

# 仿生超黑涂层的制备与性能表征

潘磊<sup>1</sup>, 李娜<sup>1</sup>, 张大勇<sup>2</sup>, 孙运勇<sup>2</sup>, 李垚<sup>2</sup>

1. 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001

2. 哈尔滨工业大学航天学院, 哈尔滨 150001

**摘要** 对几种国产黑色蝴蝶蝶翅的光学性能和微观结构进行了表征,发现在黑色蝶翅中微结构带来的吸收增强现象普遍存在,分析了蝶翅微结构吸收增强的一般性机理。基于这一机理,采用碳包覆二氧化硅微球吸收剂制备了仿蝶翅结构超黑涂层;经过优化涂层配方,其太阳吸收比达到0.9773,明显高于使用类似化学成分配方的传统黑漆。

**关键词** 蝶翅微结构;超黑涂层;仿生

数以亿万年来激烈的生存竞争使生物体对资源的利用达到了极致的程度。生物体中的各种材料往往具有精细复杂的微观结构,从而表现出令人惊叹不已的力学、热学及光学性能。以蝴蝶为例,五颜六色的蝶翅拥有典型的分级结构,在使用最少材料保证了力学性能的同时,实现了包括超疏水、自清洁、化学感应及色彩增强等多重功能。

黑色在蝴蝶蝶翅中普遍存在,并不显眼,但黑色蝶翅在温度调节和颜色对比中起着重要的作用。蝶翅的黑色并不只来源于色素,2004年 Vukusic 首次发现雄性天堂凤蝶蝶翅鳞片上的微米级结构有在较宽波段上增强吸收的作用<sup>[1]</sup>;与之前广泛研究的蛾眼减反结构相比<sup>[2-5]</sup>,蝶翅的微结构更加复杂,因此复制其结构也更加困难。

菲涅耳定律决定了常规材料制备的黑色涂层将会具有4%~5%的反射率,这难以满足光学仪器、遥感、天文观测等领域对更高吸收率涂层的需求,因此多年来研究者们不断采用新原理和新方法制备吸收率高于96%的超黑涂层。蝶翅的吸收增强给予了超黑研究者们新的思路,娄帅<sup>[6]</sup>将带有减反结构的金裳凤蝶蝶翅进行真空碳化,制备了带有脊孔的超黑非晶碳构造,在可见光范围(380~795 nm)的反射率低于1%;

陈挺<sup>[7]</sup>使用天然的玉斑凤蝶和绿鸟翼凤蝶蝶翅做为模板,在其上沉积了镍磷涂层,有效复制了其多级结构,并获得了较低的反射率;张荻等使用天然蝴蝶翅膀为模板制备了多种仿生有序结构,并在太阳能电池<sup>[8]</sup>、光解水<sup>[9]</sup>、表面拉曼增强<sup>[10]</sup>等应用中取得了良好的效果。利用天然蝶翅做为模板虽然可以较好地复制复杂结构,但这种方法不具有工业规模的可行性。

因此本文拟对蝶翅陷光机理进行分析,并基于这些机理,结合可行的制备工艺对蝶翅微结构进行简化,以期设计并制备出仿蝶翅机理超黑涂层。

## 1 蝶翅超黑机理分析

对几种产于中国的带有黑色区域的蝶翅进行了光学表征和微观形貌表征,发现微观结构带来的吸收增强效果存在普遍性。蝶翅扫描电镜图像如图1所示,可以看出这几种蝴蝶的蝶翅微观结构虽然细节上各有不同,但却体现出了很大的共性。这几种蝴蝶蝶翅表面都覆盖有长条状的鳞片,鳞片表面生长有宽度约500 nm的长条状的脊,脊的间距约为2~3 μm,脊之间由厚度约为50 nm的肋板构成蜂窝状结构,蜂

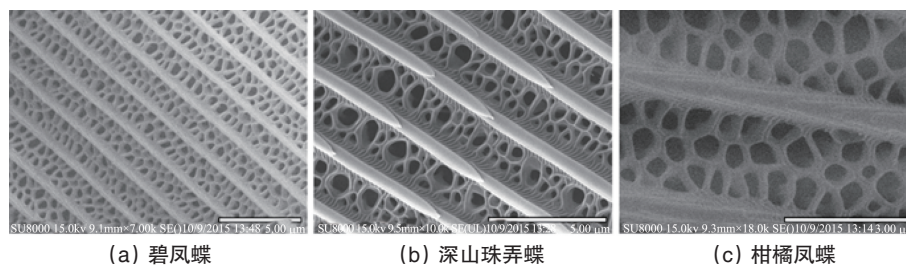


图1 几种蝶翅黑色区域扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of black regions of butterfly wings

收稿日期:2015-08-11;修回日期:2016-01-31

基金项目:中国空间技术研究院 CAST 创新研究基金项目

作者简介:潘磊,助理研究员,研究方向为微结构光热调控,电子信箱:panlei@hit.edu.cn

引用格式:潘磊,李娜,张大勇,等. 仿生超黑涂层的制备与性能表征[J]. 科技导报, 2016, 34(18): 66-69; doi: 10.3981/j.issn.1000-7857.2016.18.006

窝直径平均约为 500 nm。根据文献报道,这些脊和肋板内部还有孔状结构<sup>[1]</sup>。

蝶翅鳞片的复杂分级结构除可有效提高其力学性能外,还对降低反射起到一定作用。研究过程中在蝶翅上滴加少量折射率与几丁质接近的无色液体氯仿,同时对蝶翅的反射率进行原位实时测试,其结果如图 2 所示。可以发现滴加氯仿后蝶翅反射率会明显上升,但随着氯仿的挥发,反射率又会逐渐下降到原来的水平。这证明上述几种蝶翅表面的微结构对降低反射均起到了关键的作用。

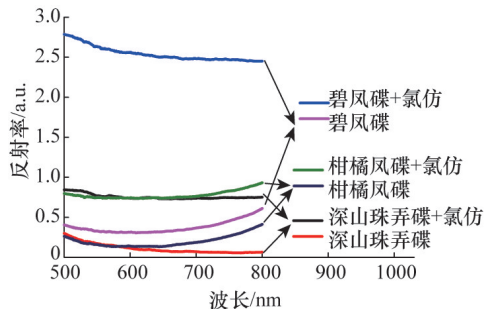


图 2 几种蝶翅黑色部分滴加氯仿前后反射率  
Fig. 2 Reflectance of black butterfly wings with and without trichloromethane

Persky 总结了实现低反射率表面的 4 种常用机理<sup>[11]</sup>: 1) 必须含有高吸收的化学成分,如炭黑;2) 表面具有大尺度的(大于波长数倍的)突起或凹坑,以形成多重反射的效果;3) 表面具有亚波长的结构以形成散射作用;4) 通过薄膜的光学干涉作用降低反射,增加吸收。

以此机理与蝶翅鳞片微观结构对照,可以发现蝶翅鳞片的分级结构同时极大地发挥了其中 2), 3) 两项增强吸收的机理。因此本文拟基于蝶翅鳞片微结构增强吸收的原理,设计并制备具有分级结构的高吸收率涂层。具体思路为:使用碳包覆的亚微米级二氧化硅微球做为吸收剂和散射单元,通过调节黏接剂的加入量,使微球团聚为微米级的颗粒,达到多重反射吸收的效果,进而考察这种分级结构对涂层吸收率的影响。

## 2 实验过程

单分散二氧化硅及碳包覆二氧化硅微球(以下简称复合微球)的制备方法见文献[12]和[13],制备得到的复合微球微观形貌如图 3 所示。微观形貌使用 FEI Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜和日立 SU8010 型扫描电子显微镜进行观察。漫反射率光谱使用 Pekin Elmer 公司的 Lambda950 型光谱仪进行测试。由漫反射光谱根据 GJB 2502.2—2006 及 ASTM E490 计算出样品的太阳吸收比  $\alpha_s$ 。

涂层制备方法为:在 1 mL 甲基硅树脂乙醇溶液(30%)中加入一定量吸收剂,震荡混合均匀后再超声分散 10 min,涂布于铝基板表面,自然干燥后 80℃ 下固化 2 h。

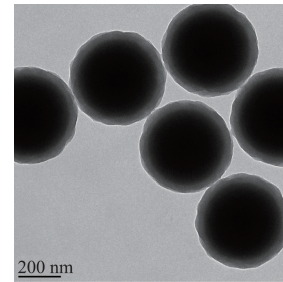


图 3 碳包覆二氧化硅微球透射电镜照片  
Fig. 3 TEM image of SiO<sub>2</sub>@C microspheres

## 3 结果与分析

### 3.1 炭黑/硅树脂涂层

传统黑漆中主要使用炭黑为吸收剂吸收入射光,使用树脂黏结炭黑,这类类似于蝶翅中的黑色素和几丁质的作用,部分黑漆使用白炭黑来充当消光剂并调节漆的流变性能,另外,商品黑漆中还加入多种不同种类添加剂,来改善各种保存及施工性能。本研究将不同比例的炭黑和硅树脂制备成涂层,测试其漫反射光谱,作为仿生超黑涂层的比较基准。

不同炭黑加入量的黑漆涂层漫反射光谱如图 4 所示,从图中可以看出炭黑加入量过低时,黑漆反射率较高,此时得到的黑漆涂层外观十分平滑,有镜面光泽,上表面完全由硅树脂覆盖,反射率值也与由硅树脂折射率计算出的一次反射率相近。当炭黑含量增加时,漆面逐渐变得粗糙,反射率也逐渐下降,这可能是由于凹凸不平的表面增加了漫反射光再次被吸收的几率。但当炭黑质量增加到一定程度后(0.2 g),反射率达到最低值,进一步增加炭黑含量,并不会导致反射率进一步下降,却会导致黑漆过于黏稠而无法涂布;如果通过增加乙醇量来降低黑漆黏度,那么涂布后随着乙醇的挥发,漆层将出现明显的皲裂。

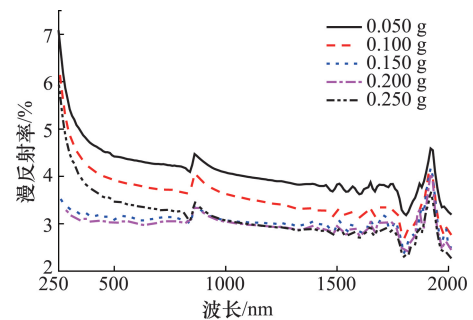


图 4 不同炭黑含量黑漆的涂层漫反射率光谱  
Fig. 4 Reflectance of black coating with different carbon contents

### 3.2 炭黑/二氧化硅微球/硅树脂涂层

商品黑漆中往往通过添加二氧化硅微球来降低镜面反射并调节漆的流变性能。为验证二氧化硅微球能否起到增强吸收的作用,在涂层中加入不同比例二氧化硅微球,测试其漫反射光谱。炭黑加入量为 0.2 g 时,黑漆涂层反射率达到

最低值,但在此比例下再加入二氧化硅微球会使黑漆过于黏稠,因此将炭黑加入量降低至0.1 g。不同二氧化硅微球加入量黑漆涂层的漫反射光谱如图5所示,从图5可以看出,各曲线差值不大且没有明显规律,二氧化硅微球加入对漫反射总值影响不大。

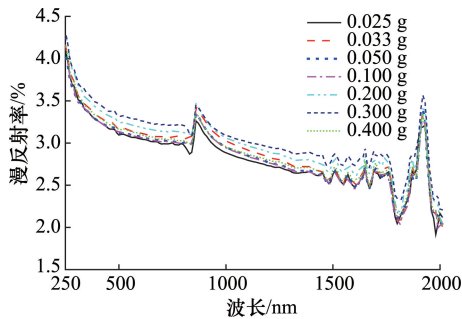


图5 不同二氧化硅微球含量黑漆涂层漫反射率光谱  
Fig. 5 Reflectance of black coating with different SiO<sub>2</sub> microsphere contents

### 3.3 碳包覆二氧化硅微球/硅树脂涂层

为模拟蝶翅鳞片表面分级微结构,本研究将传统黑漆中的吸收剂和消光/流变剂合二为一,制备了碳包覆二氧化硅复合微球,在涂层中加入不同比例的复合微球,测试其漫反射光谱。结果如图6所示,可以看出随着复合微球加入量的增加,涂层的反射率明显下降;当微球加入量为0.6 g时,涂层反射率达到最低水平;进一步增加微球加入量会导致涂层过于黏稠而无法涂敷。

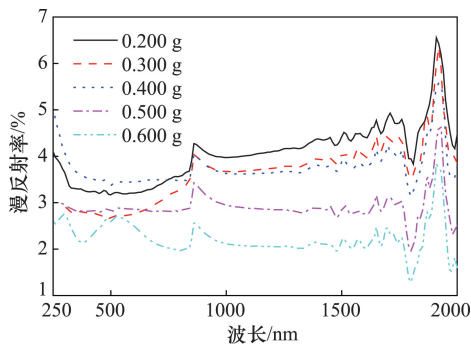


图6 不同碳包覆二氧化硅微球含量黑漆涂层漫反射率光谱  
Fig. 6 Reflectance of black coatings with different SiO<sub>2</sub>@C microsphere contents

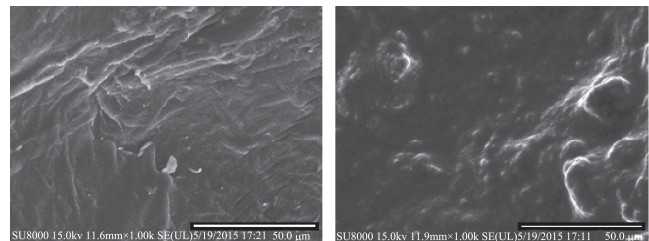
### 3.4 3种涂层对比分析

为定量比较3种不同成分涂层的吸收率差别,将图2~图5中各光谱进行积分,计算各涂层的太阳吸收比,结果如表1所示。表1中的数据不仅可定量印证之前从光谱图中观察出的定性规律,还可看出复合微球/硅树脂涂层的太阳吸收比比前两种涂层有明显提高。为分析这种提高产生的原因,本文分别对3种涂层中吸收率最高的样品进行了扫描电镜测试,电镜图片如图7所示。

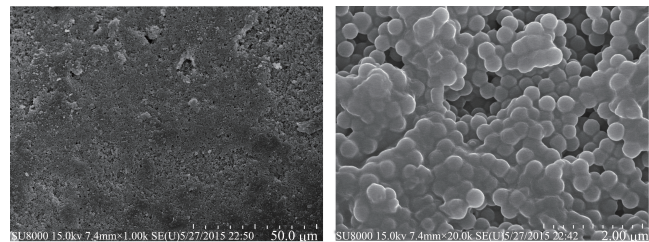
表1 各种黑漆涂层太阳吸收比

Table 1 Solar absorptance ratios of different black coatings

炭黑/ 硅树脂涂层		炭黑/二氧化硅微球/ 硅树脂涂层		复合微球/ 硅树脂涂层	
炭黑加入量/g	$\alpha_s$	二氧化硅微球加入量/g	$\alpha_s$	复合微球加入量/g	$\alpha_s$
0.050	0.9576	0.025	0.9702	0.200	0.9638
0.100	0.9626	0.033	0.9693	0.300	0.9641
0.150	0.9690	0.050	0.9699	0.400	0.9643
0.200	0.9697	0.100	0.9699	0.500	0.9712
0.250	0.9673	0.200	0.9699	0.600	0.9773
—	—	0.300	0.9680	—	—
—	—	0.400	0.9696	—	—



(a) 炭黑/硅树脂涂层 (b) 炭黑/二氧化硅微球/硅树脂涂层



(c) 复合微球/硅树脂涂层(50 μm) (d) 复合微球/硅树脂涂层(2 μm)

图7 3种涂层的扫描电镜照片

Fig. 7 SEM images of three coatings

从图7(a)可以看出,由于炭黑本身颗粒非常小,形成的涂层表面在微米尺度上比较光滑,对比之前分析的蝶翅超黑机理,这种涂层无法形成多重反射及散射作用,因此反射率与普通硅树脂类似。加入二氧化硅微球后,从图7(b)可以看出,涂层的表面出现了颗粒状的突起,但由于涂层中仍然存在一定量的炭黑,导致涂层非常黏稠,形成的突起高度有限,仍然无法有效地形成多重反射及散射作用,导致反射率没有明显的下降。因此本文尝试将起到吸收剂作用的碳预先包覆在二氧化硅微球表面,通过这种方法有效地构筑了仿蝶翅的微米/亚微米两级结构。从图7(c)可以看出,复合微球/硅树脂涂层在微米尺度上非常粗糙,遍布空洞。从进一步放大的图7(d)可以看出,由于没有小颗粒的炭黑存在,硅树脂仅黏附在复合微球表面较薄的一层,涂层中的亚微米尺寸的微球形状清晰可见;这些微球可以对入射光起到很好的散射作用,同时微球团聚形成紧凑的数微米级的团聚颗粒;这些颗

粒又进而堆积为疏松的多孔涂层,颗粒间的孔隙较深,可以起到很好的陷光作用;这两级结构复合在一起,有效降低了涂层的反射率,与传统配方的黑漆相比,太阳吸收比上升了约0.7%。

#### 4 结论

通过对蝶翅黑色部分的光学性能和微观结构的表征和分析,认为其表面微米/亚微米二级粗糙结构是其低反射率的主要原因。基于此理论,使用碳包覆二氧化硅复合微球做为吸收剂,制备了具有类似二级粗糙结构的仿生超黑涂层,测试结果表明,仿生超黑涂层比具有类似成分的传统黑漆涂层太阳吸收比上升约0.7%,初步验证了这一设计思路的有效性。

本研究没有对仿生超黑涂层的众多参数,比如树脂的种类、微球的尺寸和包覆层厚度等进行进一步优化。通过优化这些参数,预期可进一步提高涂层的吸收率。

#### 参考文献 (References)

- [1] Vukusic P, Sambles J R, Lawrence C R. Structurally assisted blackness in butterfly scales[J]. *Proceedings of the Royal Society of London B: Biological Sciences*, 2004, 271(Suppl 4): S237-S239.
- [2] Bernhard C G. Structural and functional adaptation in a visual system[J]. *Endeavour*, 1967, 26(98): 79-84.
- [3] 董晓轩, 申溯, 陈林森. 银镜反应制备纳米蛾眼减反结构法[J]. *光子学报*, 2014, 43(7): 722001-0722001.  
Dong Xiaoxuan, Shen Su, Chen Linsen. Fabrication of moth-eye antireflection nanostructure through a silver mirror reaction[J]. *ACTA Photonica Sinica*, 2014, 43(7): 722001-0722001.
- [4] 丁月蕾, 刘辉晖, 范同祥. 蝶类纳米点阵复眼结构超黑材料探索研究[J]. *山东大学学报: 工学版*, 2011, 41(2): 135-139.  
Ding Yuelei, Liu Huihui, Fan Tongxiang. High efficient antireflection of ultra-black carbon materials tailoring the nanostructure of butterfly compound eyes[J]. *Journal of Shandong University: Engineering Science*, 2011, 41(2): 135-139.
- [5] Xu H, Lu N, Qi D, et al. Biomimetic antireflective Si nanopillar arrays [J]. *Small*, 2008, 4(11): 1972-1975.
- [6] 娄帅. 黑色蝶翅脊孔分级超黑非晶碳构造及减反性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2013.  
Lou Shuai. Ridge/hole hierarchical super black amorphous carbon architecture inspired by black butterfly wings[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2013.
- [7] 陈挺. 蝶翅及蝉翼分级结构辅助镍磷镀层制备及其减反性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014.  
Chen Ting. Fabrication and antireflection property of Ni-P coating assisted by butterfly wing and cicada wing hierarchical nanostructure[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014.
- [8] Zhang W, Zhang D, Fan T, et al. Novel photoanode structure templated from butterfly wing scales[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 21(1): 33-40.
- [9] 殷超, 朱申敏, 张荻. 仿生分级多孔 WO<sub>3</sub> 的制备及其光解水析氧性能的研究[C]//第十三届全国太阳能光化学与光催化学术会议学术论文集. 2012.  
Yin Chao, Zhu Shemin, Zhang Di. Biomimetic fabrication of WO<sub>3</sub> for water splitting under visible light with high performance[C]//The 13<sup>th</sup> China Solar Energy Photochemistry and Photocatalysis Conference. 2012.
- [10] 刘铂洋, 张旺, 何昭文, 等. 基于蝶翅鳞片三维结构的 Au/SnO<sub>2</sub> 纳米复合材料制备及其表面增强拉曼散射性能研究[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(9): 917-922.  
Liu Boyang, Zhang Wang, He Zhaowen, et al. Fabrication of Au/SnO<sub>2</sub> nanocomposites based on 3D structures of butterflywing scales and research on its SERS effects[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(9): 917-922.
- [11] Persky M J. Review of black surfaces for space-borne infrared systems [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1999, 70(5): 2193-2217.
- [12] Pan L, Wang Y, Xu H, et al. Synthesis of silica particles with precisely tailored diameter[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2014, 27(5): 563-567.
- [13] Li N, Zhang Q, Liu J, et al. Sol-gel coating of inorganic nanostructures with resorcinol-formaldehyde resin[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(45): 5135-5137.

## Preparation and characterization of a bio-inspired ultra-black coating

PAN Lei<sup>1</sup>, LI Na<sup>1</sup>, ZHANG Dayong<sup>2</sup>, SUN Yunyong<sup>2</sup>, LI Yao<sup>2</sup>

1. School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

2. School of Astronautics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China

**Abstract** The optical properties and microstructures of several black butterfly wings is investigated. The enhancement of optical absorption raised by the microstructures of black butterfly wings is universally observed. A general mechanism of this enhancement is proposed, based on which a bio-inspired ultra-black coating is fabricated with SiO<sub>2</sub>@C microspheres as absorbent. Through optimizing the coating formulation, the highest solar absorption ratio of the bio-inspired ultra-black coating is 0.9773, which is evidently higher than that of the traditional black coating with similar chemical ingredient.

**Keywords** wing of butterfly; microstructure; ultra-black coating; bio-inspired

(责任编辑 王媛媛)