

Sebastian JUCHIM  
Marian GŁUSZKO

## WARSTWY KONWERSYJNE NA ABSORBERY KOLEKTORÓW SŁONECZNYCH

**STRESZCZENIE** *W pracy dokonano porównania efektywności działania uzyskanych warstw absorpcyjnych jako pokryć kolektorów słonecznych w odniesieniu do efektywności działania stosowanego w praktyce pokrycia komercyjnego. Zbadano wydajność absorpcji światła warstw tlenku miedzi i tlenku tytanu naniesionych metodą oksydacji anodowej oraz warstwy komercyjnej farby akrylowej.*

*Widma UV/Vis/NiR poszczególnych uzyskanych powłok zostały odniesione do ich zdolności absorpcji promieniowania świetlnego.*

*Morfologia powierzchni uzyskanych warstw została pokazana na zdjęciach wykonanych metodą SEM i AFM.*

*Stwierdzono, że efektywność działania naniesionych warstw była niższa w porównaniu do stosowanego w praktyce pokrycia absorbera słonecznego.*

---

**mgr inż. Sebastian JUCHIM**  
e-mail: juchim@iel.wroc.pl

**dr inż. Marian GŁUSZKO**  
e-mail: gluszko@iel.wroc.pl

Pracownia Badań Korozyjnych  
Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego  
Instytutu Elektrotechniki we Wrocławiu

PRACE INSTYTUTU ELEKTROTECHNIKI, zeszyt 245, 2010

## 1. WSTĘP

---

Rozwój energetyki słonecznej napędzany tendencjami proekologicznymi w Unii Europejskiej oraz wzrastającymi kosztami konwencjonalnych nośników energii powoduje stały rozrost pola badawczego w zakresie urządzeń pozyskiwania i przetwarzania energii z promieniowania słonecznego. W oczywisty sposób istotną rolę wśród tych urządzeń odgrywa punkt przechwytywania promieniowania słonecznego i jego konwersji na energię termiczną. Z założenia jest to powierzchnia, która przyjmuje możliwie skutecznie promieniowanie i przetwarza na ciepło, jednocześnie wypromieniowując go możliwie mało do otoczenia. Powierzchnie te zwane są absorpcyjnymi powierzchniami selektywnymi. Selektywność powłoki określa się jako stosunek absorpcyjności  $\alpha$  do emisyjności  $\varepsilon$ . Wartości tych parametrów są mierzone i określane na podstawie zależności:

$$\alpha = \frac{\int_{0,3\mu m}^{4,1\mu m} I_{sol}(\lambda) \cdot (1 - R(\lambda)) d\lambda}{\int_{0,3\mu m}^{4,1\mu m} I_{sol}(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (1)$$

oraz

$$\varepsilon = \frac{\int_{2\mu m}^{50\mu m} I_p(\lambda) \cdot (1 - R(\lambda)) d\lambda}{\int_{2\mu m}^{50\mu m} I_p(\lambda) \cdot d\lambda} \quad (2)$$

gdzie:  $I_{sol}$  jest normalnym rozkładem widma promieniowania słonecznego, określonym w ISO 9845-1 (1992), natomiast  $R$  normalną refleksyjnością półkulową,  $\lambda$  jest długością fali,  $I_p$  jest promieniowaniem Plancka ciała doskonale czarnego w temperaturze 100°C. Pomiar obejmował promieniowanie z zakresu ultrafioletu, promieniowania widzialnego oraz bliskiej podczerwieni [7].

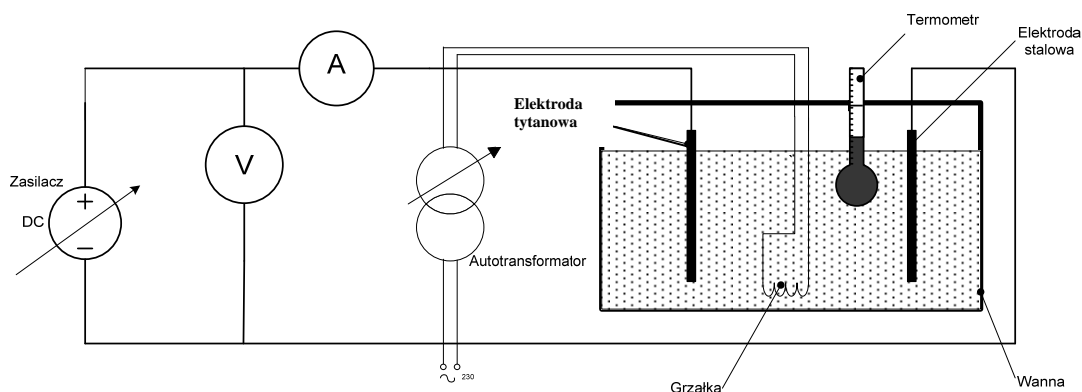
## 2. POWŁOKA Z TLENKU TYTANU WYTWORZONEGO W PROCESIE OKSYDACJI ANODOWEJ

---

Tlenek tytanu w jednej ze swoich postaci bardzo dobrze przetwarza promieniowanie z zakresu ultrafioletu w obszar podczerwieni. Dodatkowo zdolność przechwytywania promieniowania jest szczególnie uwypuklona w materiale TiO<sub>2</sub>

otrzymywanym w reakcji oksydacji anodowej, ze względu na znacznie rozbudowaną na poziomie manometrycznym, strukturę powierzchni [1, 2, 3, 4, 5, 6].

Analiza literatury oraz seria prób laboratoryjnych umożliwiła otrzymanie silnie porowatej powierzchni. Proces został przeprowadzony w wodno-glicerynowym roztworze  $\text{NH}_4\text{F}$  (fluorek amonu) o stężeniu 10 g/l [1]. Napięcie na elektrodach zostało w drodze eksperymentu ustalone na 20 V, eksperyment trwał od 8 do 13 godzin. Układ do wykonania powłoki pokazuje rysunek 1. Utrzymywano temperaturę na poziomie  $23^\circ\text{C}$ . Do eksperymentu wykorzystano blachę tytanową 99,7% czystości (Sigma-Aldrich Nr Ref. 348791-13G, 0,127 mm grubości).



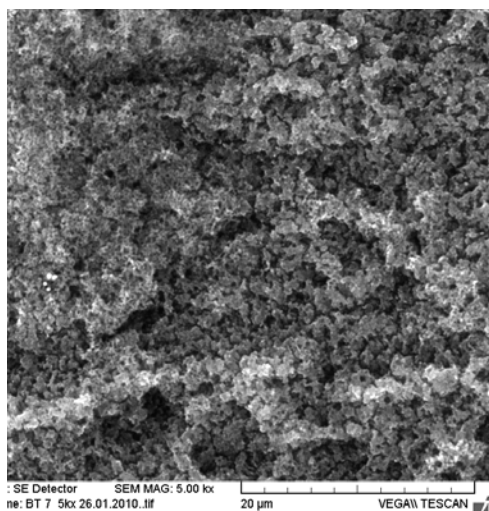
**Rys. 1. Układ do przeprowadzenia oksydacji anodowej**

Otrzymane powłoki obserwowana za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM Taskam).

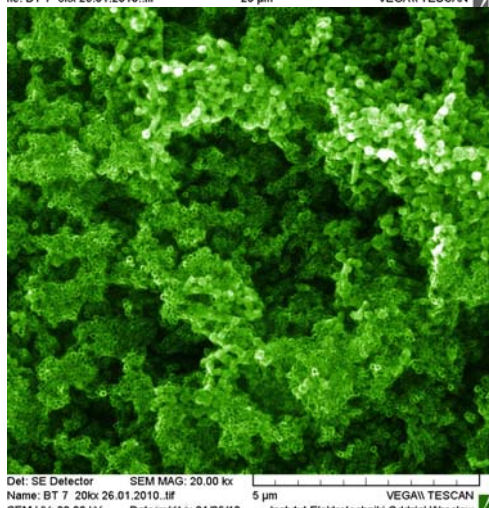
Uzyskano rozbudowaną, porowatą powierzchnię, charakteryzującą się porami o średnicy ok. 200 nm (rys. 3). Dodatkowo w szerszej skali obserwacji wykazuje silnie „gąbczastą” strukturę. (rys. 2).

Przeprowadzona obserwacja mikroskopem sił atomowych AFM (Innova firmy Veeco) potwierdziła złożoność struktury powierzchniowej wykonanych powłok (rys. 4). Silna, głęboka porowatość powierzchni uniemożliwiła miejscami badanie AFM, gdyż zakres pomiarowy głębokości nierówności powierzchni był przekraczany.

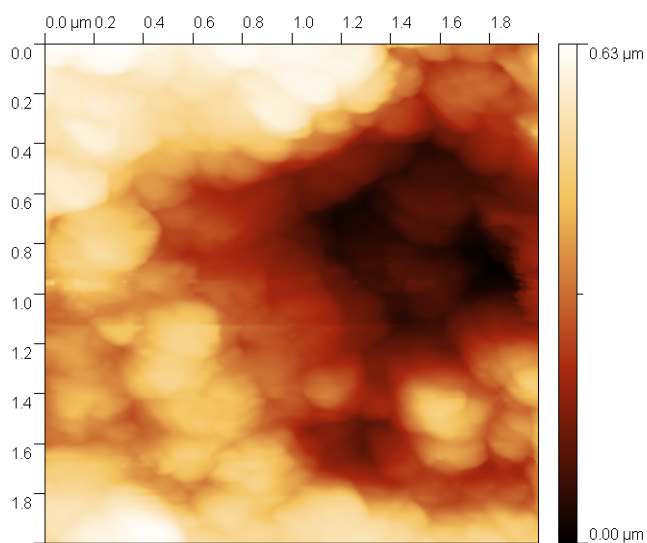
Widmo odbicia promieniowania z zakresu UV/Vis/NiR (obserwowane za pomocą spektrofotometru Jasco V-670) pokazuje bardzo jednolity poziom odbicia fal w niemal całym badanym zakresie. Jedynie przy długościach tworzących kraniec pasma fioletowego oraz bliski ultrafiolet obserwowany jest wąski pik odbicia (rys. 5). Pokrywa się to z obserwacją nieuzbrojonym okiem, kiedy to można zauważyć fioletową barwę powłoki. Całość charakterystyki odbicia jest jednak na stosunkowo wysokim poziomie, co wskazuje na małą przydatność powłoki do celów absorpcyjnych.



**Rys. 2. Widok „gąbczastej” struktury powierzchni próbki powłoki TiO<sub>2</sub>. Powiększenie 5 000x**

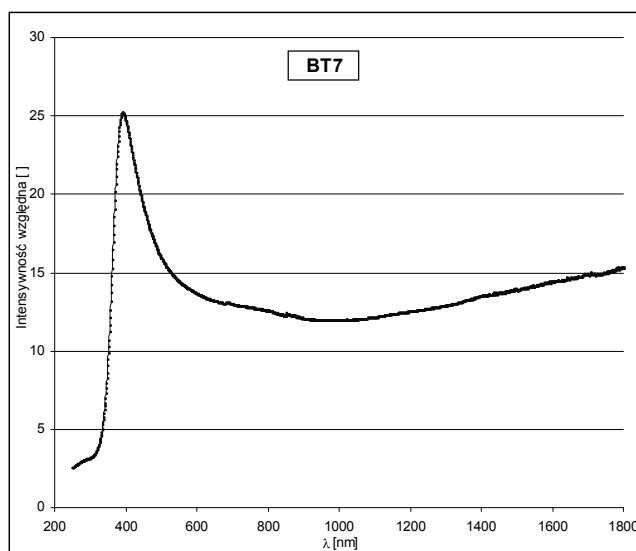


**Rys. 3. Widok nano-porów powierzchni powłoki TiO<sub>2</sub>. Powiększenie 20 000x**



**Rys. 4. Obserwacja AFM ścian porów powierzchni powłoki TiO<sub>2</sub>  
Obszar skanowania 2x2 µm**

Rys. 5. Widmo odbicia względnego próbki BT7 w zakresie promieniowania 250-1800 nm

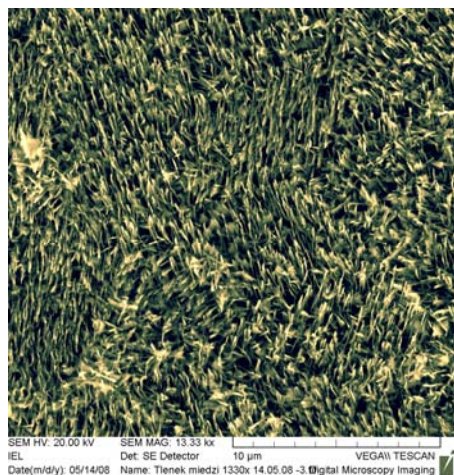


### 3. POWŁOKA Z TLENKU MIEDZI, WYTWORZONA W PROCESIE OKSYDACJI ANODOWEJ

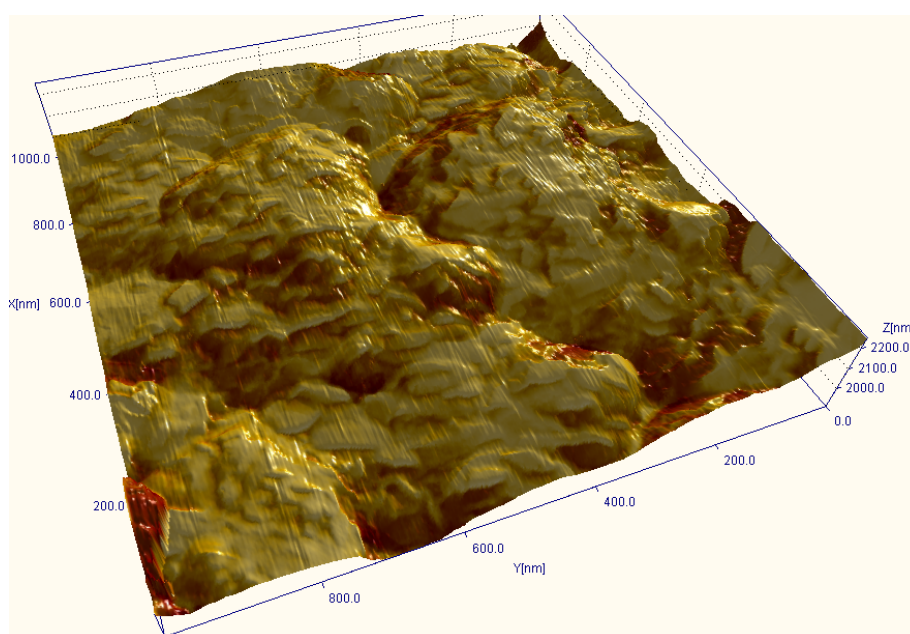
Jako rodzaj powłoki selektywnej wybrano czarny tlenek miedzi – CuO. Do jego wytworzenia przystąpiono metodą elektrolityczną, jako najbardziej kontrolowalną i powtarzalną. Tlenek miedzi powstaje na elektrodzie miedzianej w reakcji oksydacji anodowej.

Jako elektrolit wybrano 5% wodny roztwór siarczanu sodu. Gęstość prądu dobrano eksperymentalnie na podstawie początkowych założeń, modyfikując ustawienia dla otrzymania optymalnych wyników eksperymentu. Ostatecznie określono gęstość prądu na  $125 \text{ A/m}^2$ . Proces elektrochemiczny przeprowadzono w układzie identycznym jak dla oksydacji anodowej tytanu (rys. 1).

Widok z mikroskopu SEM ujawnia strukturę o powierzchni rozbudowanej w kierunku prętów bądź igieł o średnicy ok. 200 nm (rys. 6). Potwierdza się natomiast wniosek z badania AFM, próbka wykazuje dużą równomierność występowania charakterystycznych form powierzchniowych. Formy iglaste nie były możliwe do zaobserwowania dla mikroskopu AFM ze względu na olbrzymią stromość krawędzi i duży współczynnik kształtu (wysokość / grubość). Obserwacja nieuzbrojonym okiem wskazuje na niezbyt dużą gęstość wypełnienia powierzchni próbki formami iglastymi, gdyż widoczne są odbłaski światła od powierzchni miedzianej pod powłoką.



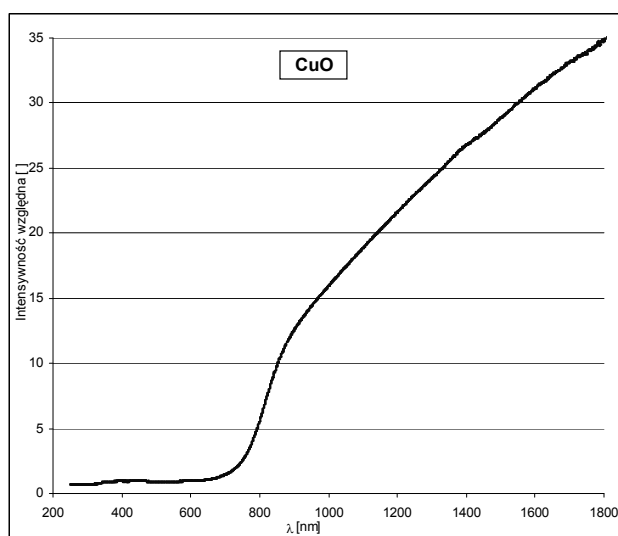
**Rys. 6. Obraz z mikroskopu SEM Taskam powierzchni tlenku miedzi CuO. Powiększenie x13300**



**Rys. 7. Widoki topografii próbki (3D) zespolony z obrazem kontrastu fazowego z mikroskopu AFM. Pole skanowania 1x1 µm**

Obserwacja mikroskopem AFM ujawnia w materiale powierzchnię o umiarkowanej chropowatości (nierówności). Rozmiar ziaren materiału 100–300 nm. Rozkład ziaren dość jednorodny, o silnym wzajemnym zorientowaniu kształtów. Kontrast fazowy wskazuje na jednorodny skład materiału próbki (rys. 7).

Powłoka CuO posiada bardzo niski współczynnik odbicia dla promieniowania z zakresu fal widzialnych. Oznacza to bardzo dobre pochłanianie jego energii. Intensywność odbijania promieniowania gwałtownie wzrasta po przekroczeniu granicy długości fal świetlnych reprezentujących pasmo bliskiej podczerwieni. Wchodząc dalej w zakres fal o większej długości, zależność ta rośnie niemal liniowo (w zakresie obserwowanym za pomocą spektrofotometru Jasco V-670) (rys. 8).

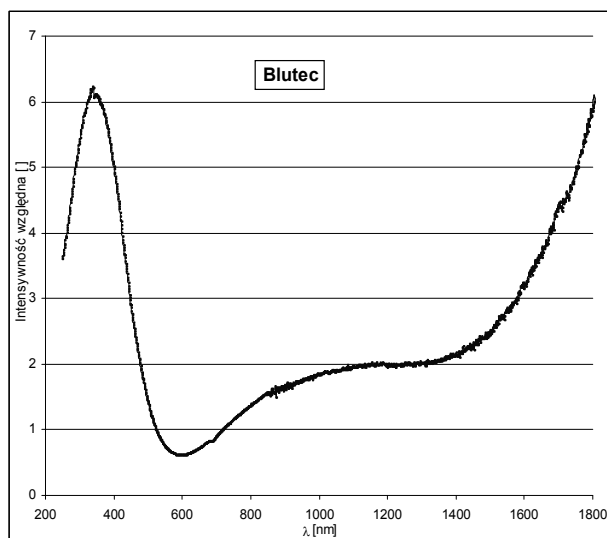


Rys. 8. Widmo odbicia względnego próbki CuO w zakresie promieniowania 250–1800 nm

#### 4. REFERENCYJNA POWŁOKA KOMERCYJNA BLUTEC

Punktem odniesienia pomiarów efektywności pracy wykonanych powłok były pomiary dla próbki komercyjnie wykonywanych absorberów kolektorów promieniowania słonecznego. Jest to obecnie najlepsza z dostępnych nam powłok.

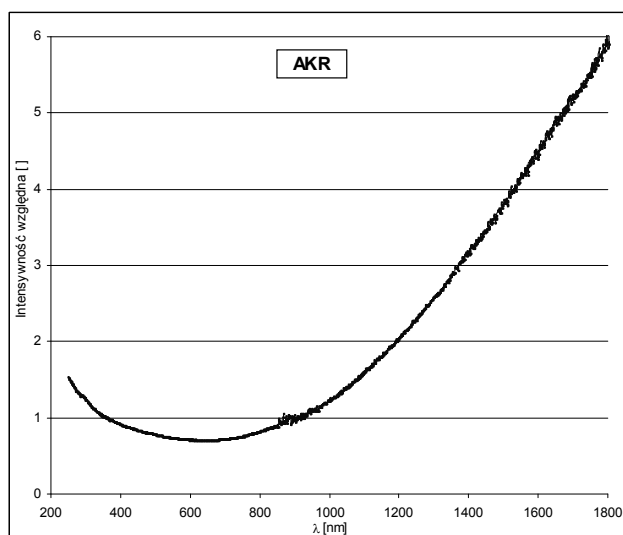
Silnie odbija ona promieniowanie ultrafioletowe oraz dolny zakres promieniowania widzialnego, co objawia się jej fioletową barwą. Najlepiej pochłaniane jest światło o barwie żółto-czerwonej, niewielkie zwiększenie odbicia występuje dla bliskiej podczerwieni (do 1400 nm), lecz są to wartości nadal bardzo niskie. Fale o jeszcze większej długości są odbijane ze zwiększoną intensywnością (rys. 9). Całość zarejestrowanego widma odbicia leży jednak na poziomie bardzo niskim, co wskazuje na dużą zdolność materiału do pochłaniania energii promieniowania w badanym zakresie.



Rys. 9. Widmo odbicia względnego UV/Vis/NiR dla powłoki Blutec

## 5. POWŁOKA Z KOMERCYJNEJ, CZARNEJ FARBY AKRYLOWEJ

Celem porównania właściwości absorpcyjnych wytworzonych powłok, efektywność ich absorpcyjnego działania odniesiono do efektywności działania powłoki komercyjnej farby akrylowej w sprayu, naniesionej na standardowe podłoże miedziane. Farbę nałożono zgodnie z zaleceniami producenta, aż do osiągnięcia powłoki o jednolitej czarnej barwie.



Rys. 10. Widmo odbicia względnego próbki AKR w zakresie promieniowania 250–1800 nm

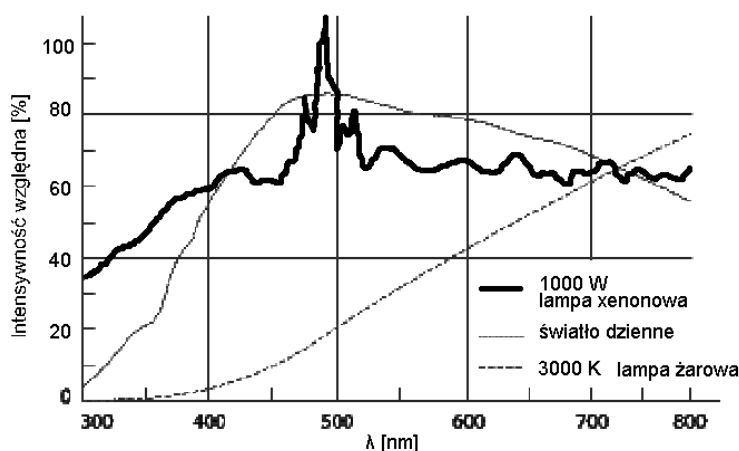


Widmo odbicia promieniowania zakresu UV/Vis/NiR nie przedstawia żadnych szczególnych residuów lokalnych. W szerszym zakresie można określić zakres promieniowania widzialnego jako obszar największej absorpcji materiału. Całość zaobserwowanego widma leży na stosunkowo niskim poziomie, co wskazuje na przydatność powłoki do celów absorpcyjnych.

## 6. WYNIKI POMIARÓW EFEKTYWNOŚCI PRZEJMOWANIA ENERGII Z PROMIENIOWANIA ŚWIETLNEGO

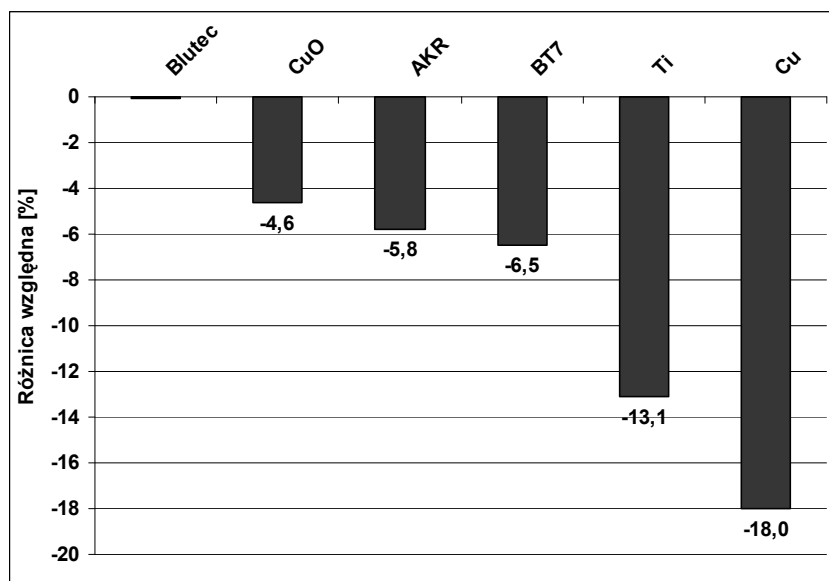
Wykonano badania efektywności pochłaniania promieniowania widzialnego i jego konwersji na energię cieplną. Jako powłokę odniesienia zastosowano komercyjne pokrycie, o nazwie Blutec, o potwierdzonej dobrej skuteczności działania w kolektorach słonecznych.

Pomiary efektywności naniesionych oraz referencyjnych warstw absorpcyjnych wykonano naświetlając je lampą ksenonową. Na podstawie danych uzyskanych z Zakładu Techniki Światlnej i Promieniowania Optycznego w warszawskim oddziale Instytutu Elektrotechniki, określono optymalne warunki pracy palnika ksenonowego w pozycji poziomej przy podniesionym napięciu zasilania. W warunkach tych lampa możliwie najlepiej odwzorowuje widmo promieniowania słonecznego (rys. 11). Jednocześnie naświetlano próbkę jednej z wykonanych powłok i referencyjną próbkę powłoki Blutec. Przed każdym pomiarem luxometrem Sonopan L20-A potwierdzano równomierność natężenia oświetlenia każdej z próbek.



Rys. 11. Porównanie widma promieniowania słonecznego na poziomie morza, palnika ksenonowego oraz palnika żarowego

Temperatury zarejestrowane w trakcie pomiarów osiągały poziom ok. 100°C. W zestawieniu pomiarów uwzględniono również pomiary wykonane dla materiałów wyjściowych dla powłok, czyli tytanu oraz miedzi. Daje to pogląd na skalę uzyskanego podniesienia skuteczności przejmowania energii promieniowania w skutek naniesienia powłok absorpcyjnych.

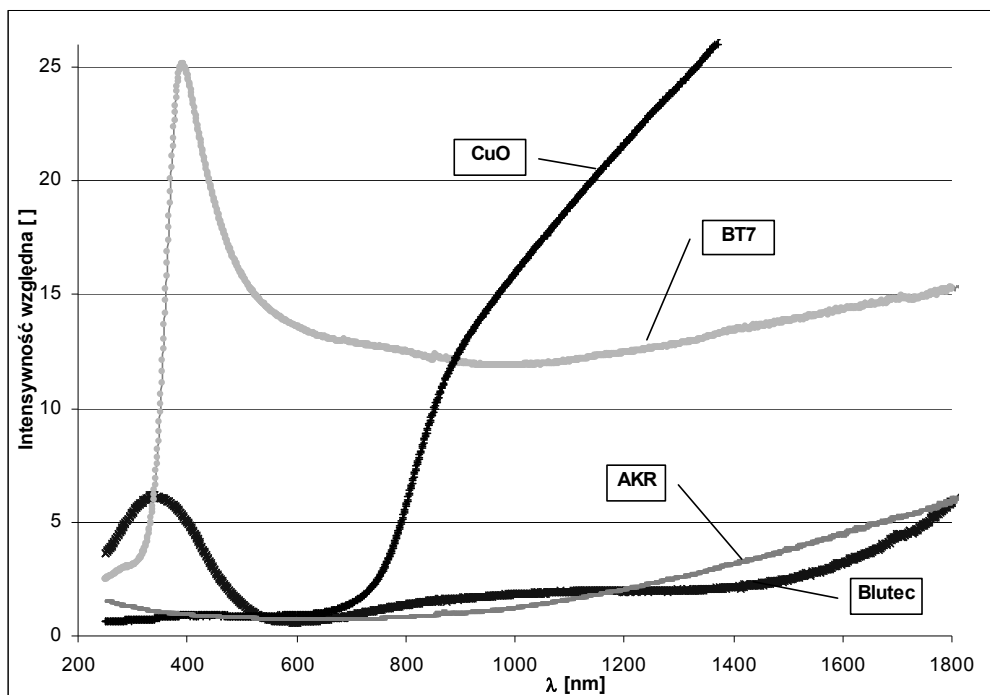


**Rys. 12. Zestawienie wyników względnych różnic temperatur osiągniętych przez badane próbki absorberów (odniesionych do powłoki Blutec). CuO: w. tlenku miedzi, AKR: w. farby krylowej, BT7: w. tlenku tytanu, Ti: blacha tytanowa, Cu: blacha miedziana**

Zestawienie widm odbicia promieniowania z zakresu UV/Vis/NiR poszczególnych powłok (rys. 13) z ich osiągnięciami przy pracy w roli absorberów promieniowania (rys. 12), pozwala wyciągnąć wnioski w zakresie ich przydatności do praktycznych zastosowań.

Najwyższą przydatność jako absorber promieniowania słonecznego wykazuje powłoka CuO. Pokrycie to polepsza właściwości absorpcyjne miedzi o ok. 13% i jest jedynie o ok. 4,5% gorsze od wzorcowego pokrycia pod względem osiągniętej temperatury. Widmo absorbowanych zakresów promieniowania widzialnego potwierdza, iż powłoka ta bardzo dobrze pochłania światło w interesującym nas zakresie.

Zaskakująco dobrze w roli pokrycia absorbera spisuje się farba akrylowa w sprayu. Poziom osiągniętej pod napromieniowaniem, temperatury, oraz jej rozkład widma absorpcji, dają jasną wskazówkę, że świetnie nadaje się jako tanie i dość skuteczne pokrycie absorberów kolektorów słonecznych, pozwalające osiągnąć temperatury o niecałe 6% niższe od komercyjnych rozwiązań firmowych.



Rys. 13. Zestawienie widm odbicia wszystkich badanych powłok

Przeprowadzona modyfikacja powierzchni tytanowej pozwoliła na podniesienie o ponad 6,5% wydajności przejmowania energii z promieniowania, w stosunku do niemodyfikowanej powierzchni blachy tytanowej. Jest to jednak wynik nie zadowalający. Zestawienie wyników nagrzewania się absorbera BT7 oraz jego widma odbicia promieniowania, wskazują na to, że powłoka cechuje się powierzchnią zbyt mocno odbijającą praktycznie cały zakres badanego promieniowania, aby mogła znaleźć zastosowanie w kolektorach słonecznych.

## 7. PODSUMOWANIE I PERSPEKTYWY

Wyniki badań uzyskanych powłok, jako pokryć absorberów słonecznych wykazały, efektywność ich działania jest niska w porównaniu z efektywnością stosowanych w praktyce pokryć komercyjnych. Jednak na podstawie dokonanych obserwacji można określić kierunki dalszych prac umożliwiających poprawę efektywności działania stosowanych absorpcyjnych.

Uzyskane widmo odbicia komercyjnej powłoki Blutec wskazuje na względnie niską absorpcję promieniowania w zakresie ultrafioletowym. Analiza analogicznego widma dla powłoki tlenku miedzi CuO, wskazuje na bardzo wydajne pochłanianie promieniowania w zakresie widzialnym oraz ultrafioletowym. Wskazuje to na celowość prac mających na celu połączenie cech

obydwu powłok w celu uzyskania pokrycia umożliwiającego efektywną absorpcję promieniowania w całym zakresie.

Powłoka Blutec wytworzona jest na gładkiej, miedzianej powierzchni absorbera. Istnieje możliwość, iż rozwinięcie tej powierzchni w skali mikro lub nano, zaowocowałoby podniesieniem skuteczności pracy powłoki.

## LITERATURA

1. Macak J.M., Tsuchiya H., Ghicov A., Yasuda K., Hahn R., Bauer S., Schmuki P.: TiO<sub>2</sub> nanotubes: Self-organized electrochemical formation, properties and applications. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 11, 3–18, 2007.
2. Balaur E., Macak J.M., Taveira L., Schmuki P.: Tailoring the wettability of TiO<sub>2</sub> nanotube layers. *Electrochemistry Communications* 7, 1066–1070, 2005.
3. Tsuchiya H., Macak J.M., Taveira L., Balaur E., Ghicov A., Sirotna K., Schmuki P.: Self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes prepared in ammonium fluoride containing acetic acid electrolytes. *Electrochemistry Communications* 7, 576–580, 2005.
4. Tsuchiya H., Macak J.M., Ghicov A., Arlindo S. Rader, Taveira L., Schmuki P.: Characterization of electronic properties of TiO<sub>2</sub> nanotube film. *Corrosion Science* 49, 203–210, 2007.
5. Han-Jun Oh, Jong-Ho Lee, Young-Jig Kim, Su-Jeong Suh, Jun-Hee Lee, Choong-Soo Chi: Synthesis of effective titania nanotubes for wastewater purification. *Applied Catalysis B: Environmental* 84, 142–147, 2008.
6. Il. Song Park, Tae Gyu Woo, Woo Yong Jeon, Hyeong Ho Park, Min Ho Lee, Tae Sung Baea, Kyeong Won Seol: Surface characteristics of titanium anodized in the four different types of electrolyte. *Electrochimica Acta* 53, 863–870, 2007.
7. Antonenko S.V., Mal'tsev S.N.: Production of Carbon Nanotubes by the Magnetron DC Sputtering Method. *Instruments and Experimental Techniques*, vol. 48 No. 3, 414–416, 2005.

*Rękopis dostarczono dnia 26.04.2010 r.*

**Opiniował: prof. dr hab. Jacek Sosnowski**

## CONVERSION LAYERS FOR SOLAR COLLECTOR'S ABSORBERS

Sebastian JUCHIM, Marian GŁUSZKO

**ABSTRACT** *In the work the efficiency comparison of obtained absorbing layers for solar collectors with commercial collectors was carried out. The absorption ability of copper and titanium oxides layers deposited on the metallic substrates by anodic oxidation*

*method and commercial acrylic paint layer was compared with absorption efficiency of practically employed solar absorber.*

*The UV/Vis/NiR spectra of particular layers were referred to their light absorption efficiency.*

*The morphology of layers surfaces was showed by means of SEM and AFM images.*

*Is was stated, that light absorption efficiency of obtained layers was lower in comparison with practically employed solar collector absorber's coating.*



**Mgr inż. Sebastian JUCHIM** ukończył Wydział Elektryczny Politechniki Wrocławskiej, gdzie przez trzy lata pełnił obowiązki Starosty Roku. Jako pracownik Politechniki brał udział w międzynarodowym projekcie „New Generation Dielectromagnetic Based Micromachines, Components and Materials” pod kierownictwem prof. Bogumiła Węglińskiego. Zakończył udział w projekcie dwoma patentami europejskimi oraz nagrodą dla grupy badawczej w II edycji Uczelnianego Konkursu Wynalazczego.

Po podjęciu pracy we wrocławskim oddziale Instytutu Elektrotechniki pogłębiał wiedzę w ramach studiów podyplomowych „Nowoczesne Materiały i Technologie Elektromagnetyczne – Energia Przyjazna Środowisku”. W ramach Pracowni Niekonwencjonalnych Źródeł Energii uczestniczył w programie centrum doskonałości MALET, rozwijając projekt „Ekologiczna Siłownia Słoneczna” oraz grant „Energooszczędna, ekologiczna klimatyzacja zasilana energią słoneczną”. Od niedawna pracuje w Pracowni Badań Korozyjnych IEL OTiME.

**Dr. inż. Marian GŁUSZKO** ukończył Wydział Chemiczny Politechniki Wrocławskiej. Jest Kierownikiem Pracowni Badań Korozyjnych w Instytucie Elektrotechniki we Wrocławiu. Pracownia od wielu lat prowadzi badania oceny zabezpieczenia konstrukcji stalowych i stalowych ocynkowanych za pomocą systemów powłok ochronnych. W pracowni prowadzone są intensywne prace nad modyfikacją składu farb w celu zwiększenia odporności antykorozyjnej ich powłok a także odporności na destrukcyjne oddziaływanie promieniowanie UV i pleśni.

Pracownia Badań Korozyjnych Instytutu Elektrotechniki we Wrocławiu posiada Certyfikat Laboratorium Badawczego.



