

基于粒子散射的太阳光谱选择性吸收涂层

高甲东, 赵长颖, 叶 强

(上海交通大学工程热物理研究所, 上海 200240)

摘 要: 为研究金属陶瓷中金属粒子散射造成的选择性吸收, 将通过 Mie 散射理论求出的辐射特性参数代入蒙特卡洛光线追迹算法中, 模拟研究不同金属颗粒对选择性吸收的影响。以 Al_2O_3 为陶瓷相, 以半径为 10~200 nm 的 Cr、W 颗粒为金属相的金属陶瓷。利用散射参数随金属颗粒尺寸的变化, 通过不同金属颗粒大小的匹配设计一种双层结构的金属陶瓷涂层。模拟结果表明其太阳能吸收率大于 95 %, 600 °C 下热辐射发射率为 26 %, 400 倍聚光条件下光热转换效率超过 93 %。

关键词: 金属陶瓷; 散射辐射; 选择性吸收涂层; 蒙特卡洛法

中图分类号: TK513.3

文献标识码: A

0 引 言

太阳能光热转换技术中, 因受基尔霍夫热辐射定律的限制, 为在吸收太阳辐射的同时避免自身发射, 集热涂层需要表现出光谱选择性吸收, 即在太阳光入射占优的波段有强吸收, 在热辐射占优的波段有强反射^[1]。

金属陶瓷是一类有光谱选择性吸收功能的涂层。它由陶瓷相和金属相组成, 其中陶瓷相是基体, 金属相以颗粒形态存在。大部分研究将金属陶瓷视为一种等效介质, 关注每层的厚度和成分比例, 使其光学常数及厚度与所希望吸收的波段相匹配^[2-6]。少量研究关注金属颗粒大小, 尝试利用颗粒散射效应产生光谱选择性吸收^[7-9]。文献[7, 8]计算了半径 100~1000 nm 的铬、钴、铜、金颗粒在氧化铝中, 镍、铬颗粒在二氧化硅中单层金属陶瓷涂层的吸收特性, 其太阳能吸收率最高可达 90%。

本文以铬(Cr)、钨(W)为金属相, 以氧化铝(Al_2O_3)为陶瓷相的金属陶瓷, 分析金属颗粒半径 10~200 nm、单层或双层结构下金属陶瓷涂层的吸收特性。不考虑相干散射, 视金属颗粒为球体, 将 Mie 散射的理论解带入蒙特卡洛光线追迹模拟方法中, 数值求解辐射传递方程(RTE)。利用不

同半径的 Cr 和 W 颗粒, 设计一种太阳能吸收率超过 95%、在 600 °C 和 400 倍聚光条件下光热转换效率达 93% 的双层结构的金属陶瓷涂层。

1 理论与模型

1.1 效率评价模型

用光热转换效率 η 来量化评价选择性吸收的效果。太阳光谱考虑波段 0.3~4.0 μm , 热辐射考虑波段 0.3~20.0 μm , 太阳能方向吸收率 $\alpha(\theta)$ 和涂层自身的半球发射率 $\varepsilon_h(T)$ 的表达式为:

$$\alpha(\theta) = \frac{\int_{0.3 \mu\text{m}}^{4 \mu\text{m}} d\lambda [1 - \rho(\lambda, \theta)] S(\lambda)}{\int_{0.3 \mu\text{m}}^{4 \mu\text{m}} d\lambda S(\lambda)} \quad (1)$$

$$\varepsilon_h(T) = \frac{\int_0^{\pi/2} \sin(2\theta) d\theta \int_{0.3 \mu\text{m}}^{20 \mu\text{m}} d\lambda [1 - \rho(\lambda, \theta)] E_b(T, \lambda)}{\int_{0.3 \mu\text{m}}^{20 \mu\text{m}} d\lambda E_b(T, \lambda)} \quad (2)$$

式中, $\rho(\lambda, \theta)$ ——方向光谱反射率; $S(\lambda)$ ——太阳光谱辐射强度, 使用 AM1.5D 标准; $E_b(T, \lambda)$ ——黑体光谱辐射强度。

以垂直入射作为近似, 令 $\rho(\lambda, \theta) = \rho(\lambda, \pi/2)$, 可求出半球发射率 $\varepsilon_h(T)$ 。同时令太阳光吸收率 $\alpha = \alpha(\theta = \pi/2)$, 求出光热转换效率:

$$\eta = \alpha - \varepsilon_h(T) \sigma T^4 / I \quad (3)$$

式中, σ ——玻尔兹曼常数; I ——太阳光辐射强

收稿日期: 2016-11-15

基金项目: 国家自然科学基金(51636004; 51476097); 上海市重点基础研究项目(16JC1403200)

通信作者: 赵长颖(1969—), 男, 博士、教授, 主要从事微纳尺度热辐射方面的研究。changying.zhao@sjtu.edu.cn

度,根据 AM1.5D,其值为 1000 W/m^2 ; T ——工作温度; C ——聚光倍数。

本文光热转换效率以典型的塔式聚光太阳能发电电站的工况为例,设定其工作温度为 600°C ,聚光倍数为 400,即 $T=873.15 \text{ K}$, $C=400$ 。

1.2 单层与双层金属陶瓷

如图 1 所示,本文计算对象为单层和双层 $\text{Cr-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{W-Al}_2\text{O}_3$ 金属陶瓷涂层。其增透层为厚度 90 nm 的二氧化硅,基底反射层为金属铜。因不考虑相干散射,将金属相的体积分数设定为一较小值,即 5%。计算中可变参数有:金属种类(W 或 Cr)、金属颗粒半径($10\sim 200 \text{ nm}$)、金属陶瓷厚度($2\sim 6 \mu\text{m}$)、涂层结构(单层或双层)。单层与双层金属陶瓷涂层的区别在于双层涂层的上下 2 层金属陶瓷包含不同的金属颗粒。因底层为金属,无透射,故反射率 R 和吸收率 A 满足式(4):

$$R + A = 1 \quad (4)$$

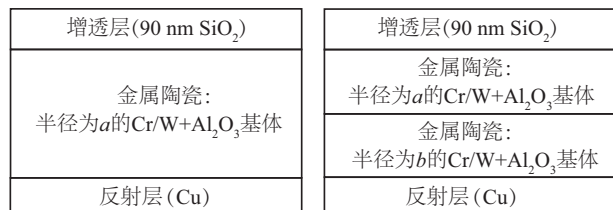


图 1 单层、双层金属陶瓷涂层结构示意图

Fig. 1 Structures of 1-layer and 2-layer cermet coatings

1.3 蒙特卡洛方法及其参数的计算方法

对于波长小于 $5 \mu\text{m}$ 的波段,采用蒙特卡洛光线追踪法。蒙特卡洛方法是一种常见的随机过程的模拟方法,用在热辐射领域可以模拟辐射能量在给定结构中的传输,是求解辐射传递方程的一种数值方法^[10]。其中的辐射特性参数:消光系数、吸收系数、散射相函数等,通过单粒子散射的解推导得出。Mie 散射理论给出了单个球形粒子散射的理论解^[11],本文根据此求解出单粒子的散射参数,包括吸收截面、散射截面和散射相函数。涂层辐射特性参数与散射参数有简单的运算关系,以涂层的吸收系数和粒子散射的吸收截面为例,其关系如式(5)所示:

$$k_{\text{absorption}} = \frac{f_a \times C_{\text{absorption}}}{\frac{4}{3}\pi r^3} \quad (5)$$

式中, $k_{\text{absorption}}$ ——吸收系数; $C_{\text{absorption}}$ ——单粒子散射吸收截面; f_a ——金属相体积分数; r ——金属颗粒半径。其他辐射特性参数,如散射系数、散射相函数亦可求出。

得到辐射特性参数后,将其带入蒙特卡洛光子追踪法中进行运算。本文中,在每一波长发射 50000 束光线并统计其中反射光线的比例作为反射率。图 2 所示的运算流程图描述了 1 束光线的 1 次循环。其中,为考虑减反射层的干涉效应,在判断光子是否透过减反射层时,反射率的计算由传输矩阵方法算得。

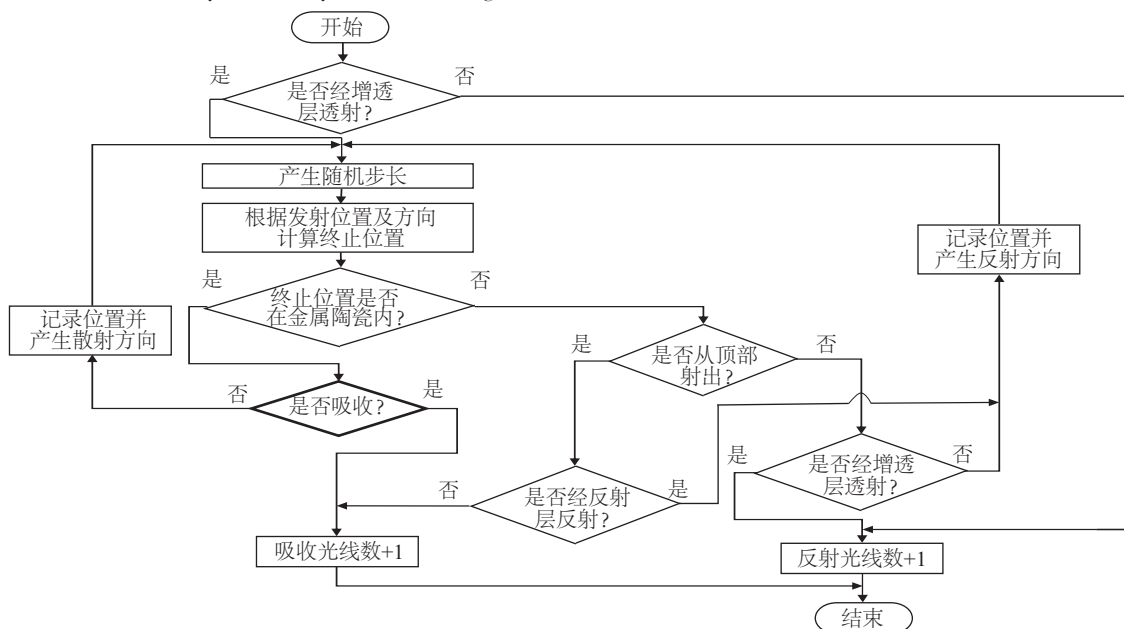


图 2 蒙特卡洛光线追踪算法流程图

Fig. 2 Flowchart of Monte Carlo ray tracing algorithm

1.4 传输矩阵方法及 Sheng 模型

对于波长大于 $5\ \mu\text{m}$ 的波段, Al_2O_3 表现出吸收性, Mie 散射解不适用^[11]。此波段下, 将金属陶瓷视为等效介质。将涂层视为多层薄膜, 其光谱反射率由传输矩阵方法算得。反射、透射振幅 r 、 t 由式(6)求出:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ N_0 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ -N_0 \end{pmatrix} r = M \begin{pmatrix} 1 \\ N_q \end{pmatrix} t \quad (6)$$

式中, N_0 、 N_q ——空气、底层(铜)的复折射率; M ——膜系的特征矩阵, 对于 p 层膜系, 由式(7)和式(8)求出:

$$M = \prod_{j=1}^p M_j \quad (7)$$

$$M_j = \begin{pmatrix} \cos kL_j & \frac{-i}{N_j} \sin kL_j \\ -iN_j \sin kL_j & \cos kL_j \end{pmatrix} \quad (8)$$

式中, L_j 、 N_j ——第 j 层膜的厚度、复折射率; k ——波矢, $k = 2\pi N_j / \lambda_0$ (λ_0 为真空中的波长); p ——膜层层数, 当双层金属陶瓷上下层不是同种金属时为 3, 其余情况为 2。

求解出 r 后, 由式(9)求反射率 R :

$$R = |r|^2 \quad (9)$$

等效介质模型采用 Sheng 模型^[2], 介电常数 ζ^{SH} 由式(10)~式(13)解出:

$$J_1 \frac{\zeta_1 - \zeta^{\text{SH}}}{\zeta_1 + 2\zeta^{\text{SH}}} + (1 - J_1) \frac{\zeta_2 - \zeta^{\text{SH}}}{\zeta_2 + 2\zeta^{\text{SH}}} = 0 \quad (10)$$

$$J_1 = \frac{(1 - f_a^{1/3})^3}{(1 - f_a^{1/3})^3 + [1 - (1 - f_a^{1/3})]^3} \quad (11)$$

$$\zeta_2 = \zeta_a \frac{(2\zeta_a + \zeta_b) - 2(1 - f_a)(\zeta_a - \zeta_b)}{(2\zeta_a + \zeta_b) + (1 - f_a)(\zeta_a - \zeta_b)} \quad (12)$$

$$\zeta_1 = \zeta_b \frac{(\zeta_a + 2\zeta_b) + 2f_a(\zeta_a - \zeta_b)}{(\zeta_a + 2\zeta_b) - f_a(\zeta_a - \zeta_b)} \quad (13)$$

式中, ζ_a 、 ζ_b ——金属相、陶瓷相的介电常数。介电常数与光学常数的关系是 $n + ik = \zeta^{1/2}$, n 为折射率, J_1 为材料 1 出现的相对概率, 上标 SH 表示 Sheng 模型, 下标 1, 2 代表材料类型。

文中所用材料光学常数均来自 Palik 的光学常数手册^[12~14]。

2 结果与讨论

2.1 单层金属陶瓷及涂层辐射特性参数

计算了金属半径 10~200 nm, 厚度 2~6 μm 的单层金属陶瓷涂层的光谱反射率。由此得出太阳能吸收率 α , 热辐射发射率 ε_h 和光热转换效率 η , 列于表 1。其基本规律为厚度增加使太阳光吸收率和热辐射发射率同时增高。金属颗粒半径较小的涂层有更高的光热转换效率。其中效率最高的为厚度 6 μm , 半径 10 nm 的 W 金属陶瓷涂层, 光热转换效率达到 91%。

表 1 单层金属陶瓷涂层光热转换效率

Table 1 Photo-thermal conversion efficiency of 1-layer cermet coatings

| 半径 r/nm | 厚度 $L/\mu\text{m}$ | 金属 | 吸收 $\alpha/\%$ | 发射 $\varepsilon_h/\%$ | 效率 $\eta/\%$ | 金属 | 吸收 $\alpha/\%$ | 发射 $\varepsilon_h/\%$ | 效率 $\eta/\%$ |
|------------------|--------------------|----|----------------|-----------------------|--------------|----|----------------|-----------------------|--------------|
| 10 | 2 | Cr | 84.4 | 16.1 | 83.1 | W | 87.9 | 12.1 | 86.9 |
| 10 | 4 | | 91.9 | 20.5 | 90.2 | | 92.1 | 13.6 | 91.0 |
| 10 | 6 | | 93.0 | 26.9 | 90.8 | | 92.6 | 18.0 | 91.1 |
| 50 | 2 | | 83.3 | 18.2 | 81.8 | | 86.9 | 13.4 | 85.8 |
| 50 | 4 | | 86.3 | 23.6 | 84.8 | | 88.8 | 15.8 | 87.5 |
| 50 | 6 | | 87.1 | 30.6 | 84.6 | | 89.5 | 21.0 | 87.7 |
| 100 | 2 | | 83.6 | 21.7 | 81.8 | | 85.7 | 15.2 | 84.5 |
| 100 | 4 | | 87.9 | 28.1 | 85.6 | | 89.3 | 18.7 | 87.8 |
| 100 | 6 | | 88.3 | 35.5 | 85.5 | | 89.9 | 24.6 | 87.9 |
| 200 | 2 | | 65.7 | 24.2 | 63.7 | | 68.4 | 16.2 | 67.1 |
| 200 | 4 | | 87.9 | 28.1 | 85.6 | | 84.5 | 20.5 | 82.9 |
| 200 | 6 | | 88.3 | 37.9 | 85.2 | | 91.7 | 26.5 | 89.2 |

图3给出了厚度2~6 μm 的Cr半径为10 nm的金属陶瓷反射率曲线,可见厚度变化对涂层太阳能吸收率和热辐射发射率的影响。大于5 μm 波段的吸收主要由 Al_2O_3 的本征吸收和多层干涉造成。

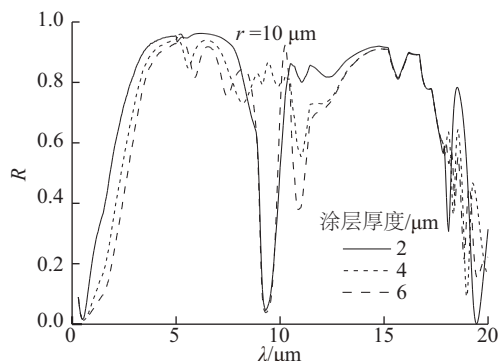


图3 半径10 nm的Cr金属陶瓷不同厚度下的反射率曲线

Fig. 3 Spectral reflectance of Cr- Al_2O_3 cermet coatings with Cr radius of 10 nm

为分析不同粒径对吸收率、发射率的影响,以Cr为例,在图4、图5中分别绘制波长 λ 为0.3~4.0 μm 的辐射特性参数和波长 λ 为0.3~5.0 μm 的光谱反射率曲线。

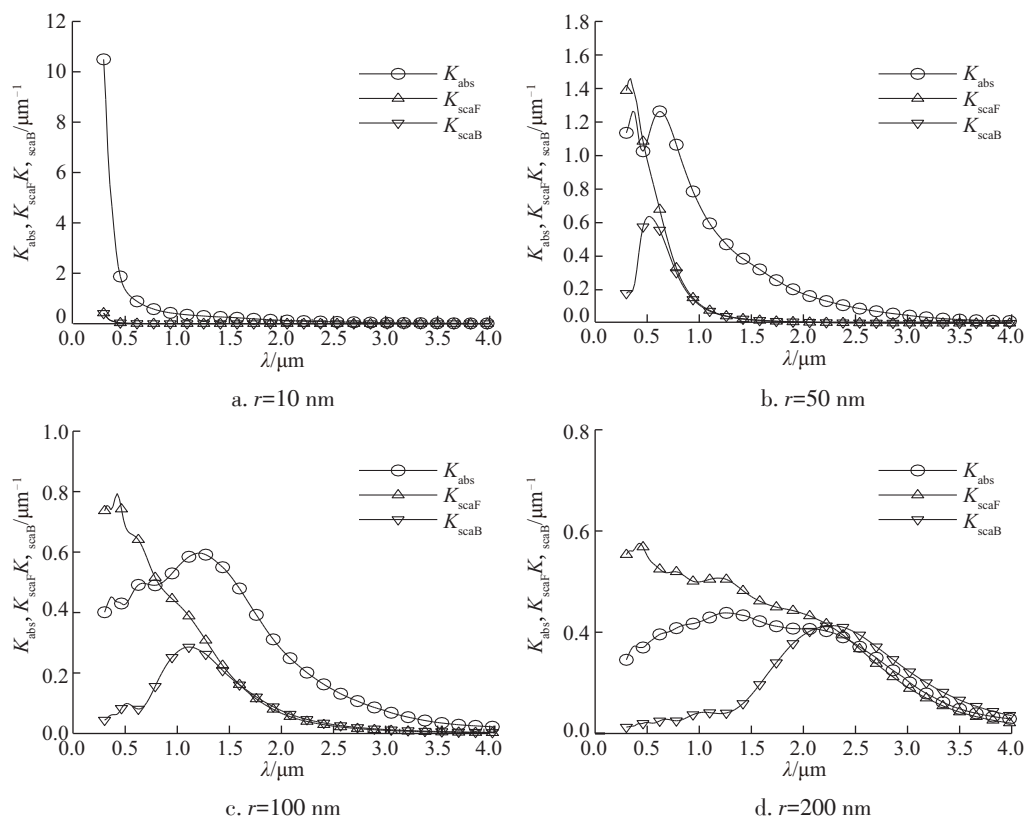


图4 Cr- Al_2O_3 金属陶瓷的辐射特性参数:吸收系数、前向散射系数、后向散射系数

Fig. 4 Absorption coefficient, forward scattering coefficient and backward scattering coefficient of Cr- Al_2O_3 cermets

图4比较了不同半径的Cr金属颗粒对金属陶瓷的辐射特性参数的影响。根据散射相函数分布,将散射系数分为前向散射系数(散射角小于 90°)和后向散射系数(散射角大于 90°)。图中3条曲线分别为吸收系数($k_{\text{absorption}}$),前向散射系数(k_{scaF})和后向散射系数(k_{scaB})。这些辐射特性参数由Mie散射解换算得到,换算公式如1.3节所述。由图4可见小金属颗粒在短波段造成强烈的吸收,但吸收系数随波长增加迅速减小。

图5为金属粒径不同但厚度均是2 μm 的Cr- Al_2O_3 金属陶瓷的反射率曲线。对照图4和图5,比较分析不同粒径对反射曲线的影响:半径10 nm的Cr颗粒在小于1 μm 的波段有很好的吸收,但吸收谱段太窄,不足以覆盖太阳能集中的0.3~2.5 μm 。半径50、100 nm的Cr颗粒在1.5~2.5 μm 谱段有较好的吸收,但在更短波段出现明显反射,这是因为其在该波段有较大的后向散射系数。通过以上分析可知,尽管小颗粒的金属陶瓷整体上有更高的光热转换效率,但在局部的光谱段,大颗粒金属可能有更高的吸收效率。这使得利用2种颗粒的双层结构金属陶瓷涂层在性能上优于小颗粒金属陶瓷成为可能。

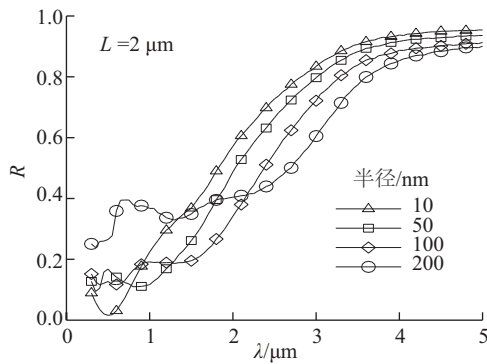


图5 厚度为2 μm 的不同半径Cr-Al₂O₃金属陶瓷涂层的反射率曲线

Fig. 5 Spectral reflectance of 2 μm thick Cr-Al₂O₃ cermet coatings with different Cr radii

2.2 双层、单层金属陶瓷的吸收特性对比

从2.1节中可见散射系数、吸收系数的光谱分

布对粒子的尺寸非常敏感。但单个粒径的颗粒产生的散射、吸收作用存在光谱区域的局限,故考虑在同一涂层中利用2种大小不同的金属颗粒以提高吸收效率。将2种不同金属颗粒置于同一涂层的方式有2种——混合于1层中、分置于2层中。本文使用分2层放置的结构,且放置方式为下大上小。其原因在于大金属颗粒对较长波段吸收的同时,对短波段的散射效果会使反射率提高;而小金属颗粒吸收短波的同时对长波段无散射效果。故若将小颗粒置于大颗粒之上,则在利用二者吸收特性的同时,规避了大颗粒造成的短波段的反射。表2列出了部分厚度为6 μm 的双层涂层的效率,从表2中可见双层结构金属陶瓷涂层普遍提高了太阳能吸收率,最高的光热转换效率达到93.2%。

表2 双层金属陶瓷涂层光热转换效率

Table 2 Photo-thermal conversion efficiency of 2-layer cermet coatings

| 上层金属 | 上层半径 r_1/nm | 上层厚度 $L_1/\mu\text{m}$ | 下层金属 | 下层半径 R_2/nm | 下层厚度 $L_2/\mu\text{m}$ | 吸收 $\alpha/\%$ | 发射 $\varepsilon_h/\%$ | 效率 $\eta/\%$ |
|------|-------------------------|---------------------------|------|-------------------------|---------------------------|-------------------|--------------------------|-----------------|
| Cr | 10 | 2 | Cr | 50 | 4 | 95.2 | 29.5 | 92.7 |
| | 10 | 3 | Cr | 50 | 3 | 95.3 | 28.9 | 92.9 |
| | 10 | 4 | Cr | 50 | 2 | 95.3 | 28.2 | 92.9 |
| | 10 | 2 | Cr | 100 | 4 | 95.2 | 33.4 | 92.4 |
| | 10 | 3 | Cr | 100 | 3 | 95.5 | 32.1 | 92.9 |
| | 10 | 4 | Cr | 100 | 2 | 95.6 | 30.6 | 93.0 |
| W | 10 | 2 | Cr | 50 | 4 | 95.3 | 27.3 | 93.0 |
| | 10 | 3 | Cr | 50 | 3 | 95.2 | 25.4 | 93.1 |
| | 10 | 4 | Cr | 50 | 2 | 94.9 | 23.2 | 93.0 |
| | 10 | 2 | Cr | 100 | 4 | 95.6 | 31.6 | 93.0 |
| | 10 | 3 | Cr | 100 | 3 | 95.6 | 29.2 | 93.2 |
| | 10 | 4 | Cr | 100 | 2 | 95.4 | 26.2 | 93.2 |

图6所示是双层金属陶瓷涂层与单层金属陶瓷反射曲线的对比。3条曲线均为厚度为6 μm 的金属陶瓷涂层,其中2条为单层:金属相分别为半径等于10 nm的W和半径等于100 nm的Cr;另1条为双层:上层厚度4 μm 的W半径10 nm,下层厚度2 μm 的Cr半径100 nm。从图6中可见双层结构涂层同时继承了小颗粒在短波段(0.3~1.5 μm)的低反射以及大颗粒在长波段(1.5~2.5 μm)的一部

分吸收。故其表现出的太阳光吸收率最高,热辐射发射率介于2种单层金属陶瓷之间。

3 结论

本文提出一种基于粒子散射的太阳能高温集热涂层的设计方法:以Mie散射理论解和蒙特卡洛光线追迹法的模拟结果为指导,通过2层金属颗粒的匹配,得到期望的选择性吸收特性。与以往的金

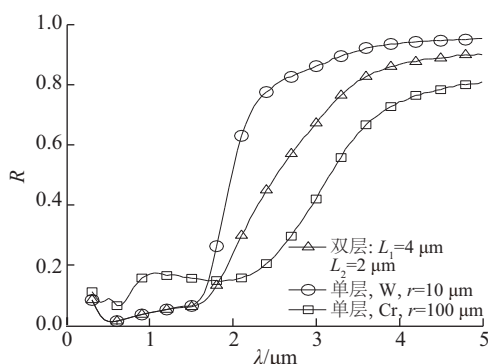


图6 厚度6 μm 的单、双层金属陶瓷涂层
反射率曲线对比

Fig. 6 Comparison of spectral reflectance between 1-layer ($L=6 \mu\text{m}$) and 2-layer ($L_1=4 \mu\text{m}, L_2=2 \mu\text{m}$) cermet

属陶瓷涂层的不同点在于:设计思路,不将金属陶瓷视为等效介质,而是考虑颗粒散射;涂层结构上,厚度为6 μm ,是常规的太阳能集热金属陶瓷涂层厚度的约20倍。得到以下主要结论:

1)单层金属陶瓷涂层中,金属颗粒较小的有更高吸收率,更低的发射率,从而有更高的光热转换效率。

2)双层金属陶瓷结构中,通过选择上下层金属颗粒种类及大小,可以有效提高对太阳辐射的吸收率,本文给出的设计达到了95%以上。

3)利用颗粒散射产生选择性吸收,需要比常规金属陶瓷更大的厚度,这增加了涂层的热辐射发射率。但因其吸收率高,在高聚光倍数条件下,仍能达到较高的光热转换总效率。

[参考文献]

- [1] 文玉良,丁静,杨建平,等.聚光太阳能热发电中吸热器吸收涂层的选择[J].太阳能学报,2009,30(6):764—768.
- [1] Wen Yuliang, Ding Jing, Yang Jianping, et al. Selection of coatings in concentrating solar power[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2009, 30(6): 764—768.
- [2] Nejati M R, Fathollahi V, Asadi M K. Computer simulation of the optical properties of high-temperature cermet solar selective coatings[J]. Solar Energy, 2005, 78(2): 235—241.
- [3] Zhang Q C. Recent progress in high-temperature solar selective coatings[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2000, 62(1): 63—74.
- [4] Zhang Q C, Shen Y G. High performance W-AlN

cermet solar coatings designed by modelling calculations and deposited by DC magnetron sputtering[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2004, 81(1): 25—37.

- [5] 丁大伟,蔡伟民.高温太阳光谱选择性吸收涂层计算机模拟[J].太阳能学报,2008,29(11):1353—1358.
- [5] Ding Dawei, Cai Weimin. Computer simulation of high-temperature solar selective absorber[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2008, 29(11): 1353—1358.
- [6] 丁迪,张贵锋,冯煜东,等. AlN薄膜对太阳能吸收率的研究[J].太阳能学报,2012,33(1):68—72.
- [6] Ding Di, Feng Guifeng, Feng Yudong, et al. Research on AlN thin film for solar absorptance[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2012, 33(1): 68—72.
- [7] Arancibia-Bulnes C A, Estrada C A, Ruiz-Suárez J C. Solar absorptance and thermal emittance of cermet with large particles[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2000, 33(19): 2489—2496.
- [8] Arancibia-Bulnes C A, Ruiz-Suárez J C. Spectral selectivity of cermet with large metallic inclusions[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 83(10): 5421—5426.
- [9] Wang Xiaoxin, Li Haofeng, Yu Xiaobai, et al. High-performance solution-processed plasmonic Ni nanochain- Al_2O_3 selective solar thermal absorbers[J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(20).
- [10] 阮立明,谭建宇,董士奎,等.辐射传递蒙特卡洛法精度分析及数值试验[J].工程热物理学报,2003,24(5):813—816.
- [10] Ruan Liming, Tan Jianyu, Dong Shikui, et al. The precision analysis about radiative transfer Monte-Carlo method and numerical experiment research[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(5): 813—816.
- [11] Bohren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles[M]. New York: John Wiley & Sons, 2008, 92—104.
- [12] Palik E D. Handbook of optical constants of solids (Vol. 1)[M]. New York: Academic Press, 1985, 357—358.
- [13] Palik E D. Handbook of optical constants of solids (Vol. 2)[M]. Boston: Academic Press, 1991, 374—376.
- [14] Palik E D. Handbook of optical constants of solids (Vol. 3)[M]. San Diego: Academic press, 1998, 653—657.

SOLAR SELECTIVE ABSORBER BASED ON PARTICLE-SCATTERING EFFECT

Gao Jiadong, Zhao Changying, Ye Qiang

(Institute of Engineering Thermophysics, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: The effect of metal particles in cermet coatings on spectral selectivity is studied by Mie theory and Monte Carlo ray tracing algorithm. Cr and W particles with radius of 10-200 nm embedded in Al_2O_3 are considered. 2-layer cermet coatings are designed to utilize 2 different metal particles in 2 layers. It is found that a solar absorptance higher than 95 % can be achieved in a 2-layer cermet coating, whose thermal emittance in 600 °C is 26%. For this 2-layer coating, its photo-thermal efficiency is higher than 93 % in the working condition with a concentrating factor of 400.

Keywords: cermets; scattering; spectrally selective absorber; Monte Carlo methods