

# 纯钛 TA2 表面阳极氧化法制备 太阳能吸收涂层

李雪健, 姚忠平, 魏 晗, 夏琦兴, 王建康, 李东琦, 姜兆华

(哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001)

**摘 要:** 以 TA2 为基体, 利用阳极氧化法在硫酸溶液中制备太阳能吸收涂层, 研究反应电压和反应时间对膜层组成结构及性能的影响。结果表明, 阳极氧化膜层晶相组成主要为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ , 当氧化电压为 140 V, 氧化时间为 10 min 时, 膜层性能最佳, 此时膜层吸收率  $\alpha$  为 0.759, 发射率  $\epsilon$  为 0.19。膜层的微孔数量及孔径随电压的增长而逐渐增加, 而随时间的延长而逐渐减小。膜层的太阳吸收率和发射率均随氧化电压的增长而增加, 而在随时间延长上没有明显变化。

**关键词:** 阳极氧化; 太阳能吸收; 涂层; 钛; 发射率

**中图分类号:** TK519

**文献标识码:** A

## 0 引 言

太阳能吸收涂层因对太阳辐射的高吸收率及自身较低的红外辐射率可对太阳能起到富集的作用, 是太阳能光热转化技术的核心。太阳能吸收涂层还可用于各类光学仪器, 以提高光学系统中热探测器的吸收率和抑制不必要的反射或散射<sup>[1]</sup>。目前太阳能吸收涂层的制备方法主要有涂料涂覆法<sup>[2]</sup>、电化学沉积法<sup>[3, 4]</sup>、化学沉积法<sup>[1]</sup>、溶胶凝胶法<sup>[5]</sup>及物理气相沉积法<sup>[6, 7]</sup>等。上述方法各有优缺点——涂料涂覆法工艺简单, 成本较低, 但制备的涂层较厚, 光学选择性差且耐受温度有限; 电镀法工艺成熟, 但镀液对环境污染大, 高温稳定性差; 化学沉积法成本较低, 方法简单, 但镀层结合力不好; 溶胶凝胶法成膜均匀、设备简单, 但膜层结合力同样较差; 物理气相沉积工艺先进, 制备的薄膜性能突出, 但工艺条件及生产成本较高。

阳极氧化是一种常用的表面处理方法, 经阳极氧化处理所获得的氧化膜具有优异的耐腐蚀性, 且制备过程简单、膜层可控、成本低廉。钛合金因其热导率低、比强度大、具有良好的韧性、塑性、耐腐蚀性和生物相容性等特点被广泛应用于航天、船

舶、生物等许多领域, 故钛合金阳极氧化也被广泛应用于传感器、染料敏化太阳能电池<sup>[8]</sup>、光催化降解<sup>[9]</sup>、光水解制氢、超级电容器<sup>[10]</sup>及生物医学等领域。此外, 钛及钛合金阳极氧化原位生长的  $\text{TiO}_2$  由于带隙较宽 ( $E_g = 3.2 \text{ eV}$ ) 而对紫外光有较强的吸收能力, 同时  $\text{TiO}_2$  由于共振吸收而对红外光也有一定的吸收能力<sup>[11, 12]</sup>。本文利用阳极氧化在纯钛 TA2 表面制备了多孔结构的高吸收低发射膜层, 研究了反应电压和反应时间对膜层组成结构及性能的影响, 为提高膜层性能、改善钛及钛合金阳极氧化制备太阳能吸收涂层的工艺方案提供了研究基础。

## 1 实 验

### 1.1 阳极氧化膜层的制备

本实验采用阳极氧化直流电源。反应前对样品进行打磨和化学抛光, 用透明胶带和绿漆封样, 并留出反应面积。将浓度为 0.5 mol/L 的硫酸溶液转移至电解槽中, 以铜片作为阴极连接电源负极, 以 TA2 试样为阳极连接电源正极, 反应中通过磁力搅拌器搅拌电解液, 以降低消除浓差极化。实验先以  $3 \text{ A/dm}^2$  的电流密度恒流氧化至反应电压, 再在

恒压条件进行阳极氧化。首先分别在 100、120、140、160 V 的电压下恒压氧化 10 min, 然后在 140 V 电压下分别恒压氧化 2、5、10、20 min。实验结束后, 将电压调为 0 V, 关闭电源。取出反应试片, 用蒸馏水和无水乙醇冲洗, 并用电吹风吹干, 随后进行各项表征及性能测试。

## 1.2 阳极氧化膜层的表征和性能评价

本实验使用美国 FEI 公司生产的 HELIOS NanoLab 600i 型场发射电子显微镜表征膜层的微观形貌, 加速电压为 20 kV, 并用仪器自带的能谱分析膜层的元素组成。使用荷兰 Panalytical 分析仪器公司生产的 X'PERT PRO MPD 型 X 射线衍射仪分析膜层的晶相组成。使用美国 PerkinElmer 公司生产的 Spectrum one 型傅里叶红外光谱仪分析膜层表面的官能团以及氧化物组成。用日本日立公司生产的 U-4100 型紫外/可见/近红外分光光度计测试膜层的太阳吸收光谱, 波长范围是 0.25~2.5  $\mu\text{m}$ 。采用 TEMP 2000A 红外发射率仪测试膜层的红外发射率, 波长范围 2.5~25  $\mu\text{m}$ 。

# 2 结果与讨论

## 2.1 膜层形貌分析

观察膜层宏观形貌可知, 在不同的电压下膜层呈现不同的颜色, 且颜色差别较为明显。反应电压为 100 V 时, 膜层呈紫色且表面有金属光泽; 反应电压为 120 V 时, 膜层呈浅绿色, 表面依然有金属光泽; 反应电压为 140 V 时, 膜层呈现浅灰色, 而金属光泽明显减弱; 反应电压为 160 V 时, 膜层表面出现比较剧烈的火花放电痕迹, 使得表面颜色不均匀且呈现灰白色, 此时膜层基本没有金属光泽。

不同反应条件下膜层的 10000 倍及 50000 倍 SEM 图片如图 1 所示。由图 1a、图 1b、图 1e 和图 1f 对比可知, 反应时间恒为 10 min 时, 随反应电压的升高, 膜层表面的微孔数量及孔径也随之增大。反应电压为 100 V 时, 膜层表面在微观上凹凸不平, 微孔孔径极小。反应电压为 120 V 时, 膜层表面形成了少而浅的微孔, 孔径小于 0.2  $\mu\text{m}$ , 微孔数目较少。反应电压升到 140 V 时, 膜层表面微孔数量明显提高, 微孔孔径也有所增加。反应电压为 160 V 时, 膜层微孔数量和孔径明显增大, 且有些微孔已经贯穿。造成这种变化规律的原因: 1) 由于电压升

高, 阳极表面产生细小火花而形成微孔; 2) 电压升高, 反应电流增大, 基体表面溶解速率大于沉积速率, 在酸性溶液中加剧了表面的氧化腐蚀而形成微孔或者使微孔加深扩大。

由图 1c、图 1d 和图 1e 对比可知, 反应电压恒为 140 V 时, 随反应时间的增长, 膜层表面微孔数量和孔径都有逐渐减小的趋势。由于随时间的增长, 反应过程中氧化电压恒定而反应电流逐渐降低, 导致基体表面电阻增大, 说明反应中沉积速率高于溶解速率, 使得新沉积的氧化物生长在反应前期生成的微孔附近, 因此出现了膜层表面微孔数量和孔径减小的趋势。

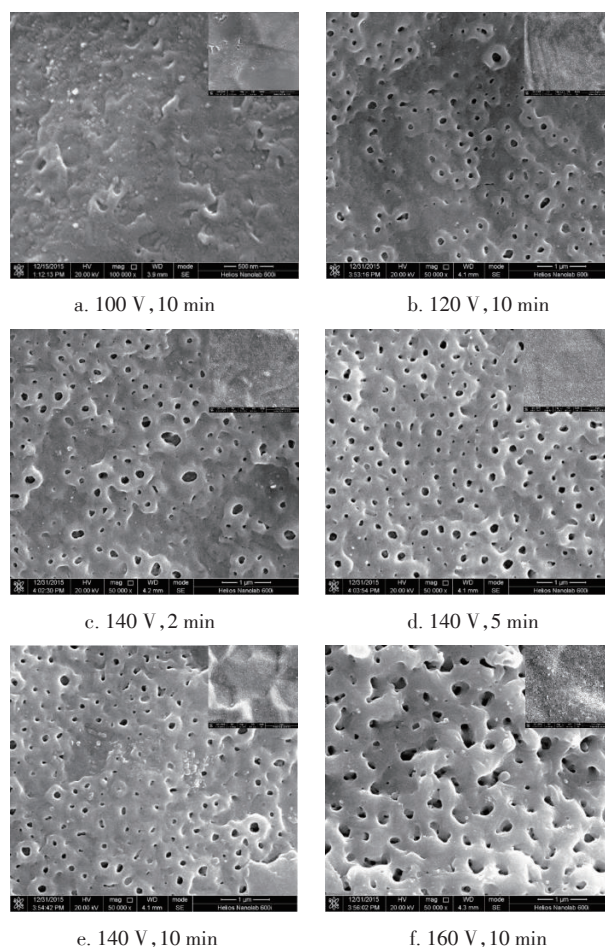


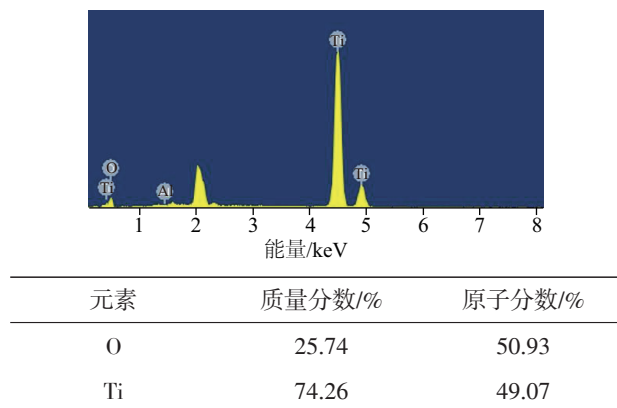
图 1 不同反应条件下膜层的微观表面形貌

Fig. 1 Micro-morphologies of coatings in different reaction conditions

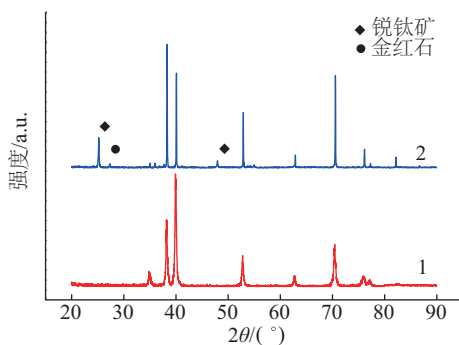
## 2.2 膜层的元素组成

阳极氧化膜层的 EDS 及 XRD 分析谱图如图 2 所示。由图 2a 的 EDS 谱图可知, 以 TA2 为基底在

硫酸溶液中进行阳极氧化制备的太阳能吸收涂层表面只有 Ti 和 O 这 2 种元素,但其 Ti 与 O 的原子数之比接近 1:1。这是由于膜层较薄,X 射线可穿过膜层而检测到基体造成的。由图 2b 基体 TA2 与阳极氧化膜层的 XRD 谱图可知,反应条件为 140 V、10 min 制得的阳极氧化膜层中仍有很强的基体 Ti 的衍射峰,说明膜层较薄;有较强的锐钛矿型  $\text{TiO}_2$  和较弱的金红石型  $\text{TiO}_2$  的衍射峰,说明阳极氧化膜层中大部分是锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ 。



a. 阳极氧化膜层的 EDS 谱图



b. 阳极氧化膜层的 XRD 谱图

注:图 1b 中,1 代表 TA2 基体;2 代表 140 V 10 min 阳极氧化膜层。

图 2 阳极氧化膜层的 EDS 及 XRD 谱图

Fig. 2 EDS and XRD patterns of anodized films

### 2.3 膜层的红外分析

反应电压分别为 100 和 160 V 时膜层的红外分析谱图如图 3 所示。由图 3 可知,160 V 电压下制备的膜层的红外谱图中在波数  $\lambda$  为 3300 和 1600  $\text{cm}^{-1}$  附近有较宽的谱带,分别是 O—H 键的伸缩振动红外吸收峰和水分子的变角振动吸收峰。而 100 V 电压下制备的膜层的红外谱图中只在  $\lambda=3300 \text{ cm}^{-1}$  附近有较宽的谱带,即谱图中只有 O—H 键的伸缩振动红外吸收峰,而无水分子的变角振动吸收峰。这是

因为 160 V 电压下膜层表面有大量微孔,游离态的水进入微孔吸附在微孔中,因而出现水分子的变角振动吸收峰。而 100 V 电压下制得的膜层表面微孔较小,游离态的水无法在膜层表面吸附,因此谱图中只出现了 O—H 键的伸缩振动红外吸收峰而并无水分子的变角振动吸收峰,即膜层表面只有氧化时产生的羟基而无游离态或吸附态的水。

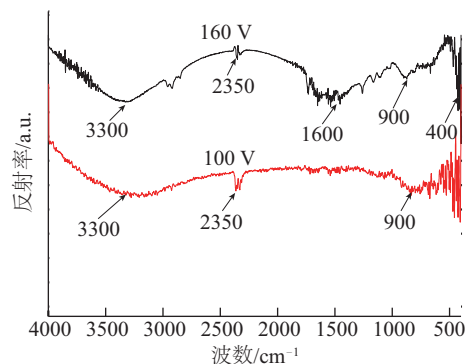


图 3 不同反应电压下阳极氧化膜层的红外谱图

Fig. 3 Infrared spectroscopy of anodized films in different reaction voltages

在波数  $\lambda$  为 900  $\text{cm}^{-1}$  附近是 S—O 的振动吸收峰,由此可知电解液中的  $\text{SO}_4^{2-}$  吸附在电极表面或者进入膜层中的微孔中。在波数  $\lambda$  为 400~500  $\text{cm}^{-1}$  附近对应的是 Ti—O 键和 O—Ti—O 键的红外吸收峰。为 160 V 阳极氧化的膜层中有较强的 Ti—O 键和 O—Ti—O 键的红外吸收峰,表明膜层中有大量钛的氧化物,对红外有较强的吸收作用<sup>[11]</sup>。

### 2.4 膜层的吸收率和发射率

不同反应条件下膜层的吸收率与发射率如图 4 所示。由图 4a、图 4b 可知,膜层的吸收率和发射率随着反应电压的升高而逐渐增加。电压为 100 V 时吸收率  $\alpha=0.661$ ,发射率  $\varepsilon=0.09$ ;电压为 120 V 时吸收率  $\alpha=0.723$ ,发射率  $\varepsilon=0.16$ ;电压为 140 V 时吸收率  $\alpha=0.759$ ,发射率  $\varepsilon=0.19$ ;而 160 V 时吸收率最高,  $\alpha=0.778$ ,发射率最高,  $\varepsilon=0.26$ 。

这主要是由以下原因造成的:1)  $\text{TiO}_2$  由于带隙较宽 ( $E_g=3.2 \text{ eV}$ ) 而对紫外光有较强的吸收能力,同时 Ti—O 键和 O—Ti—O 键基于共振吸收而对红外光也有一定的吸收能力,随反应电压的升高,膜层厚度逐渐增大,膜层中  $\text{TiO}_2$  含量随之升高,因此膜层的吸收率增大,而发射率也随之增大;2) 随电压的升高,膜层表面的微孔数量和孔径随之增大,对



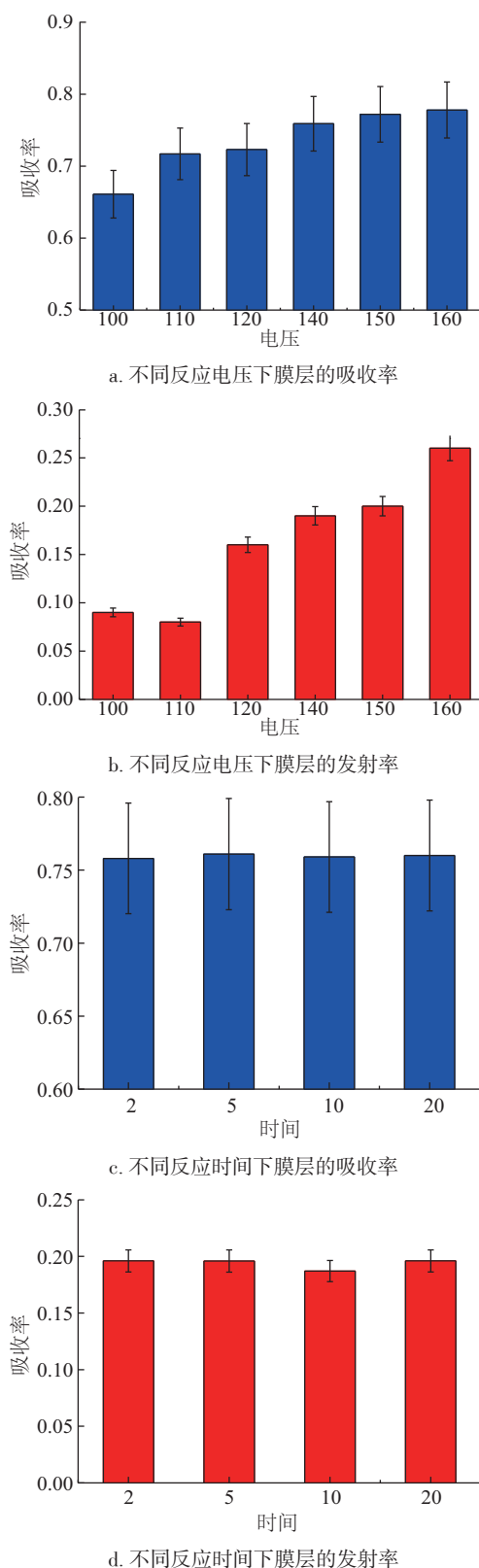


图4 阳极氧化膜层的吸收率与发射率

Fig. 4 Absorptivity and emissivity of anodized films

得入射光在膜层内多次散射,因此提高了太阳吸收率。

由图 4c、图 4d 可知,反应电压恒定时,随着时间的增长,膜层吸收率和发射率几乎不发生变化。膜层的吸收率 $\alpha$ 约为 0.76,而发射率 $\varepsilon$ 均在约 0.19。一方面,由膜层 SEM 分析可知,随反应时间的增长,膜层表面微孔数量和孔径均逐渐减小,这不利于膜层的太阳能吸收,因此将减小膜层的吸收率和发射率;另一方面,随反应时间的增长,膜层中  $\text{TiO}_2$  的含量随之增加,从而将增大膜层的吸收率和发射率。综合以上两方面因素可知,随着时间的增长,膜层吸收率和发射率表现为几乎不发生变化。

### 3 结 论

1)TA2 在硫酸溶液中阳极氧化,原位生长制备了多孔的太阳能吸收涂层。膜层中大部分为锐钛矿型  $\text{TiO}_2$ ,同时含有少量金红石型  $\text{TiO}_2$ 。随反应电压的增大,膜层表面微孔数量和孔径逐渐增大;随反应时间的增长,微孔数量和孔径有减小的趋势。

2)随反应电压由 100 V 增至 160 V,膜层吸收率和发射率均逐渐增大。吸收率 $\alpha$ 从 0.661 升至 0.779,电压为 160 V 时 $\alpha$ 最大。发射率 $\varepsilon$ 从 0.09 升至 0.26,电压为 100 V 时 $\varepsilon$ 最小。

3)氧化时间由 2 min 增至 20 min,膜层吸收率和发射率表现为基本不变,吸收率 $\alpha$ 约为 0.76,而发射率 $\varepsilon$ 约为 0.19。

#### [参考文献]

- [1] Saxena V, Rani R U, Sharma A K. Studies on ultra high solar absorber black electroless nickel coatings on aluminum alloys for space application[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 201(3-4): 855—862.
- [2] Brown-Shaklee H J, Carty W, Edwards D D. Spectral selectivity of composite enamel coatings on 321 stainless steel[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2009, 93(8): 1404—1410.
- [3] Lira-Cantú M, Sabio A M, Brustenga A, et al. Electrochemical deposition of black nickel solar absorber coatings on stainless steel AISI316L for thermal solar cells[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 87(1-4): 685—694.
- [4] 王 涛,叶卫平,程旭东,等. 黑镍太阳能选择性吸收涂层的研制[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(5): 1—5.

波长较长的可见光和红外波段的吸收更有利,同时使

- [4] Wang Tao, Ye Weiping, Cheng Xudong, et al. Study on black-nickel solar selective absorbing coatings[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 33(5): 1—5.
- [5] Milea C A, Ienei E, Bogatu C, et al. Sol-gel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  powders—Matrix in solar thermal absorbers[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2013, 67(1): 112—120.
- [6] Wu Yongxin, Wang Cong, Sun Ying, et al. Study on the thermal stability of  $\text{Al/NbTiSiN/NbTiSiON/SiO}_2$  solar selective absorbing coating[J]. Solar Energy, 2015, 119: 18—28.
- [7] Nuru Z Y, Arendse C J, Muller T F, et al. Thermal stability of electron beam evaporated  $\text{Al}_x\text{O}_y/\text{Pt}/\text{Al}_x\text{O}_y$  multilayer solar absorber coatings[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2014, 120(Part B): 473—480.
- [8] Wang Hong, Li Hongyi, Wang Jinshu, et al. High aspect-ratio transparent highly ordered titanium dioxide nanotube arrays and their performance in dye sensitized solar cells[J]. Materials Letters, 2012, 80: 99—102.
- [9] 苏雅玲, 张飞白, 杜瑛珣, 等. 阳极氧化法制备  $\text{TiO}_2$  纳米管及其光催化性能 [J]. 无机化学学报, 2009, 25(11): 1994—2002.
- [9] Su Yaling, Zhang Feibai, Du Yingxun, et al. Preparation of  $\text{TiO}_2$  nanotubes by anodization and its photocatalytic properties[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2009, 25(11): 1994—2002.
- [10] Yang Jie, Lian Lifang, Xiong Peixun, et al. Pseudo-capacitive performance of titanate nanotubes as a supercapacitor electrode[J]. Chemical Communications, 2014, (45): 5973—5975.
- [11] 李玉山.  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  纳米粉体的相变及其红外性能 [J]. 河北师范大学学报: 自然科学版, 2009, 33(1): 55—57.
- [11] Li Yushan. Phase transformation and infrared absorbency properties of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  [J]. Journal of Hebei Normal University: Natural Science Edition, 2009, 33(1): 55—57.
- [12] 胡 露, 杨 柱, 张小平, 等. 近红外吸收材料及其应用研究进展 [J]. 化工新型材料, 2016, 44(4): 41—43.
- [12] Hu Lu, Yang Zhu, Zhang Xiaoping, et al. Research progress of near infrared absorbing material and application[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(4): 41—43.

## SOLAR ABSORBING COATINGS ON TA2 PURE TITANIUM BY ANODIC OXIDATION

Li Xuejian, Yao Zhongping, Wei Han, Xia Qixing, Wang Jiankang, Li Dongqi, Jiang Zhaohua

(School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

**Abstract:** The solar absorbing coatings were prepared on TA2 pure titanium by anodic oxidation in sulfuric acid solution. The influence of anodizing voltage and time on the structure and performance of films was investigated. Results show that the performance of anodized film mostly composed by anatase is optimal under the condition of 140 V, 10 min, and in this condition the absorptivity of the film is 0.759 and the emissivity is 0.19. The number and size of micro pores on anodized films increase gradually as the voltage rises while decrease gradually as time goes on. The absorptivity and emissivity increase as the voltage rises but are almost invariable as time goes on.

**Keywords:** anodic oxidation; solar absorbers; coatings; titanium; emissivity