



用于聚光太阳能中央接收器的选择性涂层

陈超 编译

热喷涂涂层和液相合成涂层有望在效率和耐受性方面超过目前太阳能发电中央接收器所用的涂料。

聚光太阳能发电 (Concentrating Solar Power, CSP) 是一种可再生能源技术, 它是由热力发动机把太阳的热能转化成机械能, 再通过发电机转变成电能。这是一种典型的大容量发电系统, 发电量可达数十至数百兆瓦。美国目前已安装了发电量近500MW的聚光太阳能发电系统

聚光太阳能发电系统采用大量的聚光镜把太阳光反射并集聚在接收器上, 由接收器加热工作流体。聚光镜的形式有许多种, 包括蝶形镜、抛物线槽形镜、线性菲涅尔镜以及定日镜等。中央接收器 (或称发电塔) 系统是最具发展前景的聚光太阳能发电技术之一, 该系统由大面积, 几乎是平面的聚光镜 (定日镜) 组成。它们跟踪太阳, 把太阳光聚集在塔顶的接收器上。在一种典型的排列中, 水/蒸汽或熔融盐等传热流体在接收器处被加热, 带动传统的汽轮机实现Rankine循环, 产生电能。熔盐中多余的热能被储存在一个大绝热罐中, 可在夜间或阴天时带动汽轮机发电。

如果使接收器吸收的能量达到最大, 同时把热损失降到最小, 发电塔的效率就会提高。当材料温度上升时, 能量会以红外波的形式向外辐射。这种现象就是众所周知的热辐射, 表示聚光太阳能发电体系出现热损失。因此, 由于热接收器表面向周围环境的热辐射以及风和浮力效应产生的对流, 都会造成热损失。

为了提高动力循环效率, 降低太阳能发电成本, 中央接收器需要在较高温度 ($>600^{\circ}\text{C}$)

运行。但是, 由于热辐射效应, 较高的运行温度会导致更大的能量损失。因此, 改进选择性吸收涂层是聚光太阳能发电接收器研发的重要内容之一。聚光太阳能发电接收器理想的选择性吸收涂层应该对太阳光谱有很高的吸收性, 使接收器收集最多的能量; 降低远红外辐射量, 实现热辐射损失最小化。要想使聚光太阳能发电系统实现0.06美元/度的成本目标, 需要能长期在 600°C 以上环境工作的新材料。理想的材料性能是: 在太阳光谱为250~2500nm时, 吸收率 >0.95 ; 在红外光谱为1.5~20微米且辐射温度约 600°C 时, 热辐射率 <0.05 。人们注意到太阳光谱和热谱存在部分交叠, 这对选择性材料的性能提出了更高的要求。另外, 材料还要在空气中保持稳定、成本低、易于现场大规模安装以及能够经受数千次的冷热交替变化。

Pyromark Series 2500高温涂料是目前聚光太阳能发电中央接收器的标准材料。测得的太阳能吸收率为0.96, 成本低, 使用方便。但是, 它的热辐射率为0.86, 高温运行时损失很多热量。长期户外工作会造成材料退化, 从而影响性能, 增大运行成本。

1 涂层制备

热喷涂技术能够在现场快速完成厚的 ($>1\text{mm}$) 陶瓷和金属涂层。Sandia通过空气等离子喷涂枪将工业用的热喷涂涂料喷涂在304L不锈钢上, 形成热喷涂涂层。

液相合成方法 (旋涂和浸涂) 制备的尖晶石涂层。与热喷涂技术相比, 这项技术对涂料成分的要求更加灵活。由于加入原始水溶液, 杂质可



能掺入尖晶石薄膜。旋涂和浸涂都需要制备含有金属硝酸盐和润湿剂 (Triton X) 的原始水溶液。旋涂的原始水溶液还要用柠檬酸作为复合剂。利用旋涂或浸涂在304L基片上涂一层薄薄的涂料,然后把带涂层的基片放到高温下 (500或600℃) 干燥并煅烧6小时,烧去其中的硝酸盐和有机物,形成尖晶石相。如此反复多次,可得到理想的涂层厚度。

2 涂层特性

用太阳能光谱反射仪测定的太阳能吸收率 (α) 有助于得到接近气团太阳能光谱。以白色的漫射标准 ($\alpha=0.198$) 为基准。用带有80℃黑体源的远红外反射仪测定热辐射 ($\varepsilon_{80^\circ\text{C}}$)。用金色标准 ($\varepsilon=0.02$) 和黑色标准 ($\varepsilon=0.908$) 校正仪器。由于仪器的局限性,测定值的误差为 $\pm 10\%$ 。室温环境的漫反射率 (吸收率) 用光谱仪测定,波长在200~2400nm之间。用硫酸钡作为校正的参考标准。

利用质量因数 (FOM) 对试样性能进行排序:

$$\text{FOM (W/cm}^2\text{)} = 60 \alpha_{\text{solar}} - 5 [(\varepsilon_{80^\circ\text{C}} + \varepsilon_{2400\text{nm}}) / 2]$$

其中, α_{solar} , $\varepsilon_{80^\circ\text{C}}$ 和 $\varepsilon_{2400\text{nm}}$ 分别表示太阳能吸收率, 80℃和2400nm的辐射率。常数60和5的单位是W/cm², 分别表示中央接收器的入射能量流和700℃黑体的辐射能量通量。辐射率可以预测有用波长光谱范围内的平均辐射值。假设试样为零透射, 利用Kirchoff定律, 通过漫反射数据可以计算波长2400nm的辐射率。

FOM反映出这样的观点, 尽可能提高中央接收器的吸收率比尽量降低热辐射更有助于提高接收器的效率。接收器吸收能量的多少与表面入射的能量流的大小成正比, 反之, 如果入射的能量导致接收器温度升高, 接收器损失的能量数量只受入射能量的影响。而且, 接收器材料不传导太阳能, 因此, 把接收器的吸收率最大化可以最大限度地降低接收器表面的反射率。

研究人员测得Pyromark Series 2500的热辐射性能为: $\alpha_{\text{solar}}=0.964$, $\varepsilon_{80^\circ\text{C}}=0.862$,

$\varepsilon_{2400\text{nm}}=0.960$, 由此得出FOM=53.3。

对同一种涂层的多个试样进行测定得出一组数据。对于含有不确定性区间数据的试样, 数据组的取样数量在2~5之间。不含不确定性区间的数据表示, 该条件下只测试了一个试样。不确定性区间 (Δ) 的计算公式如下:

$$\Delta = t_{0.75, n-1} (\sigma / n^{1/2})$$

公式中的 σ 是数据组的标准偏差, n 是数据组中数值的数量, $t_{0.75, n-1}$ 是捕捉75%双面t-分布的关键值, 用于描述数据组。

3 热喷涂涂层性能

表1至表4显示了测定的热喷涂涂层的光学性能。并对表面粗糙度和热处理后的影响进行了评估。

表1 304L不锈钢试样的吸收率和辐射率/%

试验 取样	表面加工	太阳能 吸收率	辐射率 (α) 80℃	辐射率 (α) 2400nm	计算或 测量 /w · cm ²
A	进货状态	0.47	0.24	NA	NA
C(a)	进货状态	0.87	0.35	NA	NA
D	研磨	0.67	0.46	0.52	37.7
E(b)	研磨	0.83	0.71	0.60	46.6
F	1 μm 光洁度	0.15	0.10	NA	NA
G	1 μm 光洁度	0.17	0.11	NA	NA

(a) 试验前在800℃热处理12小时。

(b) 试验前在600℃热处理6小时。

表2 喷涂试样喷涂表面的吸收率和辐射率/%

涂层	太阳能 吸收率	辐射率 (α) 80℃	辐射率 (α) 2400nm	计算或 测量 /Wcm ⁻²
Ni-25 石墨涂层	0.81 $\pm$ 0.00	0.62 $\pm$ 0.03	0.66 $\pm$ 0.05	45 $\pm$ 0
Ni-5Al	0.63 $\pm$ 0.02	0.39 $\pm$ 0.06	0.47 $\pm$ 0.02	35 $\pm$ 2
WC-20Co	0.82 $\pm$ 0.03	0.55 $\pm$ 0.03	0.61 $\pm$ 0.09	46 $\pm$ 4
WC-9Co	0.73 $\pm$ 0.05	0.53 $\pm$ 0.03	0.56 $\pm$ 0.02	40 $\pm$
WC-25Ni	0.75 $\pm$ 0.04	0.51 $\pm$ 0.03	0.56	39
Co-28Mo- 17.5Cr-3.5Si	0.79 $\pm$ 0.00	0.47 $\pm$ 0.00	0.62 $\pm$ 0.03	44 $\pm$ 0



表3 喷涂试样1 μm抛光表面的吸收率和辐射率/%

涂层	太阳能吸收率	辐射率 (α) 80℃	辐射率 (α) 2400nm	计算或测量 /Wcm ⁻²
Ni-25 石墨涂层	0.52 ± 0.07	0.33 ± 0.06	0.82	26
Ni-5Al	0.26 ± 0.06	0.11 ± 0.05	0.92	12
WC-20Co	0.60	0.32	0.82	37
WC-9Co	0.45 ± 0.16	0.24 ± 0.07	0.88	28
WC-25Ni	0.60 ± 0.09	0.24 ± 0.03	0.88	35

表面粗糙度的影响：表1至表3的数据显示，减小表面粗糙度可以降低太阳能吸收率和辐射率。吸收率和辐射率降低的同时，从外部和内部到达试样表面的光波的反射率增大。图1对喷涂表面与1mm抛光表面的FOM值进行了对比。通过公式 $\Delta FOM = [(FOM_{as} - FOM_{pol}) / FOM_{as}] \times 100$ 计算，喷涂试样与抛光试样的平均FOM大约相差40% (as=喷涂, pol=抛光)。

表4 喷涂试样喷涂表面600℃热处理6小时的吸收率和辐射率/%

涂层	太阳能吸收率	辐射率 (α) 80℃	辐射率 (α) 2400nm	计算或测量 /Wcm ⁻²
Ni-25石墨涂层	0.93	0.78	0.81	52
Ni-5Al	0.89	0.57	0.75	50
Co-28Mo-17.5Cr-3.5Si	0.86	0.57	0.70	48

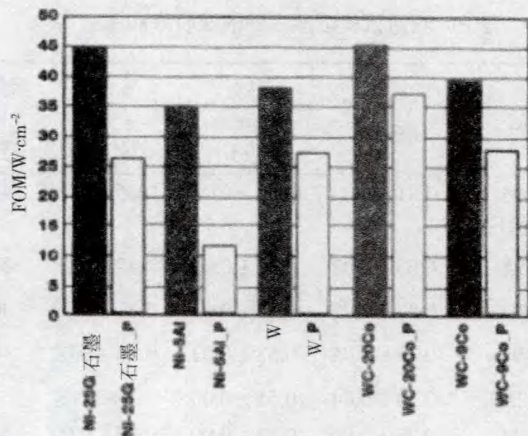


图1 涂层试样和1 μm抛光试样的FOM值

热处理的影响：图2表示的是不同组分的涂层在600℃空气中热处理6小时后FOM的变化情况。热处理期间，所有组分的涂层表面均发生两种变化。一是涂层表面氧化物的厚度增加，二是促进扩散使表面能量最小化，从而降低了表面粗糙度。液滴的涂覆和固化不应该产生大量宽高比明显的表面粗糙度，那样会严重影响喷涂后的热处理。而且，以上数据表明，降低表面粗糙度会使FOM值下降。因此，涂层表面氧化层的变化很可能是造成热处理后FOM变化的主要因素。

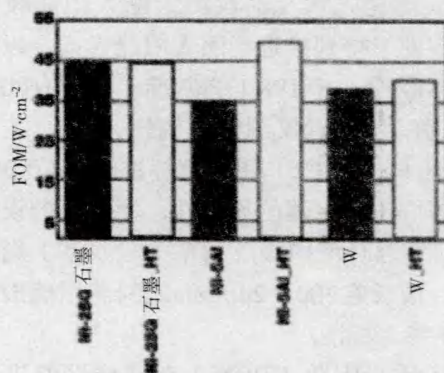


图2 涂层试样(填充条)和600℃热处理6小时的涂层试样(空心条)的FOM值

WC-Co涂层在热处理过程中发生分层断裂是由于残余应力和/或涂层与基片之间热膨胀系数不匹配。WC-Co涂层受损无法采集热处理后的吸收和辐射数据。

已出版的文献中有关于使用镍-铝和碳化钨-钴合金作为太阳能选择性涂层的数据。Santala和Sabol通过辊压结合制备了镍+50%铝的涂层，吸收率>0.9，辐射率<0.4。Butler等人从经过200~600℃热处理的碳化钨+12%钴等离子喷涂层中获得了类似的吸收和辐射数据。

4 尖晶石涂层的性能

尖晶石是氧化物材料，通常的分子式为 AB_2O_4 (A, B=Ni, Co, Fe, Cu)。浸涂和旋涂工艺可以形成多种化学计量的尖晶石薄膜。由于尖晶石具有高温稳定性和抗氧化稳定性，被作为太阳能选择性涂材料。还可以对它们采用阳离子掺杂和A、B位置转换，这两种方法会影响它们的光学



性能。

Co_3O_4 的光学性能见表5所示。增加薄膜厚度(涂层,表5)可以提高吸收率,但是,辐射强度也随之提高。 Co_3O_4 薄膜在500℃空气中时效4天。时效前后的吸收率和辐射强度基本相同,这说明薄膜的热稳定性很好。

表5 浸涂 Co_3O_4 薄膜的光学性能

涂层 编号	500℃加 热时间	吸收率 (α) /%	辐射率 (ε) /%
1	30min	0.84	0.20
1	4天	0.86	0.27
3	30min	0.84	0.32
3	4天	0.86	0.33
4	30min	0.87	0.35
4	4天	0.86	0.37
6	30min	0.85	0.45
6	4天	0.85	0.43
8	30min	0.86	0.50

含5%和20%金属掺杂 Co_3O_4 的光学性能如表6所示。无论是掺杂浓度还是薄膜厚度对涂层吸收率都没有影响。然而,随着厚度的增加,辐射强度明显提高,掺杂浓度的变化对辐射强度的影响不是很大。

表7列出了多种相同层数的旋涂尖晶石涂层的光学性能。这些数据表明 NiCo_2O_4 (高 α)和 FeCo_2O_4 (低 ε)这两种材料使用前景看好,吸收率 ≥ 0.9 ,热辐射强度低于0.7。

每一种制备的尖晶石薄膜都要经过两次热处理,先在600℃空气中加热6小时,再在800℃加热6小时。热处理后的涂层没有开裂也没有出现分层。经过600℃热处理后,光学性能没有明显变化,但是,经过800℃热处理后,所有材料的吸收率和辐射强度均出现下降。只有 CoFe_2O_4 是一个特例,经过800℃热处理后,它的吸收率有所提高。

表6 浸涂金属掺杂 Co_3O_4 薄膜的光学性能

掺杂物(M)	M /%	α	ε_{80}
Fe	5	0.86	0.49
Fe	20	0.88	0.75
Cu	5	0.88	0.35
Ni	5	0.88	0.76
Ni	20	0.88	0.87

表7 旋涂尖晶薄膜(40层)的光学性能

材料	热处理	α	ε_{80}	ε_{2400}	计算或 测量 / Wcm^{-2}
NiCo_2O_4	600℃3h X 4	0.91	0.30	0.95	51.5
FeCo_2O_4	600℃3h X 4	0.80	0.17	0.81	46.0
CoFe_2O_4	600℃3h X 4	0.82	0.20	0.66	47.1
CuCo_2O_4	600℃3h X 4	0.89	0.22	0.82	50.8
$(\text{NiFe})\text{Co}_2\text{O}_5$	600℃3h X 4	0.88	0.34	0.70	50.6
$\text{Co}_{1.5}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4$	600℃3h X 4	0.84	0.21	0.73	48.4
304L	无	0.46	0.24	0.58	25.9
3.4L	600℃3h	0.62	0.13	0.60	35.6

5 结论

在较高温度下运行,聚光太阳能发电系统的效率有所改善,但聚光太阳能发电系统在较高温度下运行对中央接收器的涂层材料要求更高,涂层应具有耐受力强,成本低,吸收率高,辐射率低的属性。目前,太阳能接收器涂层的标准材料是Pyromark Series 2500高温涂料。根据表2和表7的数据,Ni-25石墨、Ni-5Al,WC-20Co,热喷涂涂层以及 NiCo_2O_4 , FeCo_2O_4 和 $(\text{NiFe})\text{Co}_2\text{O}_5$ 旋转涂层的光学性能与Pyromark涂料相当。目前有待于确定的是,相对于Pyromark涂料,这些涂层的耐受力和可靠性如何。

编译自《先进材料与工艺》2012.1

P28~32