

SPEKTRALNO SELEKTIVNE POVRŠINE ZA SONČNE ZBIRALNIKE IN SONČNE FASADE ZGRADB: Strukturne in optične lastnosti spinelnih prevlek Ti:CoCuMnO_x in CoCuMnO_x , pripravljenih po postopkih sol-gel

Angela Šurca Vuk^a, Jelica Živković^a, Urša Opara Krašovec^a, Boris Orel^a, Michael Köhl^b

^a Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, SI-1001 Ljubljana, Slovenija

^b Fraunhofer Institut für Solare Energiesysteme, Oltmannsstr. 5, DE-79100 Freiburg, Nemčija

Spectrally selective coatings for solar collectors and solar building façades: structural and optical properties of sol-gel Ti:CoCuMnO_x and CoCuMnO_x spinel coatings

ABSTRACT

Herein we report the preparation of spectrally selective Ti:CoCuMnO_x -I (synthesis I) in CuCoMnO_x -II (synthesis II) coatings for solar collectors and solar building façades. All coatings were made using sol-gel synthesis routes and dip-coating technique. Solar absorptances were in the range of $0.71 < \alpha_s < 0.95$ for both kinds of coatings, while thermal emittances were between $0.01 < \epsilon_T < 0.11$. The best properties were found for CuCoMnO_x -II coatings prepared by the second synthesis route, i.e. solar absorptance $\alpha_s = 0.95$ and thermal emittance $\epsilon_T = 0.04$. The stability of coatings was considerably improved by the deposition of protective silica overcoatings, which only slightly influenced the spectrally selective properties of CuCoMnO_x -II ($\alpha_s = 0.92$, $\epsilon_T = 0.045$).

POVZETEK

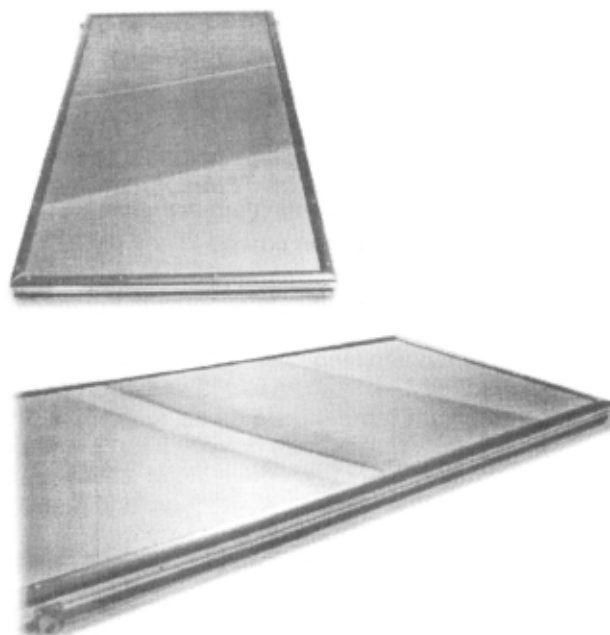
V tem prispevku poročamo o spektralno selektivnih prevlekah Ti:CoCuMnO_x -I (sinteza I) in CuCoMnO_x -II (sinteza II) za sončne zbiralnike in sončne fasade zgradb. Prevleke smo pripravili po postopkih sol-gel in s tehniko potapljanja. Sončne absorptivnosti obeh vrst prevlek z različnim številom nanosov so v območju med $0.71 < \alpha_s < 0.95$, termične emitivnosti pa med $0.01 < \epsilon_T < 0.11$. Zelo dobre lastnosti imajo predvsem prevleke CuCoMnO_x -II, narejene po drugi sintezni poti, saj doseže njihova sončna absorptivnost $\alpha_s = 0.95$, termična emitivnost pa $\epsilon_T = 0.04$. Obstojnost prevlek smo znatno izboljšali z nanosom zaščitne plasti SiO_2 , ki je le nekoliko poslabšala spektralno selektivne lastnosti plasti CuCoMnO_x -II ($\alpha_s = 0.92$, $\epsilon_T = 0.045$).

1 Uvod

Izrabljanje sončne energije postaja v zadnjem času vedno bolj pomembno za ogrevanje in/ali hlajenje zgradb, saj se svetovne zaloge fosilnih goriv zmanjšujejo, pa tudi njihov vpliv na okolje ni zanemarljiv. Delovanje sončnih zbiralnikov je v veliki meri odvisno od delovanja absorberjev, ki s svojimi fototermičnimi lastnostmi določajo, kolikšen delež vpadlega sončnega sevanja se bo pretvoril v toplotno energijo, ki se bo uskladiščila v toplotnem nosilcu (voda, zrak), pa tudi, kolikšne bodo izgube sistema. Absorberji so navadno narejeni iz aluminija ali bakra, ki imata veliko toplotno prevodnost in sta odporna proti koroziji. Prevlečeni so s črnimi selektivnimi premazi z velikim izkoristkom fototermične pretvorbe v območju sončnega dela spektra med $0,3 < \lambda < 2,0 \mu\text{m}$ (sončna absorptivnost $\alpha_s > 0,9$). Izgube segrete površine absorberja v infrardečem delu spektra ($2,0 < \lambda < 30 \mu\text{m}$) morajo biti čim manjše, zato naj bi bila termična emitivnost spektralnih premazov v toplotnem delu spektra pod $\epsilon_T < 0,1$. To je res za večino komercialno dosegljivih premazov za sončne zbiralnike, izjema so premazi, pri

katerih ϵ_T vrednosti padejo v območje $0,25 < \epsilon_T < 0,35$. Čeprav na trgu najdemo številne konstrukcijske variante sončnih zbiralnikov, pa razvoj in raziskovanje spektralno selektivnih premazov še zdaleč ni končano. Iskanje novih materialov, tankih prevlek in premazov zagotovo vodi do novih spektralnih površin z izboljšanim izkoristkom fototermične pretvorbe.

V zadnjih nekaj letih potekajo tudi raziskave sončnih fasad [1] kot novega in alternativnega energijskega vira. Princip delovanja sončnih fasad je podoben kot pri sončnih sprejemnikih, kljub temu pa so potrebne nove tehnološke zamisli ter načini, npr. novi fasadni elementi (slika 1), integracija fasadnih elementov v fasado zgradbe oz. integracija energijske fasade v energijsko shemo stavbe. Fasadni elementi so ključni faktor in morajo zadoščati vrsti zahtev, ki jih pri navadnih sončnih zbiralnikih ni treba upoštevati, na primer navpična lega fasadnega elementa oz. barva (tj. barva spektralne površine), ki ne more biti črna ali siva, da bi bila ugodno sprejeta od lastnikov stavb in arhitektov. S tem se pojavi vprašanje fototermičnega izkoristka spektralno selektivne površine. Sprejemljivo je zmanjšanje sončne absorptivnosti na $\alpha_s = 0,80$ do $0,85$, ne da bi pri tem bistveno ogrozili izkoristek celotnega sistema, saj zmanjšanje α_s lahko nadomestimo z veliko površino fasade. Večji problem pa je doseganje nizkih termičnih emitivnosti.



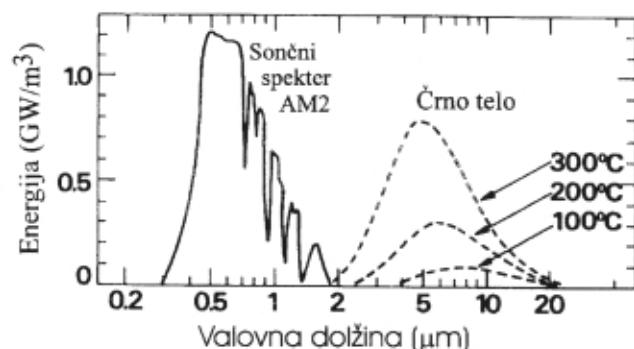
Slika 1: Prototip fasadnih elementov za sončne fasade zgradb, ki so bili izdelani v okviru evropskega projekta SUNFACE

1.1 Osnove

Sončna absorptivnost učinkovitih spektralno selektivnih premazov mora v območju sončnega dela spektra med $0,3 < \lambda < 3,0 \mu\text{m}$ presegati $\alpha_s > 0,9$, njihova termična emitivnost pa mora biti v infrardečem delu spektra ($3,0 < \lambda < 30 \mu\text{m}$) čim manjša ($\epsilon_T < 0,1$) /2/. Takšne površine lahko pripravimo, ker se sončni spekter prekriva s krivuljami sevanja črnih teles le v majhnem območju okoli $2 - 3 \mu\text{m}$ (slika 2) /2/. Neprekinjena črta na grafu je značilni spekter sončnega sevanja na površini Zemlje ob jasnem vremenu in ko je sonce 30° nad horizontom. Pogoja ustrezata faktorju »air mass« $AM = 2$, ki glede na dolžino poti skozi atmosfero upošteva absorpcijo plinov in aerosolov v zraku ($\text{O}_2, \text{O}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \dots$). Črna površina absorberja mora čim večji del vpadle sončne energije absorbirati, zato mora sončna absorptivnost presegati $\alpha_s > 0,9$. Izračunamo jo po enačbi:

$$\alpha_s = \frac{\int \Theta_s(\lambda)(1-R(\lambda, \Theta))d\lambda}{\int \Theta_s(\lambda)d\lambda}$$

kjer je Θ_s sončno sevanje, λ valovna dolžina, $R(\lambda, \Theta)$ pa odbojnost kot funkcija valovne dolžine in vpadnega kota /2/.



Slika 2: Značilni spektri sevanja sonca in črnega telesa pri treh različnih temperaturah

Posledica absorpcije velikega dela vpadlega sončnega sevanja je segrevanje površine absorberja, ki začne zato emitirati toplotno sevanje. Črtkane krivulje na sliki 2 pomenijo toplotno sevanje črnega telesa pri 100, 200 in 300°C /2/, ki postane na primer pri 100°C zanemarljivo majhno pri valovnih dolžinah $\lambda < 3 \mu\text{m}$, tj. v območju, v katerem poteka absorpcija sončnega sevanja. Omenjeno valovno dolžino imenujemo kritična valovna dolžina in je okoli $\lambda_c \sim 3 \mu\text{m}$ za telesa s temperaturo do 100°C , z višanjem temperature pa se λ_c pomika proti manjšim valovnim dolžinam in doseže $2 \mu\text{m}$ pri 300°C /2/. Za spektralno selektivne površine je značilno, da imajo pod določeno kritično valovno dolžino λ_c nizko odbojnost in visoko sončno absorptivnost ($\alpha_s > 0,9$), nad kritično λ_c pa visoko odbojnost, nizko termično emitivnost ($\epsilon_T < 0,1$) in v skladu s Kirchhoffovim zakonom tudi nizko sončno absorptivnost α_s . Kirchhoffov zakon namreč izraža odnos med sposobnostjo telesa, da emitira energijo, in sposobnostjo telesa, da energijo absorbira, in pravi, da je emitivnost enaka absorptanci pri enaki temperaturi in valovni dolžini ($\epsilon_\lambda(T) = \alpha_\lambda(T)$) /3/.

Porazdelitev sevalne energije črnega telesa (slika 2) opiše Planckova porazdelitvena funkcija $r_\lambda(T)$ /3/:

$$r_\lambda(T) = \frac{c_1}{\lambda^5 (e^{c_2/\lambda T} - 1)}$$

kjer sta c_1 ($c_1 = 2\pi^5 c^2 h / 15$) in c_2 ($c_2 = 1,439 \text{ cm K}$) prva in druga sevalna konstanta, λ valovna dolžina, T temperatura, c hitrost svetlobe v vakuumu in h Planckova konstanta. Integracija Planckove porazdelitvene funkcije po celotnem območju valovnih dolžin vodi do Stefan-Boltzmanovega zakona, ki pove, da je toplotni tok črnega telesa $R_{0-\infty}$ sorazmeren četrti potenci njegove temperature T /3/:

$$R_{0-\infty} = \sigma T^4$$

Sorazmernostna konstanta je Stefan-Boltzmanova konstanta ($5,669 \cdot 10^{-8} \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$). Ker pa v naravi črno telo ne obstaja, vpeljemo pojem sivo telo, ki ga opišemo z enačbo /3/:

$$R_{0-\infty} = \epsilon(T) \sigma T^4$$

Emitivnost ϵ , s katero opišemo sevanje sivega telesa, je tudi funkcija temperature, vendar se s temperaturo le počasi spreminja. Pravzaprav v naravi tudi sivo telo ne obstaja, vendar pa lahko z dovolj veliko natančnostjo med siva telesa štejemo hrapave površine, predvsem dielektrike, polprevodnike in okside kovin /3/. Med slednje pa sodijo tudi spektralno selektivne površine FeCuMnO_x in CoCuMnO_x , ki jih predstavljamo v drugem delu prispevka (poglavje 3).

Termično emitivnost ϵ_T spektralno selektivnih površin izračunamo po enačbi /2/:

$$\epsilon_T(T) = \frac{\int r_\lambda(T)(1-R(\lambda))d\lambda}{\int r_\lambda(T)d\lambda}$$

v kateri je $r_\lambda(T)$ porazdelitev sevalne energije črnega telesa pri določeni temperaturi T , $R(\lambda, \Theta)$ pa odbojnost kot funkcija valovne dolžine in vpadnega kota /2/. Termična emitivnost je pravzaprav razmerje med gostoto sevalnega toka, ki ga površina emitira v okolico, in gostoto sevalnega toka, ki bi ga v okolico emitiralo črno telo pri enakih pogojih, zato lahko zavzame le vrednosti med $0 < \epsilon_T < 1$.

1.2 Spektralno selektivne površine

Kovine (Cu, Al) imajo nizko termično emitivnost (nekaj %). Omenjeno lastnost izkoriščamo pri debelinsko odvisnih spektralnih površinah (TSSS - Thickness Sensitive Spectrally Selective coatings), ki so transparentne za IR-sevanje ($d_{\text{plast}} \sim 1 - 5 \mu\text{m}$), ki tako doseže kovinsko podlago z nizko emitivnostjo /4,5/. Za plasti TSSS moramo izbrati materiale s čim manjšo absorpcijo v delu IR-spektra, z optimizacijo debeline pa dosežemo največjo možno razliko med absorpcijo sončnega sevanja in prepustnostjo termičnega sevanja. Do sedaj so bile pripravljene že različne vrste TSSS-premazov, vendar so bili le nekateri uporabljeni v sončnih zbiralnikih /2/. Najbolj značilni predstavniki TSSS-premazov

so: Sunselect (Interpane, Nemčija), ki je bil pripravljen z vakumskim naprševanjem, titanove nitridne plasti (TINOX), ki so bile narejene z naparovanjem v vakuumu, in prevleke »black chrome«, narejene z elektro-nanosi. Sončna absorptivnost omenjenih prevlek presega $\alpha_s > 0,92$, termična emitivnost pa je med $0,03 < \epsilon_T < 0,07$.

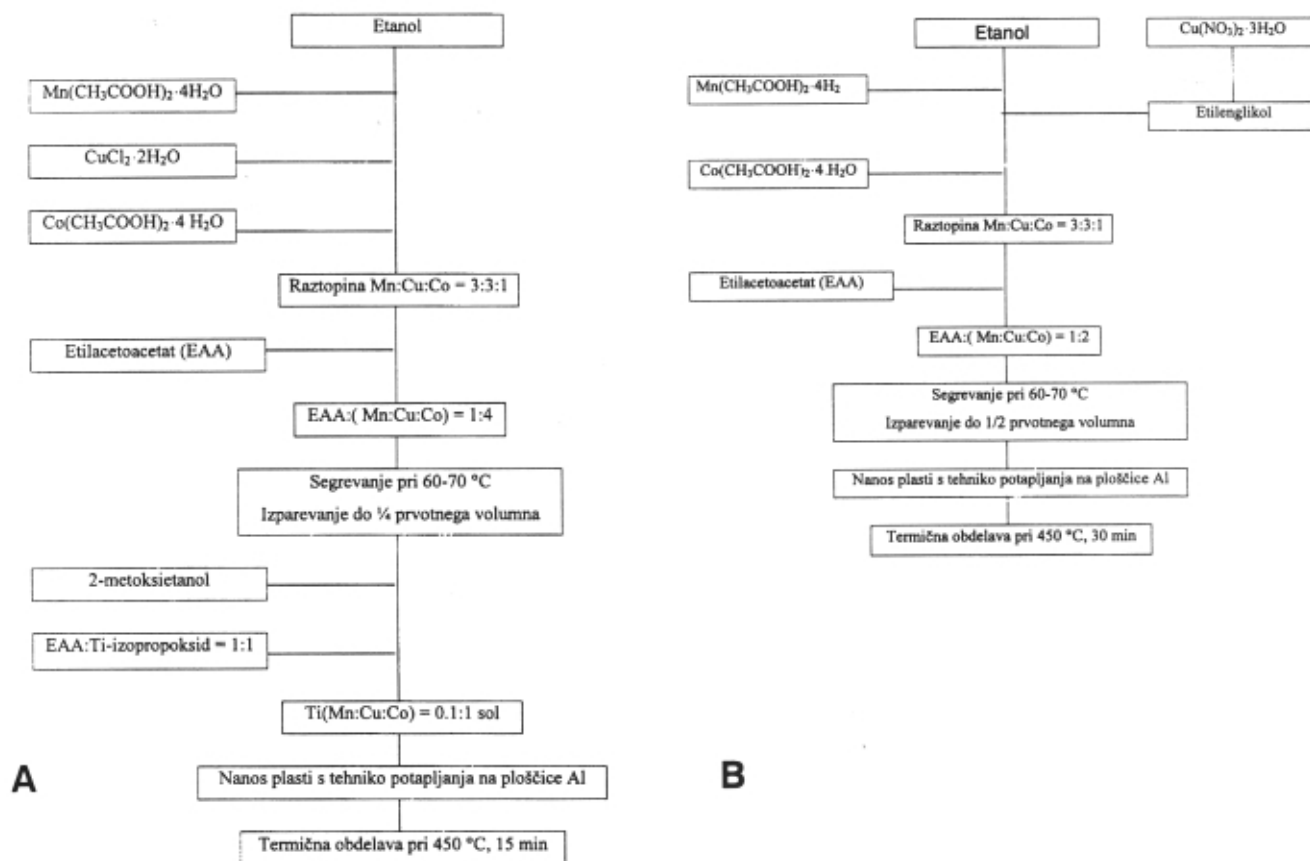
V nasprotju s prej naštetimi primeri selektivnih plasti pa imajo barvni premazi slabše spektralno selektivne lastnosti ($\alpha_s \sim 0,90$ do $0,92$, $\epsilon_T \sim 0,25$ do $0,35$) /6,7/. Višja termična emitivnost barvnih premazov je predvsem posledica polimerov, ki so uporabljeni kot vezivo in imajo močna nihanja v IR-območju. Težko pa je tudi pripraviti barvne premaze, tanjšje od $1 - 2 \mu\text{m}$, saj je njihova debelina omejena z velikostjo pigmentnih delcev. Za pripravo barvnih premazov TSSS se uporabljajo črni pigmenti z veliko močjo prekrivanja in visoko barvno jakostjo. Pigmenti so pretežno oksidi prehodnih elementov (Mn, Co, Fe, Cr), njihova visoka absorptivnost pa je posledica dovoljenih elektronskih prehodov med delno zasedenimi d-orbitalami. Značilen primer je pigment Ferro 3060 s spinelno strukturo /6,7/.

Pri svojem delu smo želeli pripraviti večkomponentne spektralno selektivne plasti, ki bi bile sorodne omenjenim spinelnim pigmentom. V ta namen smo uporabili postopke sol-gel in tehniko potapljanja /8/. Kemijo sol-gel smo izbrali zato, ker omogoča pripravo vrste materialov v različnih oblikah: monolite, prahove, vlakna, pa tudi tanke plasti /8/. Mešanje prekurzorjev poteka pri postopkih sol-gel v raztopini, zato je priprava večkomponentnih substanc enostavna, pa tudi procesne temperature so precej nižje kakor pri sintezi v trdnem

stanju. Nedavno smo že poročali o pripravi TSSS FeCuMnO_x /9/ in CoCuMnO_x (sinteza I) /10/ plasti po postopku sol-gel. Omenjene plasti, nanosene na ploščice Al, debeline $200 \mu\text{m}$ in žgane pri 450°C (15 min), so dosegale odlične ϵ_T -vrednosti ($\epsilon_T \sim 0,03$), medtem ko je bila sončna absorptivnost nižja od zaželene ($\alpha_s = 0,82$ do $0,86$). Slednje nam ni uspelo zvišati niti s povečevanjem debeline plasti, saj ni bilo mogoče nanesti več kot ene plasti, slaba pa je bila tudi abrazijska odpornost teh plasti. Abrazijska odpornost plasti je pomembna, če so selektivne prevleke namenjene za sončne fasade zgradb, ker te niso zaščitene s stekli. V tem članku bomo zato opisali naše najnovejše delo, tj. pripravo CoCuMnO_x -II (sinteza II) in s titanom dopiranih CoCuMnO_x -I (sinteza I) spinelnih plasti z izboljšanimi spektralno selektivnimi lastnostmi in večjo abrazijsko odpornostjo. Slednjo smo še dodatno izboljšali z nanosom zaščitne prevleke, narejene iz modificirane silike.

2 Eksperimentalni del

Sole Cu:Co:Mn smo pripravili po dveh sinteznih postopkih sol-gel, ki sta shematično prikazana na slikah 3 A in B. Izbrano masno razmerje prekurzorjev Cu:Co:Mn = 3:1:3 ustreza razmerju Cu, Fe in Mn v pigmentu Ferro 3060, ki se uporablja za pripravo črnih premazov za absorberje /6,7/. Dodatek etilacetoacetata (EAA) stabilizira obe vrsti solov in soli so potem več dni primerni za nanašanje spektralno selektivnih plasti s tehniko potapljanja in s hitrostjo vlečenja 10 cm/min . Po nekaj dneh se na dnu sola nabere oborina, ki pa se v primeru sinteze II raztopi pri 50°C in sol je ponovno primeren za nanašanje plasti.



Kvaliteta plasti, nanesenih pred tvorbo oborine in po njej, je enaka. Plasti smo po nanosu termično obdelali pri 450 °C. Glede na sintezno pot bomo plasti označili kot $\text{CuCoMnO}_x\text{-I}$ oz. $\text{Ti:CuCoMnO}_x\text{-I}$ (sinteza I) in $\text{CuCoMnO}_x\text{-II}$ (sinteza II). Zaščitne plasti SiO_2 , ki smo jih nanesli na plasti $\text{Ti:CuCoMnO}_x\text{-I}$ in $\text{CuCoMnO}_x\text{-II}$, smo pripravili z razredčenjem prekursorja v 2-propanolu v volumskem razmerju 1:5. Tudi zaščitne plasti smo nanesli s tehniko potapljanja.

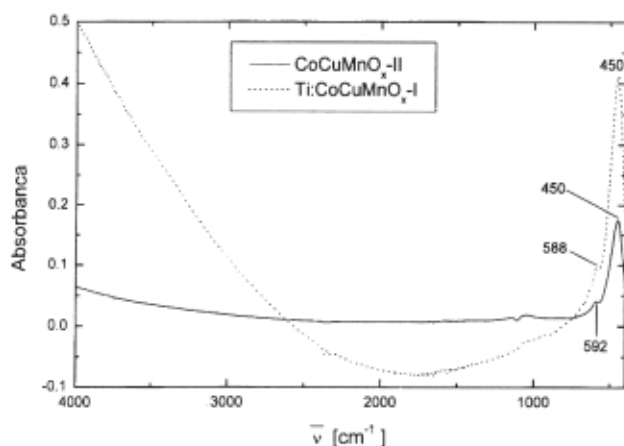
IR spektroskopske meritve smo naredili z FT-IR-spektrometrom Perkin Elmer 2000 pri ločljivosti 4 cm^{-1} . NGIA (Near Grazing Incidence Angle) IR refleksijsko-absorpcijske IR-spektre smo izmerili na plasteh CuCoMnO_x , nanesenih na ploščice Al. Med omenjeno meritvijo vpadna p-polarizirana svetloba vpade na vzorec pod kotom 80°. Z NGIA IR-meritvami smo študirali tudi obstojnost plasti. Za merjenje transmisij IR-spektrov pa smo plasti CuCoMnO_x nanesli na obojestransko polirane silicijeve rezine, ki deloma (~ 50 %) prepuščajo IR-svetlobo.

3 Rezultati

3.1 Strukturne lastnosti

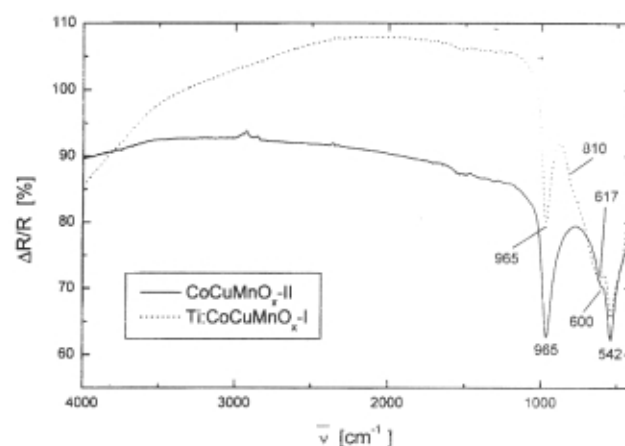
3.1.1 IR-spektroskopija plasti $\text{CuCoMnO}_x\text{-II}$

Absorpcijski IR spektri plasti $\text{CuCoMnO}_x\text{-II}$ (slika 4) kažejo dve transversalni optični (TO) nihanji /11/ pri 450 in 592 cm^{-1} , ki sta nedvomno nihanji spinelne mreže. Plasti so prepustne med 4000 in 400 cm^{-1} , pri večjih frekvencah (> 4000 cm^{-1}) pa začne naraščati absorpcija. Omenjeno opažanje se ujema z refleksijskimi spektri plasti $\text{CuCoMnO}_x\text{-II}$ (v nadaljevanju), pri katerih v istem območju opazimo hitro zniževanje odbojnosti. V NGIA refleksijsko-absorpcijskih IR-spektrih plasti $\text{CuCoMnO}_x\text{-II}$ (slika 5) pa vidimo tri vibracijske trakove. Longitudinalni optični (LO) nihanji /11/ pri 600 in 542 cm^{-1} se pojavita pri višjih frekvencah kot ustrezni TO-nihanji (450, 592 cm^{-1}). Frekvenčna razlika med TO- in LO-nihanji (LO-TO splitting) pa je sorazmerna intenziteti ustreznih nihanj /11/. Trak pri 965 cm^{-1} , ki ga v absorpcijskih IR-spektrih (slika 4) ni, pripada valenčnemu nihanju Al-O /12/ Al-oksida, ki nastane med žganjem plasti na podlagi Al. Nihanje Al-O potrjuje poroznost plasti $\text{CuCoMnO}_x\text{-II}$, ki dovoljuje oksidacijo površine Al med žganjem pri 450 °C.



Slika 4: Absorbančna IR-spektra plasti $\text{CuCoMnO}_x\text{-II}$ in $\text{Ti:CuCoMnO}_x\text{-I}$, nanesenih na silicijevi rezini

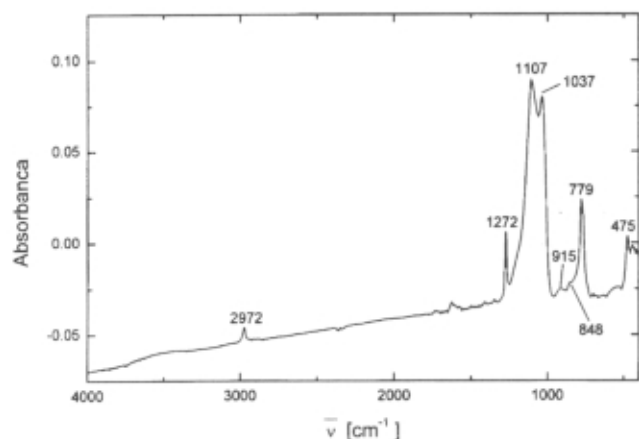
Transmisijski in NGIA refleksijsko-absorpcijski IR-spektri plasti $\text{Ti:CuCoMnO}_x\text{-I}$ so zelo podobni spektrumu plasti $\text{CuCoMnO}_x\text{-II}$ (slika 4,5). V transmisijskih spektrih $\text{Ti:CuCoMnO}_x\text{-I}$ spet opazimo intenziven trak pri 450 cm^{-1} z ramo pri 588 cm^{-1} (slika 4), v NGIA-spektrih pa tri nihanja pri 965, 617 in 542 cm^{-1} in ramo pri 810 cm^{-1} (slika 5). Opazna razlika med NGIA-spektri obeh vrst plasti je le precej nižja relativna intenziteta Al-O-nihanja pri 965 cm^{-1} proti skeletnemu nihanju pri 542 cm^{-1} v NGIA-spektrih $\text{Ti:CuCoMnO}_x\text{-I}$. Sklepamo lahko, da plasti CuCoMnO_x izpolnjujejo osnovno zahtevo nizko emitivnih plasti: v IR-spektrih sta le dve nihanji v območju, ki se ne ujema s področjem intenzivnega sevanja segretega absorberja (1300 - 800 cm^{-1}). Ker imata omenjeni nihanji relativno nizko intenziteto, lahko pripravimo dokaj debele plasti (nekaj sto nm), ki pa imajo še vedno visoko transmisijo v IR-področju in s tem tudi nizko emitivnost.



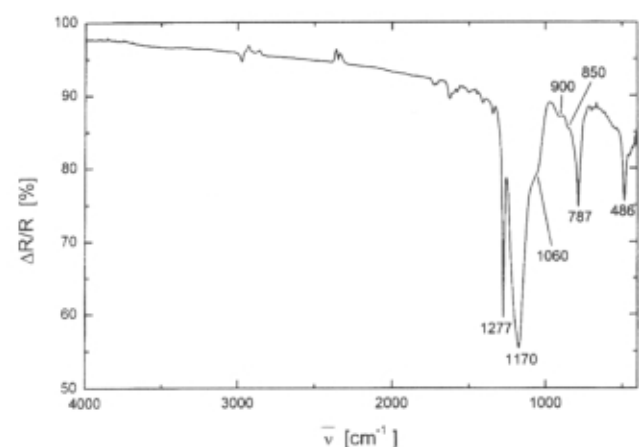
Slika 5: NGIA refleksijsko-absorpcijska IR-spektra plasti $\text{CuCoMnO}_x\text{-II}$ in $\text{Ti:CuCoMnO}_x\text{-I}$, nanesenih na ploščici Al

3.1.2 IR-spektroskopija zaščitnih prevlek

V absorpcijskih IR-spektrih zaščitnih plasti (slika 6), ki smo jih termično obdelali pri 140 °C (40 min), vidimo značilne trakove silseskvioksanov z amorfnostjo strukturo, ki vsebujejo mešanico $(\text{RSiO}_{1.5})_x$ ($x = 8$) in lahko tudi višje T-enote, katere prevladujoča komponenta je poli(dimetilsiloksan). Silseskvioksane smo izbrali, ker so najbolj gosti in najmanjši znani SiO_x -skupki v naravi. IR-spektri potrjujejo njihovo sestavo. Tako na primer trak pri 2972 cm^{-1} pripisujemo valenčnemu nihanju CH_3 , trakova pri 1272 in 779 cm^{-1} skeletnim $\text{CH}_3\text{-Si-O}_3$ -nihanjem in trakova pri 475 in 439 cm^{-1} kotnim nihanjem CH_3 . Najbolj značilna trakova T-enot najdemo pri 1107 in 1037 cm^{-1} , njuna intenziteta in cepitev pa nakazujeta, da strukturo teh enot res sestavljajo $(\text{RSiO}_{1.5})_x$. V NGIA refleksijsko-absorpcijskih IR-spektrih zaščitnih plasti (slika 7) se LO-nihanja sistematično pojavljajo pri višjih frekvencah kot v TO-spektrih (slika 6). Največji razmik LO-TO kaže najbolj intenziven trak pri 1107 cm^{-1} (TO) oz. 1170 cm^{-1} (LO), razmiki drugih trakov pa ne presegajo nekaj cm^{-1} . Izjema je še skeletno nihanje $\text{CH}_3\text{-Si-O}_3$, katerega LO najdemo pri 1060 cm^{-1} (TO: 1037 cm^{-1}).



Slika 6: Absorbančni IR-spekter zaščitne plasti SiO_2 , nanesene na silicijevo rezino



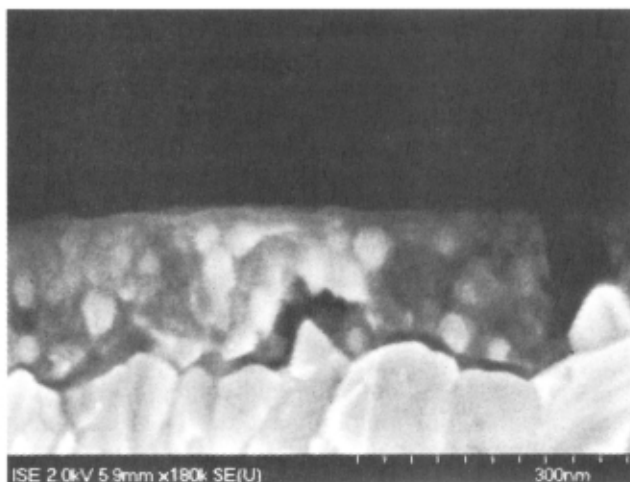
Slika 7: NGIA refleksijsko-absorpcijski IR-spekter zaščitne plasti SiO_2 , nanesene na ploščico Al

3.1.3 SEM-mikroskopija

Na slikah 8 - 10 so predstavljeni SEM-posnetki plasti CoCuMnO_x -II, zaščitne prevleke in plasti CoCuMnO_x -II, zaščitene s prevleko silike. Podlaga je bila v vseh primerih steklo SnO_2/F . S slike plasti CoCuMnO_x -II (slika 8) je jasno razvidna nanokristalinična struktura



Slika 8: SEM-posnetek plasti CoCuMnO_x -II



Slika 9: SEM-posnetek zaščitne plasti SiO_2



Slika 10: SEM-posnetek plasti CoCuMnO_x -II, skupaj z zaščitno prevleko SiO_2

plasti z velikostjo delcev od 30 - 50 nm. Zaščitna plast (slika 9) ima gosto strukturo, vidni pa so posamezni manjši delci (10 - 20 nm). Nanos plasti CoCuMnO_x -II skupaj z zaščitno prevleko (slika 10) pa jasno pokaže, kako je plast CoCuMnO_x -II povsem zaščitena pred zunanji vremenski vplivi.

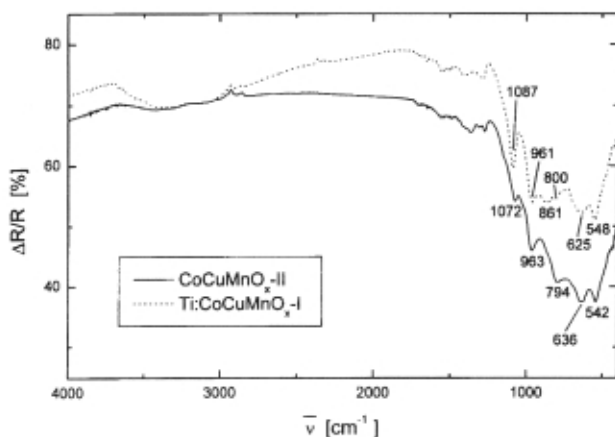
3.1.4 Obstočnost plasti

Obstočnost spektralno selektivnih plasti $\text{Ti}:\text{CoCuMnO}_x$ -I in CuCoMnO_x -II smo ocenili tako, da smo plasti več kot 2 uri kuhali v vreli vodi, pred izpostavitvijo in po njej pa smo izmerili NGIA refleksijsko-absorpcijske IR-spektre. Namenoma nismo merili transmissijskih IR-spektrov plasti na silicijevih rezinah, ker smo želeli videti tudi vpliv, ki ga ima izpostavitve na korozijo ploščic Al. Pričakovali smo, da bo stabilnost plasti $\text{Ti}:\text{CoCuMnO}_x$ -I boljša kot pri CuCoMnO_x -II, saj v slednjih ni titana, ki bi povezoval zrna CuCoMnO_x .

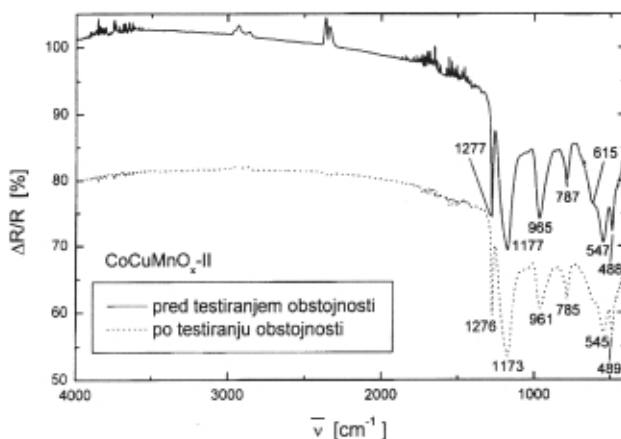
V nasprotju s pričakovanji pa plasti $\text{Ti}:\text{CoCuMnO}_x$ -I med preskusom v vreli vodi niso bile obstojne, kar je razvidno iz NGIA-spektra na sliki 11. Poleg značilnih nihanj spinelne mreže (636 in 542 cm^{-1}) in valenčnih nihanj Al-O oksida Al_2O_3 (963 cm^{-1}) so v spektru vidni

še trakovi pri 1072 in 794 cm^{-1} . Trakovi med 3500 in 3000 cm^{-1} jasno kažejo na hidratacijo vzorca, ki pa ni popolna, saj so v spektru še vidni trakovi spinelne mreže. Našteta opažanja se skladajo z videzom plasti, na kateri se po preskusu v vreli vodi pojavijo točkaste (0,5 - 1 μm) nepravilnosti, prej izrazito črna barva celotne plasti pa obledi.

NGIA refleksijsko-absorpcijski IR-spekter plasti CuCoMnO_x -II po preskusu v vreli vodi je prikazan na sliki 11. Spekter prikazuje multiplet trakov med 3500 in 3000 cm^{-1} , ki kažejo na hidratacijo plasti, nihanje Al_2O_3 pri 961 cm^{-1} in preostali nihanji spinelne mreže pri 625 in 548 cm^{-1} . Na osnovi meritev NGIA lahko sklepamo, da se degradacijski poti obeh vrst plasti razlikujeta, ne moremo pa predpostaviti narave nastalih hidratiranih faz. Obstojnost plasti CuCoMnO_x -II smo izboljšali tako, da smo na plasti nanесли zaščitne prevleke (poglavje 3.2). NGIA refleksijsko-absorpcijski IR-spektri plasti s prevlekami, posneti pred poskusom v vreli vodi in po njej, se med seboj ne razlikujejo (slika 12), pa tudi videz plasti je po preskusu enak kot pred njim.



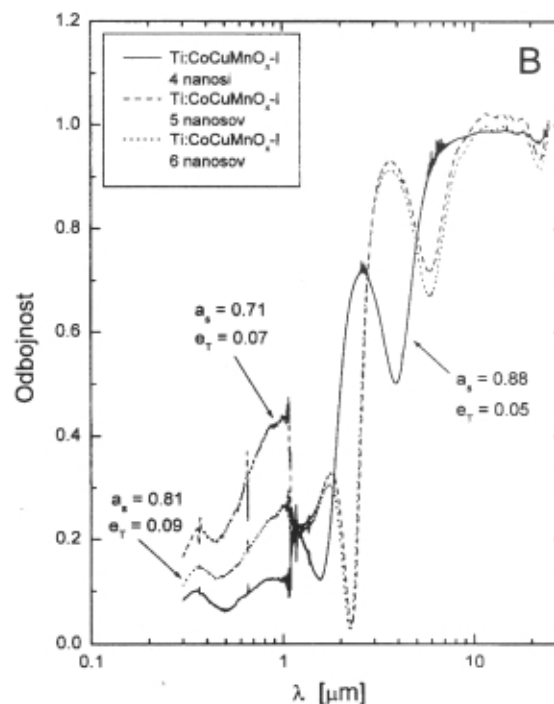
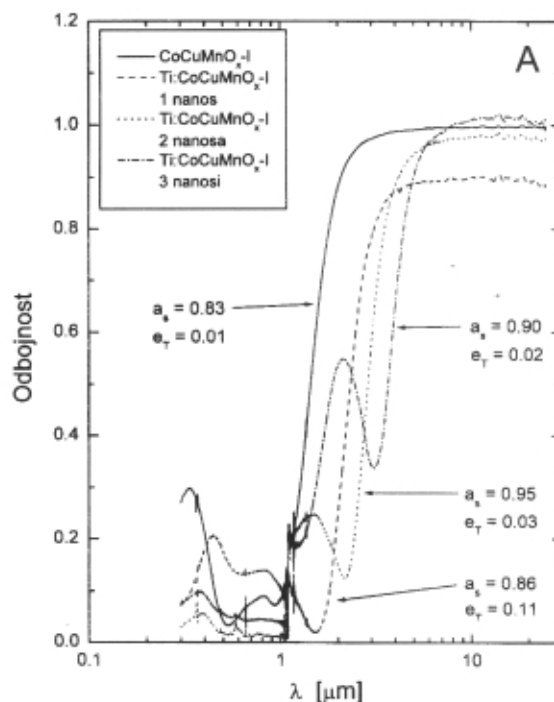
Slika 11: NGIA refleksijsko-absorpcijska IR-spektra plasti CoCuMnO_x -II in Ti:CoCuMnO_x -I, nanesenih na ploščici Al, po več kot 2-urnem kuhanju v vreli vodi



Slika 12: NGIA refleksijsko-absorpcijska IR-spektra plasti CoCuMnO_x -II z zaščitno prevleko pred in po več kot 2-urnem kuhanju v vreli vodi in po njem

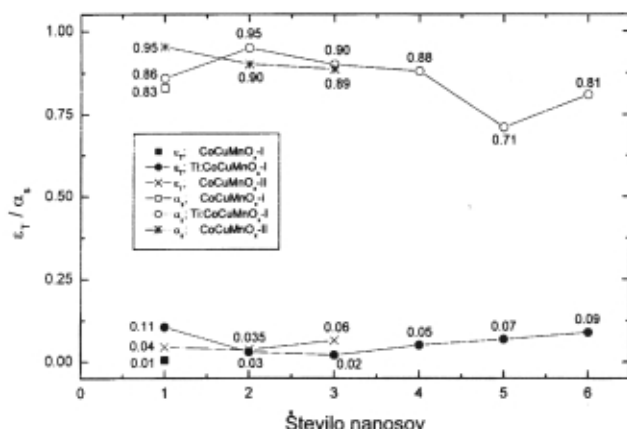
3.2 Spektralna selektivnost

Dodatek Ti(OPr)_4 v sole CuCoMnO_x -I spremeni površinske lastnosti plasti CuCoMnO_x -I tako, da lahko pripravimo debelejša plasti z večkratnimi nanosi. Posledica večkratnih nanosov je spreminjanje optičnega odziva plasti, ki je za območje med 0,3 in 25 μm prikazan na sliki 13. Sončna absorptivnost naraste z $\alpha_s = 0,83$ plasti CuCoMnO_x -I po dodatku Ti(OPr)_4 na $\alpha_s = 0,86$ za eno plast in na $\alpha_s = 0,95$ za dve naneseni

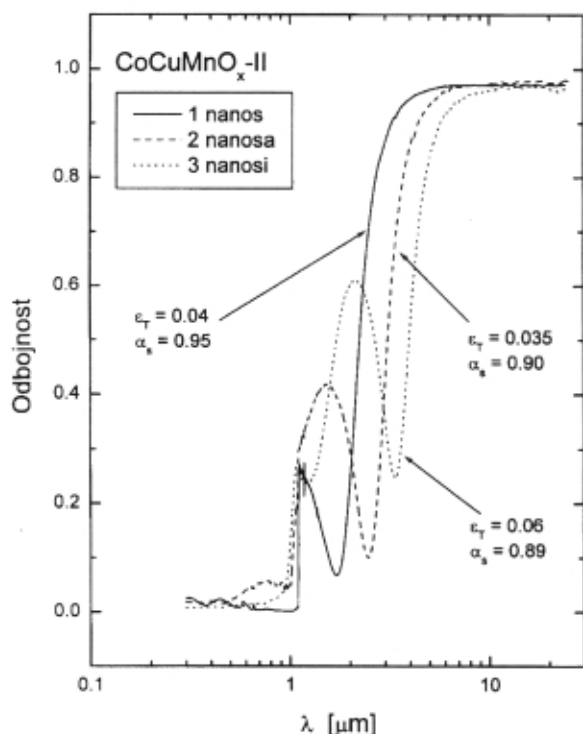


Slika 13: Spektri odbojnosti plasti CoCuMnO_x -I in Ti:CoCuMnO_x -I, nanesenih na ploščice Al: A) CoCuMnO_x -I in Ti:CoCuMnO_x -I (1, 2 in 3 nanosi) in B) Ti:CoCuMnO_x -I (4, 5 in 6 nanosov)

plasti Ti:CoCuMnO_x I. Če naneseemo CoCuMnO_x I ($\epsilon_T = 0,11$) je večja kakor ϵ_T plasti CoCuMnO_x I brez titana ($\epsilon_T = 0,01$). Termična emitivnost nato pade na $\epsilon_T = 0,03$ in $0,02$ za dvojni oz. trojni nanos plasti, nato pa počasi naraste na $\epsilon_T = 0,09$ v primeru šestih nanosov. Razlog za naraščanje termične emitivnosti so interference, ki so jasno vidne v optičnih spektrih (slika 13). Iz prikaza odvisnosti α_s oz. ϵ_T od števila nanosov pa je razvidno, da je kot premaz za sončne absorberje primerna plast Ti:CoCuMnO_x I s trikratnim nanosom ($\alpha_s = 0,90$ in $\epsilon_T = 0,02$). Takšne plasti pa s tehnološkega vidika niso ugodne, saj večkratno ponavljanje potapljanja in žganja nedvomno močno podraži postopek priprave selektivnih prevlek.

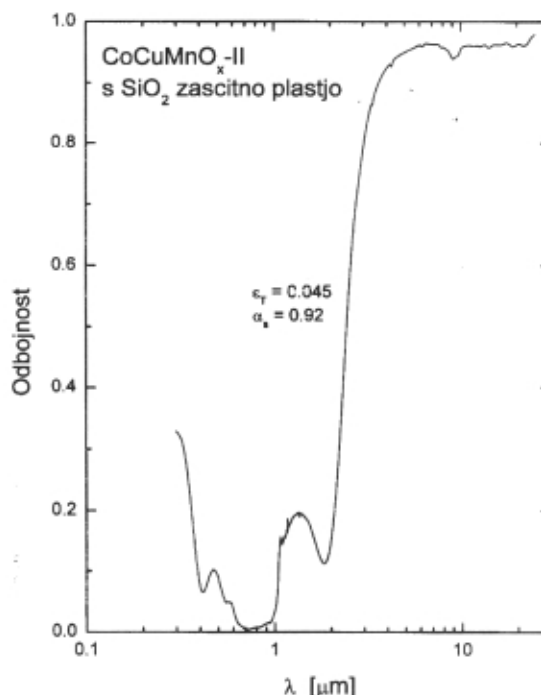


Slika 14: Sončne absorptivnosti α_s in termične emitivnosti ϵ_T plasti CoCuMnO_x -I, Ti:CoCuMnO_x -I in CoCuMnO_x -II



Slika 15: Spektri odbojnosti plasti CoCuMnO_x -II (1, 2 in 3 nanosi), nanosenih na ploščice Al

Optične meritve plasti CoCuMnO_x -II pa so pokazale, da imajo že plasti z enkratnim nanosom sončno absorptivnost $\alpha_s = 0,95$ in termično emisivnost $\epsilon_T = 0,04$ (slika 15), kar je znaten napredek v primerjavi s prej pripravljenimi plastmi CoCuMnO_x -I ($\alpha_s = 0,83$, $\epsilon_T = 0,01$) /9/ in CuFeMnO_x ($\alpha_s = 0,85$, $\epsilon_T = 0,07$) /8/. Z večanjem števila nanosov CoCuMnO_x -II se optične lastnosti slabšajo, saj sončna absorptivnost pade na $\alpha_s = 0,89$ oz. termična emitivnost naraste na $\epsilon_T = 0,06$ pri treh nanosih. Tudi nanos zaščitne plasti nekoliko poslabša sončno absorptivnost ($\alpha_s = 0,92$) in termično emitivnost ($\epsilon_T = 0,045$) plasti CoCuMnO_x -II (slika 16), vendar pa te vrednosti še vedno zagotavljajo zelo dobro spektralno selektivnost. Dodatno pa tudi zaščitna plast močno izboljša obstojnost plasti CoCuMnO_x -II (poglavje 3.1.4), ki so zato primerne za praktično uporabo v sončnih zbiralnikih.



Slika 16: Spekter odbojnosti plasti CoCuMnO_x -II z zaščitno plastjo SiO_2

4 Sklepi

Študije plasti Ti:CoCuMnO_x -I in CoCuMnO_x -II so pokazale, da so predvsem plasti, pripravljene po drugi sintezni poti (sinteza II), primerne kot spektralno selektivne prevleke za sončne zbiralnike. Že enkratni nanos CoCuMnO_x -II plasti na podlago Al namreč doseže sončno absorptivnost $\alpha_s = 0,95$ in termično emitivnost $\epsilon_T = 0,04$. Obe vrednosti se nekoliko poslabšata v primeru, ko na plasti CoCuMnO_x -II nanesejo zaščitno plast, vendar pa ostanejo selektivne lastnosti še vedno dovolj ugodne za praktično uporabo ($\alpha_s = 0,92$, $\epsilon_T = 0,045$). Obstojnost obeh vrst preiskovanih plasti (Ti:CoCuMnO_x -I in CoCuMnO_x -II) za praktično uporabo brez zaščitne prevleke ni dovolj dobra. Ne glede na to se po svoji spektralni selektivnosti obe vrsti prevlek uvrščata med tiste z visoko selektivnostjo in sta tako alternativa obstoječim prevlekam, narejenim po vakuumskih postopkih.

5 Zahvala

Avtorji se zahvaljujemo dr. Andreasu Georgu s Fraunhoferjevega inštituta za sončne sisteme v Freiburgu za izvedbo SEM mikroskopskih meritev.

6 Literatura

- /1/ Solar Building Facades (SUNFACE), The European Commission Project, Joule III, Contract No. JOR3-CT98-0240,
- /2/ G. A. Niklasson, C. G. Granqvist: Selectively Solar-absorbing Surface Coatings: Optical Properties and Degradation. V: Materials Science for Solar Energy Conversion Systems, C. G. Granqvist (ed.). Renewable Energy Series, A. A. M. Sayigh (ed.), Pergamon Press, Oxford, 1991, pp. 70 - 105
- /3/ M. A. Bramson, Infrared Radiation, A Handbook for Applications, Plenum Press, New York, 1968
- /4/ B. Orel, Proteus, 44 (1981), 91
- /5/ B. Orel, Proteus, 44 (1981), 142
- /6/ Z. Crnjak Orel, R. Jerman, M. Hodošek, B. Orel, Sol. Energy Mat. 20 (1990), 435
- /7/ B. Orel, Z. Crnjak Orel, A. Krainer, M. G. Hutchins, Sol. Energy Mat. 22 (1991), 259
- /8/ C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-gel Science. Academic Press, Boston, 1990
- /9/ L. Kaluža, A. Šurca, B. Orel, G. Dražič, P. Pelicon, Sol-gel Science and Technology 20 (2001), 61
- /10/ L. Kaluža, B. Orel, M. Köhl, Sol. Energy Mat. & Sol. Cells, v tisku
- /11/ A. Hadni: The Interaction of Infrared Radiation with Crystals. V: The Infrared Spectra of Minerals, V. C. Ferrier (ed), Mineralogical Society, London, 1974, Ch. 3, pp. 27 - 50
- /12/ K. Nichikida, R. W. Hannah, Appl. Spectr. 46 (1992), 999

IZOBRAŽEVALNI PROGRAM DRUŠTVA ZA VAKUUMSKO TEHNIKO SLOVENIJE - 2001

Vse uporabnike vakuumske tehnike in druge interesente obveščamo, da so v letu 2001 predvideni naslednji štirje strokovno izobraževalni tečaji (predvidoma vsak enkrat v pomladanskem in enkrat v jesenskem obdobju):

1. OSNOVE VAKUUMSKE TEHNIKE (tridnevni)

Na tem tečaju bo predstavljena celotna vakuumska tehnika ter vsa njena področja (merjenje in ustvarjanje vakuum, tanke plasti, pomen površin, plazma, vakuumska metalurgija, elektronski materiali in nanotehnologije). Najprej slušatelji spoznajo fizikalne osnove vakuumske tehnike, nato povezavne elemente (spojke, ventili, tesnila ...) ter črpalke in merilnike za grobi, srednji, visoki in ultra visoki vakuum. Podane so osnove konstruiranja, pomembnost materialov in čistoče. Poleg pomena in razvoja vakuumske tehnike so predstavljene še tankoplastne in druge vakuumske tehnologije, iskanje netesnih mest ("leak"-detekcija), analize površin ter doziranje, čiščenje in preiskave plinov. Skupno z vajami ter z ogledom vakuumskih laboratorijev bližnjih inštitutov (IJS, ITPO in IMT) je vsega 28 šolskih ur programa.

Cena tečaja je 45.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj o vakuumski tehniki in potrdilo o opravljenem tečaju. Zagotovljen je tudi topli obrok hrane ter kava in sok med glavnim odmorom.

2. VZDRŽEVANJE VAKUUMSKIH NAPRAV (dvodnevni)

Pod tem naslovom bo obravnavana predvsem tematika, ki jo srečujemo v tehniki grobega vakuum. To je: delovanje, vzdrževanje in popravila rotacijskih črpalk, pregled in uporaba različnih črpalk, ventilov in drugih elementov, meritve vakuum, osnove odkrivanja netesnosti v vakuumskih sistemih, materiali za popravila, tehnike čiščenja in spajanja. Tečaj traja skupaj 20 šolskih ur, od tega tretjina praktičnih prikazov in vaj.

Cena tečaja je 38.000 SIT. Vsak tečajnik prejme brošuro "Osnove vakuumske tehnike za vzdrževalce naprav" in

potrdilo o opravljenem tečaju. Prejmejo tudi topli obrok hrane ter kavo in sok med odmorom.

3. NETESNOST SISTEMOV IN NAPRAV (enodnevni)

Vse več je izdelkov in tehnologij, kjer tesnost posod in cevni sistemov igra pomembno vlogo. V tehniški praksi se pri vzdrževanju nadtlaka oz. podtlaka vedno pogosteje srečujemo z odpravljanjem puščanja in s predpisi o preverjanju tesnosti (zahteve po kakovosti proizvodov, ISO 9000 itd.). S tečajem želimo te postopke predstaviti in približati uporabniku. Vsebina predavitve, ki obsega 9 ur predavanj in demonstracij, je naslednja: teorija črpanja, osnove vakuumskih merilnikov in opredelitev velikosti puščanja; materiali, vrste spojev in tehnologije spajanja; metode iskanja netesnih mest; iskanje netesnosti s helijevim iskalnikom netesnosti; vrste netesnosti in odpravljanje le-teh oz. preventiva; kontrola tesnosti kot osnova za kvaliteto proizvodov, standardi s področja netesnosti ter primeri iz domače in tuje prakse.

Cena tečaja je 25.000 SIT. Udeleženci prejmejo zbornik predavanj "Netesnost sistemov in naprav" in potrdilo o opravljenem tečaju. Prejmejo tudi topli obrok hrane ter kavo in sok med odmorom.

4. Tečaji "Osnove vakuumske tehnike za srednješolske predavatelje"

(tridnevni, namenjeni za popestritev pouka fizike in tehničnih znanj na srednjih in višjih šolah) bodo ob četrtkih, petkih in sobotah, predvidoma v septembru. Podroben razpis zanje bo verjetno objavljen v Katalogu izobraževalnih programov MŠZŠ.

Vsi tečaji se pričnejo ob 8.00 uri in potekajo v prostorih inštitutov IMT, ITPO, IJS in Tehnološkega parka, ki se vsi nahajajo v bližini Teslove 30, kjer je sedež društva.

Podrobnosti o tečajih bodo objavljene tudi na internetu (<http://www2.arnes.si/~ljdvt/slo/dvts3a.htm>).

Prosimo vse, ki jih vsebina zanima, da se informativno javijo čim prej; za dokončno potrdilo udeležbe pa velja kopija položnice o plačilu, najkasneje tri dni pred pričetkom tečaja, na naslov: **Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, Teslova 30, 1111 Ljubljana (št. žiro računa: 50101-678-52240)**. Prijave sprejema organizacijski odbor (Vesel, Pregelj), ki daje tudi vsa dodatna pojasnila (tel. (01) 477 66 00, faks (01) 426 45 78). Tečaj organiziramo takoj, ko je zanj zbrano minimalno število (nad 10) prijav. V primeru prevelikega števila kandidatov (nad 30) bo sledila v najkrajšem času ponovitev.

Glede na poseben interes nekaterih inštitucij lahko društvo pripravi poseben tečaj z njim primerno vsebino in primeri.