

Spectraal-selectieve oppervlakten.

*Drs. A.A.M.T. van Heereveld, Drs. E. Vogelzand
Laboratorium voor Technische Fysica, Rijksuniversiteit Groningen,
Nijenborgh 18, 9747 AG Groningen.*

I. Inleiding

Een van de voornaamste methodes voor het nuttig bruikbaar maken van zonneenergie wordt gevormd door de fothermische conversie van zonnestraling naar warmte. Deze omzetting vindt plaats in een (fotothermische) zonnecollector.

Om het rendement van een dergelijke zonnecollector te optimaliseren moet er voor gezorgd worden, dat enerzijds een maximale fractie van de opvallende zonnestraling wordt geabsorbeerd, en anderzijds een minimale fractie van de gegenereerde warmte wordt verloren naar de omgeving.

Voor een maximale opname van energie moet de collector voorzien zijn van een oppervlak met een hoge absorptiefactor voor zonnestraling.

Warmteverlies kan opteren via geleiding, convectie en straling. Geleidingsverlies wordt tegengegaan door isolatie, convectieverlies door afdekking van de collector met een glasplaat, eventueel nog gecombineerd met evacuatie van de tussenruimte. Stralingsverlies kan worden beperkt door de collector te voorzien van een oppervlak met lage emissiefactor voor warmtestraling.

Het blijkt dus, dat het collectoroppervlak zowel een hoge absorptiefactor voor zonnestraling moet hebben, als een lage emissiefactor voor warmtestraling. Een oppervlak dat deze eigenschappen combineert, noemen we spectraal-selectief.

II. Warmtestraling; emissie en absorptie

Zoals bekend zendt ieder voorwerp warmtestraling uit. Hoe hoger de temperatuur, hoe meer energie wordt uitgestraald. Voor een zwarte straler wordt de uitgestraalde intensiteit als functie van de golflengte λ bij een bepaalde temperatuur \bar{T} gegeven door de stralingswet

van Planck. Bij hogere temperatuur neemt niet alleen de totale uitgezonden intensiteit toe, maar verschuift ook het maximum in de intensiteit naar kortere golflengte (verschuivingswet van Wien).

Een willekeurig voorwerp is i.h.a. geen perfecte zwarte straler. De verhouding tussen de intensiteit van de door zo'n voorwerp uitgezonden straling en die voor een zwarte straler met dezelfde temperatuur wordt de (spectrale) emissiefactor $\epsilon(\lambda)$ van dit voorwerp genoemd.

Wanneer straling op een willekeurig voorwerp valt wordt een deel gereflecteerd, een deel doorgelaten en een deel geabsorbeerd. De fractie die wordt geabsorbeerd, wordt de (spectrale) absorptiefactor $\alpha(\lambda)$ genoemd.

Uit thermodynamische overwegingen kan de wet van Kirchhoff worden afgeleid, die zegt dat $\alpha(\lambda) = \epsilon(\lambda)$ voor elke golflengte λ . Het is dus onmogelijk een hoge absorptie te combineren met een lage emissie in hetzelfde golflengtegebied!

In fig. 1. is de spectrale zonne-instraling op zeeniveau $Z(\lambda)$ getekend, samen met de spectrale radiantie $W(\lambda, T)$ van een zwarte straler voor een aantal temperaturen T . Omdat de temperatuur van het zonnepoppervlak (ongeveer 5700°C) veel hoger is dan die van het oppervlak van een zonnecollector (afhankelijk van het type, meestal tussen de $50\text{-}300^\circ\text{C}$), liggen de in- en uitstraling in verschillende golflengtegebieden. Dit maakt het dus toch mogelijk een spectraal selectief oppervlak voor een zonnecollector te maken.

III. Spectraal-selectieve oppervlakten

1. Principes

In het voorgaande is aan de hand van de

absorptiefactor en emissiefactor het begrip spectrale selectiviteit ingevoerd. Om hier wat nader op in te kunnen gaan, moet eerst nog gekeken worden wat er gebeurt met het deel van de op een oppervlak vallende straling dat niet wordt geabsorbeerd. De fractie van de invallende straling die wordt gereflecteerd, wordt gegeven door de (spectrale) reflectiefactor $\rho(\lambda)$, de doorgelaten fractie door de (spectrale) transmissiefactor $\tau(\lambda)$. Het zal duidelijk zijn, dat de som van absorptie, reflectie en transmissie gelijk is aan 1: $\alpha(\lambda) + \rho(\lambda) + \tau(\lambda) = 1$. We kunnen nu de volgende classificatie maken van spectraal-selectieve materialen die bruikbaar zijn voor zonnecollectoren.

a. materialen die zonnestraling absorberen en reflecterend zijn voor warmte straling, dus met $\alpha(\lambda) = 1$ voor $\lambda < 2 \mu\text{m}$

en $\rho(\lambda) = 1$ voor $\lambda > 2 \mu\text{m}$ (als $\rho(\lambda) = 1$, is $\alpha(\lambda) = \epsilon(\lambda) = 0$.)

b. materialen die zonnestraling absorberen en doorzichtig zijn voor warmtestraling, dus met $\alpha(\lambda) = 1$ voor $\lambda < 2 \mu\text{m}$ en $\tau(\lambda) = 1$ voor $\lambda > 2 \mu\text{m}$ (als $\tau(\lambda) = 1$, is $\alpha(\lambda) = \epsilon(\lambda) = 0$).

c. materialen die doorzichtig zijn voor zonnestraling en reflecterend voor warmtestraling, dus met $\tau(\lambda) = 1$ voor $\lambda < 2 \mu\text{m}$ en $\rho(\lambda) = 1$ voor $\lambda > 2 \mu\text{m}$.

Een materiaal met de spectraal-selectieve eigenschappen van klasse a. is natuurlijk een geschikt oppervlak voor een zonnecollector. Materialen van klasse b. moeten worden gecombineerd met een ondergrond die een lage emissie factor voor warmtestraling heeft, d.i. $\epsilon(\lambda) = 0$ voor $\lambda > 2 \mu\text{m}$, dus in de praktijk met een hoge reflectie: $\rho(\lambda) = 1$ voor $\lambda > 2 \mu\text{m}$. De combinatie

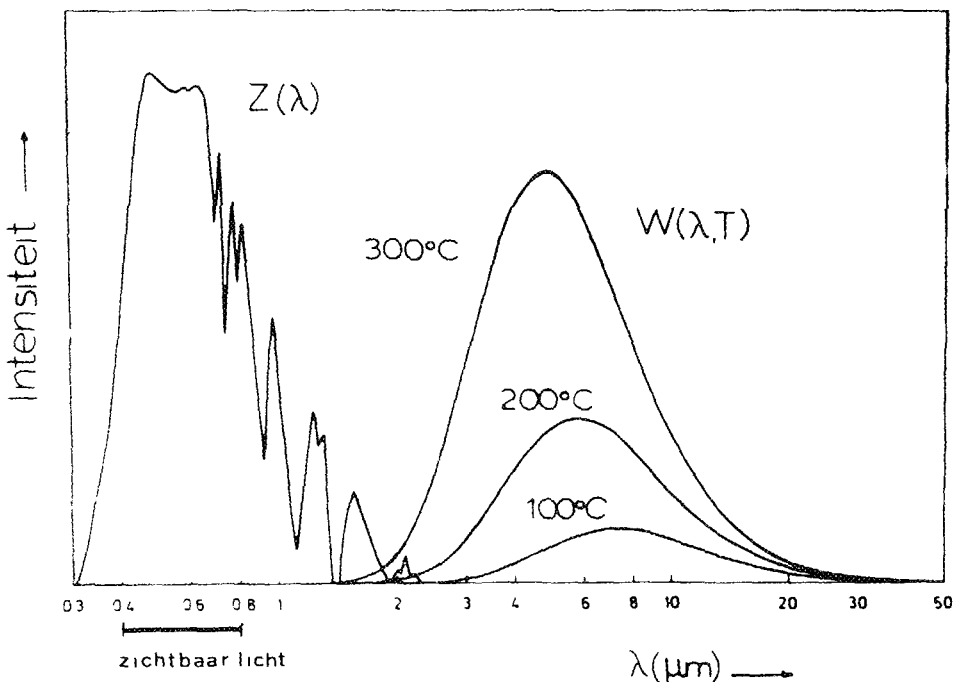


Fig. 1
Het zonnenspectrum Z vergeleken met het spectrum W van een zwarte straler met temperatuur T.

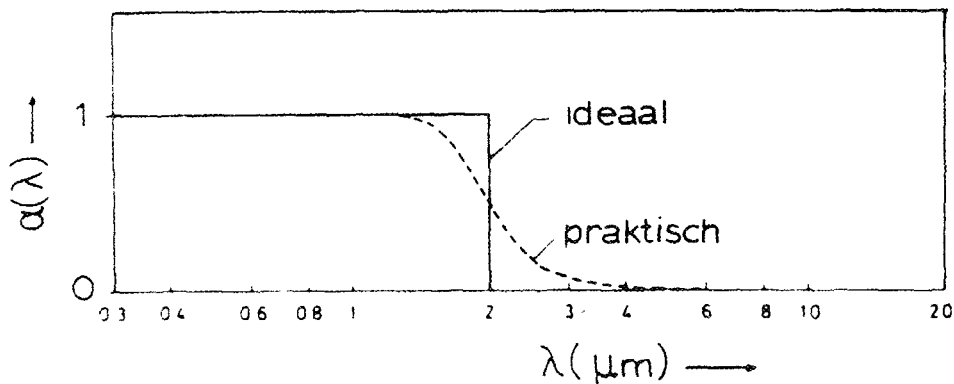


Fig. 2
De absorptiefactor van een ideaal en een praktisch spectraal-selectief oppervlak, als functie van de golflengte.

heeft dan weer de eigenschappen van klasse a.

Een materiaal van klasse c. kan worden gecombineerd met een ondergrond die goed absorberend is tot een oppervlak met de eigenschappen van klasse a. Een aparte toepassing van klasse c. materialen wordt gevormd door het aanbrengen van zo'n laag op de afdekruijt van de collector i.p.v. het collectoroppervlak zelf. We noemen zo'n laag dan een "Heat mirror". Als het collectoroppervlak zelf goed absorberend is, is het totale effect hetzelfde als dat van een spectraal-selectief collectoroppervlak. Op "heat mirrors" zullen we overigens verder niet ingaan, deze vormen een minderheid in het totale aanbod aan selectieve materialen.

In fig. 2. is het verloop van de absorptiefactor met de golflengte getekend voor een ideaal spectraal-selectief oppervlak. De afsnijgolflengte moet rond de 2 μm liggen (zie fig.1). In de praktijk is een discontinue overgang van 1 naar 0 niet te realiseren, zodat een praktisch oppervlak een meer geleidelijk verloop vertoont, zoals ook in fig. 2 geschetst.

Het is gebruikelijk om de eigenschappen van spectraal-selectieve oppervlakken te beschrijven in termen van a en ϵ , waarmee dan de *gemiddelde* $a(\lambda)$ voor zonnestraling

($\lambda < 2 \mu\text{m}$) en de *gemiddelde* $\epsilon(\lambda)$ voor warmtestraling ($\lambda > 2 \mu\text{m}$) wordt bedoeld. Deze terminologie zullen wij verder ook hanteren. Hierbij moet overigens wel worden opgemerkt, dat de nu gehanteerde ϵ afhangt van de *temperatuur* van de collector, omdat immers de verdeling van de warmtestraling over de golflengten van de temperatuur afhangt! We moeten dus zetten: $\epsilon(T)$. Dit wordt vaak achterwege gelaten, maar het is wel zeer belangrijk, omdat de emissiefactor vaak sterk *toeneemt* bij hogere temperatuur. Een praktisch spectraal-selectief oppervlak moet een a van minstens 0,9 hebben en een $\epsilon(T)$ van ongeveer 0,05 tot 0,20, afhankelijk van de toepassing.

2. Soorten spectraal-selectieve oppervlakken

Er zijn vele methodes om spectraal-selectieve oppervlakken te maken. De meeste oppervlakken vallen onder de volgende categorieën:

1. Intrinsiek selectieve materialen
2. Absorber-reflector tandems
3. Samengestelde materialen
4. Ruwe oppervlakken
5. Veel-laagjes interferentie systemen

We zullen deze groepen wat nader bekijken en daarna enige voorbeelden noemen. Met intrinsiek selectieve materialen worden materialen bedoeld die van zichzelf spectraal-selectief zijn (klasse a.). Het zou zeer eenvoudig zijn om hiermee een spectraal-selectief oppervlak te maken, maar er zijn nog geen materialen gevonden die een voldoende goede α en $\epsilon(T)$ hebben.

Absorber-reflector tandems bestaan uit een absorberende laag van klasse b. op een metalen ondergrond. De laag zorgt voor een goede absorptie van zonnestraling en is doorzichtig voor warmtestraling. Wat de warmtestraling betreft hebben we alleen te maken met het metaal en vrijwel alle metalen hebben een lage emissie (nl. een hoge reflectie). Deze tandem systemen komen het meest voor. Ze kunnen op vele manieren en met vele materialen worden gemaakt. Samengestelde materialen zijn inhomogene materialen. Meestal bestaan ze uit zeer kleine metaalbolletjes (ongeveer $0,01 \mu\text{m}$) in een isolerend dragermateriaal. Zo'n materiaal wordt een "cermet" genoemd (ceramic-metal). Deze materialen absorberen zonnestraling via een resonantiemechanisme. Ze zijn overigens in het algemeen doorzichtig voor warmtestraling en worden dan in tandems gebruikt. Eigenlijk vallen ze dus ook onder de vorige groep. Ruwe oppervlakten houden de invallende zonnestraling als het ware "gevangen" in holtes in het oppervlak. De straling wordt dan via veelvoudige reflecties in deze holtes stukje bij beetje geabsorbeerd. Omdat alleen voor de zonnestraling de absorptie hoog moet zijn, maar beslist niet voor warmtestraling (dat zou immers een hoge emissie betekenen!), moeten de holtes heel klein zijn, in de orde van grootte van de golflengten van zonnestraling (rond de $0,5 \mu\text{m}$). De warmtestraling met zijn langere golflengten "ziet" de ruwheid dan gewoon niet. In de praktijk is het erg moeilijk om met eenvoudige methoden zulke fijne ruwheden te maken die toch nog voldoende diepte hebben. Oppervlakteruwheid wordt ook vaak gebruikt om de eigenschappen van oppervlakken uit de andere categorieën te verbeteren.

Veel-laagjes interferentiesystemen zijn

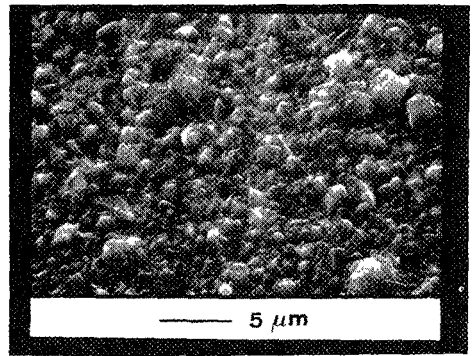


Fig. 3
Opname met de Scanning Electron Microscopie van een ruw spectraal-selectief oppervlak.

breedband-interferentiefilters, bestaand uit afwisselend dunne laagjes metaal en isolator. Door een goede dimensionering kan een brede absorptieband in het zonnenspectrum worden verkregen. Het zal duidelijk zijn dat de dikte van de laagjes goed in de hand moet worden gehouden bij de productie. De meeste tandem systemen gebruiken overigens ook interferentie als hulpmiddel voor een goed selectief gedrag. Ook voor deze tandems is de juiste laagdikte dus vrij belangrijk. Deze ligt in het algemeen rond de $0,1 \mu\text{m}$.

3. Fabricagemethoden en voorbeelden

De eenvoudigste methode om een selectief oppervlak te krijgen is het *thermisch* of *chemisch* aanbrengen van een oxidelaag op een metalen ondergrond, waardoor een absorber-reflector tandem wordt gemaakt.

Voorbeelden zijn zwart koper ($\alpha = 0,90$, $\epsilon(20^\circ\text{C}) = 0,14$ en zwart ijzer ($\alpha = 0,85$, $\epsilon(100^\circ\text{C}) = 0,09$).

Wat gecompliceerder, maar toch op industriële schaal vrij eenvoudig, is het *electrochemisch* aanbrengen van een oppervlaktelaa op een metalen ondergrond (*galvaniseren*) om een tandem te verkrijgen. Voorbeelden hiervan zijn o.m. zwart nikkel ($\alpha = 0,96$, $\epsilon(100^\circ\text{C}) = 0,07$), dat helaas niet bestand is tegen temperaturen boven 250°C , en zwart chroom, de

meest onderzochte selectieve laag ($\alpha = 0,95$, $\epsilon(100^\circ\text{C}) = 0,15$). Deze laatstgenoemde laag is overigens een goed voorbeeld van samenwerkende effecten voor een goede selectiviteit. De laag is namelijk een samengesteld materiaal (chromoedeeltjes in chromoxide), heeft ook nog een ruw oppervlak en gebruikt, zoals de meeste tandems, interferentie.

Op laboratoriumschaal worden vaak vacuümdepositie technieken gebruikt. Met deze technieken kunne laagjes met zeer goede eigenschappen worden gemaakt. Naast electrochemische technieken worden dan ook enkele van deze vacuüm-technieken ook op grotere schaal uitgeprobeerd met oog op industriële toepassing. Ten eerste kunnen we de CVD - techniek noemen ("chemical vapor deposition", het neerslaan van een laag uit een chemische reactie in een heet dampmengsel),

onder meer gebruikt om halfgeleidermetaal tandems met silicium te maken ($\alpha = 0,76$, $\epsilon(500^\circ\text{C}) = 0,07$). Met deze techniek kunnen ook zeer fijn gestructureerde selectieve ruwe oppervlakken, bijvoorbeeld van wolfram, worden gemaakt. Ten tweede kunnen materialen in vacuüm in dunne laagjes worden *opgedampt* (verdamppt door verhitten en vervolgens neergeslagen). Hiermee zijn met name veel laagjes systemen gemaakt, maar bijvoorbeeld ook een tandem met loodsulfide ($\alpha = 0,98$, $\epsilon(240^\circ\text{C}) = 0,20$). Tenslotte zijn er nog verscheidene variëteiten van "sputteren" oftewel verstuiwen in een elektrische ontlading. Hiermee zijn vele goede selectieve oppervlakken gemaakt. Voorbeelden zijn de AMA-meer-laagjes systemen (aluminiumoxide-metaal-aluminiumoxide, $\alpha = 0,85$, $\epsilon(500^\circ\text{C}) = 0,11$) en tandems met een staal-koolstof ab-

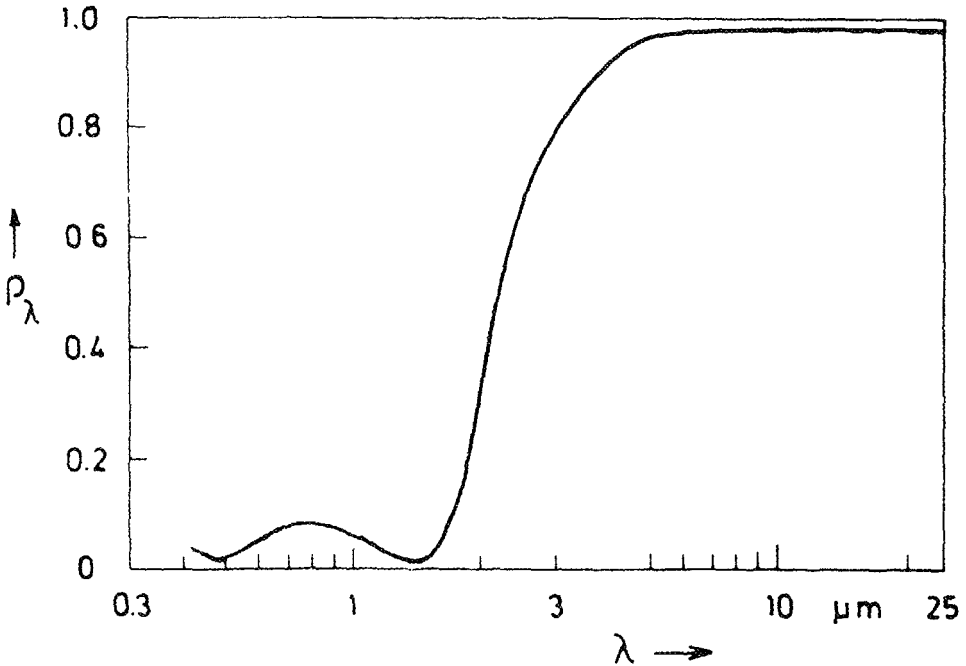


Fig. 4
Reflectie van een ruw spectraal-selectief oppervlak zoals afgebeeld in fig.3., als functie van de golflengte.

sorber ($\alpha = 0,93$, $\epsilon(100^\circ\text{C}) = 0,04$). In onze groep aan de Rijksuniversiteit Groningen passen wij deze techniek toe op tandems met nikkel-koolstof cermets ($\alpha = 0,80$, $\epsilon(150^\circ\text{C}) = 0,03$), met nikkelnitride ($\alpha = 0,84$, $\epsilon(150^\circ\text{C}) = 0,04$) en met chroomnitride op een ruw oppervlak ($\alpha = 0,90$, $\epsilon(100^\circ\text{C}) = 0,04$). In fig.3 is een electronen-microscoop opname van een dergelijk ruw oppervlak te zien, in fig.4 een reflectie kromme.

Alle genoemde selectieve lagen kunnen in het algemeen rechtstreeks op de absorberplaat van de collector worden aangebracht. Voor een meer flexibele toepasbaarheid kunnen de lagen worden aangebracht op een metaalfolie, eventueel zelfklevend. Een voorbeeld van een nu al commercieel vervaardigd spectraal-selectief folie is Maxorb (nikkeloxide op nikkel, $\alpha = 0,97$, $\epsilon(100^\circ\text{C}) = 0,12$).

Voor een optimaal flexibele toepasbaarheid zou men het liefst een *spectraal-selectieve verf* hebben. Er wordt dan ook vrij veel onderzoek naar zo'n verf gedaan. Er zijn daarbij twee alternatieven die echter beide problemen geven. Ten eerste kunnen we een tandem absorber maken met verf op metaal, maar dan is de laagdikte zeer belangrijk, dus is de verf moeilijk toepasbaar (voorbeeld: ijzeroxide in verbindmiddel, $\alpha = 0,9$, $\epsilon(100^\circ\text{C}) = 0,24$). Ten tweede kan de verf een intrinsiek selectief materiaal zijn. De dikte is dan niet meer belangrijk. Er zijn echter geen materialen bekend die voldoende selectief zijn (onderzocht is bijvoorbeeld ijzeroxide in verbindmiddel met aluminium "flakes", $\alpha = 0,97$, $\epsilon(100^\circ\text{C}) = 0,31$). Deze selectieve verven zijn grotendeels nog in het stadium van onderzoek.

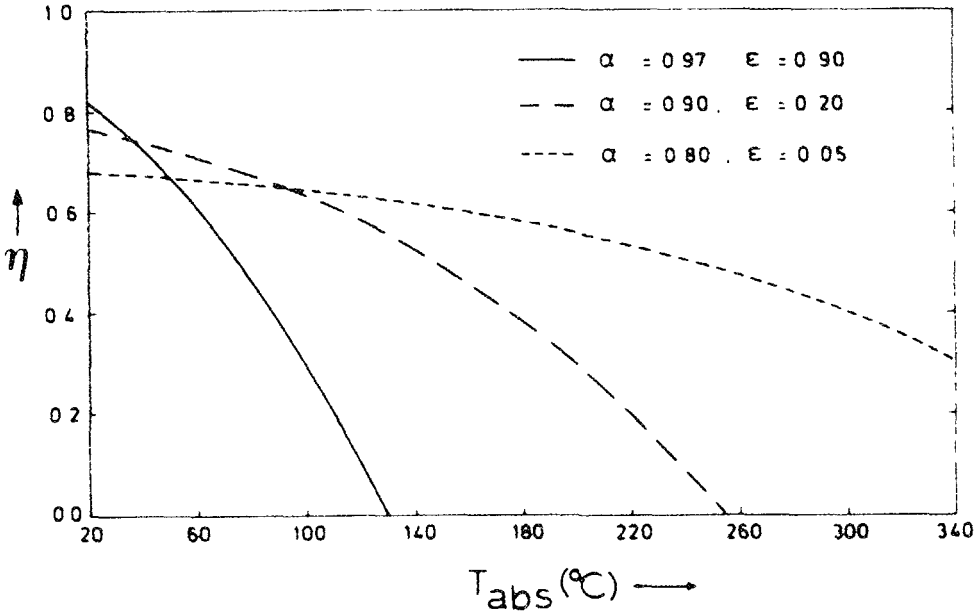


Fig. 5
Het momentane rendement van zonnecollectoren met verschillend oppervlak als functie van de temperatuur van de absorberplaat, bij een omgevingstemperatuur van 20°C .

IV. Welk selectief oppervlak waar?

Er is bij het noemen van de fabricagemethoden niet ingegaan op andere dan de spectraal-selectieve kwaliteiten van de genoemde oppervlakken. In de praktijk zijn er nog vele andere eigenschappen van het oppervlak van belang, zoals het temperatuurbereik dat het kan verdragen, de levensduur en de fabricagekosten. Deze eigenschappen zullen vaak een belangrijke rol spelen bij de keuze van een selectief oppervlak voor een bepaalde collector. Zo zal in een hoge prestatie collector met sterk geoptimaliseerde isolatie de kostprijs van het oppervlak hoger mogen zijn als daarmee een lagere emissie bereikt wordt, omdat dergelijke collectoren bij hoge temperaturen werken en als belangrijkste verliespost de emissie van warmtestraling hebben. In een eenvoudige vlakke plaat collector kan meestal wel een oppervlak met een wat hogere emissie, maar een lagere kostprijs worden gekozen.

Ter illustratie is in fig. 5 het rendement van een zonnecollector als functie van de absorbertemperatuur getekend voor verschillende a en ϵ combinaties: een vrijwel geheel zwart oppervlak ($a = 0,97$, $\epsilon = 0,90$), een vrij goed selectief oppervlak ($\epsilon = 0,90$, $\epsilon = 0,20$) en een oppervlak met zeer lage emissie, wat meestal gepaard gaat met een wat lagere absorptie ($\epsilon = 0,80$, $\epsilon = 0,05$). Voor de eenvoud is hier aangenomen dat ϵ niet van de temperatuur afhangt en zijn de verliezen door geleiding en convectorie verwaarloosd.

We zien dat bij lage temperaturen (bijvoorbeeld voor vlakke plaat collectoren van eenvoudig type) een zwart oppervlak redelijk voldoet, maar dat voor het werken met hogere collectortemperaturen (zoals bijvoorbeeld in geëvacueerde hoge prestatie collectoren) een spectraal-selectief oppervlak met een lage emissie absoluut noodzakelijk is.