

黑镍太阳能选择性吸收涂层的研制

王涛^{1,2}, 叶卫平², 程旭东^{1,2}, 黄伟^{1,2}, 马涛^{1,2}, 王辉^{1,2}

(1. 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室, 武汉430070 ;

2. 武汉理工大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

摘要: 采用电镀方法在预镀银 H85 铜合金表面电化学沉积黑镍涂层, 制备出了太阳能选择性吸收涂层。研究了电镀时间、电流密度以及光亮银底层等参数对涂层整体的太阳能吸收率 α 、发射率 ε 的影响, 采用 SEM、EDS、XRD 以及光谱选择性 (α/ε) 等方法对涂层进行了表征, 得到了制备黑镍太阳能选择性吸收涂层的优化工艺。实验结果表明, 黑镍涂层主要相结构为 N-Diamond C、NiO、NiC、NiZn₃; 添加光亮银红外反射层能较为明显地改善涂层的选择性吸收性能; 获得了 $\alpha=0.90$, $\varepsilon=0.06$, $\alpha/\varepsilon=15$ 的太阳能选择性吸收涂层。

关键词: 太阳能; 选择性; 涂层; 黑镍; 电镀

中图分类号: TK 519

文献标识码: A

文章编号: 1671-4431(2011)05-0001-05

Study on Black-nickel Solar Selective Absorbing Coatings

WANG Tao^{1,2}, YE Wei-ping², CHENG Xu-dong^{1,2}, HUANG Wei^{1,2}, MA Tao^{1,2}, WANG Hui^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Progressing,

Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China; 2. School of Materials Science and

Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The black nickel solar selective coating was prepared on the pre-silver-plated H85 copper alloy by plating method. The effect of plating time, current density and bright silver bottom-coating's presence or absence were studied on the coating's solar absorptance. This coating was characterized by surface SEM & EDS, XRD phase structure and the solar selectivity (α/ε) and a reasonable process parameters of black nickel selective absorbing coating was proposed. The result shows that the structure of the coating consists of N-Diamond C, NiO, NiC, NiZn₃; the addition of the bright infrared reflection layer of silver got a significant improvement on the coating's selectivity and finally a fine selective coating was obtained ($\alpha=0.90$, $\varepsilon=0.06$, $\alpha/\varepsilon=15$).

Key words: solar energy; selective; coatings; black nickel; plating

太阳能利用主要包括光伏、光热、光化学转化以及光生物转化利用等。其中太阳能光热利用是太阳能利用的一种重要方式, 尤其是太阳能热发电相对于光伏发电, 具有成本低、适合于大规模发电等优势, 成为太阳能利用的重要发展方向。选择性吸收涂层是太阳能热利用的一个重要环节, 它对系统的热转换效率有重要影响。目前太阳能选择性吸收涂层的制备方法主要有喷涂法、真空镀膜法、电镀法等。其中喷涂法便于大面积实施、操作方便、吸收率高, 但发射率太大, 难以成为实用性太阳能选择性吸收涂层; 真空蒸发工艺成本昂贵, 大规模应用比较困难^[1-4]; 采用电化学沉积的黑镍涂层有吸收率高、热辐射率低、制造工艺简单、成本低等优点, 是理想的太阳能选择性吸收涂层。如胡文旭等^[5]在玻璃上电镀多层黑镍涂层, 达到了很好的选择性

收稿日期: 2011-03-02.

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”计划)(2009AA05Z440).

作者简介: 王涛(1985-), 男, 硕士生. E-mail: what9876@163.com

吸收效果。

尝试采用吸收-反射体系设计思想,利用黑镍材料的吸收作用和金属表面的红外反射作用,研究电镀工艺参数对黑镍光谱选择性吸收性能的影响,制备出了高效实用的太阳能选择性吸收涂层。

1 实 验

1.1 实验设计

金属银具有良好的导电性、导热性、耐蚀性,同时其在红外波段具有极低的发射率,是一种理想的红外反射底层材料。因此涂层结构设计为在铜合金基体上化学沉积金属银作为红外反射层,再在金属银反射底层上电化学沉积一层黑镍高效吸收涂层以制备一种高吸收率低发射率的黑镍太阳能选择性吸收涂层,设计黑镍吸收层厚度约为 $1.5\text{ }\mu\text{m}^{[6-9]}$,如图 1 所示。

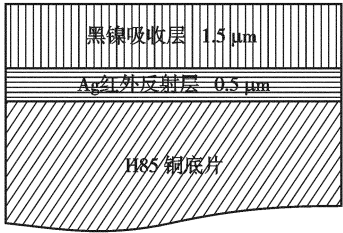


图1 选择性吸收涂层结构示意图

12 基片预处理

将 H85 铜合金基片 ($40\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$) 置于除油液中除去表面灰尘、污渍和油迹,然后进行抛光,以得到不同微观表面。其工艺流程为:化学除油→清水洗→蒸馏水洗→化学抛光→清水洗→蒸馏水洗→热风吹干或烘干^[10-12]。

除油液组成(g/L): Na_2CO_3 , 50; $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, 50; Na_2SiO_3 , 10。

电化学抛光液成分为($w/\%$): H_3PO_4 , 78%; H_2O , 22%。

1.3 涂层制备

先采用硝酸银 $[\text{AgNO}_3]$ 硫脲 $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ 等化学药品,在已化学抛光的试片 (H85) 上化学沉积光亮 Ag 红外反射底层^[13]。

恒温水浴中将配制好的黑镍电镀液预热到 $20 \sim 30\text{ }^\circ\text{C}$,随后将已镀银反射底层的试片垂直浸入黑镍镀液中,通电 $5 \sim 30\text{ min}$ 后取出,超声波清洗后在无尘环境中干燥处理,获得选择性吸收涂层的样品。

黑镍镀液配方及操作条件如下:

硫酸镍 $[\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, $110 \sim 120\text{ g/L}$; 硫酸锌 $[\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}]$, $20 \sim 25\text{ g/L}$; 硫氰酸钾 $[\text{KSCN}]$, $30 \sim 35\text{ g/L}$; 硼酸 $[\text{H}_3\text{BO}_3]$, $20 \sim 30\text{ g/L}$; 硫酸钠 $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$, $20 \sim 25\text{ g/L}$; 温度/ $^\circ\text{C}$, $18 \sim 30$; pH 值, $5.8 \sim 6.2$; $D_k (\text{A} \cdot \text{dm}^{-2})$, $0.1 \sim 0.15$ 。

1.4 涂层的结构和性能分析

采用 JSM-5610LV 型扫描电镜能谱仪 (SEM & EDS) 观察涂层表面结构和形貌以及涂层表面化学组成;采用 D/Max-RB 型转靶 X 射线衍射仪 (XRD) 分析涂层相结构;采用 Lamda 750 型 UV-Vis-NIR 分光光度计紫外可见近红外分光光度计 (日本岛津公司) 测定涂层吸收率 α ;采用 Tensor 27 型 BRUKER 红外光谱仪 (德国 BRUKER 光谱仪器公司) 测定涂层发射率 ε 。

吸收率发射率计算公式

$$\begin{aligned} \text{吸收率: } \alpha_s &= \frac{\int_{0.3}^{2.5} [1 - \rho_s(\lambda)] \cdot E_s(\lambda) d\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} E_s(\lambda) d\lambda} \\ \text{发射率: } \varepsilon_{293\text{ K}} &= \frac{\int_{2.5}^{25} [1 - \rho_t(\lambda)] \cdot E_{b(293\text{ K})}(\lambda) d\lambda}{\int_{2.5}^{25} E_{b(293\text{ K})}(\lambda) d\lambda} \end{aligned}$$

2 实验结果与分析

2.1 最佳制备条件的确定

太阳光谱选择性涂层最佳制备条件确定的依据是涂层的吸收率 α 、发射率 ε 及 α/ε ,影响涂层 α 、 ε 的主要因素为电镀黑镍吸收层厚度及镀层质量。影响黑镍涂层厚度的主要因素有电镀时间、电镀电流密度 (D_k) 等;影响镀层质量的主要因素有电镀电流密度 (D_k)、电镀温度等。

1) 电镀时间对涂层吸收率 α 及发射率 ε 的影响 黑镍吸收层厚度对 α 和 ε 有重要影响。随着吸收层厚度的增加涂层吸收率 α 随之增加,发射率 ε 也随之增加。吸收层厚度降低时涂层发射率 ε 降低,发射率 α 也随之降低。电镀时间、电镀电流密度(D_k)均能较为明显地影响电镀黑镍吸收层的厚度。

首先设计实验以确定电镀时间对涂层的吸收率 α 及发射率 ε 的影响。前期试验表明,电镀时间小于10 min难于在40 mm×50 mm试样上得到均匀的黑镍吸收层。设计实验如下:电流密度0.15 A/dm²,电镀时间为10~30 min,测试结果如图2所示。黑镍电镀时间控制在10~30 min时,随着电镀时间的增加黑镍涂层吸收率 α 在0.85~0.89区间缓慢增加,发射率在0.61~0.75间快速增加。结果表明,随着电镀时间的增加,黑镍吸收层厚度不断增加,涂层 α 和 ε 也随之增加。实用型太阳能选择性吸收涂层的要求为涂层吸收率 $\alpha \geq 0.90$,发射率 $\varepsilon \leq 0.10$ 才能保证能量的足够获取,要制备经济、适用的太阳能选择性吸收涂层,仅追求 α 和 α/ε 的最大化是不正确的^[4]。故制备合适的吸收层厚度不能单纯地根据吸收率的最大值,而应选择合适的 α/ε ,由于电镀时间在10~30 min区间时,涂层吸收率 α 缓慢增加,发射率 ε 快速增加,因此电镀时间应取其最小值,即10 min。

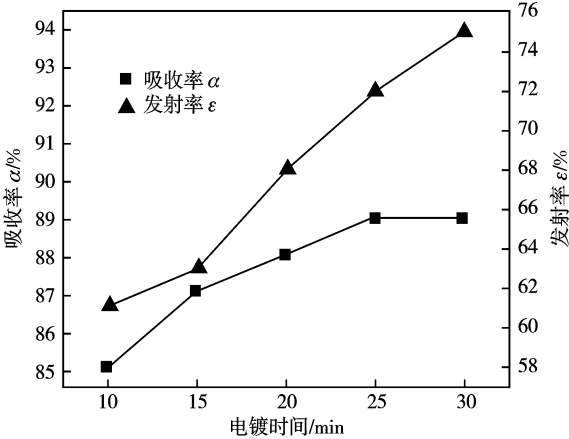


图2 电镀时间对黑镍涂层吸收率 α 及发射率 ε 的影响

2) 预镀光亮银底层对涂层吸收率 α 及发射率 ε 的影响 电镀时间为10 min,设计电镀电流密度为0.15 A/dm²,研究光亮银底层的添加对涂层吸收率 α 及发射率 ε 的影响。测试全谱反射曲线如图3所示,随着光亮银底层的添加黑镍涂层的0.3~2.5 μm 谱线区间吸收曲线呈向下偏移趋势,同时在2.5~25 μm 谱线区间红外部分约7 μm 处出现明显拐点,7 μm 后曲线呈明显上升趋势。吸收率发射率公式计算结果表明,预镀光亮银底层能明显地提高涂层的吸收率 α (由0.85上升到0.92),降低涂层的发射率 ε (由0.61降低到0.56),使涂层具有选择性吸收特性。

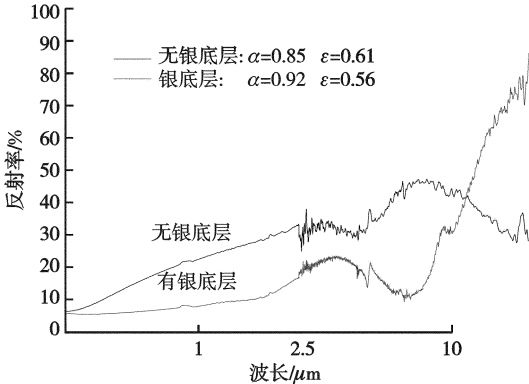


图3 光亮银底层对反射曲线的影响

这是由于太阳光在进入黑镍吸收层到达金属银底层后,光线经过放射底层反射,增加0.3~2.5 μm 波段太阳光在黑镍吸收层中的通过路程,从而增加了黑镍吸收层在0.3~2.5 μm 波段的吸收率。在2.5~10 μm 波段,反射曲线出现光谱干涉简谐波,截止波长出现在约7 μm 处,银底层反射曲线出现明显选择性曲线趋势,表明金属银底层的添加能够明显地提高黑镍涂层的光谱选择性。由吸收率发射率计算公式计算得此时吸收率 α 为0.92,发射率 ε 为0.56, $\alpha/\varepsilon = 1.7$,表明在电流密度为0.15 A/dm²,电镀时间为10 min,添加光亮银底层的工艺条件下能制得选择性涂层,但此时黑镍涂层较厚,截止波长较长(7 μm),不能达到实用型选择性吸收涂层的要求。

3) 电流密度对涂层吸收率 α 及发射率 ε 的影响 设计电镀时间为10 min,添加金属银底层,研究电镀电流密度(A/dm²)对涂层吸收率 α 及发射率 ε 的影响,测试结果如图4所示,反射曲线如图5所示。

电镀电流密度对涂层吸收率 α 及发射率 ε 具有较大的影响。图4表明,随着电镀电流密度的降低,涂层0.3~2.5 μm 紫外波段谱线吸收率与2.5~25 μm 发射率均迅速下降。图5中A、B、C、D曲线分别在约7 μm 、4 μm 、2 μm 、1 μm 处出现截止波长,在小于截止波长谱线段处均出现干涉简谐波型,其中D曲线截止波长最小,对应吸收率最低($\alpha = 0.83$),发射率也最低($\varepsilon = 0.01$)。测试结果表明,在电镀时间为10 min,电流密度 ≤ 0.15 A/dm²时,涂层厚度能达到太阳能选择性吸收的要求。因为仅追求 α 和 α/ε 的最大化是不正确的,故取C曲线为最优太阳能选择性吸收曲线($\alpha = 0.90$, $\varepsilon = 0.06$, $\alpha/\varepsilon = 15$),即电流密度0.10 A/dm²、电镀时间10 min,预镀光亮银底层能够制得实用性太阳能选择性吸收涂层。

2.2 黑镍涂层表面 SEM 和 EDS 分析

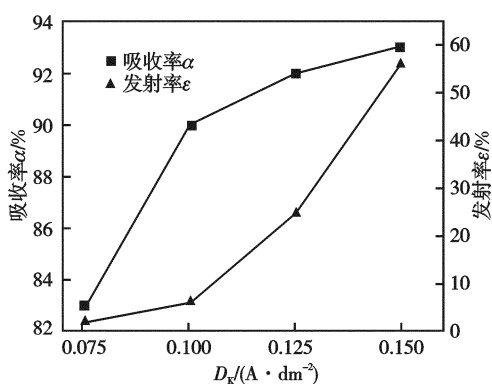


图4 电镀电流密度对涂层吸收率 α 及发射率 ϵ 的影响

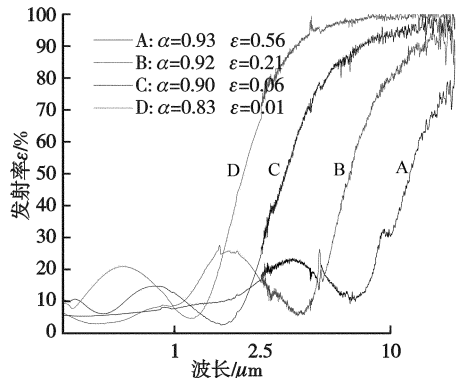


图5 光亮银底层对反射曲线的影响

涂层表面 SEM 和 EDS 测试见图 6。由 SEM 图可知,黑镍表层结晶情况良好,晶粒呈团簇状堆积于涂层表面。对该区域内的 A、B、C 3 点进行 EDS 测试,测试结果表明,黑镍涂层主要由 C、O、P、S、Ni、Zn 等元素组成,如表 1 所示。

表 1 黑镍表层 EDS 测试结果

区域	原子/%						总量/%
	C	O	P	S	Ni	Zn	
A	39.25	27.05	1.90	7.73	16.79	7.27	100
B	41.70	30.64	1.35	6.12	14.38	5.81	
C	44.08	30.00	1.11	5.71	13.43	5.68	
平均值	41.68	29.23	1.45	6.52	14.87	6.25	

2.3 黑镍涂层 XRD 物相分析

文献[14]指出当黑镍涂层很薄时,涂层 XRD 不会出现区别于基体的衍射峰。故制作电流密度 $0.15 A/dm^2$, 电镀时间 60 min 的厚涂层,测试涂层相结构,测试结果如图 7 所示。由图 7 可以看出,黑镍涂层粉末主要由 C(金刚石)、NiO、NiC、NiZn₃ 四相组成。P、S 元素并未现在此 XRD 谱图中,经讨论结果为 P、S 元素含量过低,不足以能形成明显的衍射峰。

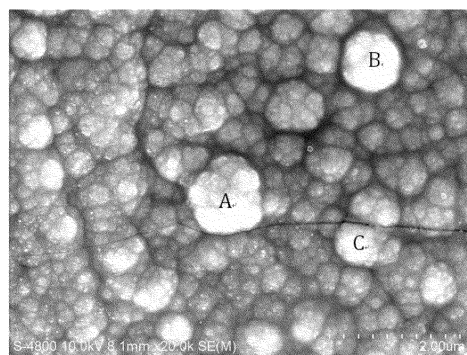


图6 黑镍涂层表面SEM和EDS图

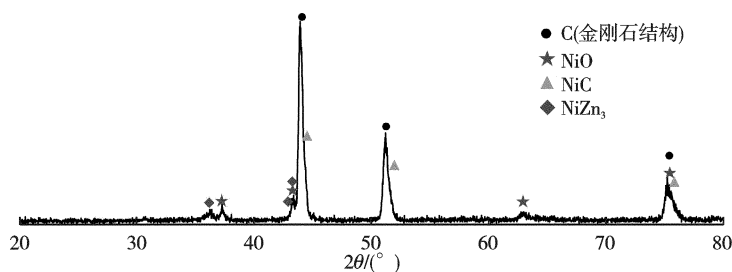


图7 黑镍粉末XRD分析

3 结 论

- 光亮银底层的添加能显著提高涂层的吸收率 α ,降低涂层的发射率 ϵ 。
- 由电镀法制得的黑镍吸收层,相组成为 C(金刚石)、NiO、NiC、NiZn₃。
- 电镀电流密度为 $0.1 A/dm^2$,电镀时间为 10 min,添加光亮银底层时能够制得吸收率 $\alpha = 0.90$,发射率 $\epsilon = 0.06$ ($\alpha/\epsilon = 15$) 的太阳能选择性吸收涂层。
- 继续降低电镀电流密度能够制得发射率更低的太阳能选择性吸收涂层 ($\epsilon = 0.01$)。

参考文献

- 胡桂秋,陈 军. 太阳能热发电系统的现状研究[J]. 武汉理工大学学报,2009,31(16):154-157.
- 蒋德源. 太阳能选择性吸收涂层的近期发展[J]. 新能源,2000,22(6):39-40.

- [3] 郭信章. 真空镀膜工艺对选择性吸收膜性能的影响[J]. 太阳能学报,1995,16(2):207-209.
- [4] 李金花,宋宽秀,王一平,等. 中高温太阳光谱选择性吸收涂层的研究进展[J]. 化学工业与工程,2004,21(6):432-437.
- [5] 胡文旭. 黑镍涂层的制备与光学性能的研究[J]. 太阳能学报,2001,22(4):443-447.
- [6] 邓玉荣,欧阳珉路. CdS/Cu₂O 太阳能电池的制备及膜厚对光电性能的影响[J]. 武汉理工大学学报,2011,33(2):1-4.
- [7] 杨晓继,殷志强,史月艳. 干涉型太阳选择性吸收涂层的光学性能设计[J]. 太阳能学报,1997,18(1):7-12.
- [8] 史月艳,那鸿悦. 太阳光谱选择性吸收膜系设计、制备及测评[M]. 北京:清华大学出版社,2009:55-60.
- [9] LI Jianzhuang,ZHAO Xiujian,XIA Donglin. Electrodeposition and Characterization of CuInSe₂ Thin Films for Solar Cells[J]. Journal of Wuhan University of Technology:Materials Science Edition,2007,22(1):140-143.
- [10] 郭贤烙,肖 鑫,易 翔,等. 铜及铜合金化学抛光及钝化的研究[J]. 表面技术,2001,30(2):35-39.
- [11] Guo Xianluo, Xiao Xin, Yi Xiang, et al. Study on Chemicalpolishing and Passivation of Copper and Copper Alloy[J]. Surface Technology, 2001,30(2):35-39.
- [12] 刘万方,陆崇敦. 铜及其合金常温化学抛光[J]. 电镀与精饰,1996,18(4):35-36.
- [13] 张允诚,胡如南,向 荣. 电镀手册[M]. 北京:国防工业出版社,2008.
- [14] Wackelgard E. Characterization of Black Nickel Solar Absorber Coatings Electroplated in a Nickel Chlorine Aqueous Solution [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 1998,56:35-44.