材料、结构及工艺

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2021042901

CNT/CNP-TiN 涂层的高压静电喷涂技术制备及光吸收性能研究

何志聪，朱丽慧*，黄清伟

（上海大学 材料科学与工程学院，上海 200444）

摘　要： 以包含碳纳米颗粒(CNP)的油墨、碳纳米管(CNT)和 TiN 纳米粒子为原料，采用高压静电喷涂技术在铝基底上沉积了 CNT/CNP-TiN 涂层。研究了静电电压、喷涂高度和喷涂量对涂层光吸收性能的影响。结果表明，静电电压为 9 kV、喷涂高度为 30 mm 和喷涂量为 35 μL 时制备的 CNT/CNP-TiN 涂层光吸收性能最佳，在 400～1 400 nm 波长范围内的平均吸收率高达 97.1%。TiN 纳米粒子、CNT 和 CNP 搭建成蜂窝状团簇，团簇间形成的几百纳米到微米级的光学腔以及团簇内的几十到几百纳米的光学腔可捕获不同波段的光，拓宽吸收带宽，并通过多次反射增强吸收。此外，TiN 纳米粒子、CNT 和 CNP 具有良好的光散射效应，且大部分散射光可被光学腔捕获，进一步提高吸收率。

关键词： 高压静电喷涂；碳纳米管；碳纳米颗粒；TiN 纳米粒子；光吸收

中图分类号： TB332　**文章编号：** 1001－5868(2021)05－0698－06

Fabrication and Optical Absorption Properties of CNT/CNP-TiN Coating Prepared by High Voltage Electrostatic Spraying Technology

HE Zhicong, ZHU Lihui, HUANG Qingwei

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, CHN)

Abstract: The ink containing carbon nanoparticles (CNP), carbon nanotubes (CNT) and TiN nanoparticles were chosen as raw materials, the high voltage electrostatic spraying technology was used to deposite CNT/CNP-TiN coatings on aluminum substrate. The effects of electrostatic voltage, spraying height and spraying amount on the optical absorption properties of the coatings were studied. The results show that when the electrostatic voltage is 9 kV, spraying height is 30 mm and spraying amount is 35 μL, CNT/CNP-TiN coating exhibits excellent optical absorption performance, and the average absorption in the range of 400～1 400 nm reaches 97.1%. Honeycomb clusters are constructed by TiN nanoparticles, CNT and CNP. Optical cavities of several hundred nanometers to micrometers formed between the clusters and optical cavities of several tens to several hundred nanometers within the clusters can trap lights with different wavebands, and broaden the absorption bandwidth. In addition, TiN nanoparticle, CNT and CNP have good light scattering effect, and most of the scattered light is trapped by the optical cavities, so as to further improve the absorption.

Key words: high voltage electrostatic spraying; carbon nanotube; carbon nanoparticle; TiN nanoparticle; light absorption

收稿日期：2021－04－29.

* **通信作者：**朱丽慧

0　引言

光学器件在民用和军事领域具有广泛的应用，例如，用于探测和监视航天器运行状态的空间相机[1-2]、测量物质吸收光谱的分光光度计和数码相机的 CMOS 图像传感器等。然而，光学器件的性能受杂散光的影响，可能出现图像对比度降低、产生虚假信号和虚假伪相等问题，甚至会导致光学元件损坏[3]。因此，尽可能减少光学器件中的杂散光显得尤为必要。在光学机械件表面和光学元件表面使用光吸收涂层对杂散光进行吸收是抑制杂散光的一种有效方法。

碳纳米管（CNT）和碳纳米颗粒（CNP）因具有独特的光电性能以及优异的传热性能和机械性能而广泛应用于光电领域[4-7]，将其制备成具有微纳结构表面的吸收涂层可以更有效地提高光吸收性能。研究表明，CNT 森林状薄膜对光的吸收可达到 97%～99%[8-10]。通常，CNT 森林状薄膜是通过化学气相沉积技术制备的，然而，该技术要求特殊的设备且需要在高温高压下进行，还存在污染严重等问题。Abendroth 等[4]通过压力喷涂工艺制备了吸收率达 92%的多孔 CNT 涂层，虽然压力喷涂法较为简单，但制备的涂层通常与基底的附着性较差。碳纳米材料通过高压静电喷涂技术也可制备成多孔的吸收涂层。相较于化学气相沉积技术，高压静电喷涂技术具有成本低、操作简单和条件易控等优势。此外，由于引入了静电场，喷墨雾化分散程度高，采用高压静电喷涂技术制备的涂层的均匀性及其与基底的附着性较压力喷涂法更好。Zhao 等[7]通过高压静电喷涂技术沉积了 CNP、多壁碳纳米管、石墨三种类型的碳基涂层，其中 CNP 涂层在 2.5～25 μm 波长范围内的吸收率高达 94%。考虑到 TiN 在紫外到近红外区域表现出宽带高吸收性能[11-12]，且纳米粒子具有良好的光散射效应，因此添加 TiN 纳米粒子有望进一步增强涂层的光吸收性能。

本文采用高压静电喷涂技术制备 CNT/CNP-TiN 涂层，并通过控制变量法研究静电电压、喷涂高度以及喷涂量对涂层的表面形貌和光吸收性能的影响，在此基础上进一步研究工艺参数优化后制备得到的 CNT/CNP-TiN 涂层的光吸收增强机理。

1　实验

1.1　CNT/CNP-TiN 涂层的制备

1.1.1　喷涂浆料的制备

选取油墨、CNT 浆料、TiN 和稀释剂为原料制备喷涂浆料。其中油墨包含环氧树脂和粒径为 20 nm 的 CNP，CNT 浆料的质量分数为 4%，TiN 纳米粒子的纯度为 99.99%、粒径为 20 nm，稀释剂为脂类溶剂。具体制备过程如下：先将 6.25 g CNT 浆料、0.25 g TiN 纳米粒子分别与 4 g 稀释剂混合，通过机械搅拌 30 min 得到稀释的 CNT 浆料和 TiN 悬浮液，再将它们混合并搅拌 30 min 后加入 1 g 油墨，继续搅拌 30 min，再通过超声分散 30 min 得到喷涂浆料。

1.1.2　CNT/CNP-TiN 涂层的沉积

使用如图 1 所示的高压静电喷涂装置沉积 CNT/CNP-TiN 涂层。采用微型注射器吸取喷涂浆料并将其固定在铁架台后，将高压静电电源的正输出端与微型注射器的金属针头相连接，负输出端与金属收集板相连接；将厚度为 1 mm 的铝片放置针头正下方，缓慢按压针头使喷涂浆料沉积在铝基底表面上，最后将沉积有吸收层的基材放入烘箱中，在 110 ℃下保温 30 min。通过控制变量法改变静电电压、喷涂高度和喷涂量来优化工艺，具体的工艺参数如下：1）控制喷涂高度为 20 mm 和喷涂量为 35 μL，调节静电电压为 6，9，12，15 和 18 kV；2）控制静电电压为 9 kV，喷涂量为 35 μL，调节喷涂高度为 10，20，30 和 40 mm；3）制静电电压为 9 kV，喷涂高度为 30 mm，调节喷涂量为 25，35，45，55 和 65 μL。

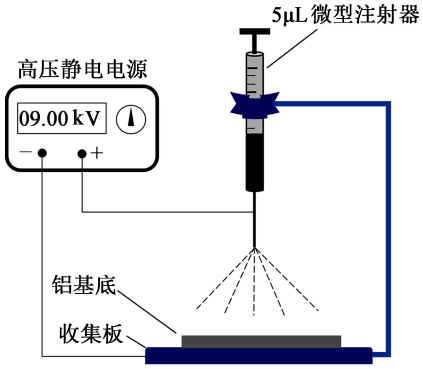


图 1　高压静电喷涂装置示意图

1.2　涂层表征

采用 Shimadzu UV-2600 分光光度计测量涂层在 400～1 400 nm 的反射率 $R(\lambda)$。涂层的吸收率

$A(\lambda)$可以根据式(1)计算：

$$A(\lambda)=1-R(\lambda)-T(\lambda) \quad (1)$$

其中，$T(\lambda)$表示透射率。本文使用的铝基底厚度为1 mm，可视为光学厚反射器，$T(\lambda)=0$。因此，吸收率$A(\lambda)$可通过式(2)计算得到：

$$A(\lambda)=1-R(\lambda) \quad (2)$$

采用尼康 EPIPHOT300 光学显微镜(OM)和 Nova Nano SEM 450 扫描电子显微镜(SEM)对涂层的表面形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 静电电压对涂层光吸收性能的影响

图 2 为喷涂高度为 20 mm、喷涂量为 35 μL 时，涂层的吸收率随静电电压变化的曲线图。可以看出，随着静电电压从 6 kV 增大至 18 kV，涂层的光吸收率略微降低。

图 3 为不同静电电压下制备的 CNT/CNP-TiN 涂层的表面形貌图。在静电电压为 6 kV 下制备的涂层表面上观察到一些尺寸为几十微米的坑，如图 3(a)红色圈所示。一些大液滴沉积在涂层表面，在烘干过程中液滴因稀释剂完全挥发而发生破裂，进而在涂层表面上形成了大尺寸缺陷。当静电电压高于 9 kV 时，涂层的表面没有明显缺陷，如图 3(b)～(e)所示。

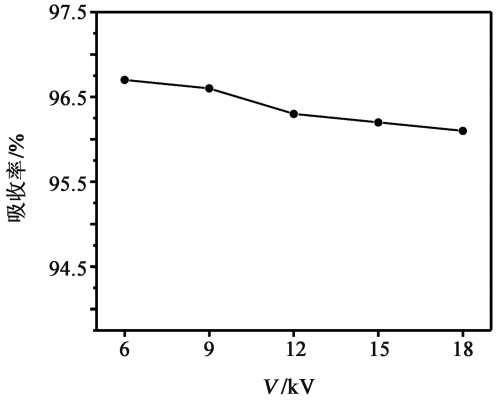
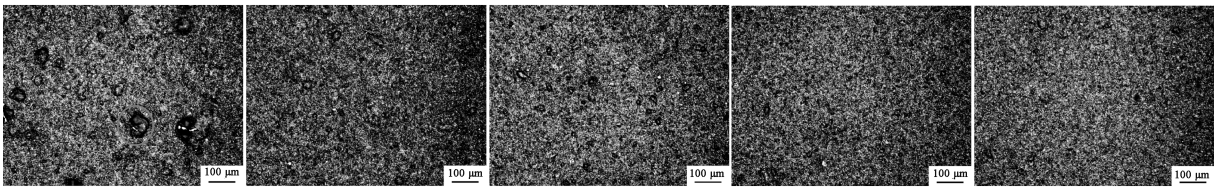


图 2 涂层的吸收率随静电电压的变化曲线



(a) 6 kV (b) 9 kV (c) 12 kV (d) 15 kV (e) 18 kV

图 3 不同静电电压下制备的 CNT/CNP-TiN 涂层的表面形貌图

2.2 喷涂高度对涂层光吸收性能的影响

图 4 为静电电压为 9 kV、喷涂量为 35 μL 时，涂层的吸收率随喷涂高度的变化曲线图。随着喷涂高度从 10 mm 增大至 30 mm，涂层的吸收率从 96.4% 提高至 97.1%，继续增大喷涂高度至 40 mm，涂层的吸收率降低至 95.7%。

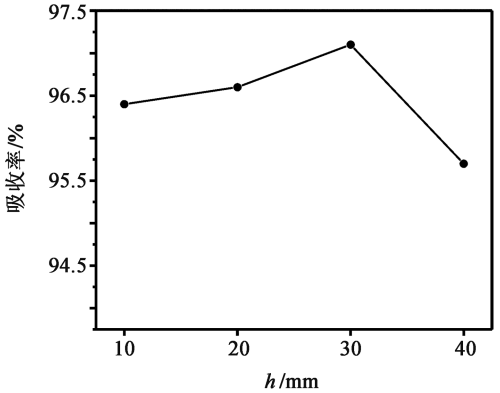
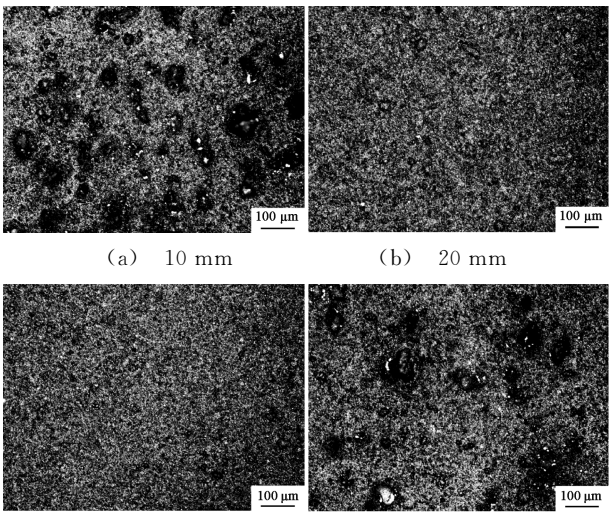


图 4 涂层的吸收率随喷涂高度的变化曲线

图 5 为不同喷涂高度下制备的 CNT/CNP-TiN 涂层的表面形貌图。在喷涂高度为 10 mm 时制备的涂层表面观察到许多尺寸为几十微米的坑，如图 5(a)所示。在喷涂高度为40mm时制备的涂层表



(a) 10 mm (b) 20 mm

(c) 30 mm (d) 40 mm

图 5 不同喷涂高度下制备的 CNT/CNP-TiN 涂层的表面形貌图

面坑更大，最大尺寸接近 200 μm，如图 5(d)所示。相比之下，喷涂高度为 20 和 30 mm 时，涂层的表面没有观察到明显缺陷，如图 5(b)，(c)所示。

2.3　喷涂量对涂层光吸收性能的影响

图 6 为静电电压为 9 kV、喷涂高度为 30 mm 时，涂层的吸收率随喷涂量的变化曲线图。喷涂量从 25 μL 增大至 35 μL 时，涂层的吸收率从 94.7% 大幅度提升至 97.1%，继续逐渐增大喷涂量至 65 μL，涂层的吸收率没有明显变化。

图 7 为不同喷涂量下 CNT/CNP-TiN 涂层的表面形貌图。当喷涂量为 25 μL 时，从图 7(a)中可发现一些亮白色区域，这是由于吸收层没有将铝基底完全覆盖，导致部分铝基底的暴露。当喷涂量大于 35 μL 时，铝基底完全被涂层覆盖，如图 7(b)～(e)所示。

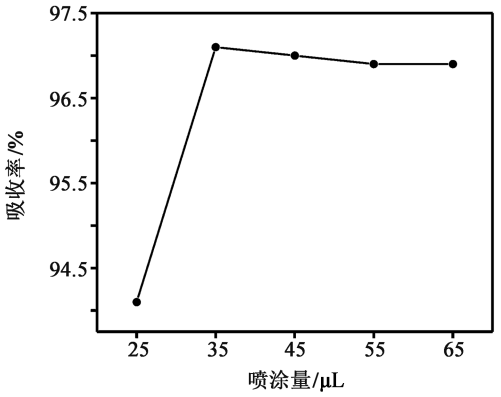
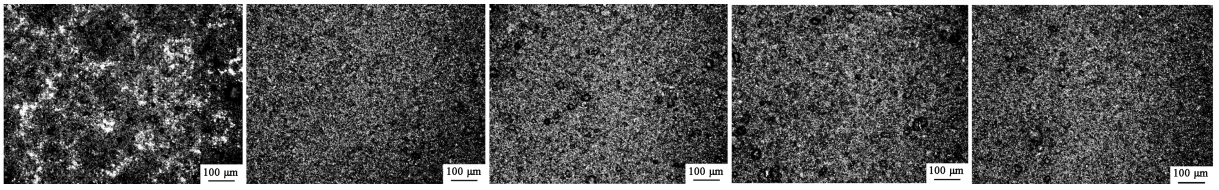


图 6　涂层的吸收率随喷涂量变化的曲线

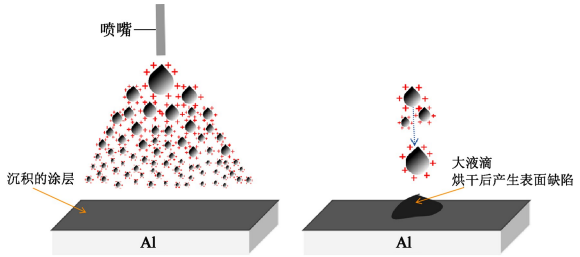


(a)　25 μL　　(b)　35 μL　　(c)　45 μL　　(d)　55 μL　　(e)　65 μL

图 7　不同喷涂量下 CNT/CNP-TiN 涂层的表面形貌图

2.4　喷涂工艺参数对涂层表面形貌影响的分析

图 8(a)为高压静电喷涂过程中喷墨液滴的雾化示意图。喷墨在离开喷嘴的瞬间分散成许多大尺寸液滴，在静电场的作用下，带电液滴因受到库仑斥力而在沉积过程中不断细化成小雾滴。此外，雾滴在电场力的作用下沿着受力方向沉积在基底表面，最终获得均匀致密的涂层。然而，当雾滴受到的库仑斥力较小时，雾滴之间的相互排斥作用较小，因此在沉积过程中雾滴之间易发生相互碰撞而聚并成大液滴，如图 8(b)所示。



(a)　高压静电喷涂雾化过程　　(b)　表面缺陷形成过程

图 8　高压静电喷涂雾化过程及缺陷形成示意图

当静电电压为 9 kV、喷涂高度为 10 mm 时，由于雾滴受到的电场力较大，加快了雾滴的沉积速率，使得雾滴还未被充分雾化便已经沉积在铝基底表面，形成一些几十微米的大尺寸坑。本实验还观察到当静电电压为 6 kV、喷涂高度为 30 mm 或静电电压为 9 kV、喷涂高度为 40 mm 时，也会在涂层表面产生一些表面缺陷。这是由于降低静电电压以及增大喷涂高度均会使雾滴受到的库伦斥力降低，此时雾滴之间相互排斥作用较小，在沉积过程中，一些雾滴会重新团聚成大液滴并沉积在铝基底表面。涂层表面的大尺寸坑可能成为裂纹的萌生源，降低涂层的耐用性。此外，当喷涂量过低(25 μL)时，沉积的涂层厚度较薄，在涂层烘干过程中大量稀释剂完全挥发，导致部分铝基底暴露在空气中。

以上实验结果表明：当静电电压高于 9 kV、喷涂高度为 20 或 30 mm、喷涂量大于 35 μL 时，制备的涂层表面致密，没有明显的缺陷。结合涂层的光吸收率，优化的喷涂工艺参数最终确定为：静电电压为 9 kV、喷涂高度为 30 mm、喷涂量为 35 μL。

2.5　优化工艺后制备得到的 CNT/CNP-TiN 涂层光吸收特性的研究

图 9 为优化工艺后制备得到的 CNT/CNP-TiN 涂层的吸收光谱图。由图可知，涂层在 400～1 400 nm 波长范围内呈现出优异的光吸收性能，平均吸收率为 97.1%。

图 10(a)为优化工艺后制备得到的 CNT/CNP-

TiN 涂层的 SEM 图。由 CNP，TiN 与 CNT 互相搭建形成一种类似蜂窝状结构的团簇，如图 10(a)中红色虚线区域所示。团簇之间形成了尺寸在几百纳米到微米级之间的大尺寸光学腔，如图 10(a)中白色箭头所示。另外，在团簇内可以观察到许多尺寸为几十到几百纳米的小尺寸光学腔，如图 10(a)中黄色箭头所示。图 10(b)示意地表示了 CNT/CNP-TiN 涂层中的蜂窝状团簇、团簇之间的大尺寸光学腔以及团簇内的小尺寸光学腔。

图 11 示意地说明入射光进入 CNT/CNP-TiN 涂层后产生的反射和散射效应。光进入团簇之间的

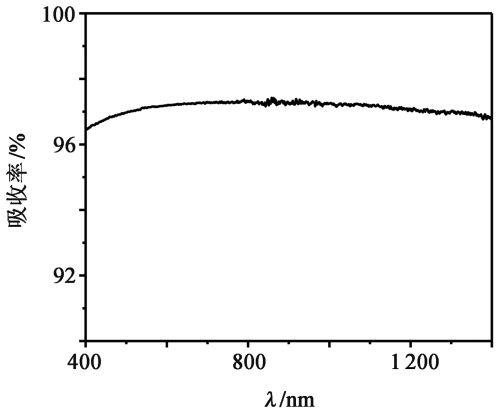
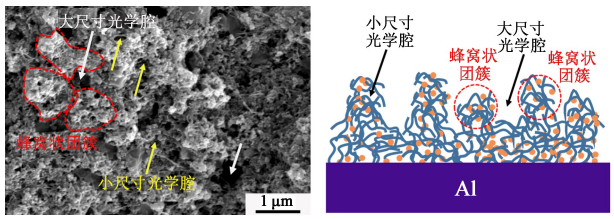


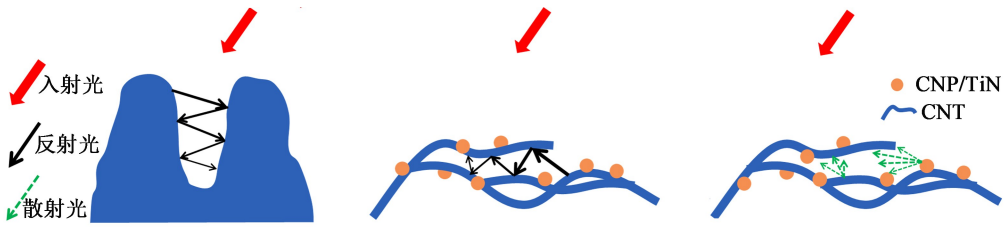
图 9 优化工艺后制备得到的 CNT/CNP-TiN 涂层的吸收光谱图



(a) SEM 图 (b) 结构示意图

图 10 CNT/CNP-TiN 涂层的 SEM 图和结构示意图

大尺寸光学腔后，在腔内发生多次反射效应，增加了涂层对光的吸收次数，如图 11(a)所示。由于团簇内 CNT 相互缠结形成了许多小尺寸光学腔，部分光进入涂层后被限制在团簇内，并产生了多次反射效应，进而增强了吸收，如图 11(b)所示。此外，TiN 纳米粒子、CNT 和 CNP 均具有良好的光散射效应，大部分散射光可被团簇内的小尺寸光学腔捕获并吸收，进一步提高吸收率，如图 11(c)所示。因此，涂层内团簇之间的大尺寸光学腔以及团簇内的小尺寸光学腔有利于增强光吸收。另外，由于光学腔更容易捕获波长与其尺寸相近的光[13-15]，涂层中不同尺寸的光学腔可以捕获各个波段的光并吸收，进而拓宽吸收带宽并增强光吸收。因此，CNT/CNP-TiN 涂层在 400～1 400 nm 波长范围内呈现出优异的光吸收性能。



(a) 团簇之间大尺寸光学腔的光反射效应 (b) 团簇内小尺寸光学腔的光反射效应 (c) 团簇内的光散射效应

图 11 CNT/CNP-TiN 涂层内光的反射和散射效应示意图

3 结论

采用高压静电喷涂技术制备了 CNT/CNP-TiN 涂层。在静电电压为 9 kV、喷涂高度为 30 mm 以及喷涂量为 35 μL 的工艺下制备的涂层表面较致密，没有明显缺陷，并且在 400～1 400 nm 呈现出优异的光吸收性能，平均吸收率高达 97.1%。

TiN 纳米粒子、CNT 和 CNP 搭建形成一种蜂窝状团簇，团簇之间形成了几百纳米到微米级的大尺寸光学腔，团簇内 CNT 之间相互缠结形成了几十纳米到几百纳米的小尺寸光学腔。这些不同尺寸的光学腔可捕获不同波段的光，拓宽吸收带宽，并通过多次反射增加涂层对光的吸收次数。此外，TiN 纳米粒子、CNT 和 CNP 均具有良好的光散射效应，大部分散射光可被光学腔捕获并吸收，进一步增强吸收。

参考文献：

[1] 张 凯，何 欣，刘 强. 空间可见光相机的杂散光分析与抑制[J]. 红外，2014，35(9)：10-14.
Zhang Kai，He Xin，Liu Qiang. Analysis and suppression of stray light in spaceborne visible light camera[J]. Infrared，2014，35(9)：10-14.

[2] 陈 醒，胡春晖，颜昌翔，等. 大视场空间可见光相机的杂散光分析与抑制[J]. 中国光学，2019，12(3)：678-685.
Chen Xing，Hu Chunhui，Yan Changxiang，et al. Analysis and

suppression of space stray light of visible cameras with wide field of view[J]. Chinese Optics, 2019, 12(3): 678-685.

[3] Azoubel S, Cohen R, Magdassi S. Wet deposition of carbon nanotube black coatings for stray light reduction in optical systems[J]. Surface and Coatings Technol., 2015, 262(C): 21-25.

[4] Abendroth T, Althues H, Mäder G, et al. Selective absorption of carbon nanotube thin films for solar energy applications[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2015(8), 143: 553-556.

[5] Chen Zhonghua, Boström T. Electrophoretically deposited carbon nanotube spectrally selective solar absorbers[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 144(1): 678-683.

[6] Bera R K, Mhaisalkar S G, Mandler D, et al. Formation and performance of highly absorbing solar thermal coating based on carbon nanotubes and boehmite[J]. Energy Conversion and Management, 2016, 120(7): 287-293.

[7] Zhao Ling, He Xiuli, Li Jianping, et al. Electrosprayed carbon-based black coatings for pyroelectric detectors[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2013, 196(7): 16-21.

[8] Yang Zupo, Ci Lijie, Bur J A, et al. Experimental observation of an extremely dark material made by a low-density nanotube array[J]. Nano Lett., 2008, 8(2): 446-451.

[9] Selvakumar N, Krupanidhi S B, Barshilia H C. Carbon nanotube-based tandem absorber with tunable spectral selectivity: Transition from near-perfect blackbody absorber to solar selective absorber[J]. Advanced Materials, 2014, 26(16): 2552-2557.

[10] Wang X J, Flicker J D, Lee B J, et al. Visible and near-infrared radiative properties of vertically aligned multi-walled carbon nanotubes[J]. Nanotechnology, 2009, 20(21): 1-9.

[11] Ishii S, Sugavaneshwar R P, Nagao T, et al. Titanium nitride nanoparticles as plasmonic solar heat transducers[J]. J. of Physical Chemistry C, 2016, 120(4): 2343-2348.

[12] Gao Huixuan, Peng Wei, Cui Wenli, et al. Ultraviolet to near infrared titanium nitride broadband plasmonic absorber[J]. Optical Materials, 2019, 97(11): 1-7.

[13] Liu Zhengqi, Zhong Haozong, Zhang Houjiao, et al. Silicon multi-resonant metasurface for full-spectrum perfect solar energy absorption[J]. Solar Energy, 2020, 199(5): 360-365.

[14] Fan Peixun, Bai Benfeng, Zhong Minlin, et al. General strategy toward dual-scale-controlled metallic micro—Nano hybrid structures with ultralow reflectance[J]. ACS Nano, 2017, 11(7): 7401-7408.

[15] Wattoo A G, Bagheri R, Ding Xuefeng, et al. Template free growth of robustly stable nanophotonic structures: broadband light superabsorbers[J]. J. of Materials Chemistry C, 2018, 32(6): 8646-8662.

作者简介：

何志聪(1996—)，男，广东人，硕士研究生，主要从事光吸收涂层的研究；

朱丽慧(1971—)，女，浙江人，博士，教授，博士生导师，主要从事材料方面的研究。

(上接第 697 页)

[12] 姜传恺. TSV 三维封装内部典型缺陷的特征识别方法研究[D]. 武汉：湖北工业大学，2019.
Jiang Chuankai. Research on the feature recognition method of typical defects in TSV 3D package[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2019.

[13] 薛栋民. 应用于 TSV 互连的电镀填充工艺研究[D]. 武汉：华中科技大学，2014.
Xue Dongmin. Research on electroplating and filling process applied to TSV interconnection[D]. Wuhan: Huazhong Unversity of Science and Technology, 2014.

[14] He Shuaijia, Gao Hongjun, Wang Lingfeng, et al. Distribution-ally robust planning for integrated energy systems incorporating electric-thermal demand response[J]. Energy, 2020, 213: 118783.

[15] Zhu J, Bykov V, Pagani I, et al. Specific features of eddy current analysis with ANSYS® for fast plasma current decay event in W7-X[J]. Fusion Engineering and Design, 2021, 163: 112136.

作者简介：

聂　磊(1978—)，男，博士，教授，从事电子制造工艺可靠性研究。

(上接第 691 页)

[16] 李晓龙，张世宏，刘先国. 色散平坦高非线性超低损耗双折射 PCF 有限元仿真[J]. 光通信技术，2020, 44(1): 58-62.
Li Xiaolong, Zhang Shihong, Liu Xianguo. Finite element simulation of high nonlinear ultra-low loss birefringent PCF with flat dispersion[J]. Optical Communication Technol., 2020, 44(1): 58-62.

[17] Li Jianhua, Wang Jingyuan, Teng Yichao, et al. Broadband supercontinuum generation based on filled structural photonic crystal fibers with low incident optical power[J]. Optical and Quantum Electronics, 2020, 52(10): 1950-1956.

[18] White T P, Kuhlmey B T, MePhedran R C, et al. Multipole method for microstructured optical fibers. Ⅰ. Formation[J]. J. of the Optical Society of America B, 2002, 19(10): 2322-2330.

作者简介：

杜海龙(1983—)，男，硕士，副教授，从事光纤通信信号与信息处理研究。