



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102287940 B

(45) 授权公告日 2013.02.27

(21) 申请号 201110123869.1

WO 01/58681 A1, 2001.08.16,

(22) 申请日 2011.05.13

CN 101737982 A, 2010.06.16,

(73) 专利权人 福州大学

地址 350108 福建省福州市闽侯县上街镇大学城学园路2号福州大学新区

万倩等.NiO-Al₂O₃ 太阳能选择性吸收薄膜的制备与性能研究.《表面技术》.2011,第40卷(第02期),

审查员 张静

(72) 发明人 赵剑曦 李镇祥

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限公司 35100

代理人 蔡学俊

(51) Int. Cl.

F24J 2/48(2006.01)

B32B 9/04(2006.01)

B32B 15/00(2006.01)

G23C 20/08(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101793437 A, 2010.08.04,

CN 101561613 A, 2009.10.21,

US 2008/0146440 A1, 2008.06.19,

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种太阳光热转换吸收膜系及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种太阳光热转换吸收膜系及其制备方法,该转换吸收膜系为三层结构,由吸收底层、吸收中间层和减反射顶层构成;所述吸收底层和吸收中间层是由过渡金属 M 盐与铝盐构成的不同 M 盐含量的 M-Al₂O₃ 混合水溶胶制备;所述减反射顶层由 Al₂O₃ 溶胶、SiO₂ 溶胶、Al₂O₃-SiO₂ 混合溶胶制备。该膜系制备成本低廉,制备方法简单易行,对环境无污染;且膜系的光学性能达到实际应用要求,即太阳能吸收率大于 0.90,发射率小于 0.10。

1. 一种太阳光热转换吸收膜系的制备方法,其特征在于:所述太阳光热转换吸收膜系为三层结构,由吸收底层、吸收中间层和减反射顶层构成;所述吸收底层和吸收中间层由不同过渡金属 M 含量的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶制备;所述减反射顶层由 Al_2O_3 溶胶、 SiO_2 溶胶或 $Al_2O_3-SiO_2$ 混合溶胶制备;

所述太阳光热转换吸收膜系是由水溶胶—凝胶法制备而成,所述制备方法包括如下步骤:

a) 制备 M 溶胶;将螯合剂、过渡金属 M 盐按质量比 20:80-70:30 加到水中,持续搅拌直至获得澄清的 M 溶胶;

b) 制备 Al_2O_3 溶胶;将螯合剂、铝盐按质量比 20:80-70:30 加到水中,持续搅拌直至获得澄清的 Al_2O_3 溶胶;

c) 制备 SiO_2 溶胶;

d) 将步骤 a) 的 M 溶胶和步骤 b) 的 Al_2O_3 溶胶按 M 和 Al 的摩尔比 70:30-90:10 混合,加入润湿剂,搅拌均匀后,得到吸收底层的高金属含量的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶;

e) 将步骤 a) 的 M 溶胶和步骤 b) 的 Al_2O_3 溶胶按 M 和 Al 的摩尔比 20:80-60:40 混合,加入润湿剂,搅拌均匀后,得到吸收中间层的中等金属含量的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶;

f) 将步骤 b) 的 Al_2O_3 溶胶和步骤 c) 的 SiO_2 溶胶按 Al 和 Si 的摩尔比 90:10-10:90 混合,搅拌均匀后,得到减反射顶层的 $Al_2O_3-SiO_2$ 混合水溶胶或直接选自 Al_2O_3 溶胶或 SiO_2 溶胶;

g) 将高金属含量的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶以旋涂法、喷涂法或提拉法在金属基底上成膜,经干燥和惰性气氛下热处理得到高金属含量的 $M-Al_2O_3$ 吸收底层;

h) 将中等金属含量的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶以旋涂法、喷涂法或提拉法在高金属含量的 $M-Al_2O_3$ 吸收底层上成膜后,经干燥和惰性气氛下热处理得到中等金属含量的 $M-Al_2O_3$ 吸收中间层;

i) 将减反射顶层溶胶以旋涂法、喷涂法或提拉法在中等金属含量的 $M-Al_2O_3$ 吸收中间层上成膜后,经干燥和惰性气氛下热处理得到减反射顶层,获得所述光热转换吸收膜系。

2. 根据权利要求 1 所述的太阳光热转换吸收膜系的制备方法,其特征在于:所述吸收底层的 $M-Al_2O_3$ 中 M 的摩尔含量为 70-90%。

3. 根据权利要求 1 所述的太阳光热转换吸收膜系的制备方法,其特征在于:所述吸收中间层的 $M-Al_2O_3$ 中 M 的摩尔含量为 20-60%。

4. 根据权利要求 1 所述的太阳光热转换吸收膜系的制备方法,其特征在于:所述过渡金属 M 盐选自 Ni、Co、Cu、Ag、Pt、Au、Pd 或 Fe 中的一种的硝酸盐、卤化盐、羧酸盐、氢氧化盐、碳酸盐、磷酸盐或硫酸盐。

5. 根据权利要求 1 所述的太阳光热转换吸收膜系的制备方法,其特征在于:所述铝盐为硝酸铝或三氯化铝、烷氧基铝。

6. 根据权利要求 1 所述的太阳光热转换吸收膜系的制备方法,其特征在于:所述螯合剂为柠檬酸、乙二胺四乙酸、草酸、琥珀酸、己二酸、酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、二亚乙基三胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲酰胺或柠檬酸铵。

7. 根据权利要求 1 所述的太阳光热转换吸收膜系的制备方法,其特征在于:所述润湿剂的添加量为 0.1-1.0 wt%,以两种溶胶混合物中总固形物重量计;所述润湿剂选自脂肪醇

聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、氟改性聚氧乙烯醚、有机硅改性聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂。

8. 根据权利要求 1 所述的太阳光热转换吸收膜系的制备方法,其特征在于:所述惰性气氛为 N_2 ;所述干燥的温度为 $50-90^{\circ}C$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的太阳光热转换吸收膜系的制备方法,其特征在于:所述热处理的升温速率为 $1^{\circ}C/min-50^{\circ}C/min$,热处理的温度为 $500-650^{\circ}C$,热处理时间为 $0.5h \sim 3h$ 。

一种太阳光热转换吸收膜系及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于功能材料技术领域,涉及一种太阳光热转换吸收膜系及其制备方法。

背景技术

[0002] 太阳光热转换吸收薄膜是太阳能集热器最重要和最核心的部分,在太阳能热利用领域中起着关键作用,其制造成本的高低及性能的好坏直接影响着太阳能热利用的推广。 $M-Al_2O_3$ 复合薄膜是一种金属陶瓷薄膜,具有优异的光学性能和稳定性,广泛用作太阳能集热器表面。目前,常见的薄膜制备方法有真空蒸发、溅射成膜和离子镀等物理气相沉积方法以及电镀、阳极氧化等电化学沉积方法。但电化学方法中使用了大量磷酸盐,氰化物等有害物质,环境污染严重;物理气相沉积方法虽然少有环境污染,但需要昂贵的设备以实现高真空度,增加了薄膜制备成本。相比较而言,溶胶-凝胶法制备薄膜具有工艺简便、设备要求低以及适合于大面积制膜等优点,能有效降低金属陶瓷薄膜的制备成本;同时,通过选用环境友好的化学原料制备溶胶,薄膜的制备又符合绿色化学的理念,因而是极具潜力和希望的一种薄膜制备方法。尽管溶胶-凝胶法已经用于制备薄膜数十年,但迄今为止仅见数篇文献报道 Al_2O_3 基太阳光热转换吸收薄膜的溶胶-凝胶法制备。2007年, Bostrom 等报道了以有机酸为胶溶剂、醇为溶剂的溶胶-凝胶法制备的 $Ni-Al_2O_3$ 太阳光热转换吸收膜系 [T. Bostrom, G. Westin, E. wackelgard, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 91 38-43 (2007)]; 2010年,赵剑曦等也公开了一种基于溶胶-凝胶法制备的 $Ni-Al_2O_3$ 太阳光热转换吸收膜系,他们以无机酸为胶溶剂,有机或无机铝盐、镍盐,螯合剂为原料,在脂肪醇中制备了镍溶胶和铝溶胶,再将两溶胶混合得到 $Ni-Al_2O_3$ 溶胶,然后经成膜和惰性气氛热处理,直接生成吸收薄膜。但这两种方法均以有机醇为溶剂,显然不如水溶剂环保,成本也相对较高。相比有机醇溶剂,水剂下成溶胶的难度大,迄今未见水溶胶-凝胶法制备 Al_2O_3 基太阳光热转换吸收膜系的相关报道。

发明内容

[0003] 为解决上述问题,本发明提供了一种太阳光热转换吸收膜系及其制备方法,该膜系制备成本低廉,制备方法简单易行,对环境无污染;且膜系的光学性能达到实际应用要求,即太阳能吸收率大于 0.90,发射率小于 0.10。

[0004] 本发明是通过如下技术方案实施的:

[0005] 本发明的太阳光热转换吸收膜系,其特征在于:所述太阳光热转换吸收膜系为三层结构,由吸收底层、吸收中间层和减反射顶层构成;所述吸收底层和吸收中间层是由过渡金属 M 盐与铝盐构成的不同 M 盐含量的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶制备;所述 M 表示过渡金属无机盐或过渡金属有机盐中的金属源;所述太阳光热转换吸收膜系的水溶胶-凝胶法制备如下:以水为溶剂,过渡金属 M 盐、铝盐、螯合剂为原料,将过渡金属 M 盐与铝盐分别与螯合剂制成 M 溶胶和 Al_2O_3 溶胶;然后将上述两种溶胶混合并加入润湿剂作为前驱液,在金属基底上制备两层成分渐变的氧化铝基吸收膜和减反射顶层构成了光热转换吸收膜系。

[0006] 其中所述过渡金属 M 盐为 Ni、Co、Cu、Ag、Pt、Au、Pd 或 Fe 中的一种的硝酸盐、卤化盐、羧酸盐、氢氧化盐、碳酸盐、碱式碳酸盐、磷酸盐或硫酸盐。

[0007] 所述铝盐为硝酸铝或三氯化铝、烷氧基铝。

[0008] 所述螯合剂为含羧基、羰基、酯基、胺基、羟基、酰胺基或羧酸根的化合物,包括柠檬酸、乙二胺四乙酸、草酸、琥珀酸、己二酸、酒石酸、苹果酸、乳酸、乙酰丙酮、乙酰乙酸乙酯、二亚乙基三胺、单乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、甲酰胺或柠檬酸铵。

[0009] 所述润湿剂选自脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、氟改性聚氧乙烯醚、有机硅改性聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂。

[0010] 所述的高金属含量的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶中 M 的含量为 70-90%;所述的中等金属含量的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶中 M 的含量为 20-60%。

[0011] 所述减反射顶层选自 Al_2O_3 溶胶、 SiO_2 溶胶、 $Al_2O_3-SiO_2$ 混合水溶胶。

[0012] 本发明所述的一种基于水溶胶-凝胶法制备的太阳光热转换吸收膜系,其具体制备步骤如下:

[0013] a) M 溶胶的制备:将螯合剂、过渡金属 M 盐按质量比 20:80-70:30 加到水中,持续搅拌直至获得澄清的 M 溶胶;所述 M 表示过渡金属无机盐或过渡金属有机盐中的金属源;

[0014] b) Al_2O_3 溶胶的制备:将螯合剂、铝盐按质量比 20:80-70:30 加到水中,持续搅拌直至获得澄清的 Al_2O_3 溶胶;

[0015] c) SiO_2 溶胶的制备:将烷氧基硅烷、水和盐酸在搅拌下相混合,持续搅拌直至获得均相且澄清的 SiO_2 溶胶;所述烷氧基硅烷和水的摩尔比 ≤ 0.2 ,烷氧基硅烷和盐酸的摩尔比为 0.01:1-0.1:1;

[0016] d) 将步骤 a) 的 M 溶胶和步骤 b) 的 Al_2O_3 溶胶按 M 和 Al 的摩尔比 70:30-90:10 混合,加入润湿剂,搅拌均匀后,得到高金属含量的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶;

[0017] e) 将步骤 a) 的 M 溶胶和步骤 b) 的 Al_2O_3 溶胶按 M 和 Al 的摩尔比 20:80-60:40 混合,加入润湿剂,搅拌均匀后,得到中等金属含量的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶;

[0018] f) 将步骤 b) 的 Al_2O_3 溶胶和步骤 c) 的 SiO_2 溶胶按 Al 和 Si 的摩尔比 90:10-10:90 混合,搅拌均匀后,得到 $Al_2O_3-SiO_2$ 混合水溶胶;

[0019] g) 将高金属含量的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶以旋涂法、喷涂法或提拉法在金属基底上成膜,经干燥和惰性气氛下热处理得到高金属含量的 $M-Al_2O_3$ 吸收底层;

[0020] h) 将中等金属含量的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶以旋涂法、喷涂法或提拉法在高金属含量的 $M-Al_2O_3$ 吸收底层上成膜后,经干燥和惰性气氛下热处理得到中等金属含量的 $M-Al_2O_3$ 吸收中间层;

[0021] i) 将减反射顶层溶胶以旋涂法、喷涂法或提拉法在中等金属含量的 $M-Al_2O_3$ 吸收中间层上成膜后,经干燥和惰性气氛下热处理得到减反射顶层,获得所述光热转换吸收膜系。

[0022] 所述惰性气氛为 N_2 ;所述干燥的温度为 50-90° C。所述热处理的升温速率为 1° C/min-50° C/min,热处理的温度为 500-650° C,热处理时间为 0.5h ~ 3h。

[0023] 本发明的显著优点是:本发明采用溶胶-凝胶制备技术,以环境友好的水为溶剂,制备吸收薄膜的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶,溶胶制备方法简单易行,原料易得,成本低廉;将加入润湿剂的 $M-Al_2O_3$ 混合水溶胶于金属基底上成膜后,在惰性气氛下经热处理可直接得到

M-Al₂O₃ 吸收层, 薄膜制备工艺简便、设备要求低、对环境无污染, 且制备的 M-Al₂O₃ 太阳能光热转换吸收膜系的太阳能吸收率皆在 0.9 以上, 可广泛用于太阳能光热转换领域的集热表面制备。

具体实施方式

[0024] 以下为本发明的具体实施案例, 进一步描述本发明, 但是本发明不仅限于此。

[0025] 实施例 1

[0026] 最佳实施例

[0027] 1、搅拌下依次将 21.0g 柠檬酸、29.1g 六水硝酸镍加入到 50mL 水中, 继续搅拌直至获得澄清的 2.0mol/L 的 Ni 溶胶。

[0028] 2、搅拌下依次将 21.0g 柠檬酸、37.5g 九水硝酸铝加入到 50mL 水中, 继续搅拌直至获得澄清 2.0mol/L 的 Al₂O₃ 溶胶。

[0029] 3、室温下将 15.3g 正硅酸乙酯和 50mL 含 0.001wt% HNO₃ 的水溶液混合, 并加入 0.1 wt% 有机硅改性聚氧乙烯醚表面活性剂和 0.1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9, 持续搅拌至获得均相且澄清透明的 1.6mol/L 的 SiO₂ 溶胶。

[0030] 4、将 Ni 溶胶和 Al₂O₃ 溶胶按 Ni :Al 摩尔比 =80:20 混合并加入 1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9, 搅拌均匀后, 获得镍含量为 80% 且具有合适润湿性能的 Ni-Al₂O₃ 混合水溶胶。

[0031] 5、将 Ni 溶胶和 Al₂O₃ 溶胶按 Ni :Al 摩尔比 =40:60 混合并加入 0.1 wt% 有机硅改性聚氧乙烯醚表面活性剂和 0.1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9, 搅拌均匀后, 获得镍含量为 40% 且具有合适润湿性能的 Ni-Al₂O₃ 混合水溶胶。

[0032] 6、将 0.4mL 镍含量为 80%, 浓度为 2.0mol/L 的 Ni-Al₂O₃ 混合水溶胶滴于磷酸溶液中超声处理后的长宽各为 35mm 铝片上, 待混合水溶胶在铝片上完全铺展后, 以 3000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜, 所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后, 置于管式炉中, 在 N₂ 气氛下以 5° C/min 速率升温至 600° C, 恒温 1h, 自然冷却至 200° C 后取出, 得到镍含量为 80% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收底层。

[0033] 7、将 0.4mL 镍含量为 40%, 浓度为 2.0mol/L 的 Ni-Al₂O₃ 混合水溶胶滴于镍含量为 80% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收底层上, 待混合水溶胶完全铺展后, 以 4000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜, 所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后, 置于管式炉中, 在 N₂ 气氛下以 5° C/min 速率升温至 600° C, 恒温 1h, 自然冷却至 200° C 后取出, 得到镍含量为 40% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收中间层。

[0034] 8、将 0.4mL 浓度为 1.6mol/L 的 SiO₂ 溶胶滴于镍含量为 40% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收中间层上, 待溶胶完全铺展后, 以 3000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜, 所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后, 置于管式炉中, 在 N₂ 气氛下以 5° C/min 速率升温至 600° C, 恒温 1h, 自然冷却至 200° C 后取出, 得到 SiO₂ 减反射顶层。

[0035] 制备的 Ni-Al₂O₃ 膜系表面色泽均匀, 无微裂纹, 其对太阳能的吸收率可达 0.95, 发射率为 0.03。

[0036] 实施例 2

[0037] 1. 将 21.0g 柠檬酸、29.1g 六水硝酸镍加入到 50mL 水中, 在搅拌回流下升温至

90° C 后,向其加入 24.8g 乙二醇,直至获得澄清的 2.0mol/L 的 Ni 溶胶。

[0038] 2. 将 21.0g 柠檬酸、37.5g 六水硝酸铝加入到 50mL 水中,在搅拌回流下升温至 90° C 后,向其加 24.8g 乙二醇,直至获得澄清的 2.0mol/L 的 Al_2O_3 溶胶。

[0039] 3. 室温下将 15.3g 正硅酸乙酯和 50mL 含 0.005wt% HNO_3 的水溶液混合,并加入 0.1 wt% 有机硅改性聚氧乙烯醚表面活性剂和 0.1 wt% 的酚基聚氧乙烯醚 TX-100,持续搅拌至获得均相且澄清透明的 1.6mol/L 的 SiO_2 溶胶。

[0040] 4. 将 Ni 溶胶和 Al_2O_3 溶胶按 Ni :Al 摩尔比 =90:10 混合并加入 0.5 wt% 的酚基聚氧乙烯醚 TX-100,搅拌均匀后,获得镍含量为 90% 且具有合适润湿性能的 Ni- Al_2O_3 溶胶。

[0041] 5. 将 Ni 溶胶和 Al_2O_3 溶胶按 Ni :Al 摩尔比 =40:60 混合并加入 0.1 wt% 有机硅改性聚氧乙烯醚表面活性剂和 0.5 wt% 的酚基聚氧乙烯醚 TX-100,搅拌均匀后,获得镍含量为 40% 且具有合适润湿性能的 Ni- Al_2O_3 溶胶。

[0042] 6. 将 0.4mL 镍含量为 90%,浓度为 2.0mol/L 的 Ni- Al_2O_3 混合水溶胶滴于处理后的长宽各为 35mm 铝片上,待混合水溶胶在铝片上完全铺展后,以 3000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜,所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后,置于管式炉中,在 N_2 气氛下以 5° C/min 速率升温至 600° C,恒温 1h,自然冷却至 200° C 后取出,得到镍含量为 90% 的 Ni- Al_2O_3 吸收底层。

[0043] 7. 将 0.4mL 镍含量为 40%,浓度为 2.0mol/L 的 Ni- Al_2O_3 混合水溶胶滴于镍含量为 90% 的 Ni- Al_2O_3 吸收层底上,待混合水溶胶完全铺展后,以 4000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜,所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后,置于管式炉中,在 N_2 气氛下以 5° C/min 速率升温至 600° C,恒温 1h,自然冷却至 200° C 后取出,得到钴含量为 40% 的 Ni- Al_2O_3 吸收中间层。

[0044] 8. 将 0.4mL 浓度为 1.6mol/L 的 SiO_2 溶胶滴于镍含量为 40% 的 Ni- Al_2O_3 吸收底层上,待溶胶完全铺展后,以 2500rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜,所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后,置于管式炉中,在 N_2 气氛下以 5° C/min 速率升温至 600° C,恒温 1h,自然冷却至 200° C 后取出,得到 SiO_2 减反射顶层。

[0045] 制备的 Ni- Al_2O_3 膜系表面色泽均匀,无微裂纹,其对太阳能的吸收率可达 0.94,发射率为 0.03。

[0046] 实施例 3

[0047] 1. 搅拌下依次将 21.9g 乙二胺四乙酸、14.6g 六水硝酸镍加入到 50mL 水中后,向其滴加氨水至溶液 pH 为 10 左右,获得澄清的 1.0mol/L 的 Ni 溶胶。

[0048] 2. 搅拌下依次将 21.9g 乙二胺四乙酸、18.8g 六水硝酸铝加入到 50mL 水中后,向其滴加氨水至溶液 pH 为 10 左右,获得澄清的 1.0mol/L 的 Al_2O_3 溶胶。

[0049] 3. 室温下将 7.6g 正硅酸乙酯和 50mL 含 0.001wt% HNO_3 的水溶液混合,并加入 0.1 wt% 有机硅改性聚氧乙烯醚表面活性剂和 0.1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-6,持续搅拌至获得均相且澄清透明的 0.8mol/L 的 SiO_2 溶胶。

[0050] 4. 将 Ni 溶胶和 Al_2O_3 溶胶按 Ni :Al 摩尔比 =70:30 混合并加入 0.5 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-6,搅拌均匀后,获得镍含量为 70% 且具有合适润湿性能的 Ni- Al_2O_3 溶胶。

[0051] 5. 将 Ni 溶胶和 Al_2O_3 溶胶按 Ni :Al 摩尔比 =40:60 混合并加入 0.1 wt% 有机硅改性聚氧乙烯醚表面活性剂和 0.1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-6,搅拌均匀后,获得镍含量

为 40% 且具有合适润湿性能的 Ni-Al₂O₃ 溶胶。

[0052] 6. 将 0.4mL 镍含量为 70%, 浓度为 1.0mol/L 的 Ni-Al₂O₃ 混合水溶胶滴于处理后的长宽各为 35mm 铝片上, 待混合水溶胶在铝片上完全铺展后, 以 2000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜, 所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后, 置于管式炉中, 在 N₂ 气气氛下以 5° C/min 速率升温至 600° C, 恒温 1h, 自然冷却至 200°C 后取出, 得到镍含量为 70% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收底层。

[0053] 7. 将 0.4mL 镍含量为 40%, 浓度为 1.0mol/L 的 Ni-Al₂O₃ 混合水溶胶滴于镍含量为 70% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收层底上, 待混合水溶胶完全铺展后, 以 3000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜, 所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后, 置于管式炉中, 在 N₂ 气气氛下以 5° C/min 速率升温至 600° C, 恒温 1h, 自然冷却至 200°C 后取出, 得到镍含量为 40% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收中间层。

[0054] 8. 将 0.4mL 浓度为 0.8mol/L 的 SiO₂ 溶胶滴于镍含量为 40% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收中间层上, 待溶胶完全铺展后, 以 2000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜, 所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后, 置于管式炉中, 在 N₂ 气气氛下以 5° C/min 速率升温至 550°C, 恒温 1h, 自然冷却至 200°C 后取出, 得到 SiO₂ 减反射顶层。

[0055] 制备的 Ni-Al₂O₃ 膜系表面色泽均匀, 无微裂纹, 其对太阳能的吸收率可达 0.91, 发射率为 0.04。

[0056] 实施例 4

[0057] 1. 将 21.0g 柠檬酸、29.1g 六水硝酸镍加入到 50mL 水中, 在搅拌回流下升温至 140° C 后, 向其滴加氨水至溶液 pH 为 5 左右, 再加入 24.8g 乙二醇, 直至获得澄清的 2.0mol/L 的 Ni 溶胶。

[0058] 2. 将 21.0g 柠檬酸、37.5g 六水硝酸铝加入到 50mL 水中, 在搅拌回流下升温至 140° C 后, 向其滴加氨水至溶液 pH 为 5 左右, 再加入 24.8g 乙二醇, 直至获得澄清的 2.0mol/L 的 Al₂O₃ 溶胶。

[0059] 3. 室温下将 15.3g 正硅酸乙酯和 50mL 含 0.001wt% HNO₃ 的水溶液混合, 并加入 0.1 wt% 有机硅改性聚氧乙烯醚表面活性剂和 0.1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9, 持续搅拌至获得均相且澄清透明的 1.6mol/L 的 SiO₂ 溶胶。

[0060] 4. 将 Ni 溶胶和 Al₂O₃ 溶胶按 Ni :Al 摩尔比 =80:20 混合并加入 1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9, 搅拌均匀后, 获得镍含量为 80% 且具有合适润湿性能的 Ni-Al₂O₃ 溶胶。

[0061] 5. 将 Ni 溶胶和 Al₂O₃ 溶胶按 Ni :Al 摩尔比 =30:70 混合并加入 0.1 wt% 有机硅改性聚氧乙烯醚表面活性剂和 0.1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9, 搅拌均匀后, 获得镍含量为 30% 且具有合适润湿性能的 Ni-Al₂O₃ 溶胶。

[0062] 6. 将 0.4mL 镍含量为 80%, 浓度为 2.0mol/L 的 Ni-Al₂O₃ 混合水溶胶滴于处理后的长宽各为 35mm 铝片上, 待混合水溶胶在铝片上完全铺展后, 以 5000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜, 所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后, 置于管式炉中, 在 N₂ 气气氛下以 20° C/min 速率升温至 600° C, 恒温 0.5h, 自然冷却至 200°C 后取出, 得到镍含量为 80% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收底层。

[0063] 7. 将 0.4mL 镍含量为 30%, 浓度为 2.0mol/L 的 Ni-Al₂O₃ 混合水溶胶滴于镍含量为 80% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收层底上, 待混合水溶胶完全铺展后, 以 6000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝

胶膜,所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后,置于管式炉中,在 N₂ 气气氛下以 20° C/min 速率升温至 600° C,恒温 0.5h,自然冷却至 200°C 后取出,得到镍含量为 30% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收中间层。

[0064] 8. 将 0.4mL 浓度为 1.6mol/L 的铝溶胶滴于镍含量为 80% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收中间层上,待溶胶完全铺展后,以 3000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜,所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后,置于管式炉中,在 N₂ 气气氛下以 20° C/min 速率升温至 600°C,恒温 0.5h,自然冷却至 200°C 后取出,得到 Al₂O₃ 减反射顶层。

[0065] 制备的 Ni-Al₂O₃ 膜系表面色泽均匀,无微裂纹,其对太阳能的吸收率可达 0.93,发射率为 0.04。

[0066] 实施例 5

[0067] 1、搅拌下依次将 10.5g 柠檬酸、4.6g 氢氧化镍或 6.2g 碱式碳酸镍,继续搅拌直至获得澄清的 1.0mol/L Ni 溶胶。

[0068] 2、搅拌下依次将 10.5g 柠檬酸、12.1g 六水氯化铝加入到 50mL 水中,继续搅拌直至获得澄清的 1.0mol/L Al₂O₃ 溶胶。

[0069] 3、将 0.8mol/L 的镍溶胶和 0.8mol/L 的铝溶胶按摩尔比 95:5 混合,搅拌均匀后,获得镍含量为 95%,浓度为 0.8mol/L 的 Ni-Al₂O₃ 溶胶。

[0070] 4、将 Ni 溶胶和 Al₂O₃ 溶胶按 Ni :Al 摩尔比 =80:20 混合并加入 1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9,搅拌均匀后,获得镍含量为 80% 且具有合适润湿性能的 Ni-Al₂O₃ 溶胶。

[0071] 5、将 Ni 溶胶和 Al₂O₃ 溶胶按 Ni :Al 摩尔比 =20:80 混合并加入 0.1 wt% 有机硅改性聚氧乙烯醚表面活性剂和 0.1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9,搅拌均匀后,获得镍含量为 20% 且具有合适润湿性能的 Ni-Al₂O₃ 溶胶。

[0072] 6、将 0.4mL 镍含量为 80%,浓度为 1.0mol/L 的 Ni-Al₂O₃ 混合水溶胶滴于磷酸溶液中超声处理后的长宽各为 35mm 铝片上,待混合水溶胶在铝片上完全铺展后,以 2000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜,所得凝胶膜在 90° C 烘 10min 后,置于管式炉中,在 N₂ 气气氛下以 50° C/min 速率升温至 550° C,恒温 2h,自然冷却至 200°C 后取出,得到镍含量为 80% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收底层。

[0073] 7、将 0.4mL 镍含量为 20%,浓度为 1.0mol/L 的 Ni-Al₂O₃ 混合水溶胶滴于镍含量为 80% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收层上,待混合水溶胶完全铺展后,以 3000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜,所得凝胶膜在 90° C 烘 10min 后,置于管式炉中,在 N₂ 气气氛下以 50° C/min 速率升温至 550° C,恒温 2h,自然冷却至 200°C 后取出,得到镍含量为 20% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收中间层。

[0074] 8、将 0.4mL 浓度为 1.0mol/L 的 Al₂O₃ 溶胶滴于镍含量为 20% 的 Ni-Al₂O₃ 吸收中间层上,待溶胶完全铺展后,以 4000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜,所得凝胶膜在 60° C 烘 10min 后,置于管式炉中,在 N₂ 气气氛下以 5° C/min 速率升温至 600°C,恒温 1h,自然冷却至 200°C 后取出,得到 Al₂O₃ 减反射顶层。

[0075] 制备的 Ni-Al₂O₃ 膜系表面色泽均匀,无微裂纹,其对太阳能的吸收率可达 0.92,发射率为 0.03。

[0076] 实施例 6

[0077] 1、搅拌下依次将 15.0g 乙酰丙酮、43.6g 六水硝酸镍加入到 50mL 水中,继续搅拌直至获得澄清的 3.0mol/L 的 Ni 溶胶。。

[0078] 2、搅拌下依次将 15.0g 乙酰丙酮、56.2g 六水硝酸铝加入到 50mL 水中,继续搅拌直至获得澄清的 3.0mol/L 的 Al_2O_3 溶胶。

[0079] 3、室温下将 15.3g 正硅酸乙酯和 50mL 含 0.01wt% HNO_3 的水溶液混合,并加入 0.1 wt% 有机硅改性聚氧乙烯醚表面活性剂和 0.1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9,持续搅拌至获得均相且澄清透明的 1.6mol/L 的 SiO_2 溶胶。

[0080] 4、将 Ni 溶胶和 Al_2O_3 溶胶按 Ni :Al 摩尔比 =80:20 混合并加入 1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9,搅拌均匀后,获得镍含量为 80% 且具有合适润湿性能的 Ni- Al_2O_3 溶胶。

[0081] 5、将 Ni 溶胶和 Al_2O_3 溶胶按 Ni :Al 摩尔比 =40:60 混合并加入 0.1 wt% 有机硅改性聚氧乙烯醚表面活性剂和 0.1 wt% 的脂肪醇聚氧乙烯醚 AEO-9,搅拌均匀后,获得镍含量为 40% 且具有合适润湿性能的 Ni- Al_2O_3 溶胶。

[0082] 6、将 0.4mL 镍含量为 80%,浓度为 3.0mol/L 的 Ni- Al_2O_3 混合水溶胶滴于磷酸溶液中超声处理后的长宽各为 35mm 铝片上,待混合水溶胶在铝片上完全铺展后,以 4000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜,所得凝胶膜在 50° C 烘 10min 后,置于管式炉中,在 N_2 气氛下以 5° C/min 速率升温至 600° C,恒温 1h,自然冷却至 200° C 后取出,得到镍含量为 80% 的 Ni- Al_2O_3 吸收底层。

[0083] 10、将 0.4mL 镍含量为 40%,浓度为 3.0mol/L 的 Ni- Al_2O_3 混合水溶胶滴于镍含量为 80% 的 Ni- Al_2O_3 吸收层上,待混合水溶胶完全铺展后,以 4000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜,所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后,置于管式炉中,在 N_2 气氛下以 5° C/min 速率升温至 600° C,恒温 1h,自然冷却至 200° C 后取出,得到镍含量为 40% 的 Ni- Al_2O_3 吸收中间层。

[0084] 8、将 0.4mL 浓度为 1.6mol/L 的 SiO_2 溶胶滴于镍含量为 40% 的 Ni- Al_2O_3 吸收中间层上,待溶胶完全铺展后,以 3000rpm 的转速旋涂 30s 制备凝胶膜,所得凝胶膜在 80° C 烘 10min 后,置于管式炉中,在 N_2 气氛下以 5° C/min 速率升温至 550° C,恒温 1h,自然冷却至 200° C 后取出,得到 SiO_2 减反射顶层。

[0085] 制备的 Ni- Al_2O_3 膜系表面色泽均匀,无微裂纹,其对太阳能的吸收率可达 0.94,发射率为 0.03。

[0086] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。