

研究论文

铁基氧化物微颗粒的光谱辐射特性

黄兴, 张筱娴, 帅永, 袁远, 李炳熙

(哈尔滨工业大学能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 太阳能热化学制氢过程中金属氧化物颗粒物性随反应温度、波长以及组分发生改变且其对反应过程的能量传递起着重要的作用。为了获得金属氧化物的光谱辐射特性, 搭建了光谱透反射测量系统。首先, 通过一系列实验测量校核了该系统测量结果的精确性以及稳定性。其次, 研究了含有 NiFe_2O_4 金属氧化物颗粒的溴化钾压片在光谱区间 $0.3\sim 1.2\ \mu\text{m}$ 的透过率。结果表明: 该系统具有良好的测试精度; NiFe_2O_4 压片的透过率随波长的增大而增大, 随厚度的增大而减小; 在部分光谱处均存在透过率振荡现象, 意味着颗粒在该波段区间存在吸收效果。上述研究为太阳能热化学制氢过程中的反应颗粒的辐射特性的反演提供了实验基础, 同时也为太阳能反应器内传热、传质模型的建立提供了理论基础。

关键词: 辐射物性; 实验测量; 金属氧化物; 光谱; 太阳能制氢

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20150282

中图分类号: TK 511

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2015) S1—0308—06

Spectral radiation property investigation of iron based oxide micro-particles

HUANG Xing, ZHANG Xiaoxian, SHUAI Yong, YUAN Yuan, LI Bingxi

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China)

Abstract: The radiative property of metallic oxide during solar hydrogen production process varies with reaction temperature, wavelength and component and it plays a important role during energy transfer process. In order to acquire the spectral radiative property of metallic oxide during $0.3\sim 1.2\ \mu\text{m}$, an experimental system is built. Some experiments are applied to validate the measuring accuracy of this system. Then the transmittance of NiFe_2O_4 particles are obtained based on KBr pellet method. The experimental results show that the system has a good performance on radiative measurement. The transmittance of sample increases with increase of wavelength and decreases with increase of sample thickness. There are many localized fluctuations are also observed in all sample types, which suggesting possible sharp peaks in the absorption coefficient of iron based oxide at these wavelengths. The above investigation will provide a base for a detailed radiative transfer analysis to quantify the radiative properties, like extinction coefficient, scattering albedo and scattering phase function, etc., and provide the basis for developing heat transfer model in thermo-chemical hydrogen production process in the future.

Key words: radiation property; experimental measurement; metallic oxide; spectrum; solar hydrogen production

2015-03-09 收到初稿, 2015-03-17 收到修改稿。

联系人: 帅永。第一作者: 黄兴 (1986—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51276049); 新世纪优秀人才支持计划(NCET-13-0173)。

Received date: 2015-03-09.

Corresponding author: Prof. SHUAI Yong, shuaiyong@hit.edu.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (51276049) and the Program for New Century Excellent Talents in University(NCET-13-0173).

引言

太阳能制氢方法是通过将聚集后的太阳辐射作为高温热源来驱动化学反应过程, 通过化学循环过程来制取氢气从而实现太阳能向化学能的转换过程^[1-3]。通过太阳能制氢方法, 不仅可以实现水的清洁制氢, 而且可以克服传统制氢过程的高能耗、减少现有制氢工艺的污染物排放^[4-5]。由于太阳能制氢方法具有制氢效率高、成本较低、技术相对成熟等优点, 因此具有较大的市场以及良好的发展潜力^[6]。在太阳能热化学制氢反应过程中, 金属氧化物颗粒往往同时承担着太阳能吸收体、化学反应物两种角色^[7-9]。由于这些金属粒子直接受太阳辐照和高温内壁面辐射照射, 其热物性, 尤其是辐射物性(吸收、散射、衰减等), 随着温度和组分的变化而剧烈变化。颗粒辐射物性的改变不仅直接影响系统的传热、传质和化学反应速率, 而且对太阳能热化学反应器的设计、模拟以及优化都有重要影响。目前金属氧化物颗粒的辐射物性主要采用理论与实验相结合的方法开展研究。理论分析可更好地了解颗粒形态、光学常数等参数对其辐射特性的影响; 而实验方法可以获得颗粒的真实辐射特性, 同时也可以修正或改进理论模型。

Lopes 等^[10]采用离散坐标法建立了预测等温颗粒填充床的方向光谱发射率。Ozer^[11]采用硅胶凝胶旋转涂抹方法获得了 CeO_2 薄膜, 采用光谱仪获得了该薄膜的透过率。基于实验结果结合分光光度法得到了该 CeO_2 薄膜的折射率、吸收系数以及衰减系数。Sadooghi^[12]研究了陶瓷层半透明介质中的瞬态辐射与导热热传递, 得到了介质内温度分布; 同时也研究了陶瓷折射率、光学厚度等参数对温度分布的影响。Osinga 等^[13]通过实验研究了 ZnO 与 C 混合颗粒的透过率, 基于实验结果采用 MCRIM 结合 Mie 理论获得了上述颗粒的衰减因子、反照度以及散射相函数; 他指出混合颗粒的组分以及成分与混合颗粒的辐射物性密切相关。李强等^[14]采用磁控溅射法对蓝宝石表面镀膜, 借此提高蓝宝石高温强度以及透过率; Ruan 等^[15]采用 Mie 理论和 K-K 关联式并结合实验数据研究了飞灰云雾颗粒在光谱区间 $1.0\sim 25\ \mu\text{m}$ 的复折射率。Coray 等^[16]采用实验研究了热化学反应过程中 ZnO 颗粒的热辐射特性; Liang 等^[17]和 Ganesan 等^[18]实验研究了太阳能热化学制氢过程中致密以及多孔氧化铈压片在波长 $0.3\sim 1.7\ \mu\text{m}$ 之间的透过率; 张顺德等^[19]研究了石英

光学窗口样片在 $300\sim 1000\ \text{K}$ 温度范围的光谱透过率; Marti 等^[20-21]实验研究了悬浮黑色 SiC 颗粒的光谱透过率, 基于实验结果采用 Mie 理论研究了 SiC 颗粒的衰减系数、反照度以及散射相函数。之后他对比研究了不同浓度时的绿色 SiC 和黑色 SiC 的辐射特性, 结果表明在相同浓度时两类 SiC 的散射相函数都类似, 衰减系数与 Kavinay 和 Singh 关系式吻合良好。Wheeler 等^[22]采用数值方法预测了 3D 有序多孔 CeO_2 颗粒在光谱区间 $0.29\sim 10\ \mu\text{m}$ 的光谱辐射特性, 研究结果表明在光谱区间 $0.56\sim 1\ \mu\text{m}$ 时颗粒的散射以及吸收效率与颗粒的方向密切相关。

本文作者搭建了一个用于太阳能热化学制氢过程反应颗粒的辐射特性测量系统。为了校核该系统测量结果的稳定性以及精确性, 采用该系统测量了几种已知透过率的样品。之后采用该系统研究了含有 NiFe_2O_4 金属氧化物颗粒的溴化钾压片在光谱区间 $0.3\sim 1.2\ \mu\text{m}$ 之间的透过率。上述研究为太阳能热化学制氢过程中的反应颗粒的辐射特性的反演提供了实验基础, 同时也为太阳能反应器内传热、传质模型的建立提供了理论基础。

1 实验系统与原理

1.1 实验系统

本文所搭建透反射光谱测试系统如图 1 所示。该系统可用来测量直径 $30\ \text{mm}$ 以内、厚度 $1\sim 20\ \text{mm}$ 的样片在 $0.25\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 的透过率以及 $0.2\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 的反射率。由氙灯和钨灯组成的复合光源, 可以提供连续且平缓的紫外-可见-近红外的宽光谱辐射, 是测量透射、吸收以及反射光谱的理想光源。该系统主要由以下部件构成: 1) 氙灯: 额定功率为 $30\ \text{W}$, 光谱范围为 $0.2\sim 0.4\ \mu\text{m}$; 2) 钨灯: 额定功率为 $75\ \text{W}$, 光谱范围为 $0.36\sim 2.5\ \mu\text{m}$; 3) 滤光片轮: 自动过滤不需要的辐射光谱; 4) 斩波器: 将电压值固定的直流电转换为电压值可变的直流电源装置; 5) 单色仪: 通过改变出射光轴的离轴角度达到消除色差的目的; 6) 准直镜: 保证辐射光谱与聚焦光学元件之间光束的准直性; 7) 平面反射镜: 将辐射光谱反射到积分球内; 8) 积分球: 测量样片的透过率或反射率; 9) 硅探测器: 响应光谱范围为 $0.2\sim 1.1\ \mu\text{m}$; 10) 铟镓砷探测器: 响应光谱范围为 $0.8\sim 2.6\ \mu\text{m}$; 11)、12) 样片托架: 放置样片; 13) 锁相放大器: 根据斩波器提供的参考频率, 精确地将淹没在噪声、干扰背景中微弱信号测出; 14) 数据采集系统以及软件操作系统: 实验系统操作以及数据后处理。

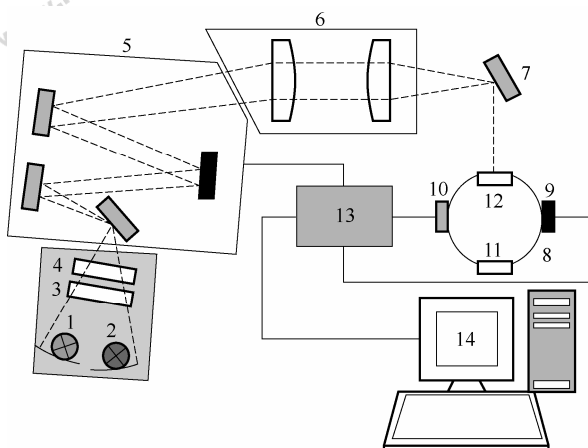


图 1 透反光谱测量系统

Fig.1 Schematic diagram of transmittance and reflection spectral measuring system

1—氙灯；2—钨灯；3—光学滤片转轮；4—斩波器；5—单色仪；6—准直镜；7—平面反射镜；8—积分球；9—硅探测器；10—锗探测器；11—反射率样片托架；12—透射率样片托架；13—锁相放大器；14—数据采集及后处理系统

1.2 实验原理

对于样片的入射辐射能量和出射辐射能量，可利用光电探测器配合斩波器以及锁相放大器对测量信号进行放大处理，将测量信号内的有效信号提取出来并转化为相应的电压信号，其电压相应值可采用式（1）计算

$$U = K \phi I_{\lambda} \eta_{\lambda} \Delta \lambda \quad (1)$$

式中， K 为测量系统几何集合数， ϕ 为锁相放大器的响应效率， I_{λ} 为光谱辐射强度， η_{λ} 为探测器的光谱响应度， $\Delta \lambda$ 为辐射光源带宽。

当获得光源信号以及透射信号的电压响应后，样片的光谱透过率可采用式（2）计算得到

$$T_{\lambda} = \frac{I_{t,\lambda}}{I_{o,\lambda}} = \frac{U_t}{U_o} \quad (2)$$

式中， U_t 为透射信号电压响应； U_o 为光源信号电压响应。

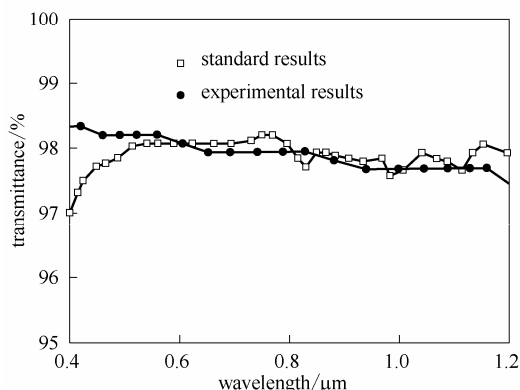
2 实验系统校核

2.1 Labsphere 标准白板反射率测量

由蓝菲光学公司生产的型号为 WS-1-SL 标准白板用 Spectrafect 涂料喷涂制成，该材料具有高反射比、高朗伯特特性、光学稳定性等特点，它是光学元器件、积分球、灯壳和光谱漫反等产品的理想反射涂料。图 2(a) 为标准白板的实物图，图 2(b) 为系统测量的标准白板反射率测量结果与厂家给定标准数据的对比；从图 2(b) 中可以看出系统所测标准白



(a) 白板实物图



(b) 反射率测量结果

图 2 Labsphere 标准白板实物图及反射率测量结果

Fig.2 Picture and reflectivity measuring results of Labsphere standard white board

板的反射率与厂家给定标准数据吻合良好，只是在初始波段存在偏差，其原因为该系统的光源在 0.4 μm 处切换，不同光源间的切换引起测量误差。

2.2 滤光片透过率测量

滤光片是在塑料或玻璃基材中加入特种染料或在其表面蒸镀光学膜制成，用以衰减（吸收）光波中的某些光波段或以精确选择小范围波段光波通过，而反射（或吸收）掉其他不希望通过的波段。通过改变滤光片的结构和膜层的光学参数，可以获得各种光谱特性，使滤光片可以控制、调整和改变光波的透射、反射、偏振或相位状态，主要用于手机、数码相机、监视器等。在该部分所用滤光片由国光光学玻璃有限公司生产，其规格及参数如表 1 所示。

表 1 滤光片规格及型号

Table 1 Optical filters parameter

Type	Diameter/mm	Thickness/mm	Surface quality
JB400	20	2	60/40
B570	20	2	60/40
QB3	20	2	60/40
HB630	26	2	60/40

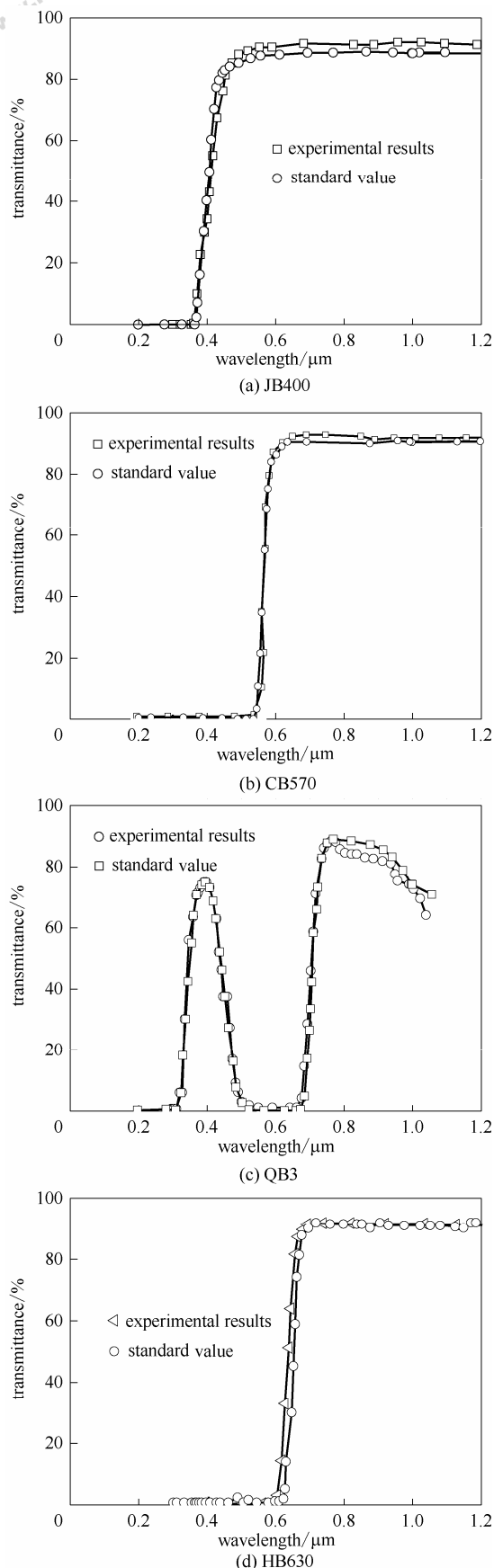


图3 不同类型滤波片透过率测量值

Fig.3 Transmittance results of different optical filters

从图3中我们可以看出,采用该系统得到不同类型的滤光片透过率测量结果与厂家给定标准测量结果均吻合良好,最大测量误差为2%。

2.3 标准石英玻璃透过率测量

石英玻璃具有极好的化学稳定性、良好的耐辐射性能以及优异的光学性能。由于其在紫外到红外辐射的连续波长范围都有优良的透射比,在太阳能高温热利用领域得到了大量应用。在该部分测量了由长富科技(北京)有限公司提供的直径为30 mm、厚度为1 mm的JGS1石英玻璃在0.3~2.1 μm光谱区间的透过率,该石英玻璃的透过率由中国计量科学研究院光学与激光计量科学院进行了标定。从图4中可以看出,采用该系统测量的石英玻璃透射率与厂家标定值结果吻合良好,最大测量误差为2%。

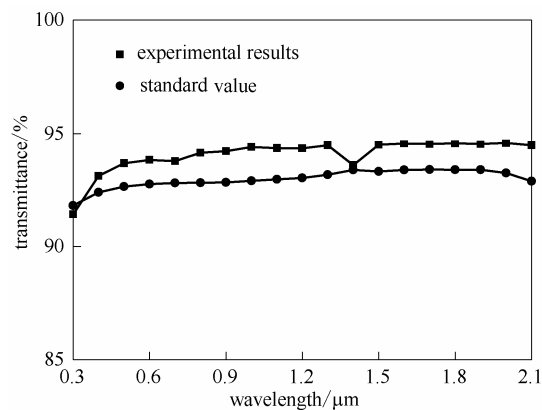


图4 JGS1 石英玻璃测量结果与标准值对比

Fig. 4 Transmittance measured results comparison with standard value for JGS1 quartz

该节研究结果表明,用于测量金属氧化物颗粒的光谱辐射特性实验系统具有良好的测量精度以及稳定性,该系统可用于后续材料辐射物性的研究。

3 金属氧化物颗粒辐射特性研究

$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeO}$ 氧化还原制氢工质对在1977年由Nakamura提出,该工质对第一步反应所需温度高达2300 K,在该温度下 Fe_3O_4 出现了严重的烧结现象,降低了该过程的制氢率。研究人员发现,如果在 Fe_3O_4 中添加某些金属元素而形成铁基混合氧化物,该铁基混合氧化物所需分解反应温度将会大大降低,没有出现固体反应物烧结或熔融现象。铁基混合氧化物大多都为非化学计量化合物,在氧化还原反应中具有优异的氧化传递能力。铁基混合氧化物可用 $(\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x)_3\text{O}_4$ 表示,其中M可为Mg、Mn、Ni、Co、Zn等,研究人员针对铁基氧化物工质对进行

了大量的实验研究。研究人员发现在高温空气氛围下,含 Zn 的铁酸盐会出现 Zn 挥发问题,而含 Mn 的铁酸盐会出现相不稳定问题,而含 Ni 的铁酸盐则表现出良好的氧化还原性能。但是在公开文献中,很少有文献对 NiFe_2O_4 颗粒的辐射物性进行研究。因此,在该部分基于 KBr 压片法采用该系统测量了 NiFe_2O_4 颗粒在光谱区间 $0.4\sim 1.2\ \mu\text{m}$ 之间的透过率。

3.1 压片制作

由于溴化钾在在光谱区间 $0.25\sim 2.5\ \mu\text{m}$ 具有较高的透光性、不显吸收,因此本实验采取溴化钾压片法制备粒子样品,压片实物图如图 5 所示。压片具体制作过程如下:

(1) 将一定比例的溴化钾粉末与 NiFe_2O_4 颗粒混合;

(2) 在玛瑙研钵中搅拌混合颗粒,使之均匀混合;

(3) 称取不同质量的混合物放入压片机模具中在 30 MPa 压力下保持 5 min;

(4) 将压好后的样片放入系统测量其光谱透过率。

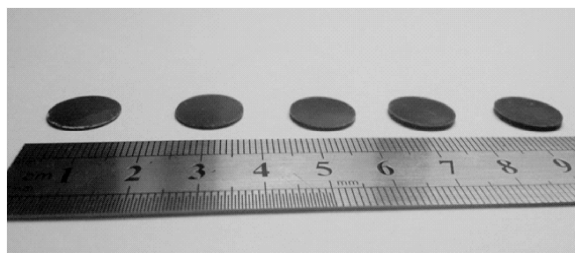


图 5 压片实物图

Fig.5 Picture of samples at different thickness

3.2 实验结果

图 6 给出了样品透过率随波长以及压片厚度

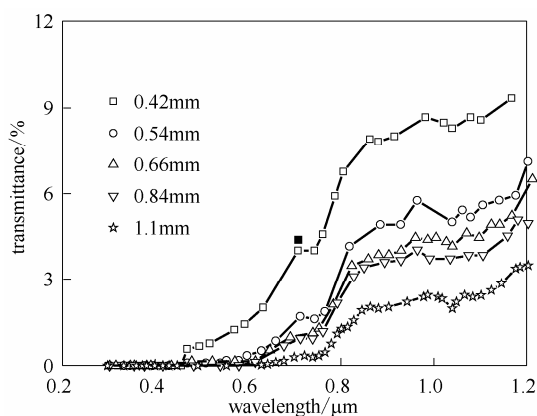


图 6 样品透过率随压片厚度的变化

Fig.6 Sample transmittance varied with different thickness

的变化。从图 6 中我们可以看出,压片的透过率随厚度的增大而减小,对于厚度大的压片该趋势更明显,这也意味着厚度大的压片其能量衰减高于薄的样品。所有压片在紫外波段的透过率都为零,说明金属氧化物颗粒具有强的能量吸收性。不同厚度的压片在部分光谱处存在透过率振荡现象,这意味着金属氧化物颗粒在该光谱具有吸收性。该部分实验结果为后续金属氧化物辐射物性的反演提供了实验基础。

4 结 论

(1) 一系列校核实验结果表明用于测量金属氧化物颗粒的光谱辐射特性实验系统具有良好的测量精度以及可重复性,系统测量误差不超过 2%。

(2) NiFe_2O_4 样片的在 $0.3\sim 1.2\ \mu\text{m}$ 的光谱透过率随波长的增大而增大,随样片厚度的增大而减小。

(3) 不同厚度的压片在部分光谱处存在透过率振荡现象,这意味着 NiFe_2O_4 颗粒在该光谱区间具有吸收性。

符 号 说 明

- I ——光谱辐射强度, $\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}$
 K ——测量系统几何集合数
 T ——样品透过率
 U_o ——光源信号电压响应, mV
 U_t ——透射信号电压响应, mV
 η ——探测器光谱响应度
 $\Delta\lambda$ ——辐射光源带宽

References

- [1] Palumbo R, Keuncke M, Möller S, Steinfeld A. Reflections on the design of solar thermal chemical reactors: thoughts in transformation [J]. *Energy*, 2004, **29**: 727-744.
- [2] Schunk L O, Haeblerling P, Wept S, Willemin D, Meier A, Steinfeld A. A receiver-reactor for the solar thermal dissociation of zinc oxide [J]. *Journal of Solar Energy Engineering*, 2008, **130**(021009): 1-6.
- [3] Villafán-Vidales H I, Abanades S, Arancibia-Bulnes C A, Riveros-Rosas D, Romero-Paredes H, Espinosa-Paredes G, Estrada C A. Radiative heat transfer analysis of a directly irradiated cavity-type solar thermochemical reactor by Monte Carlo ray-tracing [J]. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2012, **4**(043125): 1-16.
- [4] Steinfeld A, Kuhn P, Reller A, Palumbo R, Murray J, Tamaura Y. Solar-processed metals as clean energy carriers and water-splitters [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1998, **23**(3): 185-190.
- [5] Funk E J. Thermochemical hydrogen production: past and present [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, **26**(3): 185-190.
- [6] Qu Jianlin(曲健林), Han Min(韩敏), Zhang Xiuli(张秀丽), Xu Xiufeng(徐秀峰), Guo Qingjie(郭庆杰). Hydrogen generation by

- sodium borohydride hydrolysis on Co-B catalysts supported on cotton stalk-based activated carbon [J]. *CIESC Journal* (化工学报), 2015, **66**(1): 92-98.
- [7] Stephane A, Charvin P, Flamant G, Neveu P. Screening of water-splitting thermochemical cycles potentially attractive for hydrogen production by concentrated [J]. *Energy*, 2006, **31**(14): 2805-2822.
- [8] Müller R, Lipinski W, Steinfeld A. Transient heat transfer in a directly-irradiated solar chemical reactor for the thermal dissociation of ZnO [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2008, **28**: 524-531.
- [9] Koepf E E, Advani S G, Steinfeld A, Prasad A K. A novel beam-down, gravity-fed, solar thermochemical receiver reactor for direct solid particle decomposition: design, modeling and experimentation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**: 16871-16887.
- [10] Lopes R, Moura L M, Baillis D, Sacadura J F. Directional spectral emittance of a packed bed: correlation between theoretical prediction and experimental data [J]. *ASME Journal of Heat Transfer*, 2001, **123**: 240-248.
- [11] Ozer N. Optical properties and electrochromic characterization of sol-gel deposited ceria films [J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001, **68**: 391-400.
- [12] Sadooghi P. Transient coupled radiative and conductive heat transfer in a semitransparent layer of ceramic [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2005, **92**: 403-416.
- [13] Osinga T, Lipinski W, Guillot E, Olalde G, Steinfeld A. Experimental determination of the extinction coefficient for a packed-bed particulate medium [J]. *Experimental Heat Transfer*, 2006, **19**: 69-79.
- [14] Li Qiang(李强), Liu Zhengtang(刘正堂), Feng Liping(冯丽萍), Song Wenyan(宋文燕), Zhang Xinggang(张兴刚), Yan Feng(闫锋). Investigation of improving strength and transmission for sapphire [J]. *Materials Science & Technology*, 2007, **51**(1): 52-54.
- [15] Ruan L M, Qi H, An W, Tan H P. Inverse radiation problem for determination of optical constant of fly-ash particles [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2007, **28**(4): 1322-134.
- [16] Coray P, Lipinski W, Steinfeld A. Experimental and numerical determination of thermal radiative properties of ZnO particulate media [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2009, **132**(012701): 1-6.
- [17] Liang Z, Chueh W C, Ganesan K, Haile S M, Lipinski W. Experimental determination of transmittance of porous cerium dioxide media in the spectral range of 300—1100 μm . *Experimental Heat Transfer*, 2011, **24**(4): 285-299.
- [18] Ganesan K, Lipinski W. Experimental determination of spectral transmittance of porous cerium dioxide in the range 900~1700 μm [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2011, **133**(104501): 1-6.
- [19] Zhang Shunde(张顺德), Xia Xinlin(夏新林), Dai Guilong(戴贵龙), Yu Mingxing(于明星), Yan Weixu(闫维旭). Experimental investigation on spectral thermal radiation properties of optical quartz at high temperature [J]. *Journal of Engineering thermophysics*, 2012, **33**(6): 1032-1034.
- [20] Marti J, Resle M, Steinfeld A. Experimental determination of the radiative properties of particle suspensions for high-temperature solar receiver applications [J]. *Heat Transfer Engineering*, 2014, **35**(3): 272-280.
- [21] Marti J, Roesle M, Steinfeld A. Combined experimental-numerical approach to determine radiation properties of particle suspensions [J]. *Journal of Heat Transfer*, 2014, **136**(9): 1-7.
- [22] Wheeler V M, Randrianaliso J, Tamma K, Linpinski W. Spectral radiative properties of three-dimensionally ordered macroporous ceria particles [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2014, **143**: 63-72.