

文章编号:0254-0096(2018)01-0064-05

太阳能光热薄膜热稳定性试验及其微观结构分析

张 科, 杜 淼, 郝 雷, 米 菁, 孟建平, 郎宇帆

(北京有色金属研究总院能源材料与技术研究所, 北京 100088)

摘 要: 对不同太阳能光热薄膜的热稳定性进行研究,并分析温度诱导的衰老行为。热稳定性初始测试在 278 ℃ 下分别退火 36、75、150、300 和 600 h。最终测试在 308 ℃ 下退火 342 h。薄膜的光学性能通过 UV/VIS/NIR 分光光度计和 FTIR 光谱仪分析,微观结构和成分变化由 FESEM、XRD 分析。结果表明,经退火薄膜出现微裂纹、微孔、起泡和脱落,以及新的氧化相,主要的衰老机制是元素的扩散和氧化。

关键词: 太阳能光热薄膜; 热稳定性; 失效机理; 微结构变化

中图分类号: TG144

文献标识码: A

0 引 言

真空集热管和平板集热器是太阳能低温热利用的关键部件,而太阳能选择性吸收涂层是集热管和平板集热器最核心部分。目前有不少报道对选择性吸收涂层在高温高湿、湿热交变、盐雾等条件下的稳定性以及相应环境下微观结构、成分组成等方面的研究。但各国或地区的实际工况大不相同,针对此情况有必要根据我国的实际使用环境制定符合我国的标准测试方案。对高温、高湿、盐雾和酸性条件下的加速衰老做详细的研究,并深入分析衰老机理制定预测真空集热管和平板集热器服役寿命的测试标准。

一般而言,过渡金属的氮化物或氮氧化物拥有较理想的禁带宽度,因此,已成为研发高吸收比低发射比的太阳光热薄膜的热点材料。作为过渡金属的铬,铬及其氮氧化物可作良好的太阳能光热薄

膜材料^[1]。Kotilaine 等^[2, 3]做了类似的初步探索。因此系统地研究太阳能光热薄膜在中高温条件下的衰老机理,对薄膜的性能改善和应用有着非常重要的实际意义。

1 实 验

实验所用的光热薄膜的结构参数在表 1 中给出,样品由磁控反应溅射制备。根据 ISO EN 12975-3-1(2011)标准^[4],结合表 1 薄膜初始吸收比和发射比,由此设定初始实验条件为在 278 ℃ 下分别退火 36、75、150、300 和 600 h。由初始实验结果确定最终加速衰老测试条件为在 308 ℃ 下加速老化 342 h。整个实验过程炉中温度误差为 ± 1.5 ℃。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, S4800, 日本日立)、X 射线衍射仪(XRD, D/max-B, 日本理学),实验条件为 0.5°掠射角、扫描速度 3°/min,扫描范围 20°~80°,分析观察太阳能光热薄膜热处理前后的微区成分变

表 1 实验所用的太阳能光热薄膜的结构和参数

Table 1 Structure and parameters of solar photothermic films used in this experiments

样品	基体	吸收层	增透层	吸收比/发射比
1#	Al 0.35 mm	Cr—O—N 180 nm	SnO ₂ 50 nm	0.95/0.05
2#	Al 0.34 mm	Cr—N 40 nm	Si ₃ N ₄ 60 nm/40 nm	0.94/0.04
3#	Al 0.30 mm	Cr—N 100 nm	SiO ₂ 40 nm	0.96/0.06
4#	Al 0.42 mm	Cr—O 50 nm/Cr—N 60 nm	SiO ₂ 50 nm	0.94/0.05

收稿日期: 2015-12-02

基金项目: 国家科技支撑计划(2015BAA02B04)

通信作者: 郝 雷(1980—), 男, 博士、教授级高级工程师, 主要从事太阳能光热发电关键材料和技术方面的研究。haolei863@163.com

化、表面形貌、物相结构以及成分扩散等变化。薄膜的吸收比和发射比由紫外-可见-近红外分光光度计(UV/VIS/NIR, UV3600, 日本岛津)和 FTIR 光谱仪测量并计算。

2 结果与讨论

2.1 热稳定性研究

根据 UV/VIS/NIR 分光光度计和 FTIR 光谱仪测得的反射比 $R(\lambda)$ 由如下式(1)、式(2)分别近似计算薄膜的吸收比(α)和热发射比(ε)^[5]。

$$\alpha = \frac{\int_{0.25}^{2.5} [1 - R(\lambda)] P_{\text{sun}}(\lambda) d\lambda}{\int_{0.25}^{2.5} P_{\text{sun}}(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

$$\varepsilon = \frac{\int_{2.5}^{30} [1 - R(\lambda)] P_{\text{B}}(\lambda) d\lambda}{\int_{2.5}^{30} P_{\text{B}}(\lambda) d\lambda} \quad (2)$$

式中, $P_{\text{sun}}(\lambda)$ —— 大气质量 AM1.5 的光谱辐射;
 $P_{\text{B}}(\lambda)$ —— 黑体辐射。

薄膜的性能标准 PC 为:

表2 初始热处理后样品的吸收比和发射比变化

Table 2 Changes in absorption and emission of the samples after initial heat treatment

样品	α (初始)	α (衰减)	$\Delta\alpha$	$\varepsilon_{100^\circ\text{C}}$ (初始)	ε (衰减)	$\Delta\varepsilon$	PC
1#	0.95±0.001	0.92±0.001	-0.03	0.05±0.001	0.07±0.002	0.02±0.001	0.04
2#	0.94±0.002	0.96±0.001	0.02	0.04±0.002	0.05±0.001	0.01±0.001	-
3#	0.96±0.001	0.95±0.001	-0.01	0.06±0.002	0.07±0.001	0.01±0.001	0.02
4#	0.94±0.001	0.91±0.002	-0.03	0.05±0.001	0.06±0.001	0.01±0.002	0.04

表3 最终热处理后样品的吸收比和发射比变化

Table 3 Changes in absorption and emission of the samples after final heat treatment

样品	α (初始)	α (衰减)	$\Delta\alpha$	$\varepsilon_{100^\circ\text{C}}$ (初始)	ε (衰减)	$\Delta\varepsilon$	PC
1#	0.95±0.001	0.90±0.001	-0.05	0.05±0.001	0.07±0.002	0.02±0.001	0.06
2#	0.94±0.001	0.95±0.002	-0.01	0.04±0.001	0.06±0.001	0.02±0.001	0.02
3#	0.96±0.001	0.93±0.001	-0.03	0.06±0.002	0.07±0.002	0.01±0.002	0.02
4#	0.94±0.001	0.90±0.001	-0.04	0.05±0.002	0.06±0.001	0.01±0.001	0.05

2.2 热处理过程中的微观行为

从 2.1 节的结果可知, 1#(Al/Cr-O-N/SnO₂)、4#(Al/Cr-O/Cr-N/SiO₂)样品经退火处理已失效,性能的变化表明薄膜的微观结构发生了变化。从图 1(图 1a~图 1d,放大倍数为 5000 倍)的 1#、4#的表面形貌可知,经热处理后出现了晶粒的异常长大和微孔,可能的原因:1)退火过程中晶粒不均等长大导

$$PC = -\Delta\alpha + 0.5\Delta\varepsilon \leq 0.05 \quad (3)$$

式中, $\Delta\alpha = \alpha$ (衰老态) - α (沉积态); $\Delta\varepsilon = \varepsilon$ (衰老态) - ε (沉积态)。

根据式(3)所示原理结合 IEA 测试标准,测得的实验结果如图 1、表 2 和表 3 所示。1#、4#样品的 PC 值变化表明,经过 600 h 的退火处理,样品的吸收比迅速下降,同时发射比逐步上升,最终热处理实验结果表明,1#、4#样品受温度的影响比较明显,从退火开始,样品的 PC 值就开始快速上升,然后上升趋势逐渐变缓,但在 600 h 时,样品的 PC 值接近 0.05,根据最终测试结果,1#、4#样品在 308 °C 下退火 342 h,样品的 PC 值超过临界值 0.05,表明 1#、4#样品的服役寿命不太可能达到 25 a 的预期寿命。

2#、3#样品在初始测试中表现的非常稳定,从表 2、表 3 分析表明,2#、3#样品的吸收比、发射比基本在以沉积态为基准线上下小范围的波动,其中 3#样品向吸收比略微衰减的方向波动,而 2#样品基本保持水平线波动,甚至在 600 h 时间段向吸收比增强的方向波动。

致膜层间产生应力而开裂。2)发生高温氧化生成的新相与原来的相的体积有变化(即:金属与其形成的氧化物的体积比 Pilling-Bedworth ratio, PBR,且 $PBR \neq 1$),致膜层间坍塌或膨胀而出现微孔及裂纹等。1#、4#样品图 1(图 1e~图 1h,放大倍数为 10000 倍)的截面扫描可得出,经退火,膜层界面变

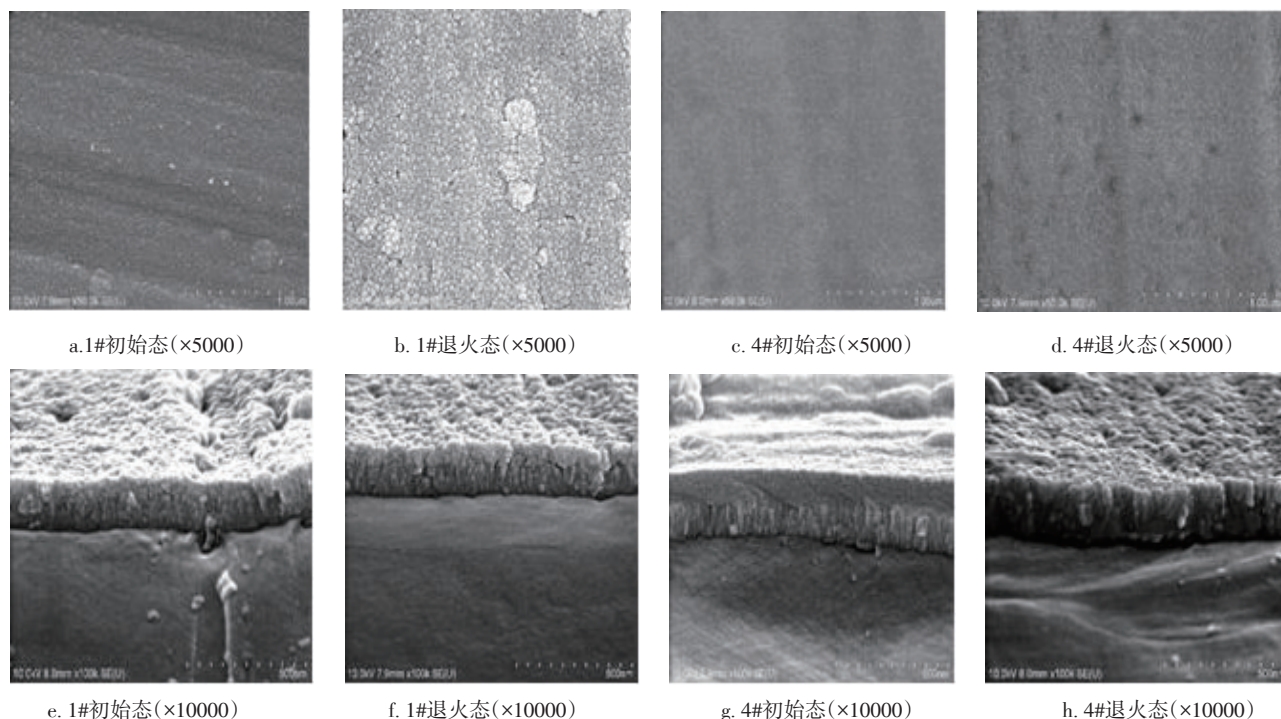


图1 1#、4#样品的表面和截面形貌

Fig. 1 Surface morphology and cross-sectional of Sample 1#、4#

得模糊而宽,且表层的等轴晶区向柱状晶区渗透,尤其是1#样品柱状晶区基本消失,表面还存在微小的孔洞。4#样品仍是双层结构,但膜层间界面模糊,出现较大的孔穴和裂纹,晶界变宽以及晶粒异常长大。这些微小的孔洞、晶界、裂纹将成为元素扩散的快速通道,将大大增加元素扩散的范围,以及内层Cr元素向外层扩散而氧化。这就很容易解释1#、4#样品的吸收比、发射比改变较大。

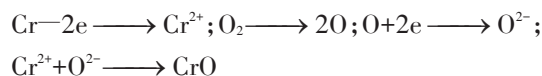
2#(Al/Si₃N₄/Cr-N/Si₃N₄)、3#(Al/Cr-N/SiO₂)样品形貌的变化主要为晶粒的长大和晶界的变宽,并未发生明显的变化,结合2.1节的热稳定性研究结果,正好反应了其性能与结构相互依存的关系。Gong Dianqing 等^[6]认为随着晶粒的变小,对波长在300~400 nm范围内的紫外光的散射增强,这将导致反射比有所上升。这正好可以解释本实验中为什么2#样品经过热处理退火会发生吸收比在沉积态的基准线上甚至往吸收比变大的方向波动的现象。

图2为4个样品(1#: Al/Cr-O-N/SnO₂; 2#: Al/Si₃N₄/Cr-N/Si₃N₄; 3#: Al/Cr-N/SiO₂; 4#: Al/Cr-O/Cr-N/SiO₂)的沉积态和600h退火后的XRD对比图,从图2可以看出沉积态的1#样品主要物相为Al、Cr、SnO₂,经过退火后出现了AlCr₃、CrO新相,表示金属

Cr与基底Al和大气的O发生了氧化。Cr的基态电子排布为[Ar]3d⁵4s¹,4s轨道只排了1个电子,3d轨道排了5个电子,处于稳定状态,当受到其他电子影响4s轨道和3d轨道容易失去或获得电子,这样Cr元素就可以表现出多种价态。例如新出现的AlCr₃相,表明Al基元素扩散到Cr吸收层中,Al的核外电子排布为[Ne]3s²3p¹,Al的金属性更强,容易失去3s、3p轨道的电子而被Cr的4s轨道和3d轨道而俘获,Cr得到Al提供的电子而被还原,当Al元素扩散量达到一定程度时,发生质变生成AlCr₃,具体的反应机理为:



同时Cr、O元素也发生互扩散,与Cr相比O的电负性更强,Cr原子容易失去电子而被氧化:



由2.1节的工作知道1#样品经过退火后已经达到失效标准,表明在退火过程中生成了足够的AlCr₃、CrO新相。类似可分析其他样品。经以上分析,由于Cr原子的电子排布原因,使得Cr的价态容易出现-2、-1、0、+1、+2、+3、+4以及+5等多种变化,它既可从Al获得电子也可给O、Si提供电子,只要

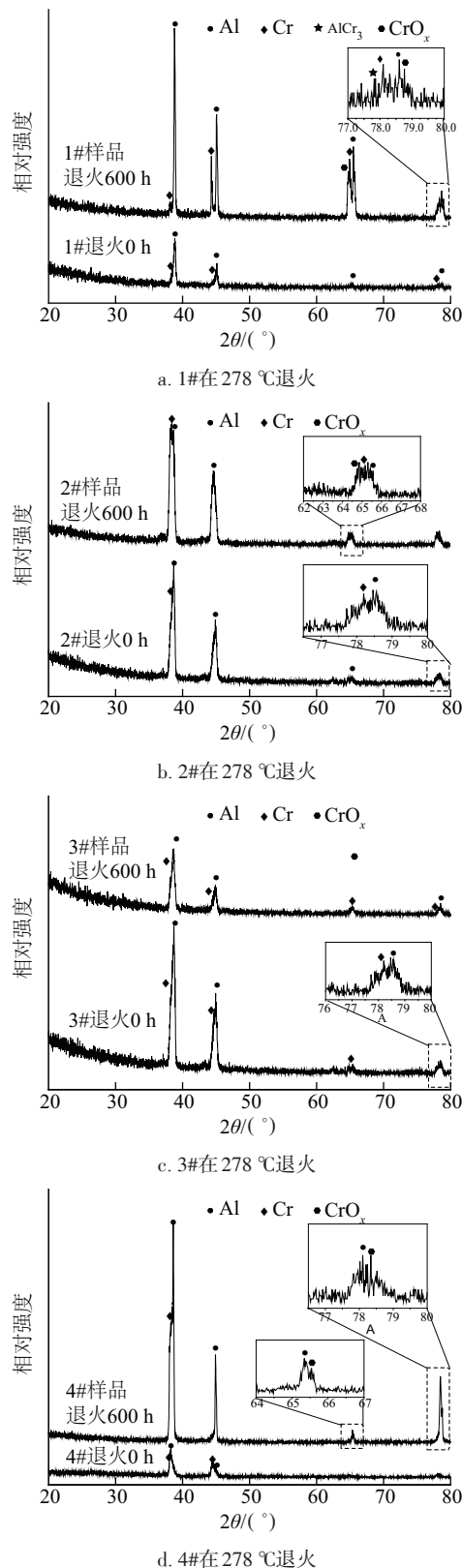


图2 1#~4#样品在 278 °C 退火 600 h 前后的 XRD 图谱对比

Fig. 2 The comparison of XRD patterns of the samples before and after annealing at 278 °C for 600 h

Cr 与 Al 基底扩散到一定量就会形成铝铬的化合物等新相,同时与减反射层靠近的 Cr 只要扩散累积到一定量也会生成 Cr 的氧化物等,一旦这些物质生成就表示 Cr 单质的减少,吸收膜的结构被破坏。因此新相的生成主要是元素的高温扩散,Al 基底扩散到吸收层会生成铝铬的化合物等新相,减反射层元素扩散会生成 Cr 的氧化物等新相。清华大学魏其睿等^[7]通过扫描电子显微镜同样发现 Mo-SiO₂ 薄膜在空气中不同温度退火后薄膜表面不平整,甚至出现裂纹和薄膜脱落,使氧气进入内层,从而导致膜层覆盖之下的金属被氧化。

3 结 论

1#(Al/Cr-O-N/SnO₂)、4#(Al/Cr-O/Cr-N/SiO₂)样品顺利通过初始测试,但是在最终测试中 *PC* 超过临界值 0.05 而失效。2#(Al/Si₃N₄/Cr-N/Si₃N₄)、3#(Al/Cr-N/SiO₂)样品在整个热稳定性测试中表现出具有良好的热稳定性,其中 2#样品甚至出现负的 *PC*,这是因为退火过程中薄膜的晶粒尺寸正好和 250~400 nm 紫外光发生反复衍射,使得该范围的光谱大量被吸收。1#、4#样品的表面和截面形貌均发生了明显的变化,经过退火截面膜层间的界面模糊变宽,但仍然呈双层结构,尤其是表面晶粒异常长大,出现微孔和微裂纹以及晶界出现明显的轮廓和缝隙,这些缺陷都促使 O、Cr、Al 的快速扩散而发生高温氧化,因而有 AlCr₂、AlCr₃、CrO、CrO₂、Cr₂O₃ 和 Cr₃Si 等新相生成,导致涂层出现选择性退化。

〔参考文献〕

- [1] 吴 亮. 氮氧化铬太阳光谱选择性吸收涂层老化机理研究[D]. 宁波: 中国科学院宁波材料与技术研究所, 2013.
- [1] Wu Liang. The study of the ageing mechanism for chromium nit-oxides solar selective absorbing coatings [D]. Ningbo: Institute of Materials and Technology of the Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [2] Kotilainen M, Mizohata K, Honkanen M, et al. Influence of microstructure on temperature- induced ageing mechanisms of different solar absorber coatings [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2014, 120 (Part B): 462—472.
- [3] Kotilainen M, Mizohata K, Honkanen M, et al. Temperature-induced ageing of solar absorbers on plain

- and anodized aluminium substrates [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015, 134(1): 244—251.
- [4] Draft BS EN 12975- 3- 1. Thermal solar systems and components —solar collectors (Part 3-1): Qualification of solar absorber surface durability[S].
- [5] Mastai Y, Polarz S, Antonietti M. Silica-carbon nanocomposites—A new concept for the design of solar absorbers [J]. *Advanced Materials*, 2002, 12 (3): 197—202.
- [6] Gong Dianqing, Liu Huidong, Luo Gan, et al. Thermal aging test of AlCrNO- based solar selective absorbing coatings prepared by cathodic arc plating [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2015, 136: 167—171.
- [7] 魏其睿, 王 健, 李德杰, 等. Mo-SiO₂ 太阳选择性吸收涂层的空气高温热稳定性[J]. *太阳能学报*, 2011, 32(8): 1186—1189.
- [7] Wei Qirui, Wang Jian, Li Dejie, et al. Therm stability of Mo-SiO₂ solar selective coatings at high temperatures in air[J]. *Acta Energiae Solaris Sinica*, 2011, 32 (8): 1186—1189.

THE STUDY OF THERMAL STABILITY AND MICROSTRUCTURE ANALYSIS OF SOLAR THERMAL FILMS

Zhang Ke, Du Miao, Hao Lei, Mi Jing, Meng Jianping, Lang Yufan

(Department of Energy Material & Technology, General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088, China)

Abstract: The thermal stability and temperature-induced degradation mechanisms of different solar thermal films were studied and analyzed in this work. The initial tests were annealed at 278 °C for 36, 75, 150, 300 and 600 h, respectively. Final annealed is at 308 °C for 342 h. The optical properties of the film is analyzed by UV/VIS/NIR spectrophotometer, microstructure, composition analyzed by FESEM, EDS, XRD. The results showed that the main mechanism are diffusion and oxidation, as well as micro-structure, micro-cracks and pores play an important role in the aging process.

Keywords: solar thermal film; thermal stability; failure mechanism; micro structural changes