

Study on the Properties of Graphene Microchip Antireflection Coating

Yue Zhang, Fukun Ma, Shaohua Yan

School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan Shandong
Email: y13645411623@163.com, mafukun18@sdjzu.edu.cn

Received: Dec. 28th, 2019; accepted: Jan. 10th, 2020; published: Jan. 17th, 2020

Abstract

In order to reduce the reflection index of the aluminum surface and improve the absorption rate of solar energy, a series of low-cost solar antireflection coatings were made on the aluminum substrate by different coating methods with nano metal oxide particles/resin composite binder and graphene microchip as the solar adsorbent. Scanning electron microscope (SEM) was used to analyze the surface morphology of the coating, and UV-Vis spectrophotometer was used to measure the reflectivity and calculate the absorption rate (α). The experimental results show that the spraying method can reduce the reflectivity of the coating. The larger the roughness of the substrate, the smaller the particle size of the graphene microchip and the lower the reflectivity of the coating. At the same time, the addition of phenolic resin in the coating can also effectively reduce the reflectivity.

Keywords

Graphene Microsheet, Antireflection Coating, Reflectivity, Absorption Rate

石墨烯微片减反射涂层的性能研究

张 月, 马福坤, 闫绍华

山东建筑大学, 材料科学与工程学院, 山东 济南
Email: y13645411623@163.com, mafukun18@sdjzu.edu.cn

收稿日期: 2019年12月28日; 录用日期: 2020年1月10日; 发布日期: 2020年1月17日

摘 要

为了降低铝材表面的反射指数, 提高太阳能的吸收率, 本文采用纳米金属氧化物微粒/树脂复合粘结剂,

加入石墨烯微片为太阳能吸附剂,在经过不同程度摩擦处理的铝基体上用不同的涂覆方法制成了一系列低成本的太阳能减反射涂层。使用扫描电子显微镜(SEM)进行涂层表面形貌分析,紫外可见分光光度计进行反射率测试和吸收率(α)计算。实验结果表明,喷涂方法有利于降低涂层反射率。基底的粗糙程度越大,石墨烯微片的粒度越小,涂层的反射率越低。同时发现,涂层中添加酚醛树脂也可以有效降低反射率。

关键词

石墨烯微片, 减反射涂层, 反射率, 吸收率

Copyright © 2020 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

伴随着经济和社会的快速发展,人们在追求经济利益的过程中大量消耗化石燃料,导致温室气体排放量增加,全球气候变化加剧[1]。为了解决环境污染与能源急剧需求的问题,人们开始将目光聚集到资源丰富、能源清洁的太阳能身上,所以太阳能的开发利用越来越被人们重视[2] [3]。

涂层可以追溯到公元前 470 年甚至更早,目的是为了防腐和美化[4] [5]。光谱选择性吸收层的概念最早由 Tabor [6]和 Gier [7]等提出。国内外太阳能选择性吸收涂层的制备方法主要有电镀法、电化学转化法、溶胶凝胶法、化学气相沉积法、涂刷法、物理气相沉积法等[1] [8]。近年来,减反射涂层(ARC)引起了人们的广泛关注,它可以用来控制材料表面的反射指数(RI),这在光学系统中有着广泛的应用[9]。减反射涂层可以分为以下几种:干涉减反射、梯度折射率减反射和陷光减反射。结合梯度折射率减反射和陷光减反射的方法,可以在铝材表面进行涂层处理,使涂敷材料在固体涂层上形成塔状分布,通过多角度散射与折射,达到减反射的目的。

铝是很丰富的金属元素,具有良好的光和热的反射能力,在全球经济和工业的发展过程中占据了极其重要的作用。随着铝制品的大规模使用,光污染愈发严重[10]。如在太阳能光热转化系统中,通常选择铜及其合金、铝合金或不锈钢等来制作吸热板[11]。当铝型材大量应用于平板型太阳能集热器时,其高的反射率会造成太阳能的大量浪费,此时,便应该对铝材进行减反射处理,以提高太阳能的利用率。

石墨烯微片的耐高温耐腐蚀性能优异,与传统的光学吸收材料相比,单层石墨烯以较低的质量密度吸收了大约 2.3%的白光[12],成为质量敏感系统黑体的潜在候选材料[4]。并且碳资源丰富,对环境友好,满足了当代人们的生产和环境需求。

近年来,我国太阳能产业飞速发展,年产量位居全球第一。因此,对铝材进行减反射处理以提高太阳能的利用率与转化率,提高太阳能热水器的加热效率至关重要。

本文的主要研究目的为以石墨烯微片为太阳能吸附剂,以纳米金属氧化物微粒/树脂复合涂料为粘结剂,在铝基体上制成一种低成本、无污染的减反射涂层。主要分析基底摩擦处理时间、涂覆方法、石墨烯微片大小以及在涂层中添加树脂对涂层反射率的影响。本研究对太阳能的应用效率的提高具有重要意义。

2. 实验

实验所用纳米金属氧化物微粒/树脂复合粘结剂购自北京志胜威华化工有限公司,石墨烯微片为实验

室自制，助剂无水乙醇(分析纯)购自国药集团化学试剂有限公司。

将铝片裁剪为 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm} \times 0.3\text{ mm}$ 大小的薄片，打磨粗糙后在 100 g/L 的氢氧化钠溶液中浸泡 10 分钟后使用超声波清洗仪清洗，烘干后待用。将粘结剂混合搅拌，加入石墨烯微片粉末，以无水乙醇为助剂均匀搅拌后喷涂于经过预处理的铝合金片上。使用 FlexSEM1000 对样品表面形貌进行分析观察。使用安捷伦 Cary7000 紫外 - 可见 - 近红外分光光度计测定样品的反射率，以聚四氟乙烯包覆板为参考白板，在室温下进行测量，波长范围为 $0.35\text{ }\mu\text{m} \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ ，扫描速率为 600 nm/min 。

太阳吸收比为物体所吸收的投射在它上面的总的太阳辐照度的百分比[13] [14]。样品为不透明块体，吸收比为：

$$\alpha = 1 - R \quad (1)$$

R: 反射率;

α : 吸收率。

通过紫外可见分光光度计所测量出来的反射率可求出样品的吸收率，计算公式如公式(2)所示：

$$\alpha = 1 - \frac{0.5r_0(\lambda_i)r(\lambda_i) + \sum_{i=2}^{i=99} r_0(\lambda_i)r(\lambda_i)}{98.5} \quad (2)$$

$r_0(\lambda_i)$ 为在 λ_i 处标准白板的反射率;

$r(\lambda_i)$ 为在 λ_i 处样品的反射率。

3. 性能分析

3.1. 基底表面粗糙度对涂层反射率的影响

图 1 为对铝基底进行不同时间的摩擦处理后涂层的反射率。未经过粗糙处理的铝基板在与涂层结合时，由于表面较平整，摩擦力较小，使涂层与表面之间很难形成良好的附着力。对基底进行粗糙处理使铝合金板的表面粗糙度增加，可以增加表面积，从而可以提高涂层的附着力[15] [16] [17]优化涂层的质量。从图 1 和表 1 可以看出，随着基底表面粗糙度的增加，涂层的反射率在不断减小，吸收率在不断增加，从 0.960 增加到 0.972。是因为基底表面的凹凸不平有利于涂层表面的光学陷阱的形成，使太阳光在涂层表面经过多次的反射和折射，从而达到降低反射率，增加太阳能利用率的目的。

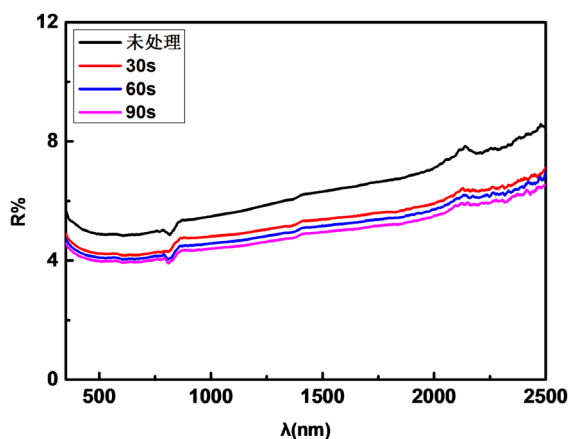


Figure 1. Effect of substrate friction treatment time on coating reflectivity

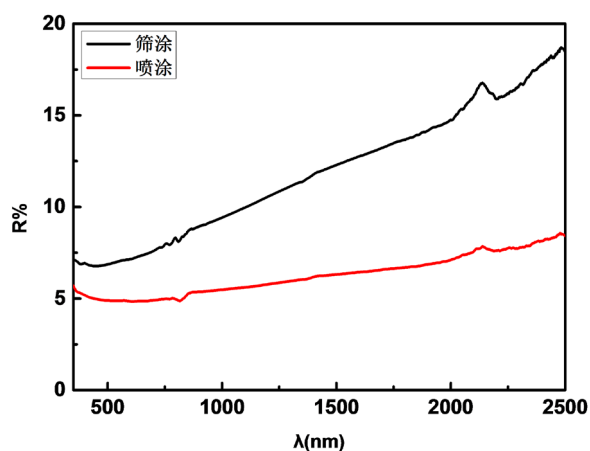
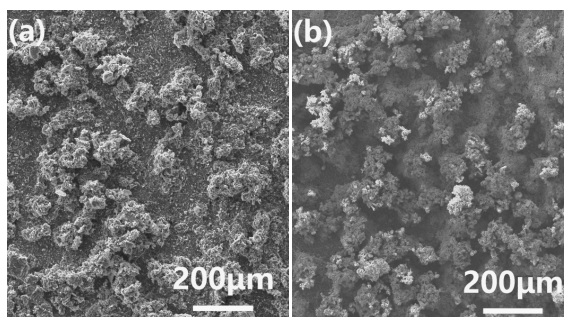
图 1. 基底摩擦处理时间对涂层反射率的影响

Table 1. Effect of substrate friction treatment time on coating absorption**表 1.** 基底摩擦处理时间对涂层吸收率的影响

摩擦时间(t)	未处理	30 s	60 s	90 s
吸收率(α)	0.960	0.968	0.970	0.972

3.2. 涂覆方法对涂层反射率的影响

图 2 为不同涂覆方法对涂层反射率的影响。可以看出，喷涂处理的样品的反射率明显低于筛涂的。是因为喷涂处理的样品表面石墨烯微片的聚集分布更密集也更均匀，如图 3 所示。筛涂是直接将石墨烯微片过筛后附着于粘结剂表面，依靠的是石墨烯微片自身的重力与粘结剂结合，而喷枪处理是将石墨烯微片与助剂无水乙醇、粘结剂混合，通过喷枪喷射于铝基体表面，石墨烯微片与粘结剂的混合时石墨烯微片相互团聚，相互堆叠，在样品表面形成均匀的树枝状结构[18]，有利于光学陷阱的形成。所以喷涂不仅可以增加涂层与铝基底的结合力，还可以减小涂层的反射率，其应用价值大于筛涂的方法。

**Figure 2.** Effect of coating method on coating reflectance**图 2.** 涂覆方法对涂层反射率的影响**Figure 3.** SEM diagram of coating surface with different coating methods (a) Screen (b) spray**图 3.** 不同涂覆方法涂层表面的 SEM 图(a)筛涂(b)喷涂

3.3. 石墨烯微片的大小对涂层反射率的影响

图 4 为石墨烯微片的大小对涂层反射率的影响。通过对石墨烯微片进行不同目数的过筛，选出分别为 180 目、200 目、325 目与 400 目的石墨烯微片，进行喷涂。由图 4 与表 2 可见，当石墨烯微片的大小

为 180 目时, 涂层的反射率最高, 吸收率为 0.922, 随着目数的增大, 反射率明显减小, 吸收率增加到 0.960。是因为石墨微片为超薄的石墨烯层状堆积体, 如图 5 所示, 石墨烯微片是片状结构, 目数越大, 其团聚而成的结构越大, 表面越容易平面化, 增大反射率。

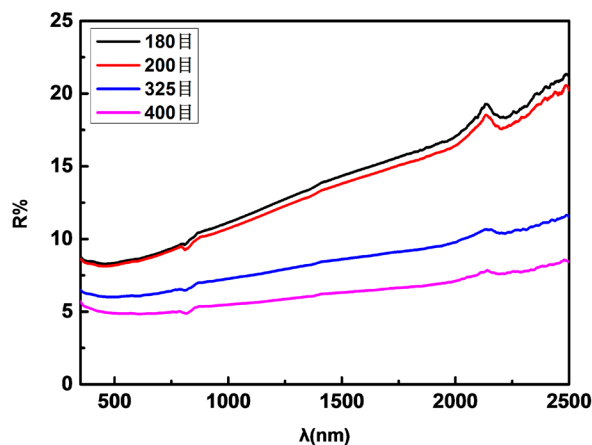


Figure 4. Influence of graphene microchip size on coating reflectance

图 4. 石墨烯微片的大小对涂层反射率的影响

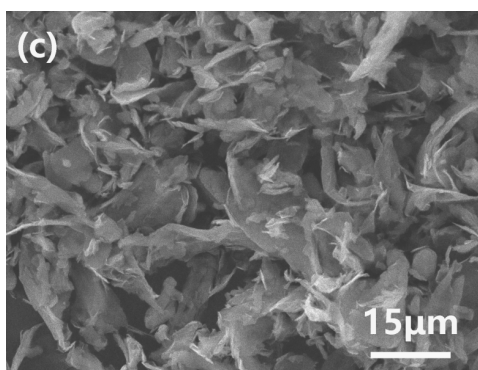


Figure 5. Graphene microsheets

图 5. 石墨烯微片

Table 2. Effect of the size of grapheme microsheets on the absorption rate of the coating

表 2. 石墨烯微片的大小对涂层吸收率的影响

目数	180 目	200 目	325 目	400 目
吸收率(α)	0.922	0.924	0.949	0.960

3.4. 树脂对涂层表面反射率的影响

酚醛树脂与高纯环氧树脂都可用于粘结剂, 且都溶于乙醇, 所以在已有的粘结剂中分别加入酚醛树脂和高纯环氧树脂, 与石墨烯微片一起喷涂于铝基底, 不仅可以增加涂层的防腐蚀性能, 还可以增加涂层与基底, 粘结剂与石墨烯微片之间的结合力。由图 6 和表 3 可以看出, 加入酚醛树脂的涂层反射率降低, 吸收率升高, 但是加入高纯环氧树脂的涂层反射率却升高了。是因为当酚醛树脂加入粘结剂时, 其粘结度有利于树枝状结构的形成, 但高纯环氧树脂的强度大于酚醛树脂, 当相同的浓度加入粘结剂时, 使石墨烯微片大量团聚在一起, 形成的结构不均匀, 使反射率上升。

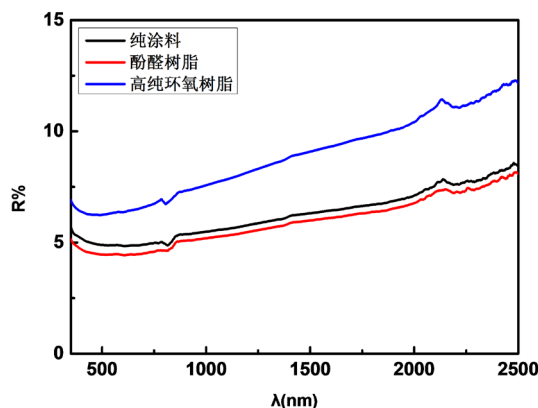


Figure 6. Effect of resin on coating reflectivity
图 6. 树脂对涂层反射率的影响

Table 3. Effect of resin on absorption of coating
表 3. 树脂对涂层吸收率的影响

添加物	纯涂料	酚醛树脂	高纯环氧树脂
吸收率(α)	0.960	0.963	0.946

4. 涂层应用性能

由图 7 可知, 未经过任何处理的铝合金, 其平均反射率高达 88%, 经过涂层处理后发射率大幅降低, 吸收率可达 96%。大大增加了太阳能的利用率。可见, 对铝合金表面进行涂层处理是十分有必要的。

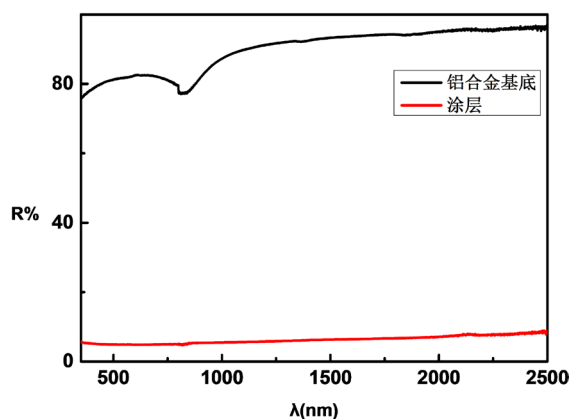


Figure 7. Reflectance comparison between untreated aluminum alloy and coating
图 7. 未处理铝合金与涂层的反射率对比

5. 结论

本文研究了几种太阳能涂层反射率的影响因素, 结论如下所示:

- (1) 采用喷涂方法的反射率远远低于筛涂方法的反射率, 吸收率高了 2.5%。
- (2) 未处理过的基底于粗糙处理 90 s 的基底再进行涂层相比, 反射率逐渐降低。说明表面粗糙度越大, 反射率越低。
- (3) 石墨烯微片的颗粒度由 180 目增加到 400 目时, 涂层的反射率逐渐降低, 吸收率由 0.922 增加到

0.960。

(4) 在粘结剂里掺杂一定浓度的酚醛树脂也有利于降低涂层的反射率。

与未经过处理的铝合金相比,涂覆有涂层的铝合金反射率下降了 84%左右,不仅能有效降低光污染,还能大幅提高太阳能的利用率。具有很大的应用前景和商业价值。

参考文献

- [1] 马鹏军, 耿庆芳, 刘刚. 太阳能光谱选择性吸收涂层研究进展[J]. 材料导报 A: 综述篇, 2015, 29(1): 48-60.
- [2] Kalogirou, S.A. (2004) Solar Thermal Collectors and Applications. *Progress in Energy and Combustion Science*, **30**, 231-295. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2004.02.001>
- [3] Amri, A., Jiang, Z.T., Pryor, T., Yin, C.Y. and Djordjevic, S. (2014) Developments in the Synthesis of Flat Plate Solar Selective Absorber Materials via Sol-Gel Methods. A Review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **36**, 316-328. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.04.062>
- [4] Jiang, X., Cao, Y.C., Wang, K.L., Wei, J.Q., Wu, D.H. and Zhu, H.W. (2015) Anti-Reflection Graphene Coating on Metal Surface. *Surface & Coatings Technology*, **261**, 327-330. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.11.008>
- [5] Jin, P.J., Yao, Z.Q., Zang, M.L., Li, Y.H. and Xing, H.P. (2010) A Pigment (CuS) Identified by Micro-Raman Spectroscopy on a Chinese Funerary Lacquer Ware of West Han Dynasty. *Journal of Raman Spectroscopy*, **41**, 222-225.
- [6] Tabor, H. (1958) Solar Energy Research: Program in the New Desert Research Institute in Beersheba. *Solar Energy*, **2**, 3-6. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(58\)90001-X](https://doi.org/10.1016/0038-092X(58)90001-X)
- [7] Gier, J.T. and Dunkle, R.V. (1951) Total Hemispherical Radiometers. *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*, **70**, 339-345. <https://doi.org/10.1109/T-AIEE.1951.5060412>
- [8] 高祥虎, 赵鑫, 耿庆芬. 光谱选择性太阳能吸收涂层的研究进展[J]. 材料导报: 综述篇, 2012, 26(7): 209-213.
- [9] Raut, H.K., Ganesh, V.A., Nair, A.S. and Ramakrishna, S. (2011) Anti-Reflective Coatings: A Critical, In-Depth Review. *Energy & Environmental Science*, **4**, 3779-3804. <https://doi.org/10.1039/c1ee01297e>
- [10] 易爱华. 铝合金表面钛/锆转化膜的着色及性能优化[D]: [博士学位论文]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [11] 高立峰. 新型平板太阳能集热器研制及与建筑一体化应用研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2013.
- [12] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V. and Firso, A.A. (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [13] 葛新石, 龚堡, 余善庆. 太阳能利用中的光谱选择性吸收涂层[M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [14] 周小雯, 殷志强. 太阳吸收比的计算方法[C]//中国农村能源行业协会, 中国节能协会. 2011 中国太阳能热利用行业年会暨高峰论坛论文集. 西安, 2011: 130-132.
- [15] Jackson, A.W., Shebanova, O., Hector, A.L., et al. (2006) Amorphous and Nanocrystalline Titanium Nitride and Carbonitride Materials Obtained Solution Phase Ammonolysis of Ti(NMe₂)₄. *Journal of Solid State Chemistry*, **179**, 1383-1393. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.01.067>
- [16] 丁红燕. 铝合金和钛合金在雨水/海水环境下的腐蚀与磨损交互作用研究[D]: [博士学位论文]. 南京: 航空航天大学, 2007: 1-3.
- [17] 赵月红, 等. 不同加工及表面处理状态下 LF6 铝镁合金的深海腐蚀行为[J]. 腐蚀与防护, 2005, 11(1): 52-55.
- [18] Mastai, Y., Polarz, S. and Antonietti, M. (2002) Silica-Carbon Nanocomposites. A New Concept for the Design of Solar Absorbers. *Advanced Functional Materials*, **12**, 197. [https://doi.org/10.1002/1616-3028\(200203\)12:3<197::AID-ADFM197>3.0.CO;2-A](https://doi.org/10.1002/1616-3028(200203)12:3<197::AID-ADFM197>3.0.CO;2-A)