

光谱选择性散热涂层的制备及性能研究

王文弟, 徐国跃, 谭淑娟, 刘 凯, 马致远, 钱 雪

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院 江苏 南京 210016)

摘要: 选择不同光谱选择性材料制备涂层, 比较其可见光-近红外光谱反射性能差异, 并通过测试模拟罐体内介质温度和涂层辐射性能及耐环境性能, 探究光谱选择性散热涂层的材料性能差异及选择依据。采用 UV-Vis-NIR 分光光度计对涂层在紫外-可见-近红外波段的反射性能进行表征, 采用 SEM 测试对涂层结构进行表征及分析, 并使用红外发射率仪测试涂层发射率性能。结果表明: 金红石型 TiO_2 作为填料的涂层, 太阳光反射率可达 77.65%, 在 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 波段发射率为 0.96, 且 60°C RH96%耐湿热测试时长 720 h 以上以及紫外老化时长 360 h 以上仍保持良好的性能和外观。

关键词: 光谱选择性; 散热涂层; 发射率; TiO_2 ; 片状铝粉

中图分类号: TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2015)12-1063-05

Preparation and Properties of Solar Spectral Optical Cool Coatings

WANG Wen-di, XU Guo-yue, TAN Shu-juan, LIU Kai, MA Zhi-yuan, QIAN Xue

(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 210016, China)

Abstract: The visible and near infrared spectral reflectance properties of the coatings prepared by different spectral selective materials were studied. The selective criteria of the spectral selective cooling coatings which led to the variant properties was also studied through the radiation performance, environmental performance and the temperature of internal medium in the simulation can. The reflective properties, the structure and the emission ratio of the coatings were characterized by UV-Vis-NIR spectrophotometer, SEM, and infrared radiation rate meter. The result shows that the solar reflectance of rutile TiO_2 coating is 77.65%, and the emission ratio within $8\sim 14\ \mu\text{m}$ waveband of the coating is 0.96. The appearance and performance of TiO_2 coatings were still good after 60°C RH96% wet-heat resistance test lasted for 720 hrs and UV aging test lasted for 360 hrs.

Key words: spectral selectivity, cooling coating, emission ratio, TiO_2 , flake Al

0 引言

太阳能光谱选择性反射材料是一种能够反射太阳光, 降低对太阳光热吸收, 起到降温作用的材料。太阳光线的能量主要集中于可见光区和近红外区, 这类材料能有效屏蔽该波段的电磁波, 即对 $400\sim 2500\ \text{nm}$ 波段的太阳光达到高的反射率^[1-3], 从而降低涂层表面及涂层下基体的温升(温度升高)。常温下通过辐射换热可以把热能以 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 波长的电磁波形式, 穿过大气层向外层空间巨大的低温冷库放热^[4], 可以达到自身冷却降温的目的, 故具有高辐射性能的材料可被动地通过辐射自身热量实现降温。此类材料应用

广泛, 普遍应用于工程建设、军事航天领域。使用此类涂层可大幅提高其阻隔太阳光能力, 这不仅有利于降低城市“热岛效应”^[5], 还可大幅降低空调等能耗。

目前近红外反射涂料的研究仍不完善, 国外最早对近红外反射涂料进行了研究, 并且少部分研究成果已在某些领域取得了应用。Manfred Hellwig^[6]采用气相沉积法涂覆织物或非织物, 制得在可见区半透明、对近红外热辐射漫反射为 60%以上的反射纺织品。国内近红外反射材料目前仍处于实验室研究阶段, 其研究对象一般针对油储罐和船舶用的近红外热反射涂料。中海油常州涂料研究所研制用于火箭液氧贮罐表面的白色涂料, 以防止贮罐温度过高, 约有高达 75%

收稿日期: 2015-09-17; 修订日期: 2015-10-21.

作者简介: 王文弟(1990-), 男, 山东淄博市人, 硕士研究生, 主要从事功能涂层材料的研究。Email: nuaawwd@163.com.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目, 编号: 90505008; 国家自然科学基金青年资助项目, 编号: 51403102; 江苏高校优势学科建设工程资助项目; 江苏省自然科学基金青年基金资助项目, 编号: SBK2014042556.

热反射^[7]。

虽然太阳光谱反射性能的研究仍不全面,但光谱选择性散热材料需满足反射太阳光并辐射自身热量的特性,故从白色基宽禁带材料、片状高反射金属材料、黑色高辐射材料、高导热高辐射材料角度入手,分别选择几种有代表性的光谱选择性材料,制备厚度约为60 μm的聚氨酯涂层,比较了不同光谱选择性涂层的热反射效果,并总结了光谱选择性散热材料的筛选依据及工程应用的可实现性。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

本实验所用的材料与试剂主要有:片状铝粉,石墨,金红石二氧化钛(简称二氧化钛),碳化硅,氧化锌,聚氨酯树脂组分A,聚氨酯树脂组分B,乙酸丁酯。

1.2 光谱选择性涂层的制备

涂层的制备具体如下:

- 1) 称量一定量片状铝粉(石墨、二氧化钛、碳化硅、氧化锌均取等量),并加入适量乙酸丁酯在室温下搅拌均匀;
- 2) 按质量比5:4称取聚氨酯树脂组分A和组分B一定量于上述混合物,搅匀分散;
- 3) 上述混合液中加入一定助剂,超声5~10 min后,调节粘度;
- 4) 将涂层喷涂至基板或罐体,室温表干12 h以上后于50℃下24 h固化。

1.3 光谱选择性涂层喷罐后内介质测试

按照1.2节涂层制备方法,以金属铝罐作为基体制备各光谱选择性涂层,涂层固化后注入等量恒温水,将罐密封后于室外光照环境放置,一定时间后同时测试内介质温度。

表1数据显示,TiO₂填料涂层罐体在室外光照环境下内介质温度最低,片状铝粉涂层罐体内介质温度最高。从填料颜色方面可以判断白色TiO₂和ZnO罐体、SiC绿色罐体、石墨黑色罐体对太阳光有不同程度的吸收,致使温升差异明显,而金属光泽的片状铝粉涂层罐体呈金属光泽,在聚氨酯涂层中呈层状排列^[8-9],对于电磁波有较好反射能力,涂覆罐体内介质温升却最高,与预期有较大差异。

2 结果与讨论

2.1 光谱选择性涂层可见-近红外反射率测试

将几种填料制备的聚氨酯涂层,涂覆于铝板,固化后测试其可见-近红外反射性能。由图1所示,不同

光谱选择性填料涂层在可见-近红外反射性能有较大差异,并结合表2显示TiO₂反射性能最优,可见-近红外反射率高达77.65%;片状铝粉和ZnO其次,可见近红外反射率分别为66.33%和62.72%;碳化硅和石墨反射性能最差,可见-近红外反射率分别为35.50%和10.54%。以上测试结果的原因是:

- 1) TiO₂粉体之所以具有较高反射率源自颜色为白色,对可见光电磁波吸收较少,且其禁带宽度为3.4 eV。根据能带理论和电荷转移理论,禁带宽度在0.5~3.1 eV范围内对760~3000 nm可见-近红外光才会具有较高吸收率^[10],故其太阳光谱反射率较高。
- 2) 白色ZnO与TiO₂相似,较之TiO₂禁带宽度稍小,故其反射性能略低于TiO₂。
- 3) 片状铝粉由于其片层结构,在涂层中具有一定漂浮性,进而能够形成一个较光滑反射面^[8],故对太阳光谱全波段电磁波均具有较好的反射能力。除此之外根据Plasmon理论,对片状铝粉自由电子而言,对200~3000 nm的紫外-近红外频率的光子反射能力极强,故对该波段太阳光的吸收较少。
- 4) SiC显现绿色,禁带宽度2.85 eV左右,介于1.8~3.1 eV,故对400~760 nm可见光有一定吸收,另外其高导热能力可将吸收的电磁波热量较快传导至内介质中,致使其升温。
- 5) 石墨属于黑色非金属导体吸热较多,且内部由于自由电子的存在而使得导热传热能力较高,故能吸收较多太阳光致使内介质升温。

表1 不同涂层罐体内介质温度测试

Table 1 The temperature of internal medium in different simulation cans

涂层填料	TiO ₂	ZnO	片状铝粉	SiC	石墨	环境温度
温度/℃	34.8	35.3	50.1	38.5	45.5	33.6

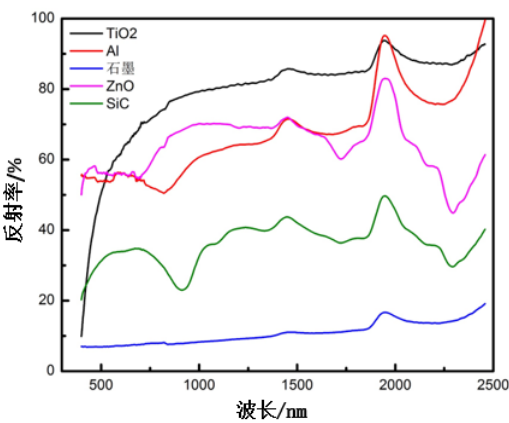


图1 涂层可见-近红外反射性能测试

Fig.1 The Vis-NIR spectral reflectance properties of coatings

表 2 不同填料涂层可见-近红外反射率和 8~14 μm 发射率
Table 2 The Vis-NIR spectral reflectance values and the emission ratio between 8-14 μm wave band of different coatings

涂层填料	TiO ₂	ZnO	Al (片)	SiC	石墨
反射率/%	77.65	62.72	66.33	35.50	10.54
涂层发射率	0.96	0.94	0.23	0.96	0.98

材料可见-近红外光谱图中显示,光谱反射性能优良的材料主要是白色基无机粉体和片状金属粉体。片状金属填料涂层虽然对太阳致热可见-近红外光具有高反射率,但罐体内介质温度并未因此表现出良好的降温效果。

2.2 涂层结构对可见-近红外性能影响

从 TiO₂/PU 涂层和 Al/PU 涂层断面微观结构分析,探讨涂层光谱选择性反射性能规律。图 2(a)涂层断面可较清晰看出 TiO₂ 粉体呈球状,充斥在整个涂层内且在涂层中分布均匀。由于 TiO₂ 自身对可见-近红外电磁波的反射能力较好,另一方面球形填料有利于在涂层中密堆积,故 TiO₂ 填料涂层对太阳光的吸收和透过较少,热致升温较小。图 2(b)片状铝粉在涂层中交叠呈层状排布,类似多层“镜面”结构反射太阳光,这也是片状铝粉对可见-近红外具有较高反射率的原因。但是此类结构虽能在一定程度上反射太阳电磁波,但片状填料形成“镜面”结构仍然存在粒子间隙,间隙透过的太阳光致热电磁波由于后向表面反射而难以脱离涂层,这部分电磁波被涂层累积吸收,致使罐体内介质吸热升温。片状铝粉罐体稳定温度最高,非常重要的原因是片状铝粉罐体反射率较高,升温过程较慢,但由于不断累积吸收太阳光,持续热致升温使得最终稳定温度温升最高。结合表 1 实验数据,可知高光谱反射率性能是光谱选择性散热材料的必要而不充分条件。

2.3 TiO₂/PU、Al/PU 涂层罐体升温过程及 Al/PU 涂层致热模型

通过比对同一环境下 TiO₂ 涂层罐体和片状铝粉涂层罐体的升温过程,进一步确立片状铝粉涂层太阳光致升温机理和 TiO₂ 涂层的结构。结合上述分析,设计了片状金属高反射涂层的模型,如图 3 可知,可见-近红外电磁波穿过高反射填料间隙时,经过多层反射面结构多次反射而被吸收。同样,罐体内介质升温后,介质向外辐射散热,红外热辐射电磁波散热过程同样会因为该片层结构的反射阻隔而难以将热量散去,吸热累积和散热受阻两方面均会使得罐体介质升温。图 4 为各涂层罐体光照下升温过程,随着环境温度升高, TiO₂ 和 ZnO 罐体升温较缓慢,其中 TiO₂ 罐体升温最低,高于同时间环境温度,最大不超过 1℃; SiC 和

石墨罐体温升与环境温度变化基本一致,且温升非常明显;片状铝粉罐体 10~12 h 时温升较慢,12~13 h 之间温度高于其他罐体,且 13 h 环境温度降低时,表现出较缓慢的降温速率,与片状铝粉涂层致热模型推测一致。

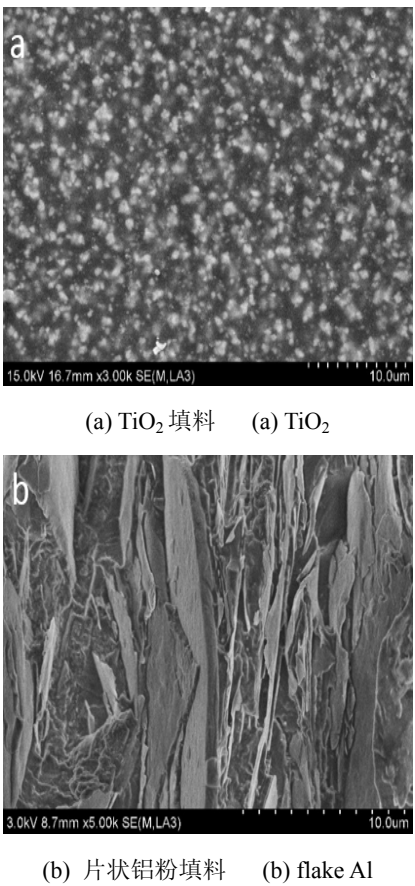


图 2 涂层断面 SEM 测试图
Fig.2 SEM cross-section test images of the coatings

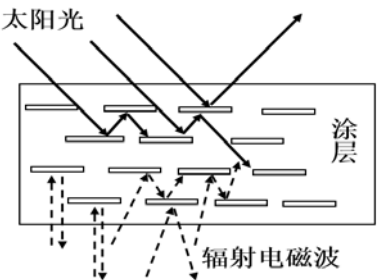


图 3 片状铝粉涂层致热模型
Fig.3 Temperature rising model of the flake Al coating

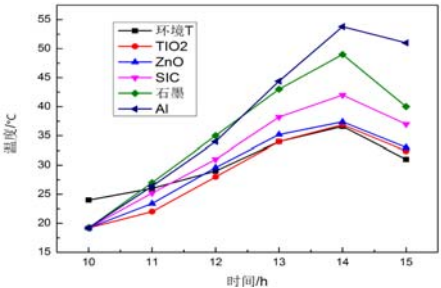


图 4 涂层罐体光照下升温曲线
Fig.4 Temperature curves of cans under solar shine

2.4 涂层辐射散热能力比较

由维恩位移定律(式(1))可知,在一定温度下的绝对黑体的温度(T)与辐射本领最大值相对应的波长(λ_m)的乘积为一常数 b ($b=0.002897\text{ m}\cdot\text{K}$),与辐射最大波长偏离越远波段,辐射能力逐渐降低。实际涂层为热辐射灰体^[11],根据维恩位移定律,不同温度下涂层辐射散热对应的波长为:

$$\lambda_m \times T = b \tag{1}$$

0~50℃时,辐射最大值对应波长范围为 8.967~10.6 μm,该波段位于大气全透过窗口红外波段,故选择 8~14 μm 波段红外发射率^[12]作为辐射散热发射率。

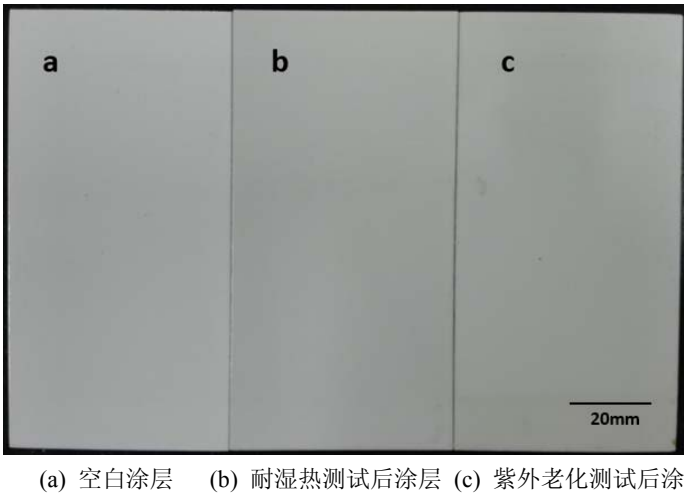
表 2 数据显示,测试温度下涂层热辐射能力顺序填料为:石墨>TiO₂>ZnO>SiC>>片状铝粉,其中片状铝粉/PU 涂层在 8~14 μm 表现出最低发射率,不利于辐射散热,这也是该涂层罐体内介质温升最高的重要原因之一。其他涂层均表现出较高的热辐射性能,其中 TiO₂/PU 涂层在红外热辐射窗口具有较高热辐射力,辐射散热较好,协同其有效反射太阳光致热电磁波而减少致热来源的作用,使得其内介质温升最低,故可作为光谱选择性散热的优选材料,而片状高反射金属材料、黑色高辐射材料、高导热高辐射材料不适于作为该类材料。

2.5 涂层耐环境性能测试

TiO₂ 涂层基板分别进行 60℃ RH96%耐湿热 720 h 测试和紫外老化 360 h 测试,并比对测试前后涂层各性能变化情况。图 5 和表 3 显示,涂层在经过 60℃ RH96%耐湿热测试 720 h 后和 360 h 紫外老化后,涂层可见-近红外反射率、8~14 μm 红外发射率几乎无变化,可以满足其反射致热太阳光以及辐射散热能力;耐湿热测试和紫外老化测试后涂层光泽度稍有下降,致使外观颜色稍变暗,涂层力学性能也在经受紫外照射后稍有提高,但此差异对涂层外观及应用几乎无影响。

3 结论

选择不同材料制备聚氨酯涂层及模拟罐,研究了可见-近红外性能、8~14 μm 红外发射率以及涂层结构对涂层光谱选择性能的影响。研究结果表明:光谱选择性散热涂层除了具备较高可见-近红外反射能力外,还应在红外散热波段具备良好的高辐射特性;TiO₂ 制备涂层在可见-近红外光谱反射率高达 77.76%,在 8~14 μm 波段红外发射率高达 0.96,60℃ RH96%耐湿热及紫外老化测试时长高达 720 h 和 360 h 涂层外观及性能几乎无变化,故白色宽禁带材料是作为光谱选择性散热涂层的优选材料。



(a) 空白涂层 (b) 耐湿热测试后涂层 (c) 紫外老化测试后涂层
(a) No treatment control coating (b) After wet-heat resistance test (c) After UV aging test

图 5 TiO₂ 涂层耐环境性能测试前后

Fig.5 TiO₂ coating before and after environment resistance test

表 3 湿热及紫外老化测试前后 TiO₂ 涂层性能

Table 3 Performance of the TiO₂ coating before and after wet-heat resistance test and UV aging test

	可见-近红外反射率	8~14 μm 发射率	光泽度	硬度
空白涂层	77.76%	0.965	50.1	2H
耐湿热测试后	76.65%	0.963	48.2	2H
紫外老化测试后	75.42%	0.965	47.3	3H

参考文献:

- [1] Smitha G B, Gentlea A, Swifta P, et al. Coloured paints based on coated flakes of metal as the pigment, for enhanced solar reflectance and cooler interiors: description and theory[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2003, **79**(2): 163-177.
- [2] Jeevanandam P, Mulukutla R S, et al. Near infrared reflectance rproperties of metal oxide nanoparticles[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**: 10-12.
- [3] You Y F, Xu C H, Xu S S, et al. Structural characterization and optical property of TiO₂ powders prepared by the sol-gel method[J]. *Ceramics International*, 2014, **40**(6): 8659-8666.
- [4] 李戡洪, 江晴. 辐射致冷的实验研究[J]. *太阳能学报*, 2000, **21**(3), 243-247.
- Li Jian-hong, Jiang Qing. The study of radiative cooling experiment[J]. *Acta Energiæ Solaris Sinica*, 2000, **21**(3): 243-247.
- [5] Synnefa A, Santamouris M, Livada I. A study of the thermal performance of reflective coatings for the urban environment[J]. *Solar Energy*, 2006, **80**: 968-981.
- [6] Manfred H, Ohringen. Reflecting textile web and method for the production thereof: US4645704[P/OL], 1987-02-24. <http://www.patents.com/us-4645704.html>.
- [7] 许新, 李秀艳, 王高升, 等. 颜料对太阳热反射涂层热反射性能的影响[J]. *现代涂料与涂装*, 1998(4): 3-5.
- Xu Xin, Li Xiuyan, Wang Gaosheng, et al. Effect of pigment on the thermal reflective properties of solar heat reflective coatings[J]. *Modern Paint and Finishing*, 1998(4): 3-5.
- [8] Yu H J, Xu G Y, Shen X M, et al. Low infrared emissivity of polyurethane/Cu composite coatings[J]. *Applied Surface Science, Infrared Physics and Technology*, 2009, **255**(12): 6077-6081.
- [9] Yan X X, Xu G Y. Corrosion and mechanical properties of polyurethane/Al composite coatings with low infrared emissivity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **491**(1-2): 649-653.
- [10] Pailhé N, Wattiaux A, Gaudon M, et al. Correlation between structural features and Vis-NIR spectra of α -Fe₂O₃ hematite and AFe₂O₄ spinel oxides(A=Mg, Zn)[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, **181**: 1040-1047.
- [11] 尹达人. 再论热辐射体光谱“蓝移”及“红移”[J]. *红外技术*, 2007, **29**(1): 1-3.
- Yin D R. A re-discussion on spectra blue shift and red shift of thermal radiator[J]. *Infrared Technology*, 2007, **29**(1): 1-3.
- [12] 张存, 白韶军, 杨爱弟, 等. 新型热红外复合隐身涂层的研究[J]. *红外技术*, 2009, **30**(1): 16-19.
- Zhang C, Bai S J, Yang A D, et al. Research on new thermal infrared composite stealthy coating[J]. *Infrared Technology*, 2009, **30**(1): 16-19.