

航天情报研究报告

HQ-S91005

先进控温材料的制造技术及其在工业中的应用

Manufacturing Technology and
Industrial Application of Advanced
Temperature-Control Materials



航空航天工业部第七〇七研究所

先进控温材料的制造技术及其在工业中的应用

Manufacturing Technology and Industrial Application of Advanced Temperature-Control Materials

(1990年11月)

陈雷

李新华

孟晓雄

Chen Lai

Li Xinghua

Men Xiao Xun

提 要 本文介绍了几种用于节能和太阳能转换的温度控制材料,着重分析了各种用于建筑窗和太阳能集热器的热镜涂层的性能特点及节能效果,介绍了各种用于太阳能集热器的选择性吸收材料的特点,对具有极大应用潜力的辐射致冷材料的研究情况做了简单的介绍。

主题词 控温材料、热镜涂层、低发射率涂层、选择性吸收涂层、辐射致冷材料

1. 前 言

七十年代中期以来,在能源危机 and 环境保护主义的冲击下,太阳能以及各种节能技术的研究和应用受到了越来越广泛的重视。当前最为活跃的研究领域是太阳能光电和光热转换。各种太阳能电池和太阳能集热器得到了深入的研究和广泛的应用。在节能技术方面,人们对建筑节能表现出了极大的兴趣,这是因为建筑上所消耗的能源占能源消耗总量的近三分之一。在各种建筑节能技术中,窗系统的改进由于具有潜力大、费用低、节能效果显著而倍受青睐。在此技术中,起决定性作用的是热镜涂层。此外,一些对节能有潜在重大影响的材料如开关材料、辐射致冷材料等也处于活跃的研究阶段。本文将介绍几种用于节能和太阳能转换的温度控制材料,包括各种热镜涂层、选择性吸收材料和辐射致冷材料的基本类型及性能特点。并分析各种热镜涂层及建筑窗的节能效果。

2. 透明热镜

热镜涂层一般都沉积在玻璃或塑料基体上,已广泛应用于太阳能热转换^[1]、透明绝热

窗^[2]、以及光电转换^[3]、飞行器和航天器^[4]中。所谓热镜是指一种波长选择性涂层，它对电磁波谱三部分的辐射能作出适当的反应。这些频谱是高能太阳 (HES) 0.3~0.77 μm 、近红外(NIR) 0.77~2.0 μm 、红外 (IR) 2.0~100 μm 。热镜通常对可见光高透射，对红外高反射 (或低发射)，在近红外频段的性能则取决于设计及应用要求。图 1^[5]给出了叠加在太阳及黑体辐射光谱上的理想热镜响应曲线。窗户上用的热镜应具有低的红外发射率 (或高反射率)。发射率越低，则从窗户中辐射出去的热损失就越小。玻璃的热发射率 $E_T \approx 0.84$ ，许多塑料具有更高的发射率，而热镜薄膜的热发射率都小于 0.2。热镜在建筑上有两种应用情况，一种是用乎冬季以减少建筑物的热损失，最佳的热镜应能透过阳光及 2 μm 以内

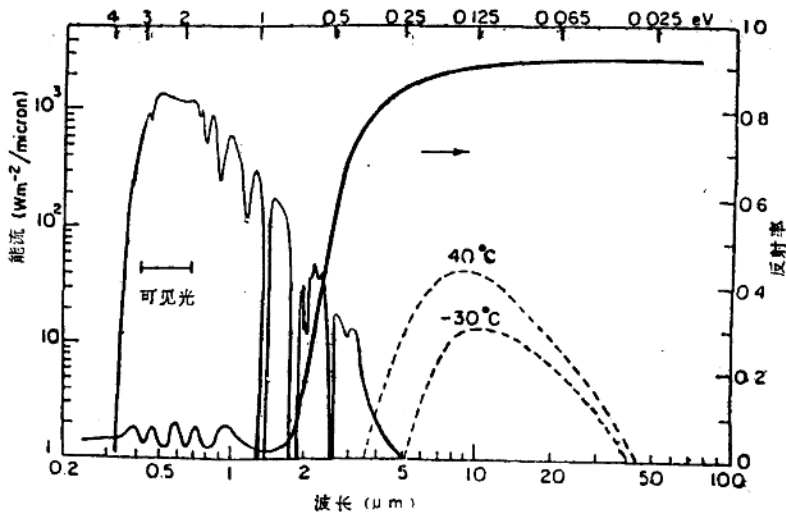


图 1 太阳光谱及两个黑体辐射光谱 (40°C, -30°C) 粗黑线为理想的 SnO_2 反射曲线

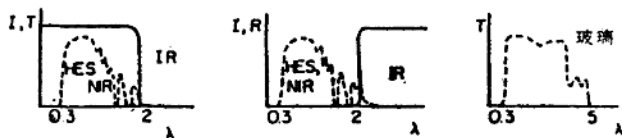
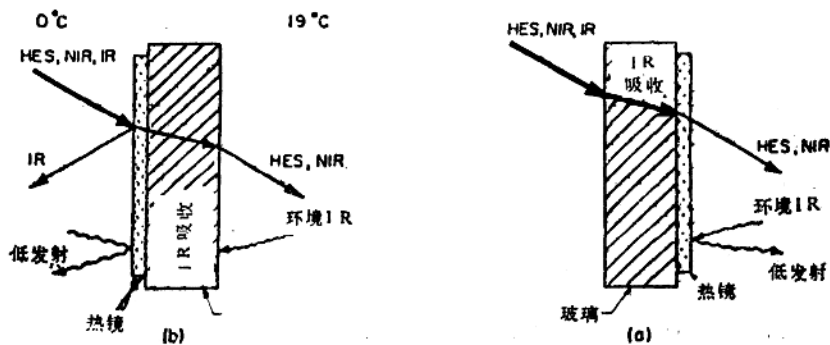


图 2 用于加热载荷的内部及外部热镜性能示意图, b 为外部放置, 是一种不好的选择

的近红外，而将热红外反射到建筑物内。如图 2 所示。另一种情况是用于减少夏季空调载荷的热镜。此时要求热镜透过可见光而将所有的红外线都反射回去。如图 3 所示。

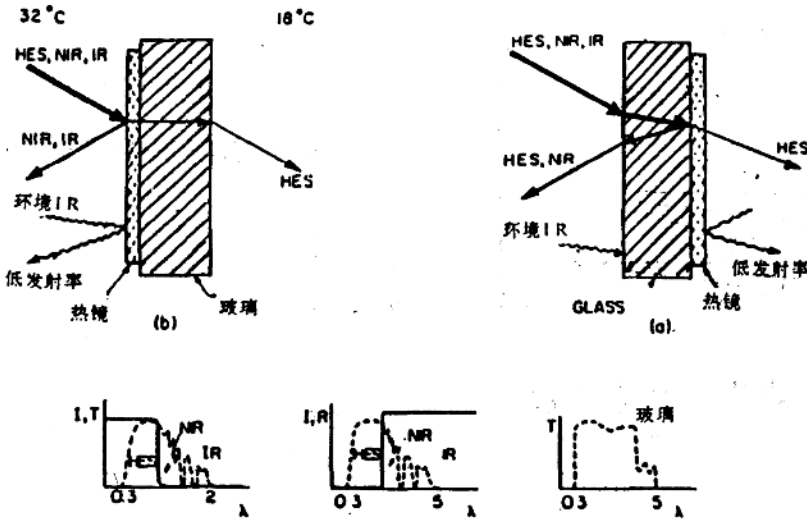


图 3 用于冷却负载的内部及外部热镜性能示意图，b为外部放置，是一种不好的选择

热镜仅能改变窗户的辐射特性，而在实际中，对热传导和对流造成的热损失必须予以考虑。窗户的方位、天气以及建筑形式都是选择涂层的重要参数。在实际计划中，图2b和图3b那种热镜位置就是一种不好的选择。因为在中等风速下，热传导所造成的损失完全抵消了热镜所造成的辐射损失的减少。

在实际应用中，热镜常用在双层和多层窗中，如图 4 所示，因此，所考虑的因素要比上述的单层玻璃（或塑料板）要复杂。图 5 给出了计算机模拟的比较多层玻璃及涂层位置与导热率即 U 值的关系的结果。作为对比，绝热墙的 U 值为 $0.6W/m^2k$ 到 $0.3W/m^2k$ 。采用层间填充低导热系数的如图4b所示的三层窗系统的 $U=0.74W/m^2k$ ，一个涂有电介质/金属膜的商业双层窗系统的可见光透射率为 $T_{v,i}=0.66$ ，太阳透射率 $T_s=0.44$ ，红外反射率为 $R_{i,r}=$

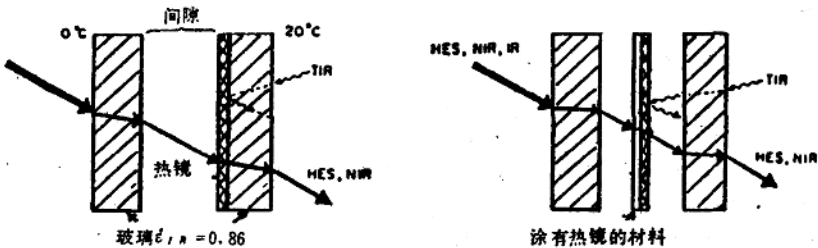


图 4 两个多层热镜窗，二者都具有高的太阳透射率，低的红外发射率

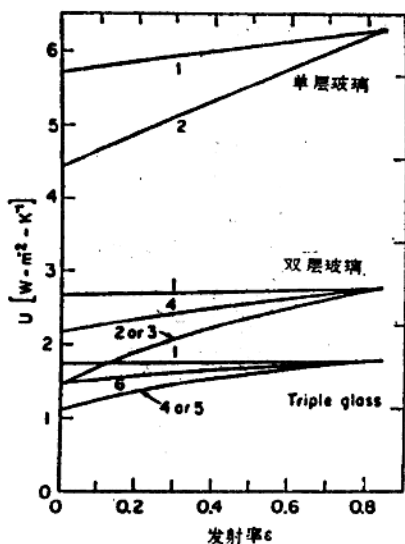


图5 计算机模拟导热率 U ($T_{\text{室外}}=-18^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{室内}}=18^{\circ}\text{C}$ 及速度 24km/h)，图中的序号是从外向内玻璃表面序号，对于多层玻璃，层间距离为 25.4mm

一类是导电微网。目前，各国对多层膜和半导体膜的兴趣最大。

2.1 单层膜

非常薄的金属膜可以用作热镜^[7]。它应该足够薄 ($10\sim 20\text{nm}$) 以透过可见光，同时又要足够的厚以反射红外线。目前所使用的典型的金属膜有三种：金、银、铜。其中银膜的光学性能最好 (见表1)。金属膜的缺点是不抗机械损伤，同时对环境污染较敏感，如银、铜在大气中会形成硫化物和氧化物。因此，现在多采用电介质/金属/电介质复合膜。

表1 金属膜的光学性能^[7]

材料	沉积技术	厚度 (nm)	T_{\dots} (%)	T_{\dots} (%)	R_{\dots} (%)	A_{\dots} (%)	R_{IR} (%)
Ag	溅射	12		30	64	6	97
Au	真空蒸发	14		29	50	21	93
Cu	真空蒸发	10		41	42	17	93
TiN	电磁溅射 (活化)	25	36	23	46	31	70

单层半导体膜的太阳透射率和红外反射特性与自由载流子密度 (N) 和膜厚 (t) 有关^[8]。增加导电率，红外反射率增加，等离子频率移向短波。同时，由于膜的吸收率增加，太阳透射率下降^[8]。可见光范围内的吸收是自由电荷和晶格缺陷造成的。为了实现最大限度的透射，膜厚应尽可能的小，但低于极限厚度，红外反射率将会下降。其他需要考虑的因素是电子迁移率 (μ)、有效质量 (m^*)、及晶格衰减常数 (g)。为了保证红外反射率，应具有高的迁移率 ($>10\text{cm}^2/\text{Vsec}$) 及载流子密度 ($10^{20}\sim 10^{23}$)。低的晶格衰减常数能够确保

$0.7 (2\mu\text{m})$ ，而一个无涂层的单层玻璃窗的 $T_{vi} \approx 0.90$ ，双层玻璃窗的 $T_{vi} \approx 0.90$ 。

用于建筑热载荷的热镜也可用于太阳能集热器。不过由于太阳能集热器的工作温度较高，热镜的透射截止点应移向短波。此外，用于集热器的热镜涂层的热稳定性也是一个重要考虑因素。

热镜涂层可以采用真空蒸发和溅射等物理气相沉积 (PVD) 技术沉积在玻璃或聚合物上^[8]。化学气相沉积 (CVD) (水解或热解)、缩聚法及有机金属化合物分解技术大多被限制在玻璃基体上。在选择沉积技术和条件时，基体的热及化学稳定性是一个重要因素。同时，这些性能对基体和膜的寿命有很重要的影响，热镜通常可分为三类：单层膜金属和掺杂半导体膜如 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 CdSnO_4 、 Au 、 Ag 、 Al 、 Cu 、 Cr 等；多层膜，其组成形式为电介质/金属/电介质，如 $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZnO}/\text{Ag}/\text{ZnO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等；还有一类是导电微网。目前，各国对多层膜和半导体膜的兴趣最大。

从低反射到高反射的快速转变。

最著名的透明半导体膜是 SnO_2 、 F 、 SnO_2 、 Sb 、 In_2O_3 、 Sn 及 Cd_2SnO_4 。透射及反射光谱见图 6^[8]。从价格上看, In_2O_3 膜似乎是太贵了, 尽管它具有最优秀的光学性能。

从商业角度来看, 单层半导体膜具有最大的发展前景, 因为它制作工艺简单、性能价格比最优。因此, 除了上述几种应用较广泛的半导体膜之外, 还有一些有前途的热镜材料, 如稀土氧化物、硼化物、过渡族金属氮化物、碳化物及选择性二元系统等。但目前对这方面的研究还很少, 有待进一步开发。此外, 变折射率热镜薄膜也有待进一步研究。表 2 给出了一些半导体热镜的光学性能^[8]。

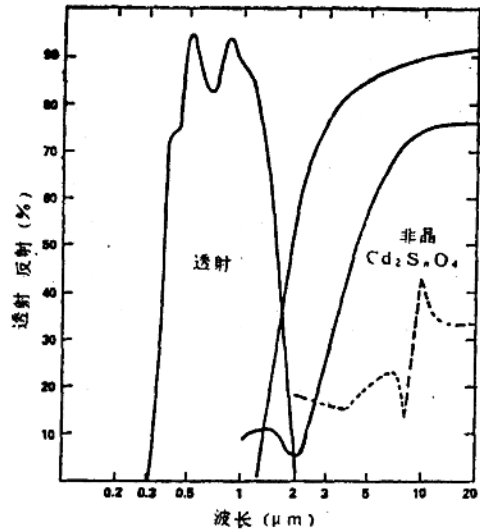


图 6 Cd_2SnO_4 膜的光谱透射率和反射率, 实线为热处理后, 虚线为热处理前

表 2 半导体热镜薄膜的性能^[8]

材 料	沉积技术	厚度 (μm)	$T_{0.4}$	$T_{0.8}$	R_{10}
SnO_2	真空沉积	—	—	0.53	0.7
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	电磁溅射	0.06	$>0.85(0.4\sim 0.8\mu)$	—	—
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	电磁溅射	<0.3		—	0.83, 10 μm
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	电磁溅射	0.35		—	0.83
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$	直流溅射	0.15	0.85	—	—
In_2O_3	电磁溅射	0.4	<0.8	—	—
Cd_2SnO_4	电磁溅射	<0.30	—	0.89	0.8
Cd_2SnO_4	电磁溅射	0.15—0.25	0.9	—	—

2.2 多层热镜薄膜

由于单层金属膜抗恶劣工作环境能力差(如氧化、硫化、机械损伤等)及与基体光学匹配性不佳, 因此, 商业中往往采用电介质/金属/电介质复合膜^[9]。其中表层的电介质膜起防护及部分消除可见光反射的作用, 以增加透射。同时, 它对红外必须高透射以使其不妨碍金属膜的红外反射。底层的介质往往起光学匹配作用。例如, SiO_2 /金属、聚合物/金属、 Al_2O_3 /金属、 Bi_2O_3 /金属、 Bi_2O_3 /金属/ Bi_2O_3 、 ZnO /金属/ ZnO 、 TiO_2 /金属/ TiO_2 、及 ZnS /金属/ ZnS 。在这里, 金属包括 Ag 、 Al 、 Au 、 Cu 、 Cr 、 Ti 等。此外, 还有采用 X /金属及 X /金属/ X 结构的。这里 X 代表半导体膜或聚合物。聚合物必须是红外透明的, 如聚乙烯、聚偏二氯乙烯等。多层膜相对掺杂半导体膜而言具有宽的波长可调性。图 7 及 8 给出了两个多层膜的光谱曲线。表 3 列出了一些多层膜的光学性能^[8]。

表3 多层膜的光学性能

材 料	沉积方式	厚 度	太阳透过率	红外反射率或发射率
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	真空蒸发	80/65/80	—	0.50, 0.8~2 μm
$\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Au}/\text{Bi}_2\text{O}_3$	真空蒸发	450/130/450	—	0.74, 0.8~2 μm
$\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$	电磁溅射	180/180/180	0.54	0.01, 121 $^\circ\text{C}$
$\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$	电磁溅射	330/110/330	>0.72	0.95, 10 μm
$\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$	电磁溅射	340/240/340	—	0.98, 2.5 μm
$\text{ZnS}/\text{Ni}/\text{ZnS}$	真空蒸发	550/110/750	0.63	0.11
$\text{ZnS}/\text{Ag}/\text{ZnS}$	真空蒸发	520/100/770	0.68	0.06
$\text{ZnS}/\text{Ag}/\text{ZnS}$	真空蒸发	520/150/750	0.64	—
$\text{ZnS}/\text{Al}/\text{ZnS}$	真空蒸发	520/85/700	0.49	0.16

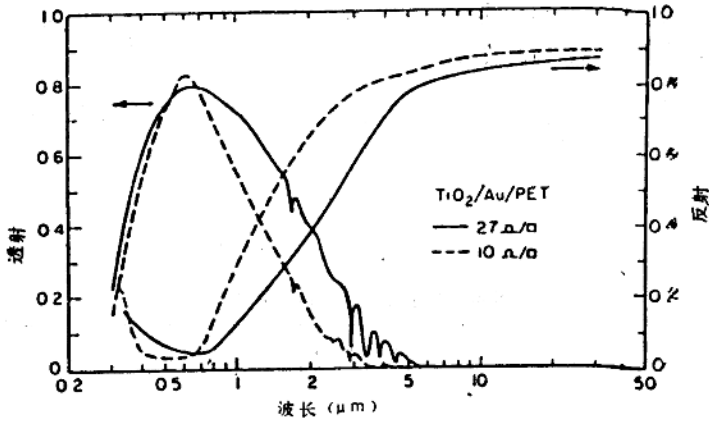


图7 $\text{TiO}_2/\text{Au}/$ 季戊四醇 (PET) 光谱曲线

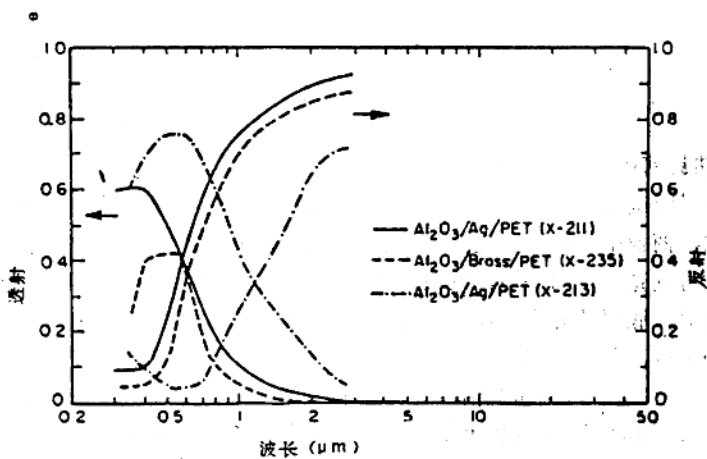


图8 几种 Al_2O_3 防护的金属聚合物热镜光谱曲线

2.3 导电微网^[10]

导电微网是在导电膜上用光刻等方法蚀刻出网格，每个格子的边长要足够大以透过可见光但又必须足够小以反射红外线。在一太阳透过率为0.8，红外反射率为0.91的 $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ 膜上，蚀刻出边长为 $2.5\mu\text{m}$ 、线宽 $0.6\mu\text{m}$ 的导电微网，其太阳透过率从0.8上升到0.9，而红外反射率仅下降8%，即0.83。这项技术的缺点是成本偏高，且红外反射率下降，但通过提高材料的光导率，可以改善这种情况^[10]。

2.4 节能窗的节能效果

建筑上所消耗的能源是非常惊人的。美国的能源消耗有1/3是用于建筑上的^[11]。表4给出了美国用于建筑的能源预算表。从中可以看到，仅用于空间加热的能源就占了能源消耗总量的1/10多。另据报道，美国能源消耗总量的3%是从窗户中散失掉的。因此，改进建筑技术将会显著影响能源分配，缓解能源危机。1973~1974年发生的石油危机促使世界各国特别是西方国家对太阳能技术的研究。对窗系统的研究主要集中在充分利用太阳能、防止热量的传出或传入。采取的措施主要有：采用低发射率涂层^[6]，将单层玻璃换为双层或多层玻璃，采用抽真空或填充低发射率气体的密封窗^[12,13]。在实际应用中，有许多因素会影响窗户的节能效果，在设计中应加以考虑。

表4 美国用于建筑的能源预算 (%) ^[11]

名称	住宅	商业建筑
空间加热	10	5.2
空间冷却	1.5	2.5
照明	1.2	2.8
热水	2.9	0.2
其它	5.2	1.2
总计	21%	12%

表5 热镜涂层的光学性能^[7]

	沉积技术	厚度(nm)	T_{\dots} (%)	T_{\dots} (%)	R_{\dots} (%)	A_{sun} (%)	R_{IR} (%)
1. 4mm玻璃金属膜	—	—	87	86	7	7	9
2. Ag	* 溅射	12		30	64	6	97
3. Au	* 真空蒸发	14		29	50	21	93
4. Cu	* 真空蒸发	10		41	42	17	93
5. TiN	* 电磁溅射(活化)	25	36	32	46	31	70
6. TiN 多层膜	* 电磁溅射(活化)	20	47	33	38	20	50
7. $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{TiO}_2$	* 溅射	—		55	35	10	96
8. $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Ag}/\text{In}_2\text{O}_3$	+ 溅射	—	82	63	19	18	90
9. $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2/\text{Cu}/\text{TiO}_2/\text{SnO}_2$	+ 溅射	—	65	58	19	23	87
10. $\text{TiO}_2/\text{TiN}/\text{TiO}_2$ 膜	* 溅射(活化)	(30/25/30)	50	38	22	40	65
11. SnO_2 (undoped)	* 380°C	0.5 μm	76	73	14	13	73
12. SnO_2 (Sb)	* 410°C	0.5 μm	76	63	11	26	84
13. SnO_2 (Sb_2O_3)	* 430°C	0.6 μm	62	46	11	43	83
14. SnO_2 (F)	* 410°C	0.6 μm	83	76	11	13	85
15. SnO_2 (doped)	+ 涂		70	55	15	30	87

* 实验室涂层 + 商业涂层

表 6 净能量传输 p_i 与入射能 q_i 的关系, (其中 t_3 为室外温度)^[17]

双层玻璃窗	U -value (W/m^2K)	p_i^{10}	p_i^{100}	p_i^{200}	p_i^{300}	p_i^{400}	p_i^{500}	p_i^{100}	p_i^{200}	p_i^{300}	p_i^{400}	p_i^{500}
		(W/m^2) $q_i=0$ $t_3=0^\circ C$	(W/m^2) $q_i=100$ $t_3=0$	(W/m^2) $q_i=200$ $t_3=0$	(W/m^2) $q_i=300$ $t_3=0$	(W/m^2) $q_i=400$ $t_3=0$	(W/m^2) $q_i=500$ $t_3=0$	(W/m^2) $q_i=100$ $t_3=4$	(W/m^2) $q_i=200$ $t_3=8$	(W/m^2) $q_i=300$ $t_3=12$	(W/m^2) $q_i=400$ $t_3=16$	(W/m^2) $q_i=500$ $t_3=20$
1. 普通窗 金属膜	3.04	-60.8	17.8	96.3	174.8	253.4	331.9	29.9	120.8	211.7	302.7	393.6
2. Ag	1.59	-31.8	-0.1	31.6	63.5	95.3	127.1	7.5	46.7	85.4	123.5	160.6
3. Au	1.69	-33.8	6.5	46.8	86.9	127.1	167.1	14.5	62.9	111.2	159.4	207.5
4. Cu	1.69	-33.8	14.2	62.3	110.2	158.3	206.1	22.2	78.3	134.2	190.0	245.5
5. TiN	2.19	-43.8	-3.7	36.1	75.9	115.3	154.6	5.9	55.6	105.3	154.9	204.6
6. TiN 多层膜	2.38	-47.8	-0.7	45.9	92.5	139.0	185.2	9.5	66.6	123.7	180.8	238.0
7. TiO ₂ /Ag/TiO ₂	1.62	-32.5	23.2	78.8	134.5	190.2	245.8	31.0	94.2	157.2	219.7	281.7
8. In ₂ O ₃ /Ag/In ₂ O ₃	1.82	-35.4	31.6	98.5	165.2	231.9	298.5	39.8	114.9	189.9	264.8	339.5
9. SnO ₂ /TiO ₂ /Cu/ TiO ₂ /SnO ₂	1.84	-36.8	28.9	94.4	159.7	225.1	290.3	37.4	111.3	185.4	259.4	333.3
10. TiO ₂ /TiN/TiO ₂ 半导体膜	2.28	-45.6	11.8	68.9	125.4	181.9	238.1	21.7	88.9	156.1	223.3	290.4
11. SnO ₂ (undoped)	2.13	-42.6	29.1	100.8	172.6	244.3	315.9	38.5	119.6	200.5	281.3	362.0
12. SnO ₂ (Si)	1.90	-38.1	32.7	103.1	173.7	243.9	314.1	41.8	121.8	201.8	281.7	361.6
13. SnO ₂ (Sb, Sn)	1.92	-38.6	28.4	94.8	160.9	227.0	292.5	37.3	113.1	188.8	264.5	340.2
14. SnO ₂ (F)	1.88	-37.7	36.8	111.3	185.6	260.1	334.5	45.5	128.2	211.0	293.6	376.9
15. SnO ₂ (doped)	1.84	-36.8	30.5	97.5	164.2	230.9	297.3	39.0	114.8	190.5	266.2	341.0

a. 日照情况及膜的光学性能的影响,在表5中^[7],假设风速为5m/s,室内温度为20℃,室外为变温, $P_{i,e}$ 为净能量传输值, g_s 为入射能, t_s 为室外温度,其光学性能见表5和表6。从表6中可以看到,在无日照即 $g_s=0$ 时,涂层降低热损失的效果是明显的。在无日照情况下,金属膜的功效最明显。而在有日照的情况下,半导体膜的节能效果最佳。造成这种情况的原因是金属膜的红外反射性好而太阳透射率低。半导体膜则相反。

b. 窗户的导热率U与玻璃的层数、热阻R、表面发射率、层间间隙、层间间隙的状态等有着密切关系^[14]。单层玻璃的导热率要比双层玻璃高一倍。也可看出低发射率涂层及气溶胶对降低导热率的贡献。当采用图9所示的结构时^[11],导热率可降至0.7以下。此外,还有采用全密封结构抽真空($\sim 1.3 \times 10^{-3}$ 帕)的办法来增强窗户的节能效果^[12],在此情况下,导热率可降至 $0.6 \text{ W/m}^2 \text{ K}$ 以下。

伯克利实验室对各种玻璃的能耗情况做了研究,分析了在美国两个极端温度城市麦迪逊(Madison最冷)和查里斯湖(Lake Charles最冷)的使用条件下,不同玻璃面积/墙面积比情况下,非住宅建宅的能源使用情况,^[15]见表6。从表中我们可以看出低发射率涂层的节能效果。

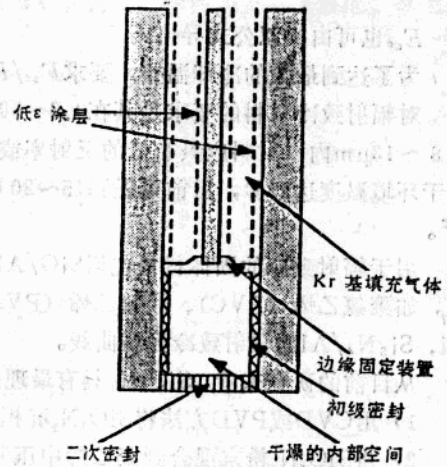


图9 密封窗示意图

3. 辐射致冷材料

两个不同温度的物体之间存在着热传输。太空是一个深冷空间(4K)^[16],因此,地球通过大气窗口向太空输射能量以冷却它自己。这个现象在干燥晴朗的夜晚特别明显。因此,在沙漠地区夏季的夜晚比沿海地区要凉爽。最重要的大气窗口在 $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 。从七十年代中期开始,人们对辐射致冷材料表现出极大的兴趣,现已取得了一系列的研究成果^[16-22]。C.G. Granzvist等人给出了一个在无传导和对流情况下计算理想辐射冷却功率的公式^[16]:

$$P = bE_s(T_s^4 - T_a^4) + E_{s,c}(1 - E_{a,c}) \int_8^{13} B_w(T_a) dW$$

其中: W : 波长

E_s : 冷却表面的半球发射率

b : stefan Boltzman常数

T_s : 冷却表面的温度

T_a : 大气温度

$E_{a,c}$: 大气在 $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 平均半球发射率

$E_{s,c}$: 表面在 $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 平均半球发射率

$$E_{r,c} = \frac{\int_8^{13} B_W(T_a) E_s dW}{\int_8^{13} B_W(T_a) dW}$$

$E_{r,c}$ 也可由类似公式导出。

为了达到最大的冷却温差，要求 $E_{r,c}/E_s$ 具有极大值。

对辐射致冷材料的要求是其在 $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ 的范围内 ($8 \sim 13 \mu\text{m}$ 除外) 具有高的反射率，在 $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 内，材料应具有低的反射率或高的发射率。对于这样的表面，理论上其温度可低于环境温度达 50°C ，目前可做到 $15 \sim 20^\circ\text{C}$ [16~22]。在环境温度下，冷却功率约为 $100 \text{W}/\text{m}^2$ 。

用于辐射致冷的固体材料包括 SiO/Al 、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ 、 $\text{SO}_x\text{Ny}/\text{Al}$ 以及聚合物复盖的金属板。如聚氯乙烯 (PVC)、聚氟乙烯 (PVF)、聚4-甲基戊烯 (TPX) 等。图10给出了 SiO/Al 、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ 的辐射致冷光谱曲线。

从目前的研究来看， SiO_xNy 具有最理想的光学特性。就其制造方法而言，主要有两种：

- 1) 用CVD或PVD方法将 SiO_xNy 沉积到铝箔上；
- 2) 将 SiO_xNy 粉末混合到聚乙烯中压制成膜，再叠加在铝箔中。

从经济的角度看，第二种方法无疑具有最强的竞争力 [23]。

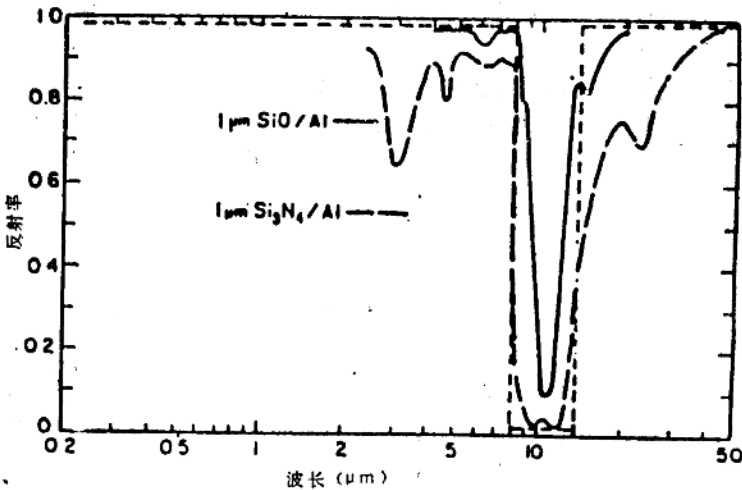


图10 SiO/Al 、 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}$ 辐射致冷表面的反射光谱曲线，短虚线为理想光谱曲线

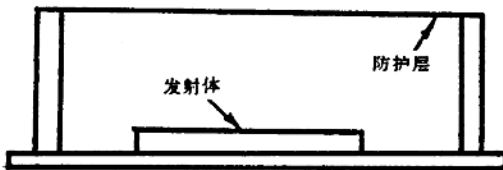


图11 辐射致冷装置示意图

辐射致冷装置可由两部分组成，外防护层及发射体，见图11，这样做主要是为了防止空气的对流造成的损失。外防护层要求具有选择性，即对 $8 \sim 13 \mu\text{m}$ 高透射，对除此之外的 $0.3 \sim 50 \mu\text{m}$ 的光具有高反射；对发射体要求其具有高发射

或低反射（在 $8\sim 13\mu\text{m}$ ），同时最好在 $0.3\sim 8$ 和 $13\sim 50\mu\text{m}$ 内高反射。目前，对选择性防护层材料的研究还有较多的问题需要解决，关键在于选择具有满意光学性能及机械性能、抗老化性能及合理价格的填料和基体。

除了上述材料之外，氮化物、氧化物、碳化物中均有一些可能的候选材料有待研究。

辐射致冷材料具有极大的应用潜力。建筑冷却所消耗的能源比重是很大的，开发研究这类材料特别适合我国目前状况。它可用于夏季房屋的空调、在较低的温度下储存食品、在各类容器上降低温度以减小腐蚀程度。我们相信，这种无源冷却方式必将得到广泛的应用。

4. 太阳能选择性吸收材料

用于太阳能集热器的选择性吸收材料是近年来最为活跃的研究领域。吸收材料分为两类：选择性和非选择性。选择性材料可有效的吸收太阳光谱的高能部分（占其总辐射能量的98%）即可见光和近红外，而具有低的远红外发射率。从而有效的防止了集热器的热量以再辐射的形式散发出去。这一特性在图12中表现的很清楚。而非选择性材料如普通的黑漆是一种近似黑体，它将再辐射掉它所吸收到的大部分能量。目前已有多种太阳能选择性材料，如本征太阳能选择性材料、光伏表面、半导体/反射体串联、复合涂层以及多层薄膜等。

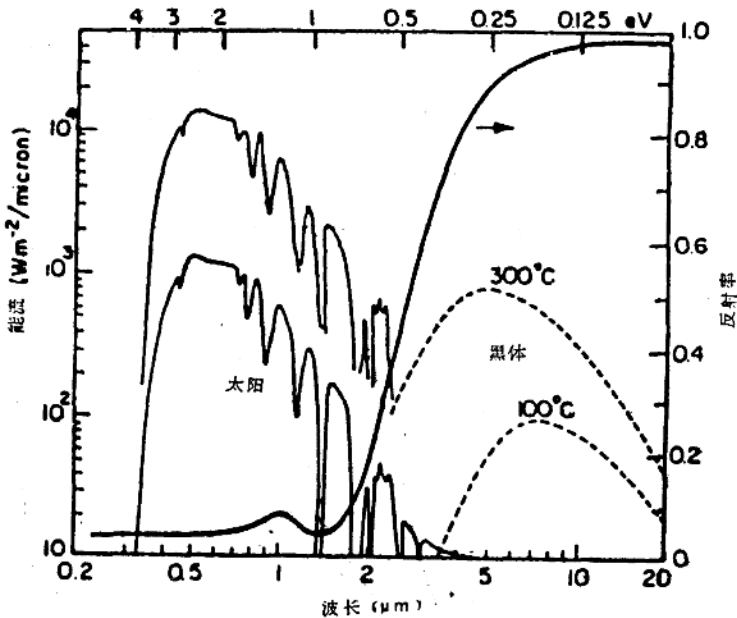


图12 黑铬的选择性光谱

4.1 本征吸收材料^[24]

自然界不存在具有理想太阳选择的化合物或材料，但有一些材料具有某种程度的波长选

择性。如果具备足够的知识，也许能设计制造出人工材料。过渡族金属和重掺杂半导体表现出选择性。但金属的转变波长过短而半导体对红外的反射不足，因此，设计了半导体/金属串连结构以取长补短。一些材料如 Cu_2S 、 HfC 、 ZrB_2 、 Mo 、 MoO_3 、 Eu_2O_3 、 V_2O_5 、 ReO_3 、 LaB_6 具有本征选择性，但这些材料转换发生的太早以致于不能完全吸收高能太阳，同时其透射和反射性能不是特别好。可以看出， LaB_6 由于其可见光透过性好，也许是一种较好的热镜材料。

4.2 光俘获表面

表面粗糙化可增加表面在某一频段的吸收，而在另一频段表现为平滑表面，因而反射光线。这项技术是可行的，因为高能太阳集中在远离热红外的频段内。采用枝晶生长、粗晶生长及表面粗化技术可以形成如图13的光俘获表面。这些枝晶材料不要求高的本征吸收，因为它们极有效的吸收特性依赖于光线的多次反射和部分吸收。用溅射蚀刻的方法可在 NiAl_xW 、 Mo 、 Ni 、 Cu 、 Fe 、 Co 、 Mn 、 Sb 及不锈钢上得到枝晶结构或纹理组织 [26927]。表面的纹理化也可作为其



图13 枝晶选择性表面

其他类型吸收涂层的一个极好的消反射方法。这个工作在 $\text{Mo-Al}_2\text{O}_3$ 化合物吸收体上做的很成功。

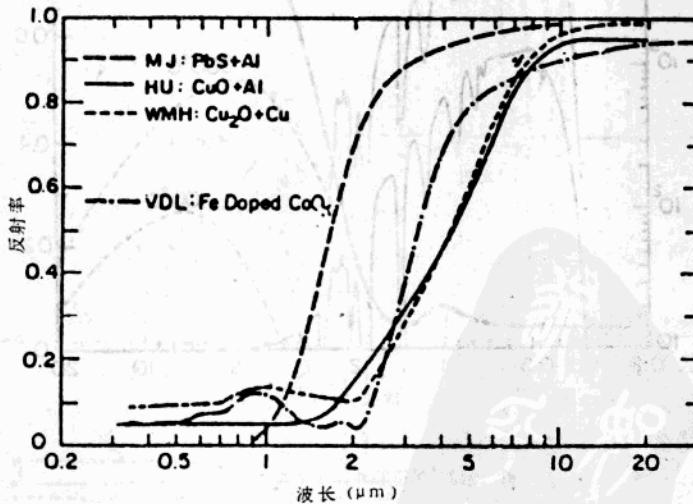


图14 几种串连吸收涂层的反射曲线

4.3 半导体/金属串联结构^[9]

作为光谱选择性涂层, 半导体涂复金属提供了一个互补功能。半导体在高能太阳谱区具有高吸收率, 在红外区透明。底层金属在红外频段低发射。在这方面可以使用金属氧化物加金属的办法来实现此目的。不锈钢、铜和钛这样的金属可用化学反应的方法来氧化。其他的金属也可采用CVD、PVD等方法来氧化, 复合涂层也可作为串联涂层的吸收部分。图14是几种串联涂层的反射曲线。

5. 建议

众所周知, 在我国, 能源是制约国民经济高速发展的一个重要原因。节能问题没有真正引起有关方面的重视。由于能源利用率低, 在这方面还大有潜力可挖。就前述三类材料的研究开发工作而言, 我们建议先做以下工作:

- a. 分析我国用于建筑的能源用量情况, 并测算不同地区通过窗户所损耗的热量值。分析对比采用节能窗的费效比。
- b. 阻碍节能产品应用的最主要原因是成本问题, 因此, 应研究开发低成本的沉积技术。
- c. 预测我国未来对制冷设备(包括空调及冰箱)的需求情况以及辐射致冷的可能应用范围。
- d. 寻找满意(性能及价格)的辐射致冷材料并对应用装置进行研究。

参考文献

- [1] K.Hartig et al., "Industrial realigation of low-emittance oxide/metal/metal films on glass", SPIE 428, p.9-13, 1983
- [2] B. Karlsson et al., "Optical properties of transparent heat-mirrors based on thin films of TiN, ZrN and HfN", UPTEC-8199-R, 1981
- [3] G.F. Carver et. al., "Chemical Vapor Deposited Molybdenum films For Use In Pholothermal Conversion" SPIE161, p.66~71, 1978
- [4] G. Hass et al, Appl. Opt. Vol.18, 1979, p.1488
- [5] Carl. M. Lampert, "Advanced Optical Materials for Energy Efficiency and Solar Convasion", LBL-14590, 1982
- [6] C.M.Lampert, "Heat-Mirror Coatings for Energy Conserving window", Solar Energy material, Vol.6, pl-41, 1981
- [7] T. Karlsson et al., "window Coatings for Efficient Energy Control", International Journal of Energy Research, Vol.12, p.23-29, 1988
- [8] G.Haccke, "Materials for transparent heat mirror coatings", SPIE.324. p10-15, 1982
- [9] John C.C. Fan, "Transparent heat mirrors for Solar energy application", Applied Optics, Vol. 15, No.4 p1012-1017, 1976
- [10] John C.C. Fan, "Thin-film conducting microgrids as transparent heat mirror", Applied Physics Letters Vol.28, No.5, p440-442, 1976

- [11] D.A. Neepser, "Impacts on Research Effects on New and Existing Building", LA-UR-85-869, 1985
- [12] D.K. Benson, "Evacuated Window Glazings for Energy Efficient Building", SPIE 562, p250-255, 1985
- [13] Dariush Arasteh, "The Design and Testing of a Highly Insulating Glazing System for Use with Conventional window Systems", Transactions of the ASME, Vol. 111, February, p.44-53, 1989
- [14] Dariush Arasteh et al., "Detailed thermal performance data on conventional and highly insulating window system", LBL-20348, 1986
- [15] G. Sweitzer et al., "Effects of low-emissivity glazings on energy use patterns in nonresidential daylighted buildings", DE 88000620, 1988
- [16] C.G. Grangvist et al., "Radiative coating to low temperatures: general considerations and application to selectively emitting sio films", J. Appl. Phys. Vol. 52, No. 6, p4205-4220, 1981
- [17] Energy Materials Research Company, "Radiative-Cooling Materials", DoE/SF/11504, 1981
- [18] C.G. Grangvist et al., "Surface for radiative cooling: silicon monoxide films on aluminum", Appl. Phys. Lett. Vol. 36, No. 2 p139-141, 1980
- [19] T.S. Eriksson et al., "Materials for radiative cooling to low temperature", SPIE 428, p105-111 1983
- [20] Gunnar A., "Radiative Cooling with pigmented Polyethylene Foils", SPIE 1016, p89-99, 1988
- [21] N.A. Nilsson et al., "Infrared-transparent convection shields radiative cooling: initial results on corrugated Polyethylene foils", Solar Energy Materials, V. 12, p327-333, 1985
- [22] T.S. Eriksson et al., "Surface coatings for radiative cooling applications: silicon dioxide and silicon nitride made by reactive rf-sputtering", Solar Energy Materials, 12, p319-325, 1985
- [23] Energy Materials Company, "Development of Radiative-Cooling Materials", DOE/SF/11504-T1, 1981
- [24] G.A. Sawatzky et al., "Intrinsically selective absorption in alloys of early with late transition metals", SPIE 562, p202-208, 1985
- [25] A. Roos et al., "Stability problems with oxidized copper solar absorbers", SPIE 428, p175-181, 1983
- [26] G.L. Harding et al., "Sputter Etched Metal Solar Selective Absorbing Surfaces for High Temperature Thermal Collectors", Solar Energy Materials 5, p445-452, 1981
- [27] E. Erben et al., "Development of high Temperature Solar Selective Absorbers Utilizing Rare Earth, Transition and Group(VIII) Metals", SPIE 32, p112-128, 1982