



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103388917 A

(43) 申请公布日 2013. 11. 13

(21) 申请号 201310287515. X

(22) 申请日 2013. 07. 10

(71) 申请人 山东大学(威海)

地址 264209 山东省威海市文化西路 180 号

(72) 发明人 宫建红 王凯 陈巧玲 张修齐

(74) 专利代理机构 青岛高晓专利事务所 37104

代理人 宋文学

(51) Int. Cl.

F24J 2/48(2006. 01)

B32B 9/04(2006. 01)

B32B 15/04(2006. 01)

C23C 14/35(2006. 01)

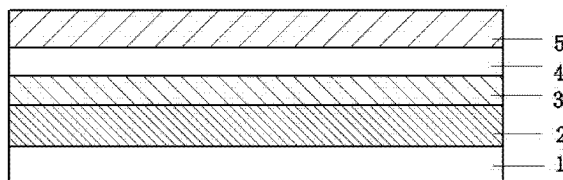
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种太阳能选择性吸收涂层及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种太阳能选择性吸收涂层,由下而上依次包括基层、红外反射层、第一吸收层、第二吸收层和减反射层,其特征在于,所述红外反射层为钨薄膜层;所述第一吸收层为钨+氧化钨膜,钨含量高;所述第二吸收层为钨+氧化钨膜,钨含量低;减反射层为 Al₂O₃薄膜层。该涂层具有较好的热稳定性,可以应用于平板型太阳能集热器的吸热体上,选择性吸热效果好。涂层的结构及工艺方法均较为简单,制备时间短,可控性好,生产成本低,可用于工业化生产。



1. 一种太阳能选择性吸收涂层,所述太阳能选择性吸收涂层由下而上依次包括基层、红外反射层、第一吸收层、第二吸收层和减反射层,其特征在于,所述红外反射层为钨薄膜层;所述第一吸收层为钨+氧化钨膜,钨含量高;所述第二吸收层为钨+氧化钨膜,厚度钨含量低;减反射层为 Al_2O_3 薄膜层。

2. 根据权利要求1所述的太阳能选择性吸收涂层,其特征在于,所述红外反射层厚度100nm-200nm;和/或

所述第一吸收层厚度50-80nm,钨含量为55-65wt%;和/或

所述第二吸收层为厚度50-80nm,钨含量为25-35wt%;和/或

所述减反射层为 Al_2O_3 薄膜层,厚度25-45nm。

3. 根据权利要求1所述的太阳能选择性吸收涂层,其特征在于,所述红外反射层的厚度为120nm-150nm;

所述第一吸收层的厚度为60nm-70nm;

所述第二吸收层的厚度为60nm-70nm;

所述减反射层为厚度30-40nm。

4. 根据权利要求1所述的太阳能选择性吸收涂层,其特征在于,所述基层为铜片、不锈钢片、玻璃片,或硅片或是抛光的铜片、抛光的不锈钢片、抛光的玻璃片、抛光的硅片。

5. 一种如权利要求1所述的太阳能选择性吸收涂层的制备方法,该方法包括以下步骤:

(a) 对基底进行前处理;

(b) 在基底上形成钨薄膜层作为红外反射层;

(c) 在所述红外反射层上形成钨+氧化钨膜高掺杂层作为第一吸收层;

(d) 在所述第一吸收层上形成钨+氧化钨膜低掺杂层第二吸收层;

(e) 在所述第二吸收层上形成 Al_2O_3 薄膜层作为减反射层。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(b)-(e)采用磁控溅射法。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(a1) 对基底进行前处理;

(b1) 采用反应磁控溅射方法,使用钨靶,氩气存在下,在基底上形成钨薄膜层作为红外反射层;

(c1) 采用反应磁控溅射方法,使用钨靶,氩气和氧气存在下,形成钨+氧化钨膜高掺杂层作为第一吸收层;

(d1) 采用反应磁控溅射方法,使用钨靶,氩气和氧气存在下,第一吸收层上形成钨+氧化钨膜低掺杂层作为第二吸收层;

(e1) 采用反应磁控溅射方法,使用铝靶,氩气和氧气存在下,在所述第二吸收层上形成 Al_2O_3 薄膜层作为减反射层。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述骤(b1)中溅射压强为0.05Pa-3Pa,溅射功率为50W-150W,溅射时间为5-15分钟;和/或

所述步骤(c1)中所述氩气流量和氧气流量比2.5:1-4:1,溅射压强为0.05Pa-3Pa,溅射功率为80W-150W,溅射时间为0.5-10分钟;和/或

所述步骤(d1)中所述氩气流量和氧气流量比2.5:1-4:1,溅射压强为0.05Pa-3Pa,,溅

射功率为 30W-80W, 溅射时间为 0.5-5 分钟; 和 / 或

所述步骤 (e1) 中所述氩气流量和氧气流量比 15:1-5:1, 溅射压强为 0.05Pa-5Pa, 溅射功率为 80W-200W, 溅射时间为 10-30 分钟。

9. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤 (a1) 基底前处理为所述基底用金属清洗剂超声清洗 15min, 之后用清水漂洗, 再用乙醇、丙酮超声清洗 15min。

一种太阳能选择性吸收涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于太阳能光热应用材料领域,具体涉及一种太阳能选择性吸收涂层及其制备方法。

背景技术

[0002] 能源问题是目前全世界范围面临的最为突出的问题之一,太阳能因其源源不断、安全和清洁等显著优势成为人们研究的热点。其中光热转换技术是太阳能热利用中的关键技术。在对太阳能光热转换的研究及利用中,太阳光谱选择性吸收材料的技术,特别是太阳能选择性吸收涂层技术是太阳能集热器研究中极为重要的关键技术,也是提高光热转换效率的重要研究方向。

[0003] 太阳能选择性吸收涂层,按照吸收机理的不同,大致分为以下几种:

(1) 本征体吸收型涂层 本征体吸收型涂层又叫本征吸收膜,吸收层成分为半导体。

[0004] (2) 金属-陶瓷型涂层 金属陶瓷将小颗粒金属粒子弥散于陶瓷层中,利用金属的跃迁、振动作用,对可见光产生强烈的吸收,且对红外光透明。选择高温稳定性好的金属与陶瓷介质材料,采用合适的工艺,制备的涂层可以适用于中高温使用环境。

[0005] (3) 光干涉型吸收涂层 这类薄膜利用了光学原理,一般由特定厚度的多层薄膜组成,对可见-近红外光吸收强烈。涂层的性能较为稳定,当使用温度升高时,性能不衰减,但是由于利用了光学原理,对各层的厚度要求严格,膜层多,结构复杂,制备难度较大。

[0006] (4) 渐变金属-介质复合材料吸收涂层 根据有效媒质理论,利用在母体中分散的细小金属粒子对可见光的不同波长的光子产生多次散射和内反射而将其吸收。又称米氏散射型涂层,是目前最常用选择性吸收表面结构。渐变金属-介质复合材料选择性吸收涂层制备工艺比较容易控制,光学性能好,在中、低温太阳能热利用领域具有广泛的应用前景。

[0007] 现有太阳能选择性吸收涂层的制备方法主要有:(1)涂料法。此方法方便、制备工艺简单、成本低廉。但涂层中往往需要加入有机粘接剂,涂层较厚,使得涂层的光学选择性并不优异,且耐受温度有限,只能应用中低温领域,近几年研究较少;(2)电镀法。一般制备黑镍、黑铬、铝黑太阳能选择性吸收涂层,工艺成熟,加工工程也很容易,但镀液对环境污染大,同时镀层结合力及高温稳定性差,常用在中低温领域;(3)溶胶凝胶法。加工工艺简单,成本低廉,但薄膜粘接性能较差,使用寿命短,高温性能差;(4)物理气相沉积方法。此方法制备的薄膜速度快、致密、均匀,性能优异,且不存在环境污染问题。随着磁控溅射技术的发展,此方法可以实现大尺寸工件的沉积,因此逐渐成为选择性吸收涂层的主流制备方法。

[0008] 对于太阳能选择性吸收涂层目前广泛使用的有黑铬、阳极氧化着色 Ni-TiO₂ 以及具有成分渐变特征的 SS-C/SS (不锈钢) 和 Al-N/Al 等膜系,但这些涂层适用于 200℃ 以内的平板型集热装置的集热管表面。但在高温条件下,由于其红外发射率随温度上升明显升高,导致集热器热损失明显上升,热效率显著下降。对于太阳能的中高温利用,需要一种吸

收率高、发射率低、热稳定性好,而且工艺简便的选择性吸收涂层。

发明内容

[0009] 本发明的目的在于,克服现有的太阳能选择性吸收涂层制备工艺复杂,使用温度低,热稳定性差的缺陷,提供一种制备工艺简单,综合吸热效果良好的太阳能选择性吸收涂层及其制备方法。

[0010] 本发明的第一方面,提供一种太阳能选择性吸收涂层,所述太阳能选择性吸收涂层由下而上依次包括基底层、红外反射层、第一吸收层、第二吸收层和减反射层,其中,所述红外反射层为钨薄膜层,厚度 100nm-200nm;所述第一吸收层为钨+氧化钨膜,厚度 50-80nm,钨含量高,为 55-65wt%,该层也称高掺杂层;所述第二吸收层为钨+氧化钨膜,厚度 50-80nm,钨含量低,为 25-35wt%,该层也叫低掺杂层;减反射层为 Al₂O₃ 薄膜层,厚度 25-45nm。

[0011] 其中,所述基底层为铜片、不锈钢片、玻璃片或硅片;也可以是抛光的铜片、抛光的不锈钢片、抛光的玻璃片、抛光的硅片。

[0012] 其中,所述红外反射层的厚度为 120nm-150nm,较佳地,为 120nm。

[0013] 其中,所述第一吸收层的厚度为 60nm-70nm。

[0014] 其中,所述第二吸收层的厚度为 60nm-70nm。

[0015] 其中,减反射层为厚度 30-40nm。

[0016] 本发明的第二方面,提供第一方面所述的太阳能选择性吸收涂层的制备方法,该方法包括以下步骤:

(a) 对基底进行前处理;

(b) 在基底上形成钨薄膜层作为红外反射层;

(c) 在所述红外反射层上形成钨+氧化钨膜高掺杂层作为第一吸收层;

(d) 在所述第一吸收层上形成钨+氧化钨膜低掺杂层第二吸收层;

(e) 在所述第二吸收层上形成 Al₂O₃ 薄膜层作为减反射层。

[0017] 在另一优选例中,所述步骤 (b)-(e) 采用磁控溅射法。

[0018] 在另一优选例中,采用直流磁控溅射法时,采用单一的钨靶、铝靶。

[0019] 在另一优选例中,所述方法包括以下步骤:

(a1) 对基底进行前处理;

(b1) 采用反应磁控溅射方法,使用钨靶,氩气存在下,在基底上形成钨薄膜层作为红外反射层;

(c1) 采用反应磁控溅射方法,使用钨靶,氩气和氧气存在下,形成钨+氧化钨膜高掺杂层作为第一吸收层;

(d1) 采用反应磁控溅射方法,使用钨靶,氩气和氧气存在下,第一吸收层上形成钨+氧化钨膜低掺杂层作为第二吸收层;

(e1) 采用反应磁控溅射方法,使用铝靶,氩气和氧气存在下,在所述第二吸收层上形成 Al₂O₃ 薄膜层作为减反射层。

[0020] 在另一优选例中,所述氩气为高纯氩气,所述氧气为高纯氧气,所述高纯是指气体的纯度 ≥ 99.99%。

[0021] 在另一优选例中,步骤(b1)中溅射压强为 0.05Pa-3Pa,溅射功率为 50W-150W,溅射时间为 5-15 分钟。

[0022] 在另一优选例中,步骤(c1)中所述氩气流量和氧气流量比 2.5:1-4:1,溅射压强为 0.05Pa-3Pa,溅射功率为 80W-150W,溅射时间为 0.5-10 分钟。

[0023] 在另一优选例中,步骤(d1)中所述氩气流量和氧气流量比 2.5:1-4:1,溅射压强为 0.05Pa-3Pa,,溅射功率为 30W-80W,溅射时间为 0.5-5 分钟。

[0024] 在另一优选例中,步骤(e1)中所述氩气流量和氧气流量比 15:1-5:1,溅射压强为 0.05Pa-5Pa,溅射功率为 80W-200W,溅射时间为 10-30 分钟。

[0025] 在另一优选例中,步骤(a1)中基底进行前处理,将所述基底用金属清洗剂超声清洗 15min,之后用清水漂洗,再用乙醇、丙酮超声清洗 15min。

[0026] 本发明的太阳能选择性吸收涂层的制备,可以通过以下步骤实现:

(1) 前处理:采用铜片或不锈钢片作为基底材料,超声清洗,干燥后置于溅射设备腔室的样品台中;

(2) 使用机械泵和分子泵对腔室进行抽真空;

(3) 达到所需真空度,向腔室中通入高纯氩气;

(4) 溅射前先用高纯度氩气对靶材预溅射 5 分钟,使用钨靶,进行钨薄膜的制备,在基底上形成钨薄膜;

(5) 关闭氩气阀门,对腔室抽真空;

(6) 向腔室中通入高纯氩气和高纯氧气,使用钨靶,形成高掺杂层和低掺杂层;

(7) 将经钨靶溅射的样品转入铝靶溅射腔,通入高纯氩气和高纯氧气,形成 Al_2O_3 膜。

[0027] 本发明提供了一种新型太阳能选择性吸收涂层,该涂层具有较好的热稳定性,可以应用于平板型太阳能集热器吸热体制备,,选择吸收效果好(在太阳光谱 0.30~2.5 μm 范围内,吸收率 0.95-0.97;2.5~25 μm 发射率 0.07-0.2)。本发明的制备的涂层结构及工艺方法均较为简单,制备时间短,可控性好,生产成本低,可用于工业化生产。

附图说明

[0028] 图 1 是本发明太阳能选择吸收涂层的结构示意图。

具体实施方式

[0029] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0030] 本发明所述太阳能选择性吸收涂层由下而上依次包括基底层 1、红外反射层 2、第一吸收层 3、第二吸收层 4 和减反射层 5,其中,所述红外反射层 2 为钨薄膜层,厚度 100nm-200nm;所述第一吸收层 3 为钨+氧化钨膜,厚度 50-80nm,钨含量高 55-65wt%;所述第二吸收层 4 为钨+氧化钨膜,厚度 50-80nm,钨含量低,25-35wt%;减反射层 5 为 Al_2O_3 薄膜层,厚度 25-45nm。

[0031] 本发明的太阳能选择性吸收涂层的制备

采用铜片作为基底材料,用金属清洗剂超声清洗 15min,之后用清水漂洗,再用乙醇、丙酮超声清洗 15min,干燥后置于溅射设备腔室的钨靶溅射腔中。

[0032] 使用机械泵和分子泵对腔室进行抽真空,当腔室的真空度达到 7×10^{-4} 后,向腔

室中通入高纯氩气,溅射前先用高纯度氩气对靶材预溅射 5 分钟,使用钨靶,溅射压强为 0.05Pa-3Pa,溅射功率为 50W-150W,溅射时间为 5-15 分钟,在基底上形成钨薄膜。

[0033] 关闭氩气阀门,对腔室抽真空,向腔室中通入高纯氩气和高纯氧气;氩气流量和氧气流量比 2.5:1-4:1,溅射压强为 0.05Pa-3Pa,溅射功率为 80W-150W,溅射时间为 0.5-10 分钟,形成高掺杂层;氩气流量和氧气流量比 2.5:1-4:1,溅射压强为 0.05Pa-3Pa,溅射功率为 30W-80W,溅射时间为 0.5-5 分钟,形成低掺杂层。

[0034] 将经钨靶溅射的样品转入铝靶溅射腔,通入高纯氩气和高纯氧气,氩气流量和氧气流量比 15:1-5:1,溅射压强为 0.05Pa-5Pa,溅射功率为 80W-200W,溅射时间为 10-30 分钟形成 Al_2O_3 膜。

[0035] 尽管发明人已经对本发明的技术方案做了较为详细的阐述和列举,应当理解,对于本领域的一般技术人员而言,根据本发明所揭示的内容,对上述实施例做出修改和/或改变或者采用等同的替代方案是显而易见的,其都不能脱离本发明要求保护的范围。

[0036] 实施例 1

采用铜片作为基底材料,用金属清洗剂超声清洗 15min,之后用清水漂洗,再用乙醇、丙酮超声清洗 15min,干燥后置于溅射设备腔室的钨靶溅射腔中。

[0037] 使用机械泵和分子泵对腔室进行抽真空,当腔室的真空度达到 7×10^{-4} 后,向腔室中通入高纯氩气,溅射前先用高纯度氩气对靶材预溅射 5 分钟,使用钨靶,溅射压强为 0.5Pa,溅射功率为 80W,溅射时间为 8 分钟,在基底上形成钨薄膜,即红外反射层。

[0038] 关闭氩气阀门,对腔室抽真空,向腔室中通入高纯氩气和高纯氧气;氩气流量为 30sccm,氧气流量为 6sccm,溅射压强为 0.4Pa,溅射功率为 80W,溅射时间为 2 分钟,形成高掺杂层,即第一吸收层;氩气流量为 30sccm,氧气流量为 6sccm,溅射压强为 0.4Pa,溅射功率为 40W,溅射时间为 1.5 分钟,形成低掺杂层。

[0039] 将经钨靶溅射的样品转入铝靶溅射腔,通入高纯氩气和高纯氧气,氩气流量为 30sccm,氧气流量为 3sccm,溅射压强为 0.5Pa,溅射功率为 150W,溅射时间为 15 分钟形成 Al_2O_3 膜,即减反射层。

[0040] 经测量,红外反射层厚度约 120nm,第一吸收层厚度 60nm,钨含量 60wt%,第二吸收层厚度 70nm,钨含量 30wt%,减反射层厚度 35nm。

[0041] 采用型号为 Varian Cary100 的紫外可见(UV-VIS)分光光度计和型号为鲁克 Vertex70 的傅里叶变换红外光谱仪测定涂层在 $0.30 \sim 2.5 \mu m$ 范围内的吸收率,采用型号为布鲁克 Vertex70 的傅里叶变换红外光谱仪测定涂层在 $2.5 \sim 25 \mu m$ 范围内的发射率。测得吸收率为 0.96,发射率 0.07。

[0042] 实施例 2

采用铜片作为基底材料,用金属清洗剂超声清洗 15min,之后用清水漂洗,再用乙醇、丙酮超声清洗 15min,干燥后置于溅射设备腔室的钨靶溅射腔中。

[0043] 使用机械泵和分子泵对腔室进行抽真空,当腔室的真空度达到 7×10^{-4} 后,向腔室中通入高纯氩气,溅射前先用高纯度氩气对靶材预溅射 5 分钟,使用钨靶,溅射压强为 3Pa,溅射功率为 50W,溅射时间为 5 分钟,在基底上形成钨薄膜,即红外反射层。

[0044] 关闭氩气阀门,对腔室抽真空,向腔室中通入高纯氩气和高纯氧气;氩气流量为 40sccm,氧气流量为 10sccm,溅射压强为 3Pa,溅射功率为 120W,溅射时间为 0.5 分钟,形成

高掺杂层,即第一吸收层;氩气流量为 40sccm,氧气流量为 10sccm,溅射压强为 3Pa,,溅射功率为 80W,溅射时间为 0.5 分钟,形成低掺杂层。

[0045] 将经钨靶溅射的样品转入铝靶溅射腔,通入高纯氩气和高纯氧气,氩气流量为 25sccm,氧气流量为 5sccm,溅射压强为 5Pa,溅射功率为 80W,溅射时间为 30 分钟形成 Al_2O_3 膜,即减反射层。

[0046] 经测量,红外反射层厚度约 130nm,第一吸收层厚度 65nm,钨含量 55wt%,第二吸收层厚度 55nm,钨含量 32wt%,减反射层厚度 38nm。

[0047] 采用型号为 Varian Cary100 的紫外可见(UV-VIS)分光光度计和型号为鲁克 Vertex70 的傅里叶变换红外光谱仪测定涂层在 0.30~2.5 μm 范围内的吸收率,采用型号为布鲁克 Vertex70 的傅里叶变换红外光谱仪测定涂层在 2.5~25 μm 范围内的发射率。测得吸收率为 0.95,发射率 0.09。

[0048] 实施例 3

采用不锈钢作为基底材料,用金属清洗剂超声清洗 15min,之后用清水漂洗,再用乙醇、丙酮超声清洗 15min,干燥后置于溅射设备腔室的钨靶溅射腔中。

[0049] 使用机械泵和分子泵对腔室进行抽真空,当腔室的真空度达到 7×10^{-4} 后,向腔室中通入高纯氩气,溅射前先用高纯度氩气对靶材预溅射 5 分钟,使用钨靶,溅射压强为 1Pa,溅射功率为 150W,溅射时间为 15 分钟,在基底上形成钨薄膜,即红外反射层。

[0050] 关闭氩气阀门,对腔室抽真空,向腔室中通入高纯氩气和高纯氧气;氩气流量为 25sccm,氧气流量为 10sccm,溅射压强为 0.05Pa,溅射功率为 150W,溅射时间为 2.5 分钟,形成高掺杂层,即第一吸收层;氩气流量为 25sccm,氧气流量为 10sccm,溅射压强为 0.05Pa,,溅射功率为 80W,溅射时间为 2 分钟,形成低掺杂层。

[0051] 将经钨靶溅射的样品转入铝靶溅射腔,通入高纯氩气和高纯氧气,氩气流量为 30sccm,氧气流量为 2sccm,溅射压强为 1Pa,溅射功率为 200W,溅射时间为 10 分钟形成 Al_2O_3 膜,即减反射层。

[0052] 经测量,红外反射层厚度约 200nm,第一吸收层厚度 75nm,钨含量 65wt%,第二吸收层厚度 62nm,钨含量 32wt%,减反射层厚度 40nm。

[0053] 采用型号为 Varian Cary100 的紫外可见(UV-VIS)分光光度计和型号为鲁克 Vertex70 的傅里叶变换红外光谱仪测定涂层在 0.30~2.5 μm 范围内的吸收率,采用型号为布鲁克 Vertex70 的傅里叶变换红外光谱仪测定涂层在 2.5~25 μm 范围内的发射率。测得吸收率为 0.97,发射率 0.2。

[0054] 实施例 4

采用铜片作为基底材料,用金属清洗剂超声清洗 15min,之后用清水漂洗,再用乙醇、丙酮超声清洗 15min,干燥后置于溅射设备腔室的钨靶溅射腔中。

[0055] 使用机械泵和分子泵对腔室进行抽真空,当腔室的真空度达到 7×10^{-4} 后,向腔室中通入高纯氩气,溅射前先用高纯度氩气对靶材预溅射 5 分钟,使用钨靶,溅射压强为 0.5Pa,溅射功率为 80W,溅射时间为 12 分钟,在基底上形成钨薄膜,即红外反射层。

[0056] 关闭氩气阀门,对腔室抽真空,向腔室中通入高纯氩气和高纯氧气;氩气流量为 30sccm,氧气流量为 6sccm,溅射压强为 0.5Pa,溅射功率为 100W,溅射时间为 1 分钟,形成高掺杂层,即第一吸收层;氩气流量为 30sccm,氧气流量为 6sccm,溅射压强为 0.5Pa,,溅射功

率为 40W, 溅射时间为 1 分钟, 形成低掺杂层。

[0057] 将经钨靶溅射的样品转入铝靶溅射腔, 通入高纯氩气和高纯氧气, 氩气流量为 30sccm, 氧气流量为 3sccm, 溅射压强为 0.5Pa, 溅射功率为 150W, 溅射时间为 20 分钟形成 Al_2O_3 膜, 即减反射层。

[0058] 经测量, 红外反射层厚度约 180nm, 第一吸收层厚度 61nm, 钨含量 60wt%, 第二吸收层厚度 65nm, 钨含量 30wt%, 减反射层厚度 40nm。

[0059] 采用型号为 Varian Cary100 的紫外可见(UV-VIS)分光光度计和型号为鲁克 Vertex70 的傅里叶变换红外光谱仪测定涂层在 0.30~2.5 μm 范围内的吸收率, 采用型号为布鲁克 Vertex70 的傅里叶变换红外光谱仪测定涂层在 2.5~25 μm 范围内的发射率。测得吸收率为 0.96, 发射率 0.07。

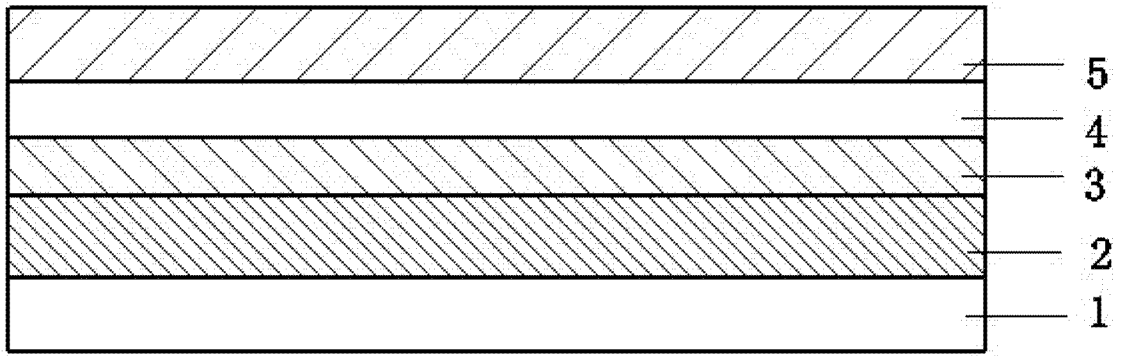


图 1