

纳米自清洁增效太阳能涂料的制备

罗志河,张安杰,陈丽丽,张海银
(西北永新化工股份有限公司,兰州 730046)

摘要:阐述了亲水性纳米自清洁增效太阳能涂料的制备。试验表明,该涂料具有良好的亲水性、光催化性、抗沾污性能。户外对照试验表明,使用该涂料可以提高光伏电池发电效率3.7%。

关键词:光催化;自清洁;亲水性;抗沾污

中图分类号:TQ630.7

文献标识码:A

文章编号:1006-2556(2012)11-0047-05

Preparation of Nano Hydrophilic Self-cleaning synergistic Solar Coatings

Luo Zhihe, Zhang Anjie, Chen Lili, Zhang Haiyin
(Northwest Yongxin Group Co.,Ltd., Lanzhou 730046, Gansu, China)

Abstract:This paper introduces the preparations and major properties of Nano Hydrophilic Self-cleaning synergistic solar coatings. The results show that coatings has good hydrophilic, photocatalysis and antifouling properties. The outdoor test shows that the generating efficiency can be improved by 3.7% by applying this coatings.

Keywords:photocatalysis, self-cleaning, hydrophilic, antifouling

0 前言

根据国家能源产业政策,到2015年,国内的光伏装机容量目标将达到10 GW(1 000万kW),到2020年,目标至少要到50 GW(5 000万kW),太阳能大发展的时机已经来到。但同时,出现了太阳能电池板表面积尘和其他污染物影响透光率现象,尤其在北方地区,

影响发电效率平均达6%以上。并且灰尘难以清洗或需要频繁清洗,导致管理成本上升、工作难度加大、设计性能难以充分发挥、发电效率下降等实际问题,如甘肃敦煌地区光伏发电项目需要每半月清洗一次,宁夏石嘴山光伏电池板表面有难以清洗的工业污染积存。

目前市场上自洁涂料数不胜数,总体上可以分为3类:疏水自洁涂料、TiO₂自洁涂料、亲水自洁涂料。疏水自洁涂料的设计思路是:使用该涂料后在玻璃或陶瓷表面会出现一种荷叶效应(也叫做疏水效应),表现为水在物体表面呈水珠状,并向低处滑动,水珠会把灰尘等细小杂物裹走,从而达到清洁的效果。由于疏水产品一般为亲油的有机高分子材料,因静电吸附作用易粘灰,污染物沉积后难以用水冲洗干净,尤其不适于在北方雨水较少的地区使用。

纳米TiO₂自洁涂料实际使用效果良好,但对涂膜的破坏严重,难以修补,该产品也难以形成市场化的应用。亲水自洁涂料主要有两种:一是无机亲水自洁涂料,二是有机亲水自洁涂料。无机亲水自洁涂料是以纳米氧化物为主要原料,通过一种喷涂在玻璃表面的亲水涂层,在涂布面和脏污之间迅速形成一层亲水水膜,使脏污剥离涂布面,利用自然雨水的冲刷,使脏污随水膜在重力的作用下被冲洗下来,达到自洁的目的。这种涂料也容易吸附油性污染物,难以清洗,并且本身在玻璃上的附着力不好^[1-6]。有机亲水自洁涂料通过添加合适的亲水化剂可以使涂膜形成亲水化表面,赋予涂层自洁性,但形成的涂层接触角较大,自洁效果不是很明显。

本文针对以上问题,为解决目前太阳能光伏电板表面容易吸附灰尘,尤其在重工业区域容易吸附有机污染物影响电板表面玻璃的透光率、污染物难以清洗而导致发电效率下降的问题,如在兰州气候条件下直接影响发电效率达6%以上,以钛酸丁酯为前驱体,加入硅溶胶,制得含有锐钛型纳米氧化钛的纳米复合涂料,锐钛型的纳米氧化钛赋予涂料良好的光催化性,而纳米氧化硅赋予涂料良好的亲水性。通过试验,该涂料可以有效提高发电量3.7%。

该涂料用于太阳能电池板,可以有效解决太阳能光伏电板表面积尘和其他污染物影响透光率、难以清洗或需要频繁清洗,导致管理成本上升、工作难度加大、设计性能难以充分发挥、发电效率下降等实际问题。

1 试验部分

1.1 试验原料

钛酸丁酯,化学纯,上海科丰化学试剂有限公司;无水乙醇、盐酸,分析纯,烟台市双双化工有限公司;乙酰丙酮,分析纯,天津市光复精细化工研究所;蒸馏水,自制。

1.2 试验仪器

接触角测定仪, HARKE-SPCA, 北京哈科试验仪器厂;直管形石英紫外线杀菌灯, 连云港市东海县创

新灯具厂;紫外可分光光度计, UV1800, 上海美谱达仪器有限公司;高速分散机, GFJ-0.4, 上海现代环境工程有限公司;超纯水发生器, UPD-1-10T, 成都超纯科技有限公司;X-ray衍射仪, TD3500, 丹东通达仪器有限公司;SEM, VEGA 3 XMH, 泰思肯贸易(上海)有限公司;全智能型透光率仪, MN-TTA, 天津市其立科技有限公司;原子力扫描电镜, CSPM, 本原纳米仪器有限公司。

1.3 试验过程

1.3.1 硅溶胶的制备

准确量取50 mL无水乙醇置于200 mL的烧杯中,在搅拌情况下加入一定量的正硅酸乙酯,并用盐酸调节溶液的pH值至2.0,搅拌10 min后加入蒸馏水,继续搅拌30 min得到硅溶胶。

1.3.2 硅钛溶胶的制备

准确量取100 mL无水乙醇置于500 mL的烧杯中,在搅拌情况下加入一定量的钛酸丁酯和少量乙酰丙酮,并用盐酸调节溶液的pH值至2.0,搅拌10 min后加入蒸馏水,搅拌30 min得到钛溶胶。并将硅溶胶稀释后缓慢加入钛溶胶中,继续搅拌一定时间后得到无色透明的硅钛溶胶,加入成膜助剂以及其他助剂,搅拌均匀,便得亲水性纳米自清洁增效太阳能涂料。

1.4 产品配方(见表1)

表1 产品配方

原料名称	规格	w/%
无水乙醇	AR	80
钛酸丁酯	AR	4.5
盐酸	AR	0.4
硅酸乙酯	AR	12
乙酰丙酮	AR	0.1
水	自制	3
合计		100

2 结果与讨论

2.1 纳米自清洁增效涂料涂层的基本性能(见表2)

2.2 涂层的透光率

图1分别给出了纳米自清洁增效涂料和纯玻璃的透光率曲线,可以看出,在380~400 nm的波长范围内,纳米自清洁增效涂料对紫外线有一定的吸收作用,而在400~800 nm范围内有一定的增透作用,可以提高透光率1%左右。纳米自清洁增效涂料应用在太阳能光伏电板上可以有效吸收对发电量有负面效应的紫外线,由于紫外线具有较高的能量,使得产生的电子流发生紊乱,导致发电量下降,并且涂覆纳米自清洁增效涂料后,可以有效提高太阳光的透过

表2 纳米自清洁增效涂料涂层的基本性能

检测项目	检测结果	备注
接触角/(°)	4.2	< 15
透光率	-	在此波长范围内不影响透过率
表面电阻/	$10^6 \sim 10^8$	
耐酸	通过	5%的HCl溶液浸泡2 d后观察,不起泡、不脱落
耐碱	通过	5%的NaOH溶液浸泡2 d后观察,不起泡、不脱落
耐水	通过	水中浸泡2 d后观察,不起泡、不脱落
耐温变性	通过	100 °C的烘箱中放置1 h后,室温冷却30 min,再放入-20 °C的冰箱中1 h后,室温冷却30 min,进行10次冷热循环,观察不起泡、不脱落
附着力/级	1	
耐人工老化(2 000 h)	涂膜基本无变化	不起泡、不脱落
耐擦洗/次	2 000	涂膜基本无变化

率,从而提高太阳能光伏电板的发电效率。

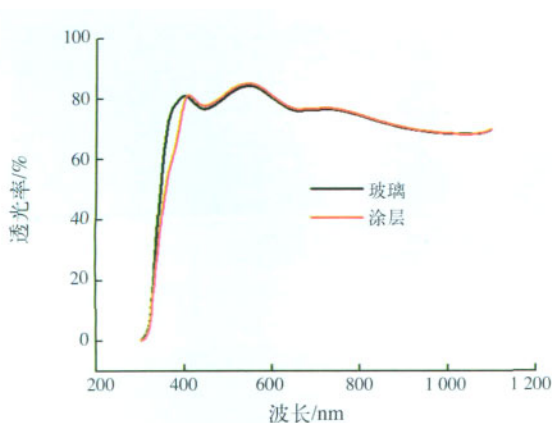


图1 涂层的透光率曲线

2.3 涂层的XRD分析

图2所示为涂层的X-ray衍射图谱,可以看出,在25.3°出现又高又宽的峰,该峰为锐钛矿(101)面,在38.1°出现又高又窄的峰,该峰为锐钛矿(004)面,说明TiO₂/SiO₂薄膜中TiO₂为锐钛矿相,薄膜为锐钛矿结构。XRD特征衍射峰的半高宽反比于参加衍射的晶胞数N。晶体尺寸越小,N越小,衍射峰就宽化,所形成的晶粒尺寸较小^[6-7]。

2.4 涂层的SEM谱图

图3给出了涂层的SEM谱图,可以看出,所形成的纳米粉体的粒径在25 nm左右,说明所制的涂层为纳米级。

2.5 涂层的AFM谱图

图4给出了涂层的原子力扫描电镜二维和三维图像(3 μm × 3 μm),可以看出,涂层的最大高度差为19 nm,且表面粒子分布均匀,粒子间较致密。

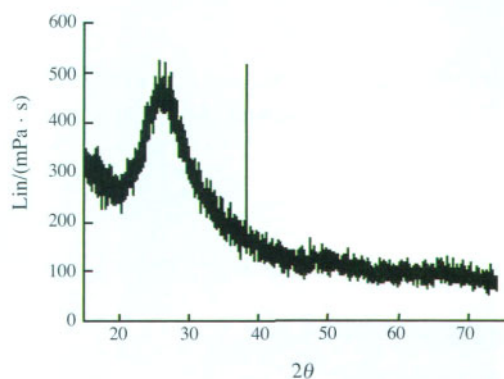


图2 TiO₂/SiO₂薄膜的干胶凝粉的X-ray衍射图谱

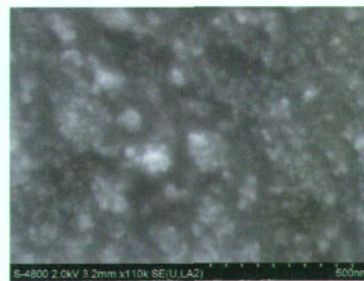


图3 TiO₂/SiO₂复合薄膜的SEM谱图

2.6 涂层的亲水性能

使用微型吸液管每次吸取2 μL二次蒸馏水,滴在用纳米自清洁增效涂料浸涂过的玻璃板上,通过接触角测定仪测定接触角,测量结果如图5。由图5可知,水滴在薄膜上的接触角为4.2°,具有良好的亲水性能,赋予电池板良好的性能。具体表现在:一是表面污染物难以附着,即使附着在表面的污染物也可以在风力或雨水的作用下,清洗干净,定期用水冲洗效果更佳;二是,下雨或喷水后,水在表面铺展均匀,

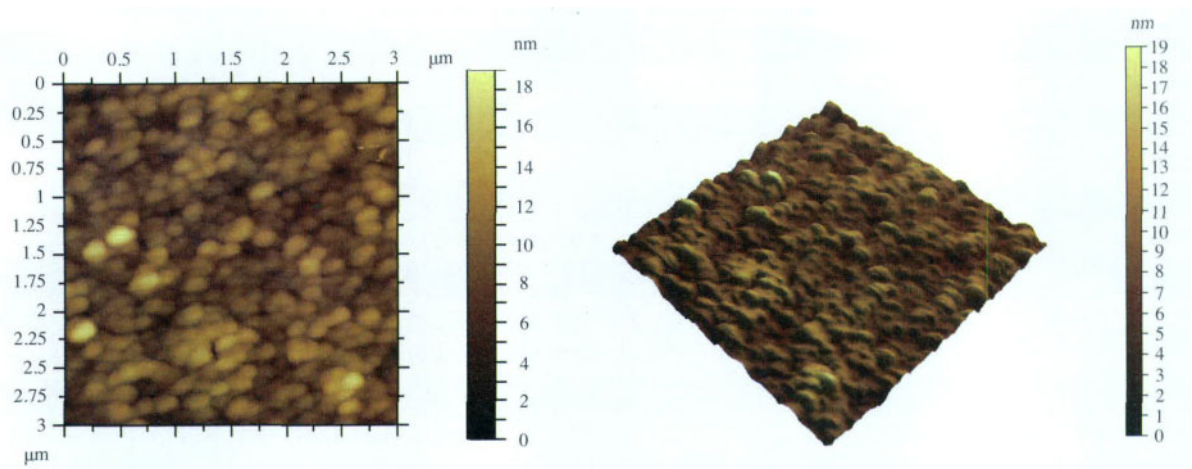


图4 涂层的AFM谱图

不会出现水珠,避免水珠对太阳光进行聚焦,烧损电池板,从而导致发电效率下降或缩短电池板的使用寿命。

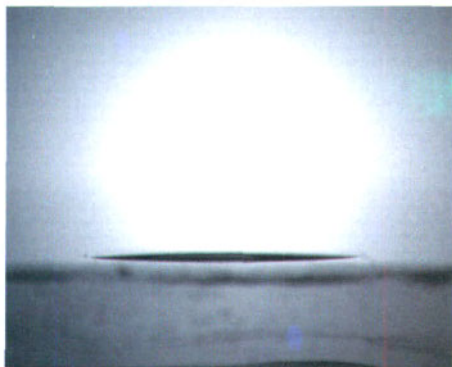


图5 水在TiO₂/SiO₂复合薄膜上的接触角

2.7 涂层的光催化活性

在玻璃板上淋涂一层纳米自清洁增效涂料,待自然干燥后,在涂膜表面上倒少量事先配好的甲基橙溶液,待干燥后,继续倒甲基橙溶液直到干燥后的甲基橙颜色较为明显时,将板放入紫外灯下照射,观察颜色变化。由图6可以看出,经过紫外灯照射后,甲基橙颜色消失,表明纳米自清洁增效涂料具有较好的光催化活性。其良好的光催化性能,可以将附着在电池板表面的有机污染物分解为小分子,在风力或雨水的作用下,或定期用水冲洗,可以使电池板表面清洁如新,提高电池板的有效发电量。

2.8 涂层的抗沾污性能

在玻璃板上淋涂一层纳米自清洁增效涂料,待

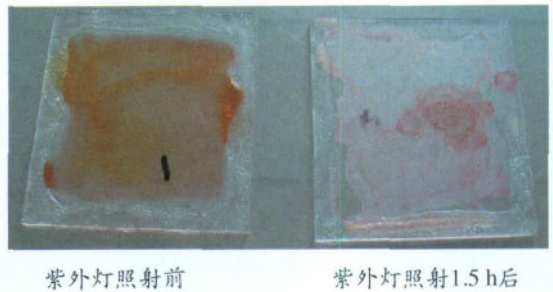


图6 光催化活性试验

自然干燥后,在玻璃表面上喷洒模拟灰尘[按照 $m(\text{椰子粉}) : m(\text{淀粉}) = 1 : 1$ 模拟灰尘]。由图7可以看出,喷洒模拟灰尘以后,已喷涂纳米自清洁增效涂料的涂层表面基本不吸附灰尘,而未喷涂纳米自清洁增效涂料的玻璃表面沾满灰尘。这主要是由于涂层表面具有抗静电的效果,表面电阻在 $10^6 \sim 10^8$,具有明显的抗静电效果,灰尘难以吸附。但由于灰尘的重力作用,涂层表面也会降落一定的灰尘,而这些灰尘在风力或雨水的作用下,可以冲洗干净。



图7 抗沾污性试验

2.9 T-100在太阳能光伏电板上喷涂后累积发电量试验

在自组装的400 W太阳能光伏电板(见图8)上喷涂纳米自清洁增效涂料,进行累积发电量试验。左侧4块(200 W)太阳能光伏电板未喷涂纳米自清洁增效涂料(用A—A表示),右侧4块(200 W)太阳能光伏电板喷涂纳米自清洁增效涂料(用B—B表示),测量结果见表3。



图8 自组装太阳能光伏电板

表3 太阳能光伏电板试验参数

	编号	充电电压/V	环境温度/	充电电流/A	负载电流/A	累积发电量/(A·h)	累积用电量/(A·h)	提高率/%
喷涂前(96 h)	A-A	10.7	31	4.1	10.4	106	94	—
	B-B	10.7	31	4.0	10.8	106	92	—
喷涂后(0.5 a后)	A-A	11.2	5	1.4	4.8	4 262	3 914	—
	B-B	11.2	5	1.6	4.9	4 360	4 058	3.7

由表3可以看出,在喷涂纳米自清洁增效涂料前,两组太阳能光伏电板的各项数据比较接近,平行性较好。发电0.5 a后,喷涂纳米自清洁增效涂料的电池板,发电量明显较未喷涂纳米自清洁增效涂料的电池板发电量大。喷涂纳米自清洁增效涂料后,可以有效提高3.7%的发电量。喷涂纳米自清洁增效涂料后,主要靠以下3个方面提高发电量:第一,可以有效吸收对发电量有负面效应的紫外线,由于紫外线具有较高的能量,使得产生的电子流发生紊乱,导致发电量下降;第二,可以有效提高太阳光的透过率,通过测试,喷涂永新纳米自清洁增效涂料后可以有效提高太阳光的透过率1%以上;第三,可减少灰尘在电池板表面的吸附,并且吸附的灰尘可以在风力或雨水的作用下容易清洗干净。

3 结 语

纳米自清洁增效涂料涂层表面的亲水性可以与其光催化活性相结合,使涂层表面长期保持自洁净和易清洗。该涂料可以用在太阳能电池板,解决太阳能光伏电板表面积尘和其他污染物影响透光率、难以清洗或需要频繁清洗而导致的成本上升、工作难度加大、设计性能难以充分发挥、发电效率下降等实际问题。

参考文献

[1] 张安杰,罗志河,张先宏,等.亲水性透明自清洁涂料制备工艺探索[J].中国涂料,2012,27(2):49-52

[2] 张安杰,陈丽丽,张先宏,等.具有光催化活性的透明亲水性自清洁涂料的制备[J].涂料工业,2012,42(4):44-47

[3] WANG R,SAKIRA N,FUJISHIMA A,et al.Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surfaces[J].J Phys Chem B,1999,103:2 188-2 194

[4] HATA S,KAI Y,YAMANAKA I,et al.Development of hydrophilic outside mirror coated with titanic photocatalyst[J].JSAE Review,2000,21(1):97-102

[5] 尹衍升,关凯书,赵虹.SiO₂添加量对TiO₂薄膜表面特征及亲水性的影响[J].中国有色金属学报,2003,13(2):437-441

[6] 关凯书,姜秋鹏,尹衍升.TiO₂/SiO₂/CeO₂复合纳米薄膜超亲水性能的研究[J].中国稀土学报,2003,21(3):291-294

[7] 翟继卫,张良莹,姚熹.溶胶-凝胶制备TiO₂/SiO₂复合薄膜的FT-IR表征[J].功能材料,1997,28(5):490-500

收稿日期 2012-06-08