporte 21, es decir, del orden de entre 4 y 6 para longitudes de onda comprendidas entre 6 y 10 μm .

20 **[0055]** Para las temperaturas bajas ($T < T_c$), la capa 12 es casi transparente a la radiación infrarroja (transmitancia del orden de un 90 %); por lo tanto, la emisividad del material 10 depende, fundamentalmente, de la emisividad del soporte 11; siendo el soporte 11 reflector de los infrarrojos, su emisividad infrarroja es muy débil, de manera que la emisividad infrarroja del material 10 es muy débil; por lo tanto, el material 10 presenta pérdidas térmicas muy débiles para temperaturas inferiores a T_c . Asimismo, el material 10 presenta una absorbancia igual a la de la capa 12, del orden de un 75 a un 80 % y, por lo tanto, un rendimiento de conversión de la energía solar elevado. El material 20 presenta el mismo comportamiento que el material 10 para $T < T_c$.

25 **[0056]** Para las temperaturas elevadas ($T > T_c$), la capa 12 es casi opaca a la radiación infrarroja (transmitancia inferior a un 10 %); por lo tanto, la emisividad del material 10 depende, fundamentalmente, de la emisividad de la capa 12, del orden de un 25 a un 30 %. La temperatura de estancamiento más débil del material 10 es de alrededor de 180 °C.

30 **[0057]** Por el contrario, para las temperaturas elevadas ($T > T_c$), la capa 22 es parcialmente transparente a la radiación infrarroja (transmitancia del orden de un 30 %); la reflectancia infrarroja del material 20 es, por lo tanto, más débil que la del material 10 y su emisividad infrarroja es más importante que la del material 10; asimismo, el aumento del trayecto de las radiaciones infrarrojas en la capa 22 permite aumentar todavía más la emisividad infrarroja con $T > T_c$. Finalmente, siendo n_2 inferior a n_1 , la capa 22 puede cumplir una función antirreflectante en el soporte 21 y reducir todavía más la reflexión óptica del material multicapa 20. En estas condiciones, la emisividad del material 20 es superior a un 35 % y, preferiblemente, superior a un 40 %. El material 20 se calienta, por lo tanto, mucho menos que el material 10. Existen ensayos que relevan que la temperatura de estancamiento del material 20 es, en práctica, del orden de 140 a 160 °C y, en cualquier caso, inferior a 170 °C.

35 **[0058]** En la figura 3, se muestra otro ejemplo de un material 30 de acuerdo con la invención. El material 30 comprende un soporte 31 sobre el que se deposita una capa selectiva 32 que comprende una combinación de óxidos VO_2 y V_4O_9 , posiblemente dopado con una concentración de dopante inferior a la concentración crítica.

40 En la figura 5, se ponen de relieve, por difracción de los rayos X, las fases VO_2 y V_4O_9 con una proporción notable de fase V_4O_9 . La capa 32 presenta, por lo tanto, una transmitancia parcial comprendida entre un 25 y un 30 % para longitudes de onda comprendidas entre 6 y 10 μm . El material 30 comprende, como complemento, una capa 33 antirreflectante hecha de un material tal como óxido de silicio SiO_2 caracterizado por un índice óptico n_3 próximo de 1,5 para longitudes de onda comprendidas entre 0,3 y 2,5 μm . La capa antirreflectante 33 permite mejorar la absorbancia del material 30, que alcanza, de esta manera, más de un 90 %. El grosor de la capa 33 se ajusta para aumentar el efecto antirreflectante en la porción visible que corresponde, aproximadamente, al máximo de emisión solar; a tales fines, se elige el grosor de la capa 33 próximo a una cuarta parte de la longitud de onda de la radiación visible dividida por n_3 , es decir, un grosor del orden de 60 nm ($380 \text{ nm}/4/1,5 = 63 \text{ nm}$), a 130 nm ($780 \text{ nm}/4/1,5 = 130 \text{ nm}$), para una radiación visible de longitud de onda comprendida entre 380 nm y 780 nm.

50

[0059] En la figura 6, se muestra la variación de reflectancia ΔR (reflectancia con $T > T_c$ menos reflectancia con $T < T_c$) y, por lo tanto, de emisividad, en función de la longitud de onda para:

- el material 30: soporte de aluminio / capa absorbente $VO_2 + V_4O_9$ / capa SiO_2
- el material 10 con una capa antirreflectante de la misma naturaleza y del mismo grosor que la depositada sobre el material 30: soporte de aluminio / capa absorbente VO_2 / capa SiO_2

5

[0060] Se observa que, en el caso del material 30, la variación de emisividad ΔR_{30} es más notable que la variación de emisividad ΔR_{10} del material 10. Esta variación considerable conlleva un descenso notable de la temperatura de estancamiento. Asimismo y, como se explica en la memoria de la presente invención, el material multicapa de acuerdo con la invención presenta, de la misma manera, una reflectancia infrarroja con $T < T_c$ más considerable que un material multicapa cuya capa selectiva está compuesta por VO_2 puro. En estas condiciones, aumenta el rendimiento con $T < T_c$ de un panel solar equipado con material multicapa de acuerdo con la invención.

10

[0061] En la figura 4, se muestra otro ejemplo de un material 40 de acuerdo con la invención. El material 40 comprende un soporte 41 sobre el que se deposita una capa selectiva 42 que comprende una combinación de óxidos VO_2 , V_4O_9 y Al_2O_3 , (obtenida por un dopaje con una concentración de aluminio de un 10 % atómico, es decir, superior a la concentración crítica), recubierta de una capa antirreflectante 43. El material 40 presenta una absorción solar de entre 0,4 y 2,5 μm superior a un 94 %, así como una emisividad infrarroja medida con 8 μm que oscila entre un 5 y un 45 % en función de la temperatura.

15

[0062] En la figura 7, se muestra la variación de reflectancia ΔR (reflectancia con $T > T_c$ menos reflectancia con $T < T_c$) y, por lo tanto, la emisividad, en función de la longitud de onda para el material 40 y se pone de relieve una variación de emisividad ΔR_{40} todavía más mejorada en relación con el material 30. En efecto, mientras que ΔR_{30} es del orden de un 38 %, ΔR_{40} alcanza alrededor de un 46 % para una longitud de onda de 8 μm . En la figura 7, también se pone de relieve un comportamiento mejor del material 40 a baja temperatura con un coeficiente de reflexión con 8 μm del orden de un 96 % (es decir, emisividad próxima a un 4 %).

20

[0063] En estas condiciones, un colector solar térmico equipado con el material 40 de acuerdo con la invención presenta, con $T < T_c$, con $T_c > 80$ °C, un funcionamiento idéntico al de un colector solar térmico estándar, con una absorción solar de un 94 % y una emisividad infrarroja de un 5 % y permite, además, con $T > T_c$, reducir considerablemente la temperatura de estancamiento a un valor inferior a 160 °C.

25

REIVINDICACIONES

1. Material multicapa que comprende al menos:
 - un soporte que presenta una reflectancia R superior a un 80 % para radiaciones de longitud de onda superior a 5 μm ,
 - 5 • una capa selectiva con un grosor comprendido entre 100 y 500 nm que comprende una combinación de VO₂ y VnO_{2n+/-1}, con n > 1, presentando dicha capa selectiva una absorbancia superior a un 75 % para radiaciones de longitud de onda comprendida entre 0,4 y 2,5 μm sea cual sea la temperatura T y presentando, para radiaciones de longitud de onda comprendida entre 6 y 10 μm , una transmitancia Tr, tal como:
 - 10 ➤ Tr > 85 % para T < Tc, una temperatura crítica,
 - 20 % ≤ Tr ≤ 50 % para T > Tc.
2. Material de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la capa selectiva presenta un coeficiente de extinción k inferior a 4 para radiaciones de longitud de onda comprendida entre 6 y 10 μm .
3. Material de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2 en el que, para radiaciones de longitud de onda comprendida entre 6 y 10 μm , el soporte tiene un índice óptico n1 y la capa selectiva tiene un índice óptico n2, tal como:
 - 15 • n2 < n1 sea cual sea la temperatura T y
 - n2 < 6 para T > Tc.
4. Material de acuerdo con la reivindicación 3 en el que, para radiaciones de longitud de onda comprendida entre 6 y 10 μm , el índice óptico n2 está comprendido entre $0,8 \cdot (n1)^{1/2}$ y $1,2 \cdot (n1)^{1/2}$ para T > Tc.
5. Material de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la capa selectiva se dopa con al menos un metal M diferente del vanadio, siendo M, por ejemplo, aluminio, cromo o titanio.
6. Material de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la capa selectiva se dopa con aluminio y presenta una temperatura crítica comprendida entre 80 °C y 120 °C.
7. Material de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 o 6, en el que la capa selectiva presenta una concentración de dopante M suficiente para formar al menos un óxido de la forma M_{1-x}O_x, con 0 < x < 1, siendo x la fracción atómica del oxígeno en el óxido, de manera que la capa selectiva comprende una combinación de óxidos de tipo VO₂, V_nO_{2n+/-1} y M_{1-x}O_x.
8. Material de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el óxido de la forma M_{1-x}O_x es un óxido de aluminio, Al₂O₃, por ejemplo, o un óxido de aluminio subestequiométrico.
9. Material de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la capa selectiva está recubierta de una capa antirreflectante que presenta, para radiaciones cuya longitud de onda está comprendida entre 0,4 y 2,5 μm , un índice óptico n3 < n2, siendo n2 el índice óptico de la capa selectiva.
10. Material de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la capa antirreflectante presenta un grosor comprendido entre 10 y 150 nm.
11. Material de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10 que comprende, además, entre la capa selectiva y el soporte, una capa adhesiva, por ejemplo, una capa metálica, una capa de óxidos, una capa de nitruros de metales de transición o una capa de una mezcla de estos materiales, de un grosor comprendido entre 5 y 100 nm.
12. Material de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa selectiva comprende:
 - 40 • una combinación de óxidos de vanadio VO₂ y V4O9, o
 - una combinación de óxidos de vanadio VO₂ y V6O13, o
 - una combinación de óxidos de vanadio VO₂ y V4O9 y de óxido Al₂O₃.
13. Panel solar que comprende un material multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.

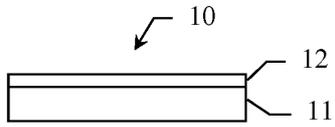


Figura 1

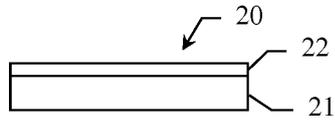


Figura 2

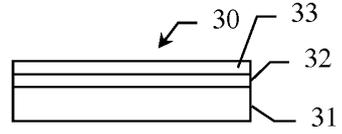


Figura 3

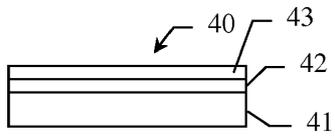


Figura 4

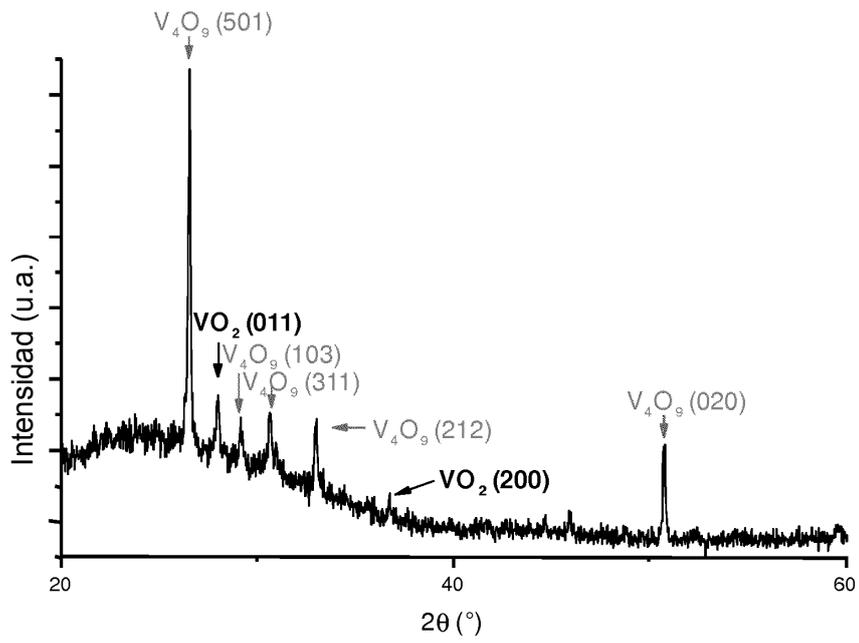


Figura 5

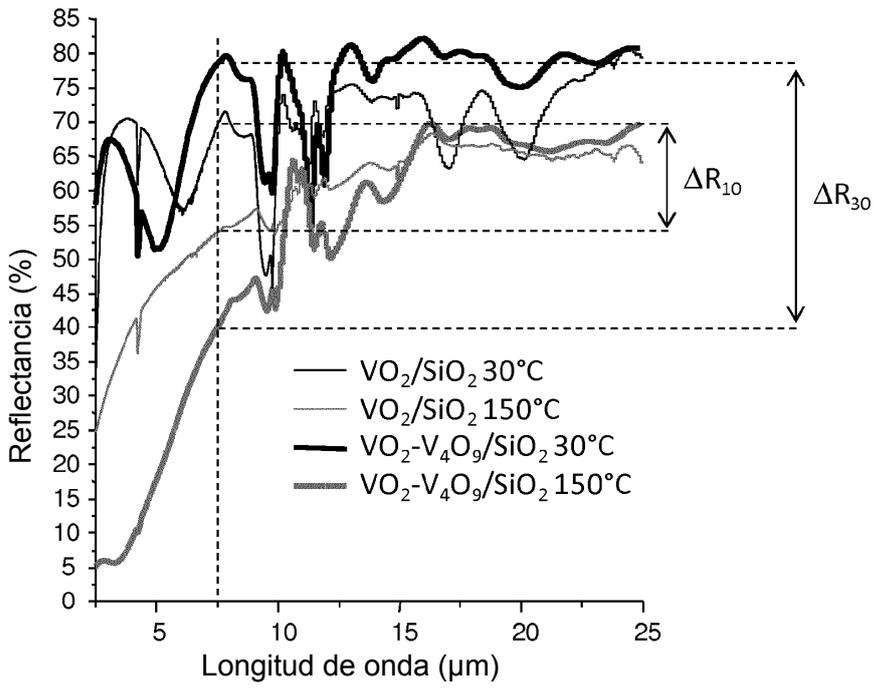


Figura 6

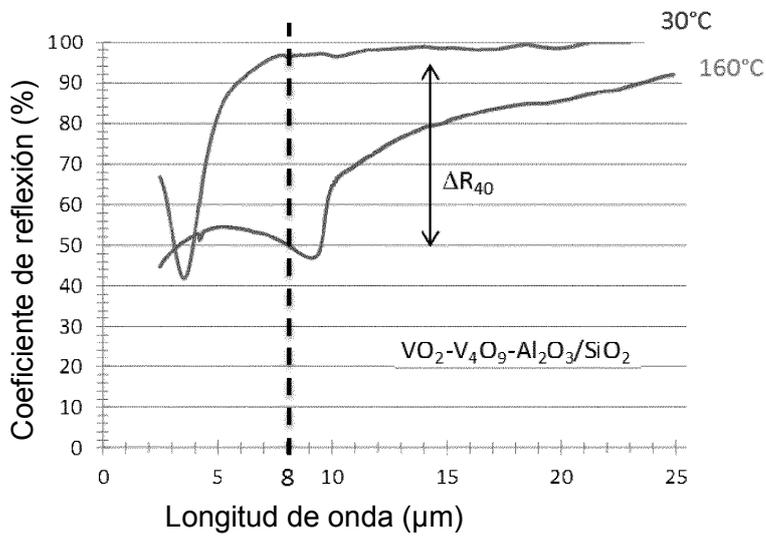


Figura 7