

The Spectrograph of Solar Selection Coatings

Ивановататъяна Сергеевна¹, Jianfeng Li², Jianyun Li³, Dezhen Wang¹

¹Dalian University of Technology, Dalian Liaoning

²Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning

³Dalian HuiTai Technology Co., Ltd., Dalian Liaoning

Email: liguoq@dlut.edu.cn

Received: Apr. 8th, 2015; accepted: Apr. 23rd, 2015; published: May 21st, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

In this paper, the designing principal, the construction and the optical measurement system of the solar selective coatings spectrograph were introduced. The measurement system consists of sample heating system, vacuum system, optical system, water-cooling system, high-precision integrating-sphere reflecting measurement system, temperature test and control system, computer data acquisition system and so on. The spectrograph can be used for critically measuring the spectral emissivity characteristics with wave of 300 nm - 10,000 nm from indoor temperature to 500°C and the measurement precision is better than 3%. It provides the necessary foundation for research of new solar selective coatings and manufacture of high-efficiency solar collector.

Keywords

Solar Selection Coatings, Spectrograph

太阳能选择性涂层吸收光谱仪

Ивановататъяна Сергеевна¹, 李剑锋², 李剑云³, 王德真¹

¹大连理工大学, 辽宁 大连

²大连交通大学, 辽宁 大连

³大连惠泰科技有限公司, 辽宁 大连

Email: liguoq@dlut.edu.cn

收稿日期：2015年4月8日；录用日期：2015年4月23日；发布日期：2015年5月21日

摘要

本文介绍了太阳能选择性涂层光谱仪的设计原理、结构和光学测量系统，测量系统由试样加热系统、真空系统、光学系统、水冷系统、高精度积分球反射测量系统、温度检测与控制系统和计算机数据采集系统等组成。可用于室温至500℃和400~10,000 nm光谱范围内的光谱发射率特性精密测量，测量精度优于3%。为研究新型太阳能选择性涂层和制造高效率太阳能集热管，提供必要基础。

关键词

太阳选择性涂层，光谱仪

1. 前言

太阳能光热利用的核心技术之一就是太阳光谱选择性吸收涂层的生产技术。自二十世纪50年代末，以色列科学家 Tabor 提出了光谱选择性吸收理论，几十年来，选择性吸收涂层一直是太阳能热利用技术领域一项十分活跃的研究课题[1]-[3]。

美国再生能源国家实验室[4]，详细研究和测量了国际上各种集热管涂层的性能，研究表明，提高高温太阳能选择性吸收涂层的高温发射率成为设计膜层的主要目标，因为它是降低发电成本的重要因素。美国和欧洲均能测量和确定选择性涂层的光学性能[5]。对于我国仍然处于空白，通常在室温条件下利用 lambda 950 型分光光度计测试薄膜在 400~2000 nm 范围内的透射率曲线，以及多层膜系在 200~2000 nm 范围内的透射率曲线。采用上海技术物理研究院 R2 红外分析仪测量了 W/W-AIN/AIN 复合薄膜[6]，测量范围为 1~22 μm，在 300℃测量了三次，红外发射率分别为 0.116、0.161、0.108。平均值经过计算为 0.128。问题是 lambda 950 型分光光度计测量波长范围窄，而且是室温，R2 红外分析仪测量和计算在 20 μm 范围的平均值，不能测量在测量波长各个部位的性能，同时在测量高温状态的试样表面发生氧化，不能准确测量。不能满足太阳能选择性涂层的要求。

我们研究研制“太阳能选择性吸收涂层光谱发射率测量系统”创新采用真空系统、积分球光学系统，精确测量与有效评定太阳能选择性吸收涂层在 400~10,000 nm 光谱、室温-500℃温度覆盖应用条件下的光谱辐射特性，发展太阳能选择性吸收涂层设计制备工艺的改进与创新，为新型特殊太阳能吸收涂层在红太阳能热发电技术领域中的高效应用提供有效保障。

该测量系统同样适用单质或复合材料的光谱性能的测量，不受环境气候影响。

主要技术指标：

- 1) 温度范围：室温~500℃；
- 2) 控温精度：±1℃；
- 3) 光谱范围：400 nm~10,000 nm；
- 4) 光谱分辨率：1 nm；
- 5) 发射率测量精度：3%；
- 6) 测量环境：10⁻⁴ Pa 真空环境；
- 7) 环境温度：20℃ ± 1℃；
- 8) 试样尺寸：Φ30 mm，厚 1 mm~2 mm。

2. 发射系数测量基本原理

热辐射是一种光谱范围 $0.4 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ 电磁波，其中包括可见光。热辐射及其传播特性用五个参数全面表述，分别为辐射源、辐射的功率水平、空间分布、光谱分布以及辐射的瞬时特性和偏振特性，其中后两项特性对一般辐射源而言是不必考虑的，所以描述材料表面的辐射特性只需考虑前面三个参数。

根据普朗克定律(Planck)，处于热力学温度 T 的绝对黑体，其单位面积上的光谱辐射功率

$$W_{b\lambda} = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp[C_2/(\lambda T)] - 1}$$

式中 $C_1 = 3.740832 \times 10^{-6} \text{ W} \cdot \text{m}^2$ 为第一辐射常数， $C_2 = 1.438786 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$ 为第二辐射常数。显然，该黑体单位面积上总辐射功率为 $W_b = \int W_{b\lambda} d\lambda$ ，这一结果表示为斯忒藩 - 玻尔兹曼定律(Stefan-Boltzmann)

$$W_b = \sigma T^4$$

式中 $\sigma = 5.6697 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ 为斯忒藩 - 玻尔兹曼常数。

绝对黑体辐射的方向分布遵从朗伯余弦定律(Lambert)，即沿各方向的辐射亮度 $L_{b\lambda}$ 均相等。

$$L_{b\lambda}(\theta) = L_{b\lambda}(n)$$

式中 θ 为辐射方向同表面法线间的夹角， n 即表示法线方向。因此普朗克定律又可以表示为

$$L_{b\lambda} = \frac{\pi^{-1} C_1 \lambda^{-5}}{\exp[C_2/(\lambda T)] - 1}$$

若同样在温度 T 下，某一物质表面相应的辐射参量分别是 W_λ 、 W 和 $L_\lambda(\theta)$ ，则定义材料表面的光谱发射率为

$$\varepsilon_\lambda = \frac{W_\lambda}{W_{b\lambda}}$$

全发射率为

$$\varepsilon = \frac{W}{W_b}$$

θ 方向上的方向发射率为

$$\varepsilon_\lambda(\theta) = \frac{L_\lambda(\theta)}{L_{b\lambda}(\theta)}$$

法向发射率为

$$\varepsilon_\lambda(n) = \frac{L_\lambda(n)}{L_{b\lambda}(n)}$$

式中诸 W 值是为半球发射率，记为 ε_h 。在研究空腔的辐射特性时，针对空腔或腔壁上某面元的有效辐射(其自身辐射(自由辐射)与入射辐射的反射之和)又定义了若干不同的发射率概念。本文采用切换式光学系统，分别将试样和黑体的温度送入辐射能测量系统。利用 lambda 950 型分光光度计测试了薄膜反射率曲线，测试波长范围为 $200 \sim 2000 \text{ nm}$ ，可测最大口径为 3 cm ，精度 99.95% 。

3. 系统组成

根据任务要求，太阳能选择性吸收涂层光谱发射率测量系统的组成框图及原理如图 1 所示。傅里叶

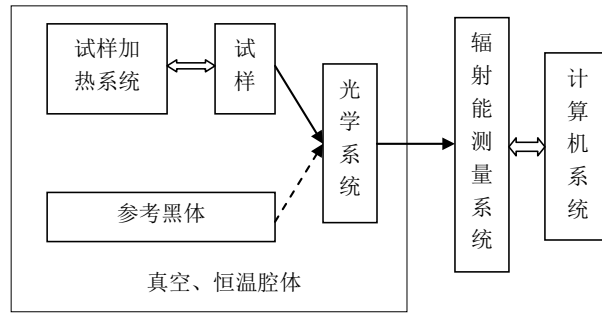


Figure 1. Principle block of infrared emissivity
图 1. 测量原理框图

变换红外光谱仪作为该测量系统的核心探测设备，辅之必须的中高温参考黑体、试样加热炉，光学系统、三通主体结构、真空及保护气系统、液体冷却等子系统，最后通过电气控制子系统将以上各子系统集成如图 2。

4. 光学测量原理

采用辅助卤钨灯灯丝(辐射光谱接近太阳光谱)作为辐射源，经单色仪单色后形成不同波长(λ_i)的单色光，由积分球入射口进入球内，并投射在太阳能涂层试样表面，涂层反射后的全部辐射均匀分布在球壁内表面，由放置在球顶出射孔的探测器检测出其辐射亮度 L_{λ_i} 。在相同的条件下，检测出参考标准的辐射亮度 $L_{s_{\lambda_i}}$ ，二者的比值($L_{\lambda_i}/L_{s_{\lambda_i}}$)即是该涂层试样的反射率 ρ_{λ_i} ，再根据基尔霍夫能量守恒定律($\varepsilon_{\lambda_i} + \rho_{\lambda_i} = 1$)得到其发射率 ε_{λ_i} 。

根据能量守恒原理，涂层材料的吸收率可以表示为

$$\alpha(\lambda, \theta) = 1 - \rho(\lambda, \theta) \quad (1)$$

当涂层材料的表面维持在某一恒定温度条件下，其发射率和吸收率满足

$$\varepsilon(\lambda, T) = \alpha(\lambda, T) \quad (2)$$

当辐射源的辐射经单色仪单色后，进入积分球并投射到试样或反射标准样的表面，单色的辐射在积分球经过多次反射后，最后有积分球上端的输出口被 MCT 探测器检测，此时探测器的输出得

$$V(\lambda) = R(\lambda) \cdot f(R, \rho_{\lambda}) L_r(\lambda, \varphi) \quad (3)$$

其中 $V(\lambda)$ 是探测器的电压输出， $R(\lambda)$ 是探测器的响应函数， $f(R, \rho_{\lambda})$ 是积分球的光学常数，至于积分球的半径和积分球内表面的反射率有关。 $L_r(\lambda, \varphi)$ 是试样或反射标准样反射到积分球内部的辐射亮度。理想的反射材料，表面反射率在光谱范围内数值唯一，即

$$\rho(\lambda, \theta) = \frac{L_r(\lambda, \varphi)}{L_i(\lambda, \vartheta)} = 1 \quad (4)$$

$\rho(\lambda, \theta)$ 是材料不同波长下的反射率， $L_i(\lambda, \vartheta)$ 入射辐射。

本系统中采用的反射标准样是以玻璃为基体，反射面经真空镀铝形成，它的反射率值很高且在某些波段范围内并非十分接近 1。因此，对于反射标准而言，入射辐射和反射辐射遵循

$$L_{rs}(\lambda, \varphi) \cong L_i(\lambda, \vartheta) \quad (5)$$

根据前面的等式(3)，反射标准样和试样的反射辐射的探测器响应为

$$\begin{aligned}
 V_{rs}(\lambda) &= R(\lambda) \cdot f(R, \rho_\lambda) Lr_{rs}(\lambda, \varphi) \\
 V_s(\lambda) &= R(\lambda) \cdot f(R, \rho_\lambda) Lr_s(\lambda, \varphi)
 \end{aligned}
 \tag{6}$$

利用等式(1), (2)及(5), 可以得出发射率的表达式为

$$\varepsilon(\lambda, T) = \alpha(\lambda, T) = 1 - \rho(\lambda, \theta) = 1 - \frac{Lr_s(\lambda, \varphi)}{Li(\lambda, \varphi)} = 1 - \frac{V_s(\lambda)}{V_{rs}(\lambda)}
 \tag{7}$$

研制了基于积分球反射计的高真空宽光谱发射率测量系统。太阳能选择性涂层由金属、化合物过渡层和化合物反射层组成。图示为 100℃~500℃时的光谱发射率曲线, 横坐标是标单为微米的波长, 纵坐标无量纲的发射率。目前采用金属 - 氮化铝涂层(图 3), 可见光吸收率低, 高温辐射率高, 适用 300℃以下热水器涂层; 而金属 - 氧化物涂层(图 4), 可见光吸收率高 95%左右, 高温辐射率低。该测量系统, 准确测量评价太阳能选择性涂层的光学性能, 创新设计涂层体系和优化涂层工艺奠定基础。同时为发展各种材料新型宽光谱和温度范围光谱仪进行有利探。

利用 LabView 编写程序, 将得到的两次结果同时显示在同一坐标系中, 并对两次测量结果的曲线进行点对点差值后平均, 相差为 1.5%, 测量重复度优于系统要求的技术指标。测量误差小于 3% (图 5)。

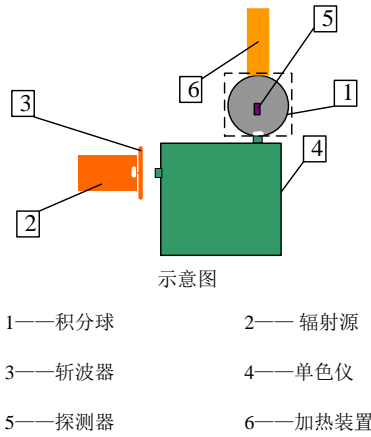


Figure 2. Schematic diagram of measurement system
图 2. 测量系统框图

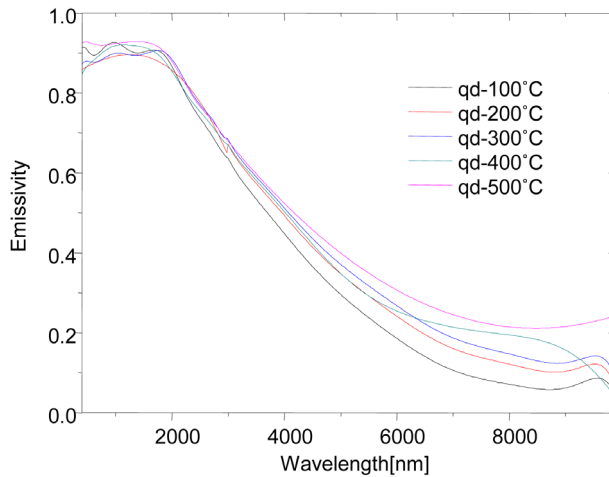


Figure 3. Metal-nitride coating spectrum
图 3. 金属 - 氮化物涂层光谱

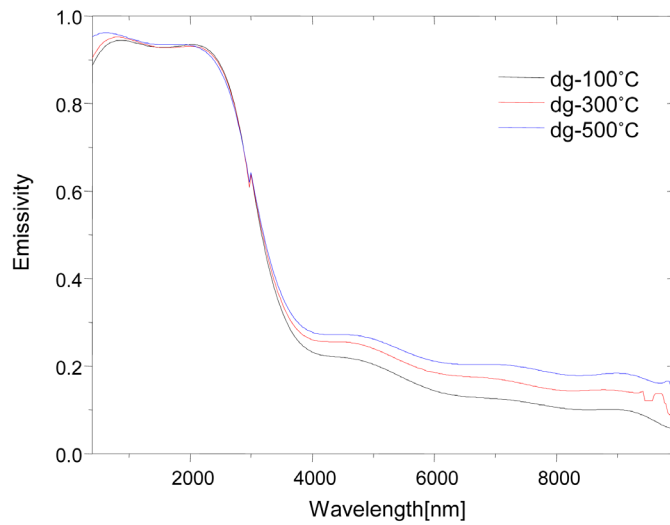


Figure 4. Metal-oxide coating spectrum
图 4. 金属 - 氧化物涂层光谱

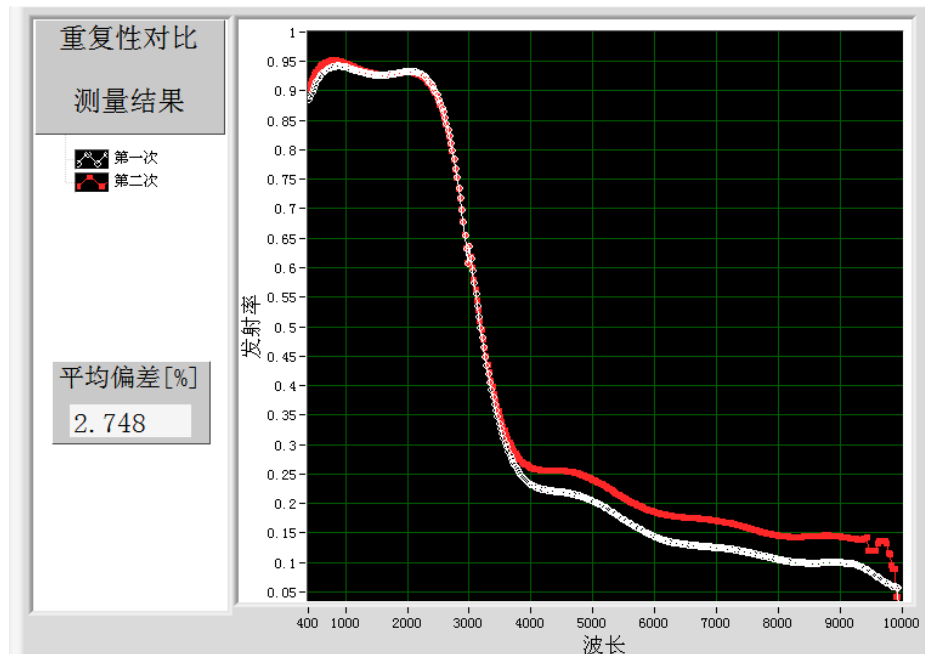


Figure 5. Comparison of the measurement results repeatability
图 5. 测量结果重复性对比

5. 结论

“太阳能选择性吸收涂层光谱发射率测量系统”采用积分球反射计作为该测量系统的核心辐射探测设备，辅之必须的可调制辐射源，试样加热炉体，三光栅塔式单色仪、真空抗氧化系统，通过该系统的研制在红外高反射积分球应用、反射测量技术、真空环境加热控温技术、非理想反射标准样反射率修正技术等方面取得了较大的突破。对于室温~500℃温度范围和 400~10,000 nm 光谱范围内材料的光谱发射率测量，测量重复度优于 3%。

本项目为太阳能吸收涂层材料的研发提供了太阳能选择性涂层评估手段和方法，为太阳能热发电技

术效率的进一步提高奠定了坚实的基础；成功填补了我国太阳能选择性吸收涂层光谱发射率测量的空白，为新型选择性吸收涂层在太阳能热发电领域中的应用提供了有效保障；在太阳能利用领域中具有非常重要的经济、社会效益和广泛的推广应用价值。

致 谢

感谢中国科技部中小企业创新基金 11C26212120482 对本项目的支持。
哈尔滨工业大学戴景民教授合作。

参考文献 (References)

- [1] Kannedy, C.E. (2005) Progress in development of high-temperature solar-selective coating. 2005 *International Solar Energy Conference*, Orlando, 6-12 August 2005.
- [2] ENEA Research Center (2007) HCE R&D solar selective coating. ENEA Research Center, Portici, Italy.
- [3] 李剑锋 (2010) 太阳能集热管选择性涂层进展. 2010 年全国薄膜会议大会报告.
- [4] 美国可再生能源国家实验室, National Renewable Energy Laboratory. <http://www.nrel.gov/>
- [5] Nejati, M.R., Fathollahi, V. and Asadib, M.K. (2005) Computer simulation of the optical properties of high temperature cermet solar selective coatings. *Solar Energy*, **78**, 235-241.
- [6] Tonisch, K., Cimalla, V., Foerster, Ch., et al. (2006) Piezoelectric properties of polycrystalline AlN thin films for MEMS application. *Sensors and Actuators A: Physical*, **132**, 658-663.

附录



太阳能选择性涂层光谱仪

主要技术指标:

- 1) 温度范围: 室温~500℃;
- 2) 控温精度: $\pm 1^\circ\text{C}$;
- 3) 光谱范围: 400 nm~10,000 nm;
- 4) 光谱分辨率: 1 nm;
- 5) 发射率测量精度: 3%;
- 6) 测量环境: 10^{-4} Pa 真空环境;
- 7) 环境温度: $20^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$;
- 8) 试样尺寸: $\Phi 30$ mm, 厚 1 mm~2 mm。

适用于太阳能选择性涂层的光谱测量和分析, 设计新型涂层体系, 优化涂层工艺, 获得日光高吸收率, 高温低辐射率的优秀涂层, 提高光热发电效率。

同样适用单质材料的光谱分析, 在真空条件下测量, 不受环境、气候影响。