在 750°C 下保持 >94% 效率的尖晶石型铜锰铬氧化物纳米颗粒着色太阳选择性涂层

Can Xu、Xiaoxin Wang 和 Jifeng Liu*

达特茅斯学院塞耶工程学院，美国新罕布什尔州汉诺威市 Engineering Drive 14 号，邮编 03755

*通讯作者：Jifeng.Liu@dartmouth.edu

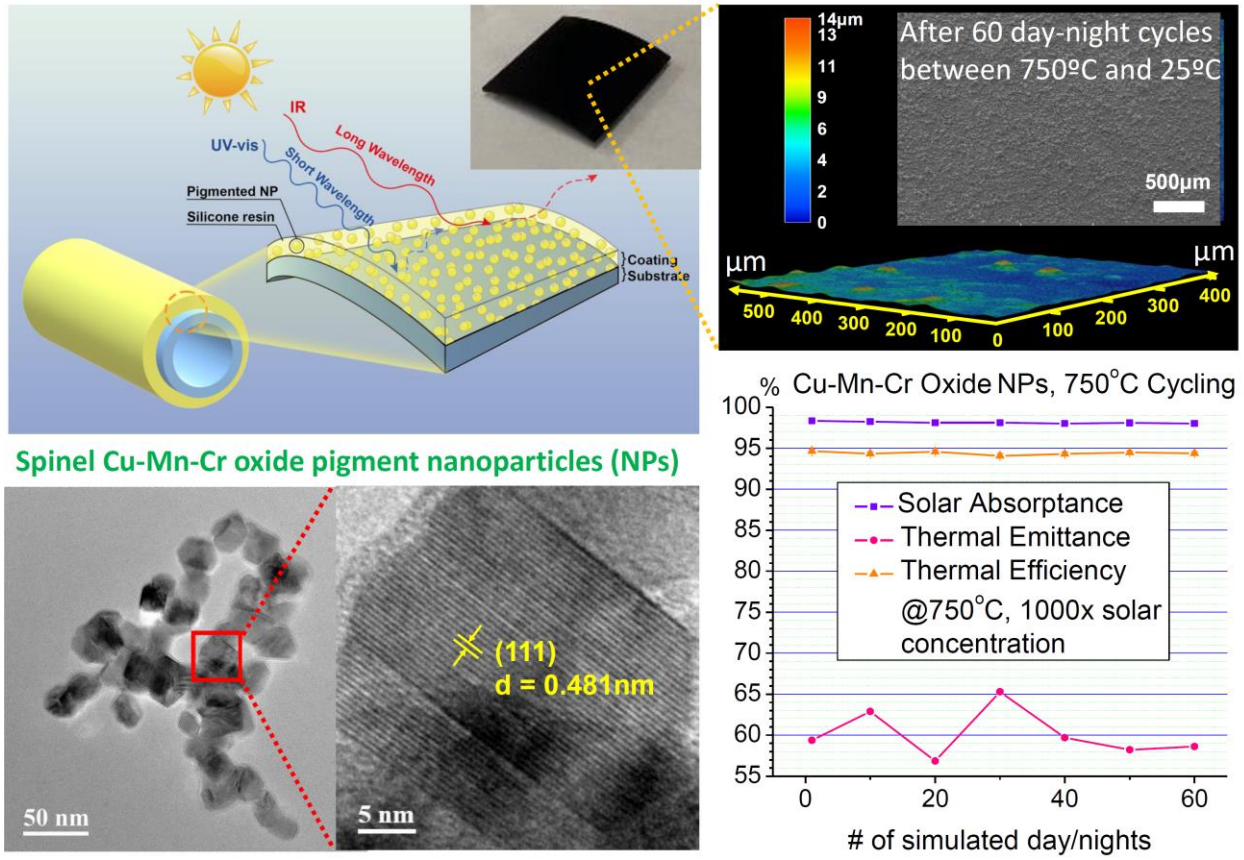
摘要

高温聚光太阳能发电（CSP）系统能够收集并储存太阳能，以热能的形式实现经济高效、可调度的太阳能电力。太阳能选择性涂层是提升系统效率的关键组件，可最大限度提高太阳吸收率并尽可能减少热发射损失。然而，要在 ≥750°C 下长期运行并维持 >90% 的高太阳能热转换效率，仍是一项重大挑战。本文报道了一种喷涂型尖晶石铜锰铬氧化物纳米颗粒着色太阳选择性涂层，将其涂覆于因科镍管段上；在空气中经过 60 次模拟昼夜热循环后，该涂层在 750°C 下仍保持 ≥94% 的效率，在 800°C 下保持 ≥92.5% 的效率，太阳能聚光倍数为 1000 倍。每次循环包括在 750°C/800°C 下持续 12h，随后冷却至 25°C并维持 12h。其太阳光谱选择性源于带间跃迁和 d-d 跃迁

非化学计量尖晶石 Cu-Mn-Cr 氧化物纳米颗粒的特性，可通过平衡 Cu^{2+} 和 Mn^{3+} 在四面体位点与八面体位点之间的晶格位点反转来实现。这一特性使纳米颗粒体积分数和涂层厚度具有较大的制造公差，有助于通过喷涂制备低成本、可规模化生产的高效太阳能选择性吸收体，用于高温 CSP 系统。

关键词：聚光太阳能发电、太阳能选择性吸收体、尖晶石氧化物纳米颗粒；离子位点反转；d-d 跃迁,

目录图形



1. 引言

近年来，太阳能快速发展，目前占美国发电量的2.8%，是仅次于风能和水力发电的第三大可再生能源。[1]聚光太阳能发电（CSP）系统利用反射镜（“集热器”）汇聚太阳辐照，将工质（如熔盐）加热至高温。[2]与光伏（PV）系统相比，CSP的一大优势是能够储存太阳能热>10 小时，以满足用电高峰时段的需求，从而提供可调度太阳能电力。[3]太阳能选择性涂层是提升太阳能热转换效率（η_{therm}）的关键组件，它通过最大限度地吸收太阳光谱并尽可能减少红外线（IR）热发射损失，可使CSP的平准化能源成本（LCOE）降低>12%[4]，达到η_{therm}>90%。预计将η_{therm} 进一步提高至95%，可实现>17%的LCOE成本降幅，有力推动到2030年实现0.05美元/kWh的太阳能发电成本目标。[3]根据卡诺定理，第三代聚光太阳能发电系统的运行温度正提高至750°C，太阳能聚光倍数为 ~1000x，以实现太阳能发电中 >50%的总体动力循环效率。[5]因此，亟需开发经济高效且易于大规模生产的太阳能选择性涂层，使其在空气中750°C下仍能保持η_{therm} ~95%。

然而，目前的商业太阳能涂层产品无法在空气中的工作温度 η_{therm} >90% 下保持 >700°C。[6] 基准涂层 Pyromark 2500 存在较高的热发射率，为 ε_{therm}~87%，并且在 750°C 下存在颜料颗粒相不稳定性，[7] 使其 η_{therm}降至 ~88%，在750°C下运行300小时后，于1000倍太阳能聚光下。[8,9] 人们研究了各种过渡金属氧化物太阳能吸收体，其中一些在750°C下表现出优异的热稳定性，[10,11] 但其缺乏光谱选择性，限制了其最大 η_{therm} 至~91%，在 >700 °C下。基于氮化物和氧化物的介电选择性吸收涂层虽然能够

在空气中耐受高温并实现一定程度的太阳能选择性，[12,13] 但其光学设计原理要求采用相对昂贵的真空沉积，以实现严格的厚度控制。我们此前基于洛伦兹-米散射理论和四通量模型开展的光学设计[14]发现，对于直径为<40 nm、且在太阳光谱与热辐射光谱之间的最佳截止波长（λ_{cut}）附近具有陡峭光学跃迁的纳米颗粒（NP）着色硅酮涂层，有望实现良好的太阳能选择性。对于第三代聚光太阳能发电系统，在750°C、1000倍太阳能聚光下，该波长为λ_{cut}=2475 nm。具有本征高温热稳定性的尖晶石（AB_2O_4）纳米颗粒是很有前景的候选材料，因为其多样的组成和阳离子价态为定制光学性质提供了高度自由度。此前，我们已证明，$MnFe_2O_4$ 纳米颗粒着色太阳能选择性涂层在空气中750°C下运行700小时后，于1000倍太阳能聚光下仍能保持 η_{therm} ~89%。[15] 为进一步提升性能，本文展示了在因科镍管段上制备的尖晶石型铜锰铬氧化物纳米颗粒着色硅酮太阳能选择性涂层；与基准涂层 Pyromark 2500（α_{solar}=96.0%；ε_{therm}=89.5%）相比，其太阳能吸光度更高，为 α_{solar}=98.2%，热发射率显著降低至 ε_{therm}=59.4%。据我们所知，该性能使其在空气中750°C、1000倍太阳能聚光下达到创纪录的η_{therm}=94.5±0.2%。这些涂层在空气中经历60个模拟昼夜循环（750°C/800°C下12小时，以及25°C下12小时）后，在750°C下仍保持η_{therm}≥94%，在800°C下仍保持η_{therm} ≥92.5%，且表面形貌或相稳定性均未发生退化。太阳光谱选择性源于非化学计量尖晶石型铜锰铬氧化物纳米颗粒的带间跃迁和d-d跃迁。该特性使纳米颗粒体积分数和涂层厚度具有较大的制造公差，从而通过低成本且高度可扩展的喷涂涂层，极大促进了用于高温聚光太阳能发电系统的高效太阳能选择性吸收层的制备。

2. 结果与讨论

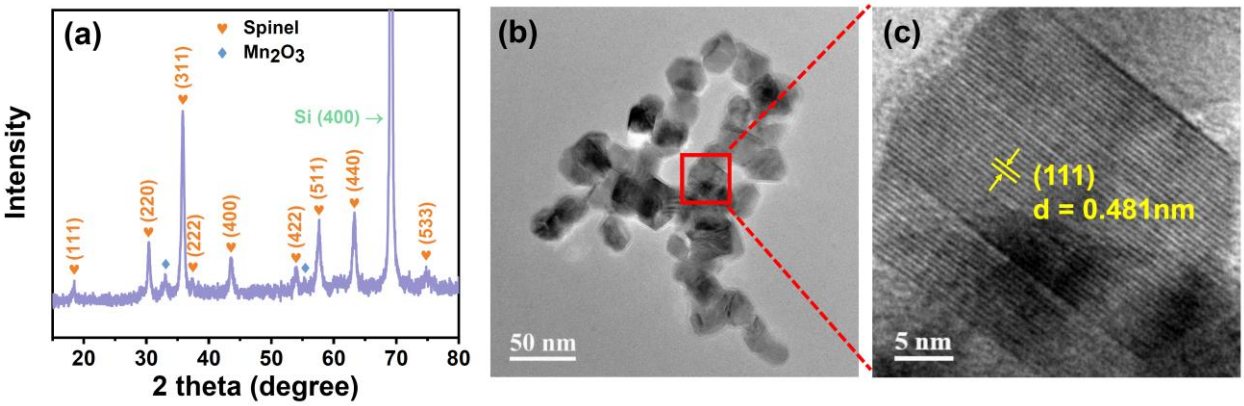


图1. (a) 合成的尖晶石型铜锰铬氧化物纳米颗粒的X射线衍射图谱。还检测到少量 Mn_2O_3 。(b) 显示了纳米颗粒的透射电子显微镜图像，(c) 放大显示了(b)中红框内的一个纳米颗粒。

尖晶石型铜锰铬氧化物纳米颗粒的结构与成分分析。我们采用共沉淀法，从硝酸盐前驱体合成了 Cu:Mn:Cr=1:3:1 的尖晶石氧化物纳米颗粒（见补充信息第 1 节）。选择这种非化学计量比，是为了通过调控阳离子的价态和阳离子位点分布，使其有利于太阳能选择性吸收的优化，具体将在后文讨论。这些纳米颗粒随后在 550°C 下退火，以提高结晶度。能量色散X射线光谱（EDS）分析显示，合成纳米颗粒中的 Cu:Mn:Cr =1.00:3.33:1.17，与目标比例接近。图 1a 显示了负载于 Si(100)衬底上的合成纳米颗粒的 X射线衍射（XRD）图谱。大多数峰均归属于尖晶石结构，其晶格常数为 a=8.307 Å，介于立方 $CuMn_2O_4$（a=8.331 Å）和 $CuCr_2O_4$（a=8.270 Å）之间 [16]，这与尖晶石 Cu-Mn-Cr 氧化物的预期一致。还观察到 Mn_2O_3 的几个较小峰，这与已报道的 Cu:Mn <1的铜锰尖晶石氧化物相图一致 [17]。根据 XRD 相对强度比（RIR）分析，Cu-Mn-Cr 尖晶石氧化物与 Mn_2O_3 的摩尔比为 1:(0.142 0.018)。图 1b 和图 1c 进一步

展示了纳米颗粒的透射电子显微镜（TEM）图像。纳米颗粒的平均直径为31±3.6 nm（见补充信息图 S1 中的纳米颗粒尺寸直方图）。图 1c 的高分辨透射电子显微镜图像显示，{111}晶面的晶面间距为 4.81 Å，与 X射线衍射结果完全一致。

此外，X射线光电子能谱（XPS）分析给出了阳离子的价态及相应百分比，汇总于表1中（数据分析见补充信息第3节）。值得注意的是，Cu^{+}:Cu^{2+} 的比例高达4:1。据报道，尖晶石氧化物中四面体A位点上的Cu^{+} 可由八面体B位点上的Cu^{2+} 和Mn^{4+} 稳定[17]。根据配位场理论（LFT）和八面体位点偏好能（OSPE）[18,19]，Cu^{+}（$3d^{10}$）和Mn^{2+}（$3d^{5}$）更倾向于占据四面体位点，而Cu^{2+}、Mn^{3+} 和Cr^{3+}/Mn^{4+} 依次更倾向于占据八面体位点。因此，考虑阳离子的价态分布、OSPE和整体电荷平衡，假设OSPE完全适用，详细化学式可写为$(Cu^{+}_{0.48}Mn^{2+}_{0.52})_{Td,\ A}(Cu^{2+}_{0.12}Mn^{2+}_{0.07}Mn^{3+}_{0.65}Mn^{4+}_{0.46}Cr^{3+}_{0.70})_{oh,\ B}O_{3.89}$。此处，下标“Td,A”和“Oh,B”分别表示四面体A位点和八面体B位点。傅里叶变换红外光谱（FTIR）中也观察到了尖晶石结构中对应八面体位点和四面体位点的特征振动模式，详见补充信息（图S3）。另一方面，尽管OSPE在预测阳离子晶格位点方面非常有效，但我们注意到，为了削弱姜-泰勒效应，已有报道指出，在密切相关的$CuMn_2O_4$ 尖晶石结构中，Mn^{3+} 会有 ~30%从八面体位点反转至四面体位点。[20]这种Mn^{3+} 位点反转可在近红外（NIR）波段的1000–2000 nm波长范围内产生强而宽的吸收带。[21,22]此外，相较于化学计量比AB_2O_4 的氧缺失表明存在氧空位；据报道，在其他尖晶石纳米颗粒体系中，氧空位很可能位于纳米颗粒表面。[23] 氧空位已知会与

过渡金属阳离子相互作用，进一步增强近红外吸收。[24]接下来将讨论这些因素对光学性质的影响。

表 1. 合成纳米颗粒中尖晶石 Cu-Mn-Cr 氧化物与 Mn_2O_3（比例为 1:0.142）所含的 Cu:Mn:Cr 原子比及相应的阳离子价态/百分比

原子种类	原子比	离子价态/摩尔百分比
Cu	1.00	Cu^{+}：80% Cu^{2+}：20%
Mn	3.33	锰$^{2+}$：30% 锰$^{3+}$：47% 锰$^{4+}$：23%
Cr	1.17	铬$^{3+}$：100%

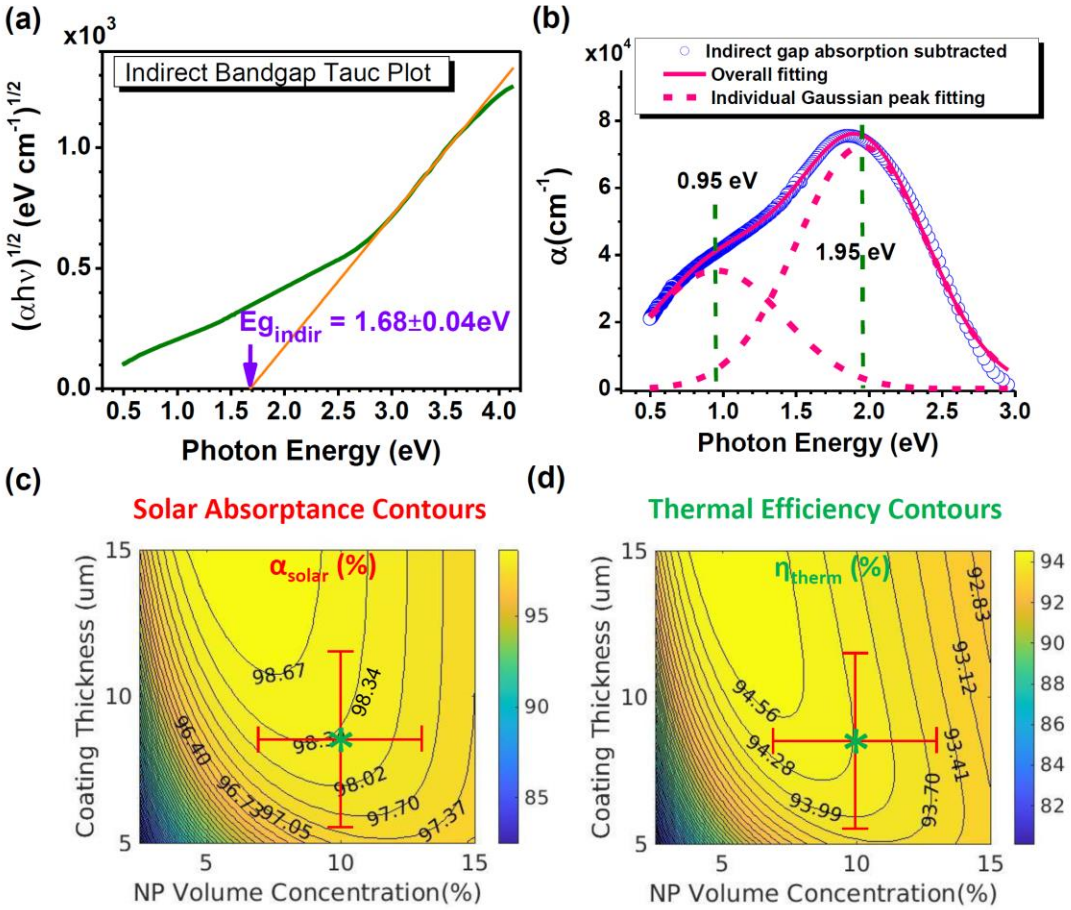


图2。（a）尖晶石型铜锰铬氧化物纳米颗粒的间接带隙 Tauc 图（b）吸收间接带隙以外的光谱及相应的高斯峰拟合。两个

吸收带的峰值分别位于 0.95 eV 和 1.95 eV，主要分别由四面体位点和八面体位点上的 Cu^{2+} 和 Mn^{3+} d-d 跃迁贡献。(c) 和 (d) 展示了分散于硅基质时，太阳吸收率和热效率等值线图的理论建模结果，该结果以纳米颗粒体积分数和涂层厚度为变量。

光学性质。Cu-Mn-Cr氧化物纳米颗粒的吸收光谱对其光学性能至关重要，如图2a中的Tauc图所示。该图显示间接带隙为1.68 0.04 eV。值得注意的是，间接带隙以上的吸收一直延伸至0.5 eV，吸收系数为$>10^4$ cm^{-1}，覆盖了整个太阳光谱。为了单独分析间接带隙以外的吸收光谱，我们从图2a中减去间接带隙吸收（由Tauc图得出），并将结果展示在图2b中。可以清楚地辨认出两个宽广的高斯吸收带，峰值分别位于0.95和1.95 eV；这是过渡金属离子的分裂d能级之间由四面体或八面体配体（晶体）场诱导的d-d跃迁的典型特征。[21]这两个峰的能量比为0.48，非常接近尖晶石结构中四面体位点与八面体位点d-d跃迁能量的预期比值4/9。[25] 因此，0.95 eV和1.95 eV的吸收带分别归因于四面体位点和八面体位点的d-d跃迁。需要注意的是，在大多数这类d-d跃迁中，激发电子仍局域于过渡金属离子，而不会成为导带中的自由电子，因此跃迁能量低于带隙。0.95 eV峰位于四面体位点Cu^{2+} 吸收带（峰值在~0.8 eV）[25–27] 与Mn^{3+} 吸收带（峰值在~1.2 eV）之间，[21,22]这表明位于四面体位点的这两类离子均对该近红外d-d吸收带有所贡献。通常，由于反演对称性破缺可使多种自旋禁阻跃迁成为可能，四面体d-d跃迁的振子强度强于相应的八面体跃迁。[21,25] 然而，在本研究中，1.95 eV处的八面体d-d吸收比~2x

0.95 eV处的四面体吸收更强。这一结果表明，与八面体位点相比，占据四面体位点的Cu^{2+}和Mn^{3+}阳离子比例相对较小，这与前文讨论的OSPE预测一致，也与$CuMn_2O_4$中位点反转比例较小的情况相似。[20] 这种分布有利于提高太阳能选择性；如前所述，需要降低超过最佳截止波长2475 nm（hv<0.5 eV）处的吸收。根据OSPE，Cr^{3+}和Mn^{4+}最倾向于竞争八面体位点，因此，调整它们的比例或可进一步优化Cu^{2+}和Mn^{3+}的位点反转，从而改善太阳能选择性。此外，正如我们先前分析所确认的，氧空位会进一步降低配体对称性，增强d-d光吸收的振子强度，尤其是在0.5–1 eV的近红外太阳光谱范围内；这一现象已在尖晶石$ZnFe_2O_4$体系中报道。[28] 因此，这两个因素协同作用，提升了整体太阳能选择性。

尖晶石铜锰铬氧化物纳米颗粒着色太阳能选择性涂层的光学建模。基于尖晶石型铜锰铬氧化物纳米颗粒的吸收光谱，我们进一步采用洛伦兹-米散射理论和四通量辐射模型，对750°C、1000 倍太阳能聚光下的光谱积分太阳吸收率α_{Solar}和热效率η_{therm}进行了建模，详情见参考文献 14 和 15。图2c和**d** 分别显示了α_{Solar}和η_{therm}等值线图，展示了纳米颗粒分散于太阳能吸收涂层的硅基质中时，纳米颗粒体积分数和涂层厚度对结果的影响。纳米颗粒固有的太阳光谱选择性及其纳米级直径（d=31±3.6 nm）使涂层厚度和纳米颗粒体积分数具有较大的容差，因此即使纳米颗粒体积分数在 7-13 vol.% 之间变化，且涂层厚度在6-α_{Solar}>97.4%和η_{therm}>93.6% 之间变化，仍可达到相应性能。如此高的制造容差大大有利于实现低成本且高度可扩展的喷涂式太阳能选择性吸收体。图2c和d中的绿色星形标记和红色误差棒反映了实验测得的涂层厚度和纳米颗粒体积

分数在我们喷涂因科镍管段样品中的变化。根据建模结果，我们预计为α_{Solar}≈98%和η_{therm}≈94%。正如下一部分将详细说明的，这些理论建模值确实与实验结果非常吻合。

喷涂太阳能选择性涂层的表征与光学性能。图3a展示了因科镍625管段（外径=76 mm）的照片，该管段涂覆了尖晶石铜锰铬氧化物纳米颗粒着色硅酮太阳能选择性吸收涂层，并在空气中于750°C退火24h。详细的涂层制备步骤见补充信息第1节。图3b展示了表面轮廓的数字光学显微镜图像，表明表面起伏为~6 μm，零星凸起的高度可达>10 μm。在相对平坦且较薄的区域进行了聚焦离子束（FIB）截面切割，结果显示平均厚度为5.5 μm，如图3c所示。以该平坦区域作为校准基准，并结合图3b中的表面轮廓，我们确定涂层的总体厚度为8.5□3 μm。尖晶石型铜锰铬氧化物纳米颗粒的体积分数估计为10 3 vol.%，详情见补充信息第5节。这些参数使我们能够模拟涂层的预期性能，如图2c和2d所示。图3d中的X射线衍射（XRD）数据表明，经过空气中750°C退火24h后，尖晶石结构得以良好保持，且结晶度有所提高（衍射峰变窄）。

□

值得注意的是，图3e和f表明，与基准涂层Pyromark 2500相比，新型尖晶石铜锰铬氧化物纳米颗粒着色太阳能选择性涂层将太阳吸收率 α_{Solar} 从96.0%提高至98.2%，同时将热发射率 ε_{therm} 大幅降低，从89.5%降至59.4%。相应地，η_{therm} 显著提高，从90.4±0.3%升至94.5±0.2%。如表2中将进一步讨论的，据我们所知，迄今为止这是

在 750°C 下运行的空气稳定型太阳能选择性涂层具有最高的光热转换效率。

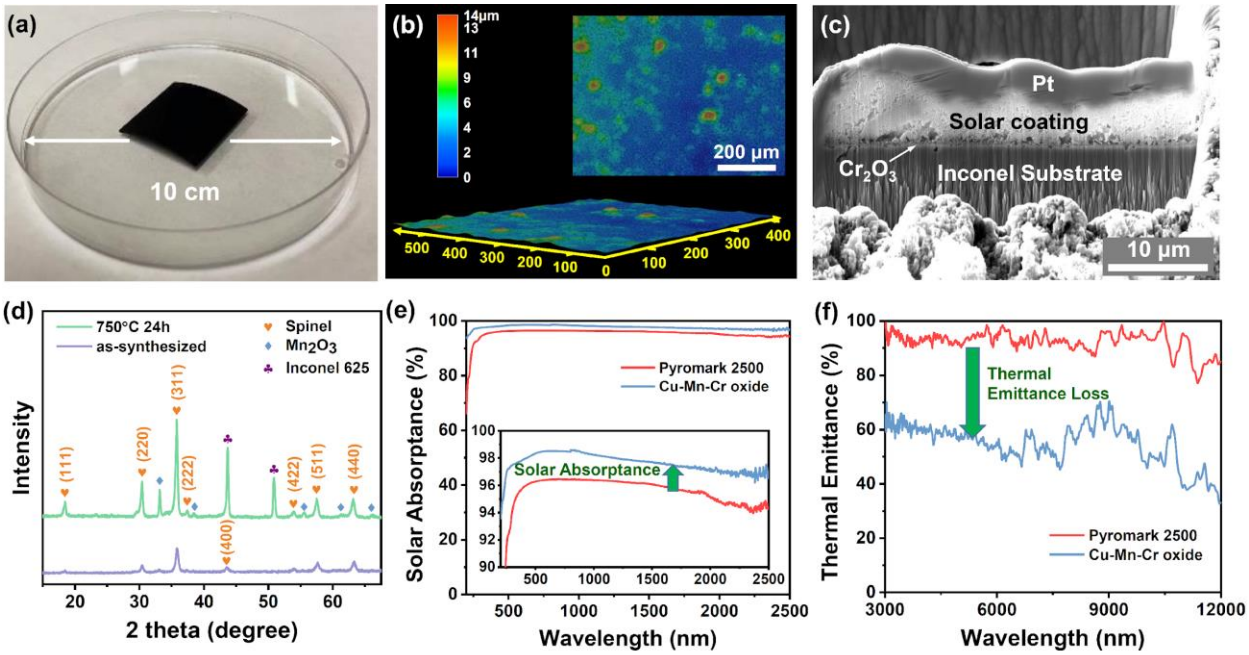


图 3. (a) 一张　外涂有……的 Inconel 625 管段（外径=76 毫米）照片

尖晶石铜锰铬氧化物纳米颗粒着色硅酮太阳能选择性吸收层。(b) 太阳能选择性涂层的光学形貌图，插图中包含三维视图和俯视图。(c) (b)中相对平坦且较薄区域涂层的聚焦离子束截面，用于厚度校准。(d) 涂层样品在空气中于750°C退火24 h后的X射线衍射图谱，并与合成态颗粒的图谱进行比较。(e)和(f)展示了铜锰铬氧化物纳米颗粒着色硅酮太阳能选择性涂层的太阳吸收率和热发射率光谱，并与基准涂层Pyromark 2500进行比较。

耐久性测试。我们进一步进行了广泛的热循环，以测试这些高效率太阳能选择性涂层的耐久性。每个模拟昼夜热循环包括在 750°C 或 800°C 下退火 12 小时，以及冷却至 25°C 12 小时。此处进行 800°C 下的热循环（即比工作温度高 50°C），

以进一步确认热稳定性，并加速研究可能的降解机制。在空气中，对 Inconel 625 管段上的太阳能涂层（外径为=76 mm，如图 3 所示）进行退火，最多经历 60 个模拟昼夜循环。比较图 4a-c 所示的扫描电子显微镜（SEM）图像中的表面形貌后，我们发现，在 750°C/800°C 与 25°C 之间循环 60 次后，涂层完整性没有变差，形貌也没有明显变化。样品表面的微孔有助于在热循环过程中容纳体积变化，从而稳定涂层，使其免受热应力影响。这种表面纹理还有助于降低表面反射率、增强太阳能吸收，其效果与光伏电池类似。XRD 分析进一步表明，尖晶石型铜锰铬氧化物纳米颗粒在热循环过程中具有热力学稳定性（见补充信息第 6 节）。图 4d-f 展示了太阳吸收率光谱、热发射率光谱，以及光谱积分得到的太阳吸收率/热发射率/热效率随 750°C 与 25°C 之间热循环次数的变化。经历 750°C 与 25°C 之间的 60 次热循环后，太阳吸收率仅略微下降，而热发射率在循环期间维持在约 60% 上下波动，整个热循环过程中热效率始终保持创纪录的 η_{therm}>94%。图 4g-i 所示的类似数据表明，当高温循环升至 800°C 时，太阳吸收率下降得更为明显。即便如此，在 800°C 与 25°C 之间经历 60 次热循环后，仍可保持较高的 η_{therm}=92.8±0.3%。在 800°C/25°C 热循环过程中，随着太阳吸收率降低，太阳吸收光谱呈现出日益明显的波状变化，这与铜铬$_2$氧$_4$ 纳米颗粒着色涂层（专为比较而合成；见补充信息第 7 节）的表现，以及先前关于铜铬$_2$氧$_4$ 的研究结果十分相似，这归因于铬$^{3+}$ 的 d-d 吸收带。[29]事实上，经过更多循环后，这些峰谷会向铜铬$_2$氧$_4$ 的峰谷蓝移。这一结果

这表明，在 800oC/25oC 热循环过程中，因科镍基底中的 Cr 扩散并取代 Cu-Mn-Cr 尖晶石氧化物纳米颗粒中的相应元素，是导致太阳吸收率轻微下降的关键机制。补充信息第 7 节中所述的热循环前后详细截面 EDS 映射对此进行了确证。因此，限制 Cr 向涂层中的扩散可进一步提高太阳能选择性涂层的耐久性。一种可行的方法是在喷涂前预先氧化因科镍基底，先形成 Cr_2O_3 层；我们此前的研究已证明，这是一种解决 Cr 扩散问题的有效方法。[15]

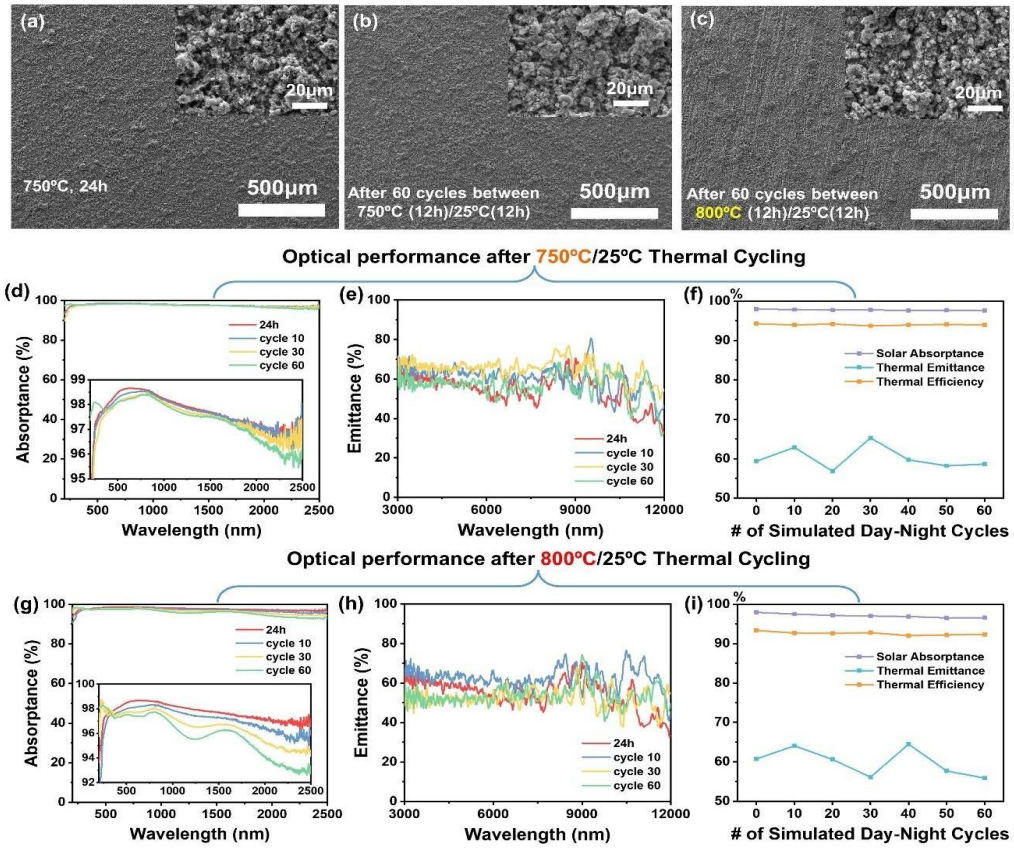


图 4. 因科镍 625 管段（外径 76 mm 上的涂层 SEM 表面形貌

直径），经过（a）750°C退火24小时；（b）750°C退火24小时后，再进行60次模拟昼夜

次750°C至25°C之间的循环；（c）750°C退火24小时后，再进行60次800°C至25°C之间的模拟昼夜循环。（d）-（f）显示了太阳吸收率光谱、热发射率光谱，以及光谱积分太阳吸收率/热发射率/热效率随750°C至25°C之间热循环次数的变化。（g）-（i）显示了800°C至25°C之间热循环的类似数据

表2比较了我们的涂层与近期一些研究工作的效率和耐久性。此前的大多数太阳能涂层缺乏光谱选择性，其热发射率为~90%，使其热效率仅限于η_{therm}~90.5%。通过对尖晶石结构中四面体位点与八面体位点上铜$^{2+}$ 和锰$^{3+}$ 固有的近红外与可见光 d-d 吸收带进行设计和平衡，我们显著地将η_{therm} 提高至>94%。在保持~98%高太阳吸收率的同时，热发射率大幅降至~60%。据我们所知，这是目前针对空气中750°C耐久性测试所展示并保持的最高效率。通过精细调节铬$^{3+}$ 和锰$^{4+}$ 的百分比，优化四面体位点与八面体位点上铜$^{2+}$ 和锰$^{3+}$ 的晶格位点反转程度，或可进一步将光谱选择性提高至η_{therm}>95%。尖晶石型铜锰铬氧化物纳米颗粒固有的太阳光谱选择性还为经济高效且高度可扩展的喷涂涂层制备提供了出色的工艺裕度；初步结果已在一根48英寸长管上得到验证，该管如补充信息中的图 S8所示。

T表 2 已报告耐久性测试结果的高温太阳能选择性涂层

材料体系	基底	制备方法	η_{start}	η_{end}	T（°C）	耐久性测试时长空气（h/°C）	参考文献
$Cu_{0.15}Co_{2.84}$氧$_4$-SPB-SiO_2	Inconel 625	喷涂涂层	0.904	0.903	750	1000/750	参考文献30
铜$_{1.5}$锰$_{1.5}$氧$_4$-SPB-SiO_2	Inconel 625	喷涂涂层	0.909	0.905	750	1000/750	参考文献30
多孔铜$_{0.5}$铬$_{1.1}$锰$_{1.4}$氧$_4$-SiO_2	海恩斯230	喷涂涂层	0.903	0.902	800	2000/800	参考文献11

铜$_{0.86}$铬$_{0.14}$锰$_{1.5}$铁$_{0.5}$氧$_4$-SiO_2	Inconel 617	喷涂涂层	≤ 0.917	≤ 0.894	750	1300/800	参考文献 31
TiN/AlCrSiO（两层纳米多层膜）/AlCrSiO（非晶态）	SS	阴极电弧离子镀	≤ 0.908	≤ 0.867	750	200/700	参考文献 32
尖晶石型铜锰铬氧化物纳米颗粒-硅酮	Inconel 625	喷涂涂层	**0.945**	**0.942**	750	60 次热循环 750°C/25°C	**This** 工作-
			0.937	**0.928**	800	60 次热循环 800oC/25 oC	**This** 工作-

η_{start}：沉积后的效率；η_{end}：退火后的效率；

T：评估热效率时的温度。

请注意，参考文献31和32仅报告了80oC时的热发射率，而非高温下的热发射率（>700 oC）。因此，鉴于热发射率通常会随温度升高而增大，我们使用80oC时的热发射率值估算了这些情况下高温时热效率的上限。

3. 结论

总之，我们展示了一种喷涂尖晶石 Cu-Mn-Cr 氧化物纳米颗粒着色太阳能选择性涂层，在空气中经历 750°C 至 25°C之间的 60 次模拟昼夜循环后，仍能保持 η_{therm} >94%。这种光谱选择性源于这些非化学计量比尖晶石纳米颗粒的带间跃迁和 d-d 跃迁，其中四面体位点上的 Cu^{2+} 和 Mn^{3+} （通过尖晶石位点反转形成）有助于产生近红外吸收带，从而覆盖直至 2500 nm 波长的整个太阳光谱。这一特性使纳米颗粒体积分数和涂层厚度具有较大的制造公差，有助于通过低成本、高度可扩展的喷涂工艺，为第三代高温聚光太阳能系统制备高效高温太阳能选择性吸收层。

相关内容

补充信息包括实验方法、纳米颗粒尺寸（直径）直方图、XPS 数据分析、傅里叶变换红外光谱数据分析、体积分数测定、热耐久性测试期间的 XRD 分析、用于互扩散研究的光谱和能量色散X射线能谱映射，以及 48英寸长管上的太阳能选择性涂层。

作者信息

通讯作者

Jifeng Liu – 塞耶工程学院，达特茅斯学院，汉诺威，新罕布什尔州 03755，美国；电子邮箱：jifeng.liu@dartmouth.edu

ORCID：0000-0003-4379-2928

作者

Can Xu – 塞耶工程学院，达特茅斯学院，工程路 14 号，汉诺威，新罕布什尔州 03755，美国；https://orcid.org/0000-0001-5306-5367；Xiaoxin Wang – 塞耶工程学院，达特茅斯学院，工程路 14 号，汉诺威，新罕布什尔州 03755，美国；

注释

作者声明不存在竞争性财务利益。

致谢

本项目由美国能源部太阳能技术办公室通过项目编号 DE-EE-0008530 资助。我们谨此感谢达特茅斯

学院的 Maxime J. Guinel 博士和哈佛大学的 Jules Gardener 博士在电子显微镜分析方面给予的支持，并感谢耶鲁大学的 Min Li 博士在 X射线光电子能谱方面给予的支持。

参考文献

(1) 美国能源署。美国各能源来源的发电量是多少? https://www.eia.gov/tools/faqs/faq.php?id=427&t=3 （访问日期：2022 -04 -13）。

(2) Jacobson, M. Z.; Delucchi, M. A. 利用风能、水能和太阳能为全球提供全部能源，第一部分：技术、能源资源、基础设施的规模与占地面积，以及材料。《能源政策》2011年，39 (3)，1154–1169。https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.11.040。

(3) Murphy, C.; Sun, Y.; Cole, W.; Maclaurin, G.; Turchi, C.; Mehos, M.; Murphy, C.; Sun, Y.; Cole, W.; Maclaurin, G.; Turchi, C.; Mehos, M. 在美国能源部*2030*年太阳能成本目标背景下聚光太阳能发电的潜在作用；科罗拉多州戈尔登，2019年。

(4) Boubault, A.; Ho, C. K.; Hall, A.; Lambert, T. N.; Ambrosini, A. 用于表征聚光太阳能发电行业太阳能吸收涂层的平准化能源成本（LCOE）指标。Renew. Energy 2016, 85, 472–483. https://doi.org/10.1016/j.renene.2015.06.059.

(5) Mehos, M.; Turchi, C.; Vidal, J.; Wagner, M.; Ma, Z.; Ho, C.; Kolb, W.; Andraka, C.; Kruizenga, A.《聚光太阳能发电第三代示范路线图》；科罗拉多州戈尔登，2017年。https://doi.org/10.2172/1338899。

(6) Suman, S.; Khan, M. K.; Pathak, M. 太阳能集热器性能提升——综述。《可再生与可持续能源评论》2015年，49，192–210。https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.04.087。

(7) Ho, C. K.; Ambrosini, A.; Bencomo, M.; Hall, A. C.; Lambert, T. N.; Mahoney, A. R. 高温太阳能接收器用 Pyromark 2500 的表征。载于美国机械工程师学会 2012年第六届国际能源可持续发展会议；加利福尼亚州圣迭戈，2012年。

(8) Ambrosini, A. 塔式太阳能接收器用高温太阳能选择性涂层的开发 https://www.energy.gov/sites/prod/files/2016/08/f33/R 5 - Ambrosini_CSP-Program-Summit-SSC Presentation_to DOE.pdf。

(9) Ambrosini, A.; Lambert, T. N.; Boubault, A.; Hunt, A.; Davis, D. J.; Adams, D.; Hall, A. C. 用于聚光太阳能发电中央接收器的氧化物基太阳能选择性涂层的热稳定性。载于美国机械工程师学会 2015年 第九届国际能源可持续发展会议论文集；圣迭戈，加利福尼亚州，2015年；第 1–10 页。https://doi.org/10.1115/ES2015-49706。

(10) Moon, J.; Kyoung Kim, T.; VanSaders, B.; Choi, C.; Liu, Z.; Jin, S.; Chen, R. 黑色氧化物纳米颗粒：适用于高温聚光太阳能发电系统的耐用太阳能吸收材料。《太阳能材料与太阳能电池》2015年, 134, 417–424. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.12.004.

(11) Rubin, E. B.; Chen, Y.; Chen, R. 铜尖晶石氧化物纳米颗粒太阳能吸收涂层的光学性质与热稳定性。《太阳能材料与太阳能电池》2019年，195卷（1月），81–88页。https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.02.032.

(12) Cao, F.; McEnaney, K.; Chen, G.; Ren, Z. 金属陶瓷基光谱选择性太阳能吸收器综述。《能源与环境科学》2014年，7卷（5），1615–1627页。https://doi.org/10.1039/c3ee43825b.

(13) Ambrosini, A. 用于塔式太阳能接收器的高温太阳能选择性涂层开发 http://energy.gov/sites/prod/files/2014/01/f7/csp_review_meeting_042413_ambrosini.pdf.

(14) Wang, X.; Yu, X.; Fu, S.; Lee, E.; Kekalo, K.; Liu, J. 面向高温聚光太阳能热系统的纳米颗粒着色太阳能选择性吸收涂层的设计与优化。《应用物理杂志》2018年，123 (3)。https://doi.org/10.1063/1.5009252.

(15) Wang, X.; Lee, E.; Xu, C.; Liu, J. 面向在750 °C下运行的聚光太阳能发电系统的高效、空气稳定型锰铁氧化物纳米颗粒着色太阳能选择性吸收涂层。《今日材料：能源》2021年，19。https://doi.org/10.1016/j.mtener.2020.100609.

(16) Brik, M. G.; Suchocki, A.; Kamińska, A. 尖晶石化合物的晶格参数和稳定性与构成化学元素的离子半径及电负性的关系。《无机化学》2014年，53（10），5088–5099。https://doi.org/10.1021/ic500200a.

(17) Vandenberghe, R. E.; Robbrecht, G. G.; Brabers, V. A. M. 关于 Cu-Mn-O 体系中立方尖晶石结构的稳定性。《材料研究通报》1973, 8 (5), 571–579. https://doi.org/10.1016/0025-5408(73)90134-7.

(18) Liu, Y.; Ying, Y.; Fei, L.; Liu, Y.; Hu, Q.; Zhang, G.; Pang, S. Y.; Lu, W.; Mak, C. L.; Luo, X.; Zhou, L.; Wei, M.; Huang, H. 通过对尖晶石氧化物四面体位点进行选择性原子取代，实现价态调控，从而显著增强析氧催化。《美国化学会志》2020年, 141 (20), 8136–8145. https://doi.org/10.1021/jacs.8b13701.

(19) Navrotsky, A.; Kleppa, O. J. 简单尖晶石中阳离子分布的热力学。J. Inorg. Nucl. Chem. 1967, 29 (11), 2701–2714. https://doi.org/10.1016/0022-1902(67)80008-3.

(20) Shoemaker, D. P.; Li, J.; Seshadri, R. 揭示含有两种 Jahn-Teller 离子的氧化物尖晶石中的原子位置：CuMn2O4 的局部结构研究。J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 (32), 11450–11457. https://doi.org/10.1021/ja902096h.

(21) Lakshmi, S.; Endo, T.; Siva, G. 3d过渡金属配合物的电子（吸收）光谱。Adv. Asp. Spectrosc. 2012年, 3–48. https://doi.org/10.5772/48089.

(22) Bosi, F.; Hålenius, U.; Andreozzi, G. B.; Skogby, H.; Lucchesi, S. 锰掺杂尖晶石的结构精修与晶体化学：氧基结构中四面体配位锰3+的案例。Am. Mineral. 2007年, 92 (1), 27–33. https://doi.org/10.2138/am.2007.2266.

(23) Huang, R.; Ikuhara, Y. H.; Mizoguchi, T.; Findlay, S. D.; Kuwabara, A.; Fisher, C. A. J.; Moriwake, H.; Oki, H.; Hirayama, T.; Ikuhara, Y. 锂锰(III,IV)氧化物尖晶石纳米颗粒表面的氧空位有序化。Angew. Chemie - Int. Ed. 2011年，50 (13), 3053–3057。https://doi.org/10.1002/anie.201004638。

(24) Eppstein, R.; Caspary Toroker, M. 锰铁尖晶石氧化物中氧空位与小极化子之间的相互作用。ACS Mater. Au 2022年。https://doi.org/10.1021/acsmaterialsau.1c00051。

(25) Le Nestour, A.; Gaudon, M.; Villeneuve, G.; Daturi, M.; Andriessen, R.; Demourgues, A. 分相锌铜铝酸盐尖晶石中的缺陷：结构特征与光吸收性质。《无机化学》2007年，46（10），4067–4078。https://doi.org/10.1021/ic0624064.

(26) Buvaneswari, G.; Aswathy, V.; Rajakumari, R. 通过燃烧法合成的二价离子取代铜和锌铝酸盐尖晶石氧化物的颜色与光吸光度性质比较及其在颜料应用中的潜力。Dye. Pigment. 2015年，123，413–419。https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.08.024.

(27) F, R. A.; B, F.; S, H.; H, U.; Aldo, B.; Orabona, E.; Bari, I.-; Università, S.; Moro, P. A.; Roma, I.-. MgAl2O4-CuAl2O4系列中短程和长程尺度上的阳离子有序排列。2021年，97（3月），1821–1827。

(28) Zviagin, V.; Sturm, C.; Esquinazi, P. D.; Grundmann, M.; Schmidt-Grund, R. 通过本征缺陷调控尖晶石ZnFe2O4薄膜的磁性。J. Appl. Phys. 2020年, 128 (16). https://doi.org/10.1063/5.0019712.

(29) Youn, Y.; Miller, J.; Nwe, K.; Hwang, K. J.; Choi, C.; Kim, Y.; Jin, S. 金属掺杂对用于聚光太阳能发电太阳能选择性涂层的CuCr2O4颜料的影响。ACS Appl. Energy Mater. 2019年, 2 (1), 882–888. https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01976.

(30) Karas, D. E.; Byun, J.; Moon, J.; Jose, C. 用于高温聚光太阳能发电系统的氧化铜尖晶石吸收涂层。《太阳能材料与太阳能电池》2018年, 182 (March), 321–330. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2018.03.025.

(31) Noč, L.; Ruiz-Zepeda, F.; Merzel, F.; Jerman, I. 用于提升聚光太阳能发电效率的高温“离子棒球”。《太阳能材料与太阳能电池》2019年，200（4月）。https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109974。

(32) Yang, D.; Zhao, X.; Liu, Y.; Li, J.; Liu, H.; Hu, X.; Li, Z.; Zhang, J.; Guo, J.; Chen, Y.; Yang, B. 基于纳米多层 AlCrSiO 薄膜的太阳能选择性吸收体热稳定性增强。《太阳能材料与太阳能电池》2020年，207（2019年12月），110331。https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.110331.

补充信息

尖晶石型铜锰铬氧化物纳米颗粒着色太阳选择性涂层在 750°C 下保持 >94% 的效率

Can Xu、Xiaoxin Wang 和 Jifeng Liu*

美国新罕布什尔州汉诺威市 03755，达特茅斯学院塞耶工程学院，工程大道 14 号

*通讯作者：Jifeng.Liu@dartmouth.edu

1. 实验方法

合成。为制备铜、锰和铬氧化物纳米颗粒前驱体，将硝酸铜（$Cu(NO_3)_2{\cdot}3H_2O$，Fisher Scientific，C99.9）、硝酸锰（$Mn(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$，Sigma-Aldrich，C99.5）和硝酸铬（$Cr(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$，Sigma-Aldrich，C99.8）按1:3:1的摩尔比溶于去离子水（DI）中，室温下初始pH值为2至3。为确保均匀性，对该水溶液进行剧烈磁力搅拌，并逐滴稳定加入过量的适量碱溶液氢氧化钠（NaOH(aq)，50%，Sigma-Aldrich，稀释

至10M），直至溶液的pH值调节至约12，以使其完全沉淀。沉淀后继续搅拌1小时。将沉淀物冲洗5次，然后在120 oC下干燥过夜。粗磨后，再于550°C下煅烧5小时，最后研磨成细粉。

太阳能选择性涂层制备。为获得喷涂前驱体，将 4 wt.% 的合成纳米颗粒充分分散在经二甲苯稀释的硅树脂（BLUESIL RES 6406XM）中，比例为 1:10，以获得适宜的黏度。将前驱体置于超声波浴中处理 30 min，随后喷涂到热板上的 Inconel 625 基底上，热板表面温度约为 180 oC。样品在热板上静置 5 min，然后冷却至室温。随后，将样品放入马弗炉（Thermo scientific）中进行后续热处理。先将样品在 250 oC 下加热 2h，再以 9.1C/min 的速率升温至 750 oC。保温 24h 并冷却至室温后，即形成纳米颗粒着色硅树脂太阳能选择性涂层。

热测试。分别在 750 oC 和 800 oC 下进行共计 60 次模拟昼夜热循环（总退火时间为 720h），以测试稳定性。每个独立循环持续 10 天。每天以 9.1C/min 的速率将样品加热至目标温度，并保温 12h。随后，样品冷却至室温，直至次日开始。

表征。使用 Rigaku 007 X射线衍射仪（Cu Kα1线，λ = 1.54059 Å）在 40 kV/300 mA 条件下记录 X射线衍射图谱，2theta 角度范围为 10–90 度，扫描速度为 2 度/分钟，步长为 0.02 度。化学组成由

X射线光电子能谱（XPS，PHI VersaProbe II，由耶鲁大学西校区材料表征核心设施提供）和能量色散谱（EDS，配备 EDAX Si (Li) 探测器及 Genesis 软件）测定。使用工作电压为 20 kV、处于二次电子（SE）模式的 TESCAN 扫描电子显微镜获取扫描电子显微图像，并使用配备聚焦离子束（FIB）的 FEI Helios 5CX 双束扫描电子显微镜制备样品，以获取横截面图像。使用 Tecnai F20（200 keV）透射电子显微镜采集透射电子显微图像和选区电子衍射图样。使用配备能量色散谱探测器的 JEOL 2010 FEG-TEM/STEM（来自哈佛大学纳米尺度系统中心）测量元素分布。使用配备 Pike 红外积分球的 Jasco 4100 傅里叶变换红外光谱（FTIR）仪，在 400 至 4000 cm^{-1}范围内测量键合振动信号以及中红外（MIR）区域（λ=2.5 ~15 μm）的反射率。使用配备 Jasco ISN-470 积分球的 Jasco V-570 紫外/可见光/近红外（UV/Vis/NIR）光谱仪表征紫外、可见光和红外波段（200 nm 至 2500 nm）的光学性能。使用 Keyence VHX-700 数码显微镜观察表面粗糙度。

太阳能选择性涂层的太阳能热转换效率为

$$\eta_{therm} = FOM = \frac{\int(1-R(\lambda))I(\lambda)d\lambda - \frac{1}{C}[\int(1-R(\lambda))B(\lambda,T)d\lambda]}{\int I(\lambda)d\lambda} = \alpha_{solar} - \frac{\varepsilon_{therm}\sigma T^4}{CI_{solar}}, \quad (1)$$

其中，$R(\lambda)$是太阳能选择性涂层在波长λ 处的光谱反射率，$I(\lambda)$表示波长λ处每平方米的 AM 1.5 太阳光谱辐照度，I_{solar} =1000 W/m^2 是由光谱辐亮度$I(\lambda)$积分得到的太阳能功率密度，$B(\lambda,T)$是温度为λ 且波长为T时的黑体光谱热辐射，α_{solar} 是整体光谱归一化太阳能

吸光度，ε_{therm} 是温度为 T 时的整体热发射率，σ 是斯特藩-玻尔兹曼常数w，数值为 5.67 × 10^{-8} $\frac{\overline{m^2}}{K^4}$；C=1000 是塔式太阳能热发电系统的太阳能聚光比。

2. 纳米颗粒尺寸（直径）直方图

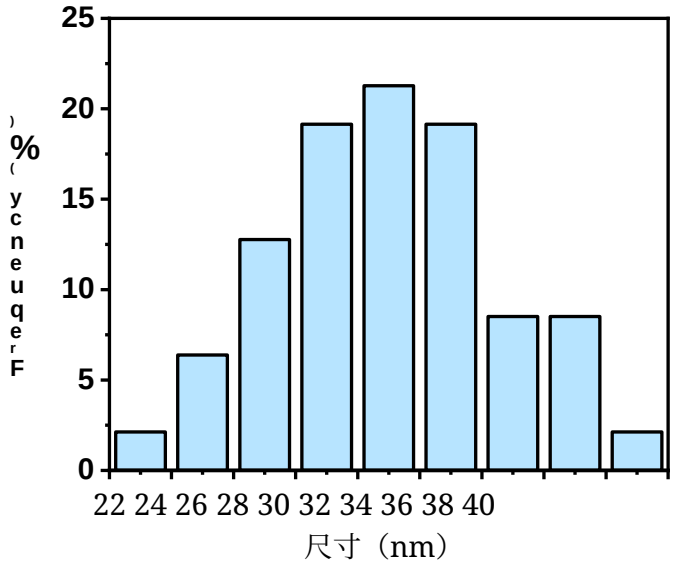


图 S1. 纳米颗粒尺寸分布直方图。平均直径为 31±3.6 nm。

3. X射线光电子能谱（XPS）数据分析

图 S2.a 显示了合成后的铜锰铬氧化物纳米颗粒的全谱。从表面检测到铜、锰、铬和氧。图 S2.b 显示了铜2p芯能级的结合能。观察到约 932 eV 和 952 eV 处的两个尖锐峰，分别对应明显分裂的自旋轨道分量 Cu $2p_{3/2}$ 和 Cu $2p_{1/2}$ 。约 945 eV 和 963 eV 处的摇跃结构是具有不同氧化态的铜的卫星峰。这两个卫星峰表明存在二价铜，而相对较低的强度则表明一价铜和二价铜可能以混合价态存在。

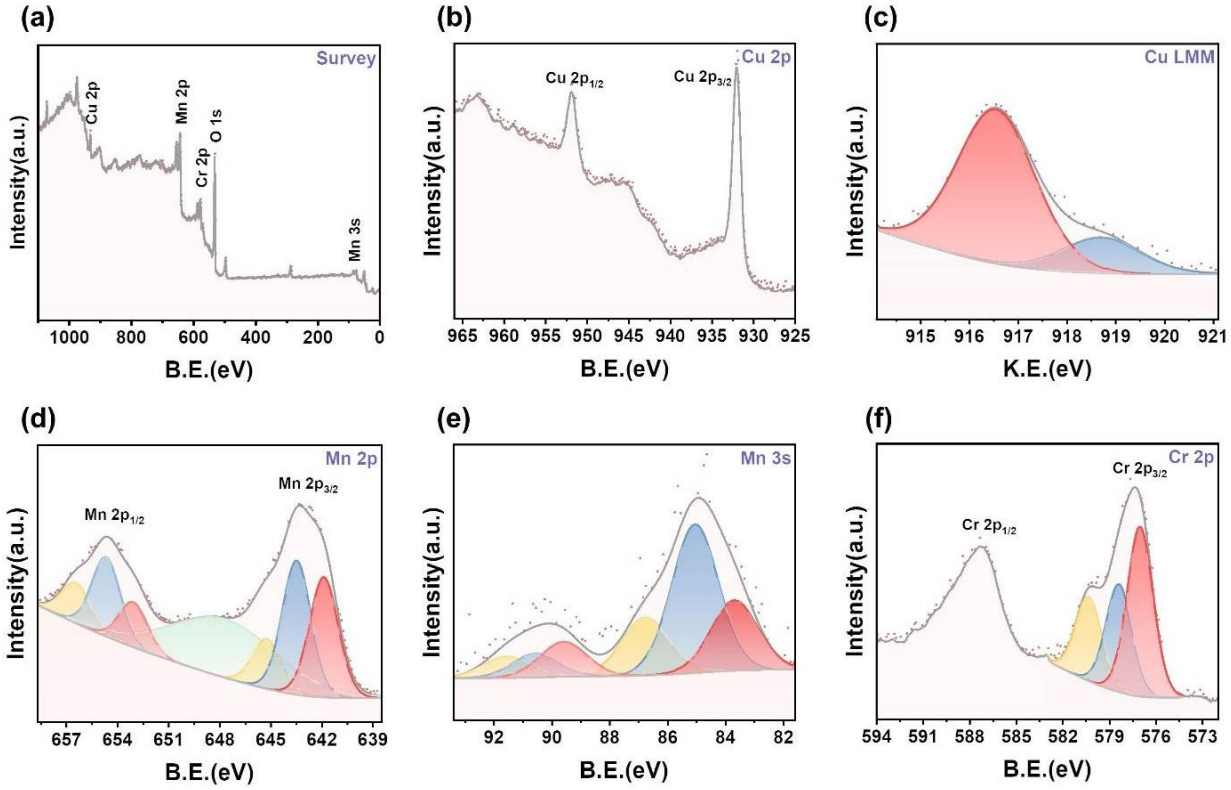


图 S2. 合成的尖晶石氧化物纳米颗粒中铜、锰和Cr离子的XPS 光谱。

为进一步研究氧化态及其组成，还收集了主要 Cu LMM 俄歇峰（图 S2.c）。结合能为 916.5 eV 的一个分峰峰被归属于一价铜 [1]，而位于 918.4 eV 的另一个峰被归属于二价铜 [2]，误差为 ±1eV。计算并比较修正俄歇参数，以尽量减小测量过程中非导电试样荷电效应的影响。$CuCr_2O_4$ 中的铜的俄歇参数接近 1853 eV [3]，与 1852.7 eV 接近，后者是我们获得的二价铜数值。Biesinger [4]分析了此前发表文献中各种含铜物种的 XPS 数据，并总结了它们的俄歇参数。我们的一价铜的俄歇参数为 1848.6 eV，处于几种含一价铜材料的参数范围内。在这种情况下，一价铜和二价铜均存在

同时，二者的比例约为 4：1，该比例考虑了峰面积百分比和相对灵敏度因子（RSF）。

采集 Mn 2p（图 S2.d）和 Mn 3s（图 S2.e）数据，以对样品中的化学物种进行定量和定性分析。在 2p 能谱中，约 643.0 eV 和 654.5 eV 处的两个峰分别归属于 Mn $2p_{3/2}$ 和 Mn $2p_{1/2}$ 组分。在约 649.1 eV 处观察到的一个极宽且较弱的卫星峰是 Mn(II) 的特征。三个解卷积峰分别代表 Mn(II)、Mn(III) 和 Mn(IV)，其结合能依次增加。Mn 3s 能谱能够以更直接的方式区分 Mn 的氧化态。基于 s 电子自旋与 3d 自旋[6]平行或反平行的光电子发射终态，Mn(II)、Mn(III) 和 Mn(IV) 中 3d 未成对电子数逐渐减少，导致氧化物中峰分裂幅度逐渐减小，分别由约 6.0 eV 降至 5.4 eV 和 4.7 eV。这有助于识别氧化态，并在曲线拟合过程中将能量差作为新的约束条件，从而分别计算其百分比。最终确认 Mn(II)、Mn(III) 和 Mn(IV) 在我们的样品中共存，其百分比分别为 30%、47% 和 23%。图 2.f 显示了 Cr 2p 能谱，其中 Cr $2p_{3/2}$ 峰位于约 577.5 eV，Cr $2p_{1/2}$ 峰位于约 587.3 eV。$CuCr_2O_4$ 中的 Cr 位于 577.3 eV [2]，这表明 Cr(III) 的存在 [7,8]。对 Cr $2p_{3/2}$峰进行解卷积得到三个半峰全宽（FWHM）均约为 1.979eV 的子峰，显示出多重态结构[9]，这是由于 Cr(III) 中未成对芯层电子与外层未成对电子之间的耦合作用 [10] 所致。

4. 傅里叶变换红外光谱（FTIR）

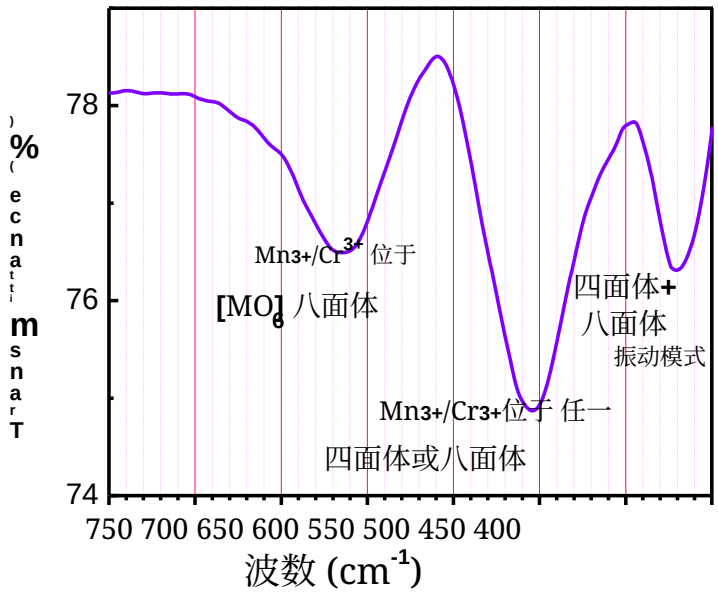


图 S3. 铜锰铬氧化物纳米颗粒的 FTIR 光谱，显示出尖晶石的特征。

在 ~616、505 和 420 cm^{-1}处观察到特征红外吸收峰，这与此前关于尖晶石 $CuMn_2O_4$ [11], $ZnMn_2O_4$ [12], 和 $MnCr_2O_4$ [13]的报道接近。根据参考文献 13，~616 cm^{-1} 处的峰对应于[MO_6] 八面体中的三价阳离子振动。在本研究中，该峰呈不对称形状，这可能是由于 Mn^{3+} 和 Cr^{3+} 共存，以及如正文中的 X射线衍射、EDS 和 X射线光电子能谱分析所揭示的八面体位点上价态为2+ 和4+ 的阳离子共存所引起的。第二个峰位于 505 cm^{-1} 处，归属于位于四面体位点或八面体位点上的三价离子。最后一个峰位于 420 cm^{-1} 处，是一种涉及四面体位点和八面体位点的复杂振动模式。

5. 纳米颗粒体积分数估算

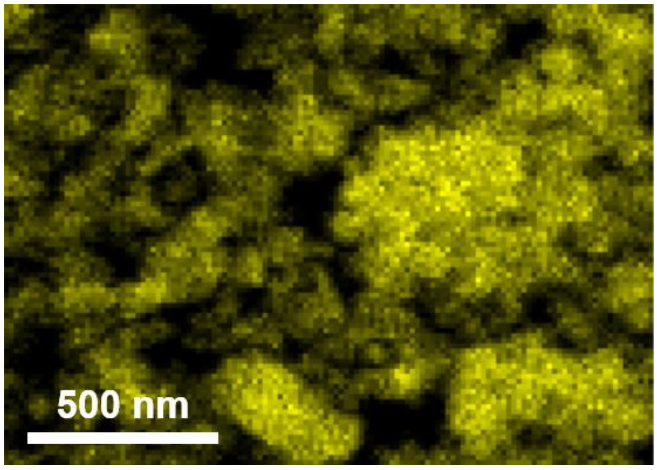


图 S4. 涂层横截面聚焦离子束薄片中锰的能量色散X射线能谱映射。该薄片

~150 nm thick.

由于锰仅存在于颜料纳米颗粒中，而不存在于硅基质、因科镍基底或透射电子显微镜网格中（该网格用于承载涂层的聚焦离子束样品），因此我们可以将锰作为纳米颗粒的特征元素，通过分析锰的能量色散X射线能谱映射来推算相应的体积分数（图 S4）。我们使用 Image J 获取选定区域内锰的面积分数。如图 S4 所示，黄色圆点代表锰信号，颜色越亮表示该区域的锰强度越高。首先将原图转换为 8 位二值图像，并选择 51 至 255 的阈值范围以筛选锰像素。计算得出，锰占整个选定区域的 48.0%。

假设采用球形纳米颗粒近似，且纳米颗粒在垂直方向上互不重叠，则体积分数可表示为以下公式：

$$f = \frac{V_{Mn}}{V_{total}} = \frac{\frac{A*x}{\pi r^2}\times\frac{4}{3}\pi r^3}{A\times t} = \frac{4}{3}\left(\frac{r}{t}\right) * x \,, \tag{2}$$

其中，x 为面积分数，r=15.5±1.8 nm 为纳米颗粒的半径（见图 S1 中的直方图），$t = 150\ nm$ 为聚焦离子束加工薄片的厚度。根据此公式，得出的体积分数为 f ~7 vol. %；由于实际情况下纳米颗粒存在重叠，因此该值可视为下限。

根据制备过程中使用的参数进行了另一项估算，包括前驱体中纳米颗粒的质量百分比、各非挥发性组分的密度，以及 8.5 μm 的平均涂层厚度（如正文所述）。假设在涂覆工艺和退火工艺期间纳米颗粒没有过度损失，可得到体积分数 f ~13 vol. % 的上限。取 EDS 锰元素面分布图估算的下限与根据化学前驱体配比得到的上限的平均值后，将体积分数视为 f=10±3 vol. %，用于与理论建模进行比较是合理的。

6. 热耐久性测试期间的 XRD 分析

每进行 10 次昼夜退火循环后进行一次 XRD 测量，并分别绘制了 750 oC 和 800 oC 下整个热循环程序中各中间状态的图 S5a 和图 5c，以展示若干重要峰的偏移情况。总体而言，经过循环的涂层呈现出相似的 X 射线衍射图谱，但峰位略有偏移。如图 S5b 和图 5d 所示，分别对 750 oC 和 800 oC 下特征尖晶石（311）峰的位置进行了细致考察。该峰最初位于 35.78°，并在热循环开始后发生偏移。经过 20 次昼夜模拟循环后，其位置稳定在 750 oC 下的 35.62° 和 800 oC 下的 35.56°。根据布拉格方程，峰位向较小衍射角方向偏移意味着晶面间距增大，也就是说晶格略微膨胀。

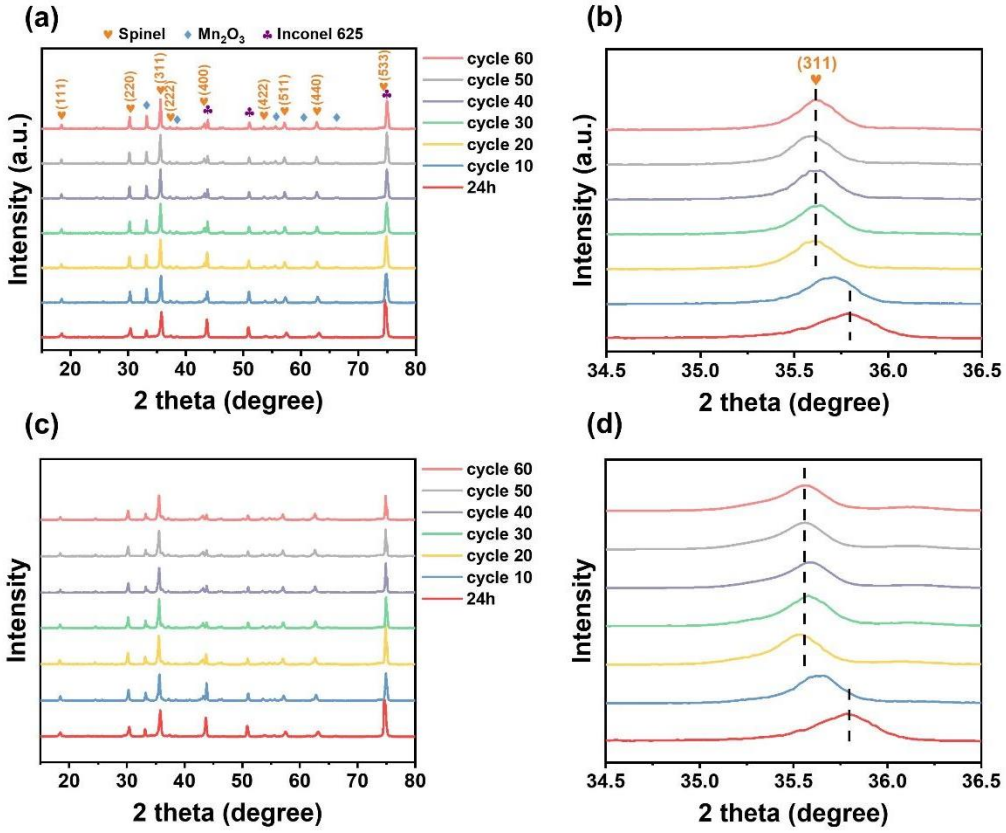


图 S5. 在 (a) 750 oC 和 (b) 800 oC 下进行热耐久性测试期间的 X射线衍射图谱，并对

在 (c) 750 oC 和

(d) 800 ºC, respectively.

根据 Mikhail G. Brik 发表的先前研究 [14]，$CuMn_2O_4$ 和 $CuCr_2O_4$ 的晶格常数分别为 8.33 Å 和 8.27 Å，而 $MnCr_2O_4$ 的晶格常数为 8.437 Å。R. N. Bhowmik[15] 报告称，晶格常数会随球磨时间不同而在 8.410 Å 至 8.474 Å 之间变化。结合上一节讨论的价态和原子位置分布，随着更多 Cr离子掺入尖晶石体系并占据八面体位点，铜和锰离子倾向于占据四面体位点，使结构更接近 $CuCr_2O_4$ 和 $MnCr_2O_4$。考虑到上述晶格参数以及从 WebElements [16] 获取的离子半径数据，可以合理地

以观察晶格膨胀。锰离子部分释放，形成 Mn_2O_3，，这与根据 XRD 结果得出的更高的 Mn_2O_3/尖晶石比（从 0.142:1 增至 0.466:1，并在 750 oC 下经过 30 次昼夜热循环后趋于稳定）相符。

7. 热循环过程中的光谱演变与互扩散研究的能量色散X射线能谱映射

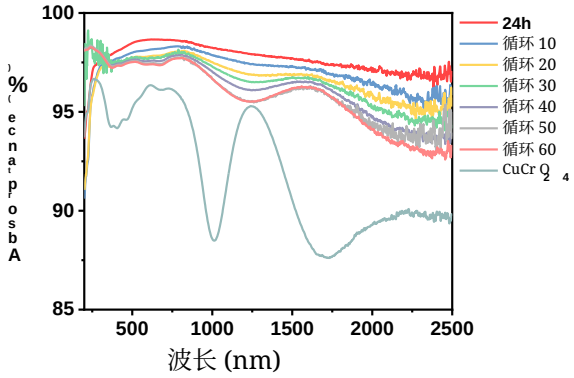


图 S6. 铜-锰-铬氧化物纳米颗粒着色太阳能选择性涂层在 800 oC 下进行热耐久性测试期间的紫外-可见-近红外吸收光谱，与涂覆态 $CuCr_2O_4$纳米颗粒着色涂层进行比较。

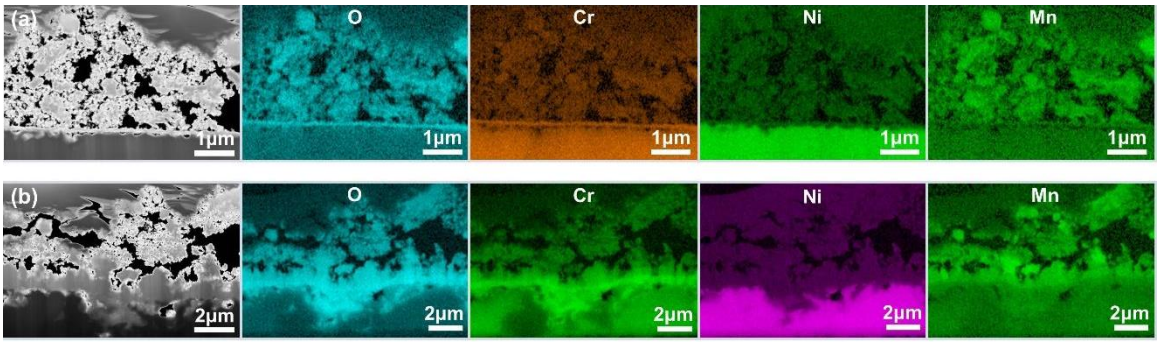


图 S7. 截面FIB切片的截面STEM图像和 EDS映射结果

铜-锰-铬氧化物纳米颗粒着色太阳能选择性涂层的样品（a）之前和（b）

在 750 oC 下经历 60 次昼夜热循环后。部分涂层在聚焦离子束铣削过程中受损。

通过观察经聚焦离子束铣削处理的样品截面，对纳米颗粒着色涂层与因科镍合金基底之间的界面进行了详细研究。根据图 S7a 所示的扫描透射电子显微镜图像，在 750 oC 下退火 24h 后形成了约 100 nm 厚的氧化层。进一步的能量色散X射线能谱映射显示，该氧化层主要由铬基氧化物组成。如图 S7b 所示，作为明显对比，完成 60 个 750 oC 昼夜模拟循环的样品中观察到了厚得多的氧化层。经过长时间热循环后，其厚度约增加至 1 μm。这是因科镍合金氧化时常见的氧化皮。

还对涂层进行了能量色散X射线能谱分析，检测到随着热循环进行，铬浓度不断升高。在涂层表面附近，经过 750 oC 下 60 次昼夜循环后，铬浓度增加了 58%；经过 800 oC 下 60 次昼夜循环后，增加了 117%。这清楚地表明，铬原子已从因科镍基底扩散穿过太阳能涂层，并出现在涂层的上层。观察到的铬扩散进入涂层的现象，与图 S6 所示的光吸收光谱变化及正文中的相关讨论完全一致。

8. 48英寸长管上的喷涂太阳能选择性涂层



图 S8. 采用喷涂法制备的48英寸长管上尖晶石 Cu-Mn-Cr 氧化物纳米颗粒着色太阳能选择性涂层的照片。

参考资料

(1) Losev, A.; Rostov, K.; Tyuliev, G. 表面碳质层存在下 CuO 的电子束诱导还原：一项X射线光电子能谱/高分辨电子能量损失谱研究。《表面科学》1989, 213 (2–3), 564–579. https://doi.org/10.1016/0039-6028(89)90313-0.

(2) Capece, F. M.; Castro, V. Di; Furlani, C.; Mattogno, G.; Fragale, C.; Gargano, M.; Rossi, M. “铜铬矿”催化剂：X射线光电子能谱结构解析及其与催化活性的关联。《电子能谱及相关现象》1982, 27 (2), 119–128. https://doi.org/10.1016/0368-2048(82)85058-5.

(3) NIST X射线光电子能谱数据库，NIST标准参考数据库第20号，美国国家标准与技术研究院，盖瑟斯堡，马里兰州20899（2000）http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K（访问日期：2021-10-13）。

(4) Biesinger, M. C. 铜X射线光电子能谱的高级分析。《表面与界面分析》2017年，49（13），1325–1334。https://doi.org/10.1002/sia.6239。

(5) Waskowska, A.; Gerward, L.; Olsen, J. S.; Steenstrup, S.; Talik, E. CuMn2O4：性质与高压诱导的贾恩-泰勒相变。《物理学：凝聚态》2001年，13（11），2549–2562。https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/11/311。

(6) Junta, J. L.; Hochella, M. F. 矿物表面的锰(II)氧化：显微与光谱学研究。《地球化学与宇宙化学学报》1994年，58（22），4985–4999。https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90226-7。

(7) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. S. C. 通过XPS分析解析第一过渡系金属、氧化物和氢氧化物的表面化学态：铬、锰、铁、钴和镍。《应用表面科学》2011年，257（7），2717–2730。https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051。

(8) Mohamed, R. M.; Kadi, M. W. 利用可见光照射CuCr2O4-g-C3N4纳米复合材料制备氢气。《ACS欧米伽》2021年，6 (6)，4485–4494。https://doi.org/10.1021/acsomega.0c06193.

(9) Oladipo, A. A. 利用日光和紫外诱导的CuCr2O4@CaFe–LDO快速光催化处理高浓度橄榄油厂废水。《水处理工程期刊》2021年，40 (1月)，2–6。https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2021.101932.

(10) Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; E.’Sobol, P.; Bomben, K. D.《X射线光电子能谱手册》；珀金-埃尔默公司，明尼苏达州伊甸草原，1992年。https://doi.org/10.1002/0470014229.ch22。

(11) Patra, P.; Naik, I.; Kaushik, S. D.; Mohanta, S. CuMn2O4中以Ti取代Mn后由亚铁磁态向自旋玻璃行为的交叉转变。《材料科学与材料电子学杂志》2021年，33（1），554–564。https://doi.org/10.1063/5.0017104。

(12) Ghannam, M. M.; Heiba, Z. K.; Sanad, M. M. S.; Mohamed, M. B. $ZnMn_2O_4$/多壁碳纳米管/石墨烯纳米复合材料作为锂离子电池负极材料的功能特性。《应用物理A：材料科学与加工》2020年, 126 (5), 1–9. https://doi.org/10.1007/s00339- 020-03513-6.

(13) Allen, G. C.; Paul, M. 通过红外光谱对过渡金属尖晶石型氧化物进行化学表征。《应用光谱学》1995年, 49 (4), 451–458. https://doi.org/10.1366/0003702953964372.

(14) Brik, M. G.; Suchocki, A.; Kamińska, A. 尖晶石化合物的晶格参数和稳定性与构成化学元素的离子半径及电负性的关系。《无机化学》2014年, 53 (10), 5088–5099. https://doi.org/10.1021/ic500200a.

(15) Bhowmik, R. N.; Ranganathan, R.; Nagarajan, R. $MnCr_2O_4$纳米颗粒中的晶格膨胀及非共线至共线亚铁磁序。《物理评论B：凝聚态物质与材料物理》2006年，73（14），1–9。https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.144413.

(16) WebElements https://www.webelements.com（访问于2022年1月22日）。