

Selektive Absorberbeschichtungen in Solarkollektoren

Abb 1



Foto: TiNOX

- ▶ **Neue Beschichtungen verbessern den Energieertrag von Sonnenkollektoren**
- ▶ **Physikalische Herstellverfahren schonen Ressourcen**
- ▶ **Recycling dünn beschichteter Absorber durch Einschmelzen ist ohne Vorbehandlung möglich**
- ▶ **Absorber wurden nach ISO-Testverfahren geprüft, aber Langzeiterfahrungen stehen noch aus**

Solareselektive Schichten schimmern bedingt durch Interferenzerscheinungen häufig blau

Sonnenkollektoren werden heute in der Regel mit selektiv beschichteten Absorbern ausgestattet. Ähnlich wie einfache schwarzlackierte Kollektorflächen absorbieren diese einen Großteil der Solarstrahlung und wandeln sie in Wärme um. Die Abstrahlung im infraroten Spektralbereich ist bei solarselektiven Schichten jedoch drastisch vermindert. Da so die Wärmeverluste herabgesetzt sind, erzeugt der Absorber insbesondere bei höheren Arbeitstemperaturen des Kollektors mehr Nutzwärme.

Intensive Forschungsarbeiten zu selektiven Schichten begannen in Deutschland Mitte der siebziger Jahre. Vor zwei Jahrzehnten kamen die ersten mit Nickel selektiv beschichteten Aluminium-Absorber auf den Markt. Solche galvanisch beschichteten Schwarzchrom- und Schwarznickel-Absorberbleche aus Kupfer bzw. Aluminium dominierten den Markt bis vor wenigen Jahren. Galvanikprozesse, insbesondere wenn Chrom verwendet wird, erfordern aufwendige und kostenintensive Maßnahmen zum Gesundheitsschutz der Arbeiter und zur Reinigung der schwermetallhaltigen Abwässer. Darüber hin-

aus liegen die ertragsmindernden IR-Emissionskoeffizienten galvanischer Schichten zwischen 10 und 18% und damit rund zwei- bis dreimal höher als bei dünnen Schichten neuester Generation.

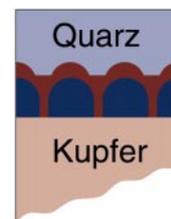
Ende der achtziger Jahre untersuchte eine Arbeitsgruppe der Universität München eine neuartige selektive Absorberschicht, die durch Aufdampfen von Titan erzeugt wurde. Mit Unterstützung des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) wurde die Beschichtung und das Verfahren zu ihrer Herstellung weiterentwickelt. Heute erfolgt die Produktion von Titan-Nitrit-Oxid („TiNOX“-Absorbern im industriellen Maßstab. Der Marktanteil in Deutschland wird auf derzeit 25 bis 30% geschätzt. Seit kurzer Zeit drängen weitere Anbieter von neuen hochselektiven Absorberschichten auf den Markt, die ebenfalls ressourcenschonend mit Hilfe physikalischer Vakuum-Verdampfungsverfahren gefertigt werden und ebenso eine höhere Effizienz aufweisen. In Labortests, die die Absorberalterung simulieren, konnten die Schichten ihre Langzeitstabilität unter Beweis stellen.

► Aufbau dünner selektiver Absorberschichten

Absorberbleche müssen besonders wärmeleitfähig, korrosionsfest, schweißbar und preiswert sein. Aluminium und vor allem Kupfer erfüllen diese Anforderungen. Damit Kupferionen z. B. nicht durch die Schicht diffundieren und diese zerstören, wird zuerst eine metallische Barriere aufgebracht, die zugleich den darüber liegenden Atom-schichten als Haftgrund dient. Metalle reflektieren jedoch Licht relativ stark. Eine

Reduktion der Reflexionsverluste für kleine Wellenlängen geht einher mit einem höheren Absorptionsgrad im Optischen, was durch Materialien realisiert wird, die zur Oberfläche hin zunehmend weniger Metallcharakter aufweisen. Dies sind oft oxidische, nitridische oder carbidische Metallverbindungen. Die oberste Schicht (z.B. Quarz) ist eine Antireflexschicht und schützt gegenüber Luft und Feuchtigkeit.

Abb 2 Aufbau der TiNOX-Absorberschicht



Auf einer Kupferfolie befindet sich in einer gitterartigen, durchschnittlich 60 nm dicken Struktur Titanoxinitrit: ein Schichtaufbau bestehend aus Titaninitrit, Titanmonoxid, und Titandioxid. Bedeckt wird diese von 90 nm Siliziumdioxid. Jeder Absorberquadratmeter enthält 1,8 kg Kupfer und je ca. 1 g Titan und Quarz.

► Absorberherstellung

Erst in den neunziger Jahren wurden physikalische Hochvakuum-Verdampfungsverfahren zur kostengünstigen Herstellung dünner Schichten im industriellen Maßstab beherrschbar. Die nachfolgend skizzierten Methoden kennzeichnen die Art der Dampferzeugung bzw. des Schichtbildungsprozesses.

Im engeren Sinn bezeichnet PVD (physical vapour deposition) ein Verfahren, bei dem ein hochenergetischer Elektronenstrahl in einen Tiegel mit Beschichtungsmaterial gelenkt wird, woraufhin dieses verdampft und auf dem zu beschichtenden Substrat kondensiert. In „Sputter“- oder Kathodenzerstäubungsanlagen werden Ionen des Plasmas eines Inertgases (z. B. Argon) mit Hilfe eines elektrischen Feldes zum

Beschichtungsmaterial hin beschleunigt. Die herausgeschlagenen Atome bleiben auf der Zieloberfläche haften. Je nach Energie der Beschichtungsmaterialteilchen lassen sich verschiedene Substrat-Eindringtiefen und Haftstärken realisieren. Beim CVD-Prozess (chemical vapour deposition) werden die verdampften, hochangeregten Ausgangsmaterialien nicht durch Kondensation auf der Oberfläche abgeschieden, sondern mittels eines chemischen Prozesses.

Die meist 20 bis 60 cm, in neuerer Zeit auch 120 cm breiten beschichteten Kupferbänder werden zum großen Teil zu sog. Finnen weiterverarbeitet. Rückseitig werden Kupferrohre mit dem beschichteten Blech so verbunden, dass ein optimaler Wärmeübergang gesichert ist. Die verbreit-

tetste Methode ist heutzutage das Ultraschallschweißen. Früher wurden die Bänder mehrheitlich gefalzt. In neuerer Zeit nutzen einige Firmen Plasma- und Laserschweißtechniken.



► Ökonomische und ökologische Aspekte

PVD- und Sputteranlagen erfordern hohe Investitionskosten, so dass erst bei größeren Stückzahlen die Herstellkosten sinken. Die in Deutschland ansässigen Firmen planen bzw. realisieren derzeit eine Jahresproduktion von 150.000 bis 200.000 m² Absorberblech. Die Maschinenkapazitäten sind damit meist jedoch bei weitem noch nicht ausgelastet. Die Beschichtung findet in abgeschlossenen Vakuumkammern mit exakt dosierten Materialmengen statt, so dass sich die Produktion emissionsfrei

gestalten lässt. Der Energieverbrauch zur Herstellung von TiNOX- und sunselect-Beschichtungen liegt nach Herstellerangabe bei 1,2 bzw. 1 kWh pro m² Absorberblech. Im Gegensatz dazu sind galvanische Band- und Badverfahren mit hohen Kosten für Energie, Sicherheit und Umweltschutz verbunden: Die Herstellerangaben für galvanisch beschichtete Schwarznickel- und Schwarzchromabsorber schwanken zwischen 2,7 kWh und 25 kWh pro m² Absorberblech, wobei Chromgalvanik

mehr Energie beansprucht. Die US-Firma MTI-solar gibt an, dass Abwasseraufbereitung und Gesundheitsschutzvorkehrungen bis zu 50% der Herstellkosten ausmachen. Galvanisch aufgetragene Schichten sind typischerweise mit 5 – 10 µm rund hundertmal dicker und müssen vor dem Recycling des Metallsubstrats entfernt werden. Dünn beschichtete Kupferabsorber können hingegen unbehandelt wieder eingeschmolzen werden.

► Qualitätstests von Absorberbeschichtungen

Das Mikroklima in Flachkollektoren ist gekennzeichnet durch Temperaturgefälle, ggf. hohen Stillstandstemperaturen, Feuchtigkeit und einer mitunter schadstoffhaltigen Luft. Gemäß einer Übereinkunft der Internationalen Energieagentur (IEA Task X) dürfen die optischen Eigenschaften einer Absorberschicht durch diese korrodierenden Bedingungen nur so weit degradieren, dass nach einer Mindestlebensdauer von 25 Jahren die Kollektorleistung immer

noch 95% seines ursprünglichen Wertes beträgt.

Einige europäische Labore (ISE Freiburg, SP Boraas (S), SPF Rapperswil) haben Prüfprozeduren (Kurzbezeichnung ISO/CD 12952.2) ausgearbeitet, die die Absorberalterung simulieren. Sie wurden Anfang 1997 zur Normung bei der International Standard Organization (ISO) eingereicht und werden noch diskutiert.

Bei der Prüfung darf die testinduzierte

Änderung des Absorptions- und Emissionskoeffizienten der Schicht, bzw. der solaren Deckungsrate des Kollektors, das sog. „performance criterium“ PC, maximal 5% betragen: $PC = -\Delta\alpha + 0,5 \cdot \Delta\epsilon \leq 0,05$. Ergänzend dazu wird das Schichthafungsvermögen am Substrat mit einem Verfahren gemäß der Norm ISO 4624 geprüft, häufig jedoch mit einem weniger aufwendigen Klebeband-Test.

► Konkurrierende Produkte und Verfahren

Die in der Glasveredelung tätige Firma INTERPANE produziert seit Anfang 1998 den Absorber Sunselect. In dem Beschichtungsprozess werden sehr gleichmäßige Absorberschichten auf Kupfer mit einer Keramik-Metall-Struktur (Cermet) hergestellt, die neben ausgezeichneten optischen Eigenschaften auch eine sehr gute Langzeit- und Temperaturbeständigkeit aufweist.

Eine brandenburgische Firma hat ein patentiertes CVD-Sputterverfahren entwickelt: die blau-grau schimmernde Kupferabsorber-Beschichtung besteht aus einem Gerüst aus amorphen Kohlenwasserstoffen, das mit Metallen (z. B. Titan, Chrom) dotiert wird. Das Produkt mit dem Namen Diamanta steht kurz vor der Markteinführung.

Ein schwedischer Absorberhersteller produziert seit etwa 2 Jahren Sunstrip-Absorber ebenfalls mit einem Sputterverfahren.

Zuerst wird auf Aluminiumblech Nickel, dann Nickeloxid mit zunehmend höherem Sauerstoffanteil und zuletzt eine Antireflexschicht aufgetragen.

Seit 1998 wird in die Bundesrepublik ein Absorbentyp importiert, der zwar nicht zu den dünnen Absorberschichten gezählt werden kann, jedoch ebenfalls hochselektive

Eigenschaften aufweist ($\alpha = 93,7\%$; $\epsilon = 6,5\%$). Auf galvanisch vernickeltem Kupfer wird mit einem physikalischen Verfahren eine nickelhaltige kristalline Funktionsschicht gezüchtet. Die als Black Crystal bezeichnete, schwarze Schicht ist im Kollektorbau vergleichsweise unempfindlich zu handhaben.

Abb 4 Marktverfügbare dünne selektive Absorberschichten

Produktname	TiNOX Eco-Select	Sunselect	Diamanta	Sunstrip
Funktionsschicht	TiNxOy	Cermets	α -C:H-Metall	Ni-NiO
Substrat	Cu	Cu	Cu (Al, Edelstahl)	Al
α (optisch)	95 % (TiNOX) 92 \pm 1 % (Eco-Select)	95 \pm 2 %	k.A.	96 %
ϵ (IR)	5 \pm 1 %	5 \pm 2 %	k.A.	10 %
Entwicklung	U München, Fa. TiNOX	ISE Freiburg, Fa. INTERPANE	U Basel, SPF Rapperswil, IKARUS Solar	TeknoTerm / Universität Upsala
Hersteller	TiNOX GmbH	Solar INTERPANE	IKARUS Solar	TeknoTerm (S)
Verfügbarkeit BRD	Ja	Ja	Eingeschränkt	
Produktionsverfahren	PVD	Sputter	Kombiniertes Sputter-CVD	Sputter

► TiNOX-Absorber und ihre Fertigung

In einer Hochvakuumkammer wird 0,2 mm starke Kupferfolie auf 400°C erwärmt, so dass restliches Walzfett verdampft und kleinere Schmutzpartikel sich lösen und von der Vakuumpumpe abgesogen werden. In die Reaktionskammer wird dosiert Sauerstoff und Stickstoff eingeleitet, während reines Titan mit Hilfe einer Elektronenstrahlkanone bei einer Temperatur von rund 2500°C verdampft wird (s. Abb 7). Die hochangeregten Titan-Atome reagieren zu TiNxOy, einem Gemisch aus Titandioxid und den beiden metallischen Substanzen Titanmonoxid und Titaninitrid. Die energiereichen Teilchen gelangen auf die erhitzte Kupferoberfläche und haften dort in Form eines Gittergerüsts. Durch die Abscheidung von Quarzdampf auf das TiNOx-Cu-Substrat, lässt sich in einem zweiten Arbeitsschritt der Absorptionsgrad der Kupferfolie von 85% auf 95% steigern. Chemie und Morphologie (Schichtdicke, Clusterabstand) der Oberfläche bestimmen den Brechungsindex und die Farbwirkung der TiNOX-Absorber. Absorber mit dem Produktnamen eco-select werden seit Anfang 1999 in der gleichen PVD-Anlage wie TiNOX-Absorber produziert. Der Herstellprozess verläuft ähnlich, jedoch wird das Kupferband mit etwa doppelter Geschwindigkeit über die Elektronenstrahlverdampfer geschleust. Die Oberfläche erhält dadurch eine andere Morphologie und schimmert bronzefarben. Der Absorptionskoeffizient erreicht - bei geringeren Herstellkosten - 92%.

Abb 5 Reflexion von TiNOX-Schichten

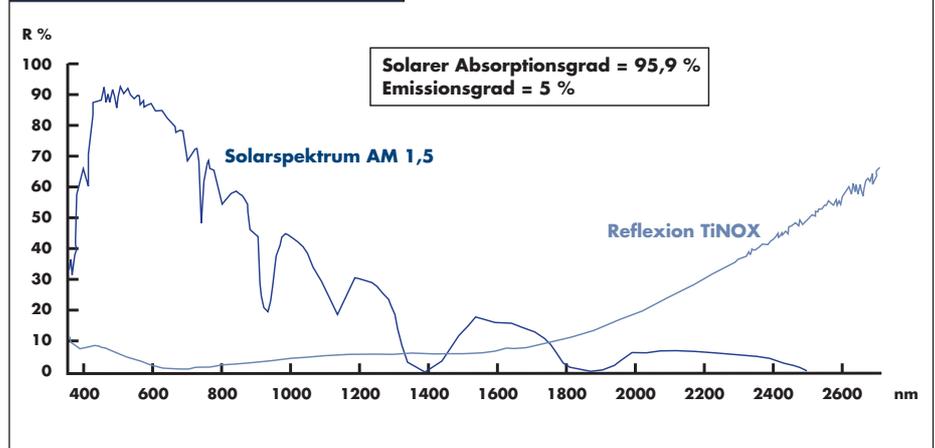


Abb 6 Mehrerträge TiNOX

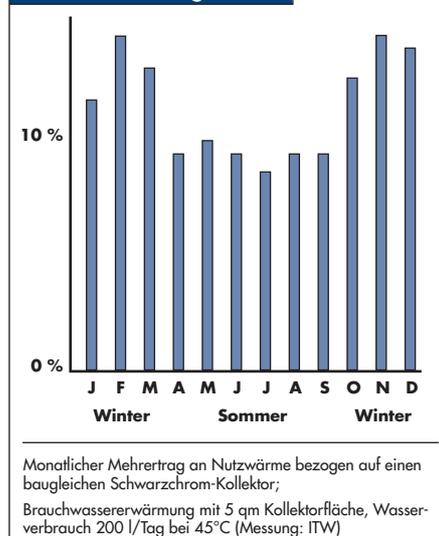
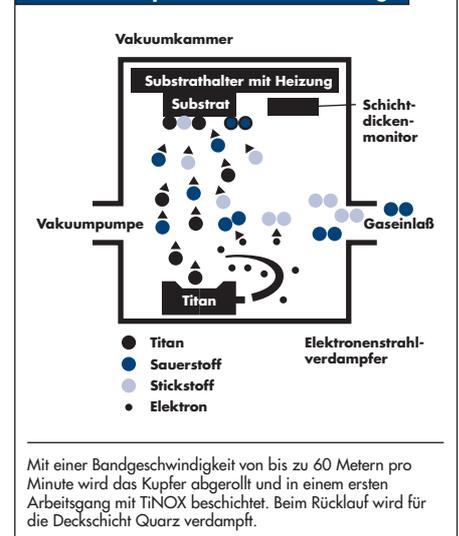


Abb 7 Prinzip der PVD-TiNOX-Anlage



► Marktsituation

In Deutschland weist der Umsatz von Kollektoren seit vielen Jahren Zuwachsraten von durchschnittlich 25% auf, so daß die gesamte Kollektorfläche in der BRD inzwischen rund 2,5 Millionen Quadratmeter beträgt. Davon wurden ca. 400.000 m² in 1998 installiert. Unselektive, schwarz lackierte Absorber sind in südlichen Ländern weit verbreitet, vorwiegend in einfachen Thermosiphonsystemen. In Deutschland wird der aktuelle Marktanteil auf noch 5% geschätzt, meist als Bestandteil von Selbstbausystemen. Im mitteleuropäischen Klima haben sich galvanisch erzeugte selektive Beschichtungen seit 20 Jahren als effizienzsteigernd und langzeitstabil erwiesen. Mit den hochselektiven Schichten, kann der Jahresnutzenenergieertrag nochmals gesteigert werden. Der jährliche Solarenergie-Mehrertrag von TiNOX-Flachkollektoren gegenüber Schwarzchrom-Absorbern beträgt ca. 10%, in der Frühjahrs- und Herbstzeit bis zu 16% (s. Abb 6).

Bei einer Massenproduktion – erst seit einigen Jahren ist das Marktpotential dafür vorhanden – lassen sich mit Hilfe der Vakuumverfahren (PVD, Sputtern, CVD) Absorberschichten mit besseren strahlungsphysikalischen Eigenschaften zugleich wirtschaftlicher und wesentlich umweltfreundlicher herstellen als dies mit Galvanikprozessen möglich ist. Es ist absehbar, dass sich in Zukunft die Marktanteile zu Gunsten dieser neuen Verfahren verschieben werden.

► Forschung

Die F&E-Aktivitäten konzentrieren sich auf Verbesserungen der Produktionsverfahren hinsichtlich Schichteigenschaften, Kosten, Serienqualität, Qualitätskontrollmessungen sowie sparsameren Rohstoff-, Energie- und Kühlwassereinsatz. Für den Einsatz bei Prozesswärmertemperaturen von über 280°C werden derzeit Schichten aus Quasikristallen untersucht.

Durch Variation der Oberflächenmorphologie und ihrer chemischen Zusammensetzung lassen sich die Interferenzbedingungen verändern und so farbige Schichten herstellen. Dennoch ist man von einem vermarktungsfähigen Produkt „Farbiger Absorber“ noch ein Stück entfernt, da es noch keinerlei Produkialterungsfarbstoff gibt, der gewährleistet, dass die Farbwirkung der Schicht unter den Temperatur- und Feuchtebedingungen im Kollektor stabil bleibt.

Unerwartet profitiert inzwischen ein fachfremdes Gebiet von den Materialforschungen: das TiNOX-Material erwies sich als biokompatibel und mehrere europäische Labors untersuchen, inwiefern es modifiziert werden muss, damit es sich als blutgerinnungshemmende Beschichtung für Körperimplantate eignet.

► PROJEKTADRESSEN

Projektdurchführung

- TiNOX GmbH
Schwere-Reiter-Str. 35/2b
80797 München
- Technische Universität
Chemnitz-Zwickau
Lehrstuhl für technische Chemie
09107 Chemnitz
- Universität München
Lehrstuhl für Experimentalphysik
80539 München

► ERGÄNZENDE INFORMATIONEN

Literatur

- Lazarov, M.; Eisenhammer, T. (Gesellschaft für Energieforschung und Entwicklung mbH, München) : TiNOX Entwicklung und Erprobung einer industriellen Fertigungstechnologie von selektiven TiN_xO_y Absorberschichten. Abschlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 0329614A. Juni 1997. 15 S.
- Eisenhammer, T.; Lazarov, M.; Schellinger, H. (Ludwig-Maximilians-Universität. Fakultät für Physik. Lehrstuhl für Experimentalphysik, München) : Selektive Schichten für Absorber und Abdeckungen in Prozesswärme-Sonnenkollektoren. Abschlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 0328101D. Juli 1995. 34 S.
- Schwarz, T.; Möller, T.; Hönicke, D. (Technische Universität Chemnitz. Lehrstuhl für Technische Chemie, Chemnitz) : Entwicklung solarselektiver Absorberschichten auf Aluminium für Solarkollektoren. Abschlussbericht zum BMBF-Forschungsvorhaben 0328101F. Juli 1997. 57 S.

PROJEKTORGANISATION

- Förderung der Vorhaben
Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMBW)
Godesberger Allee 185, 53175 Bonn
- Projektbegleitung im Auftrag des BMBW
Projektträger Biologie, Energie, Umwelt (BEO)
Forschungszentrum Jülich GmbH
Dr. Volkmar Lottner
52425 Jülich
- Förderkennzeichen
0328101 C, D, E, F
0329614 A

IMPRESSUM

- ISSN
0937 – 8367
- Herausgeber
Fachinformationszentrum Karlsruhe,
Gesellschaft für wissenschaftlich-technische
Information mbH
76344 Eggenstein-Leopoldshafen
- Nachdruck
Nachdruck des Textes nur zulässig bei
vollständiger Quellenangabe und gegen
Zusendung eines Belegexemplares;
Nachdruck der Abbildungen nur mit
Zustimmung der jeweils Berechtigten.
- Redaktion
Susanne Schoofs
Dr. Franz Meyer

BINE – INFORMATIONEN UND IDEEN ZU ENERGIE & UMWELT

BINE ist ein vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie geförderter Informationsdienst.

BINE informiert über neue Energietechniken und deren Anwendung in Wohnungsbau, Industrie, Gewerbe und Kommunen.

BINE bietet Ihnen folgende kostenfreie Informationsreihen

- Projekt-Infos
- Profi-Infos
- Bildung & Energie

Nehmen Sie mit uns Kontakt auf, wenn Sie vertiefende Informationen, spezielle Auskünfte, Adressen etc. benötigen, oder wenn Sie allgemeine Informationen über neue Energietechniken wünschen



BINE
Informationsdienst

Fachinformationszentrum Karlsruhe
Büro Bonn
Mechenstr. 57
53129 Bonn

Fon: 0228 / 9 23 79-0
Fax: 0228 / 9 23 79-29

eMail: bine@fiz-karlsruhe.de
Internet: <http://bine.fiz-karlsruhe.de>