

旋转包覆法构筑高反射低导热型 HGM@TiO₂@ZnO核-壳-壳材料

齐文甲^{1#}, 赵开庆^{2#}, 吴刚², 吾麦尔·亚森¹, 童刚生^{2,3}

(1. 上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620;

2. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240;

3. 上海航天设备制造总厂有限公司, 上海 200245)

摘要 以空心玻璃微球(HGM)为基体, 通过旋转包覆工艺和两步非均相沉淀法在其表面依次均匀包覆鸡蛋壳状TiO₂与纳米针状ZnO, 构建了一种高反射低导热型核-壳-壳材料HGM@TiO₂@ZnO. 研究表明, HGM@TiO₂@ZnO具有的空心核结构减少了热量传递效率, 高、低折射率双壳层结构对光产生了多级反射和散射, 且纳米针状ZnO之间形成了空腔结构, 进一步降低了HGM@TiO₂@ZnO的导热系数, 实现了“反射-隔热”双重协同作用. HGM@TiO₂@ZnO材料在可见-近红外(380~2500 nm)波段的太阳光平均反射率高达88.64%, 较HGM、HGM@TiO₂及物理共混材料(HGM&TiO₂&ZnO)分别提升了25.6%, 6.2%和10.0%. 向丙烯酸树脂基体中加入体积分数40%的HGM@TiO₂@ZnO时, 所得涂层的可见-近红外波段太阳光平均反射率高达72.86%, 导热系数低至0.08 W·m⁻¹·K⁻¹, 较添加相同体积分数HGM的丙烯酸树脂基涂层的反射率提升5.4%, 导热系数降低34%. 本文揭示了核-壳-壳层级结构对光热性能的协同调控机制, 为开发高效热反射隔热功能涂料提供了理论支撑与材料基础.

关键词 空心玻璃微球; 核壳材料; 太阳光反射率; 导热系数; 涂料

中图分类号 O611; O657.3

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20250185

Fabrication of High-reflectance and Low-thermal-conductivity HGM@TiO₂@ZnO Core-shell-shell Material via Rotational Coating

QI Wenjia^{1#}, ZHAO Kaiqing^{2#}, WU Gang², WUMAIER·Yasen^{1*}, TONG Gangsheng^{2,3*}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering,

Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

3. Shanghai Aerospace Equipments Manufacturer Co. Ltd., Shanghai, 200245, China)

Abstract Hollow glass microspheres(HGM) was utilized as the substrate and sequentially was coated with eggshell-like TiO₂ and needle-like nano-ZnO through a rotational coating process and a two-step heterogeneous precipitation method, constructing a high-reflectance, low-thermal-conductivity core-shell-shell material HGM@TiO₂@ZnO. Research demonstrates that the obtained HGM@TiO₂@ZnO exhibits a hollow core structure that reduces heat transfer

收稿日期: 2025-07-02. 网络首发日期: 2025-09-11.

联系人简介: 吾麦尔·亚森, 男, 博士, 讲师, 主要从事功能高分子材料的设计合成及应用方面的研究. E-mail: omerjan@sues.edu.cn

童刚生, 男, 博士, 副研究员, 主要从事聚合物可控制备及航天特种涂料应用方面的研究. E-mail: tgs@sjtu.edu.cn

基金项目: 上海市学术/技术研究带头人计划(批准号: 23XD1431800)和上海高校青年教师资助培养计划项目(批准号: 0234-A1-0100-25-QP034)资助.

Supported by the Program of Shanghai Academic/Technology Research Leader, China(No. 23XD1431800) and the Shanghai Young College Teachers Training Funding Program, China(No.0234-A1-0100-25-QP034).

共同第一作者.

efficiency. The dual-shell structure, comprising high and low refractive index layers, induces multi-level reflection and scattering of light, while the cavity structures formed between the needle-like nano-ZnO further decrease the thermal conductivity of HGM@TiO₂@ZnO, achieving a dual synergistic effect of "reflection-thermal insulation". Results indicate that the HGM@TiO₂@ZnO material achieves an average solar reflectance up to 88.64% in the visible-near-infrared (380—2500 nm) range, representing improvements of 25.6%, 6.2%, and 10.0% compared to HGM, HGM@TiO₂, and physically blended material HGM&TiO₂&ZnO, respectively. When HGM@TiO₂@ZnO was added to an acrylic resin matrix at volume fraction of 40%, the resulting coating exhibited an average solar reflectance of 72.86% and a thermal conductivity as low as 0.08 W·m⁻¹·K⁻¹. Compared to coatings with the same volume fraction of HGM added to the acrylic resin, the reflectance increased by 5.4%, while the thermal conductivity decreased by 34%. Thus, this study elucidates the synergistic regulation mechanism of the core-shell-shell hierarchical structure on photothermal performance, providing theoretical support and material foundations for the development of high-efficiency thermal-reflective and insulating functional coatings.

Keywords Hollow glass microsphere; Core-shell material; Solar reflectance; Thermal conductivity; Coating

全球城市化进程的加快使城市热岛效应成为影响人居环境质量和能源可持续发展的突出问题^[1,2]. 建筑表面涂层作为城市下垫面的主要构成要素, 因其材料特性成为热岛效应的主要诱因. 传统建筑材料在太阳辐射波段普遍呈现低反射率与高蓄热特性, 导致建筑表面日间温度较环境平均升高 8~12 °C^[3,4]. 在此背景下, 冷涂料技术作为被动式热调控手段, 通过优化建筑表面热工性能, 可在无需外部能源输入的条件下使表面降温 5~15 °C, 为缓解热岛效应提供环保节能的有效解决方案^[5,6]. 作为冷涂料技术的核心实施路径, 反射隔热涂层通过高反射与低导热双功能实现高效热管理^[7,8].

在此需求的推动下, 空心玻璃微球(HGM)因其独特的中空结构和低导热性等特点, 成为提升反射隔热涂层性能的理想添加材料^[9-12]. 近年来, 通过表面改性和核壳结构设计优化提升 HGM 的光学性能成为了研究的热点. 例如, Bao 等^[13]通过在二氧化钛球(TS)表面包覆二氧化硅(SL)和 TiO₂ 纳米片, 得到一种双壳层材料, 提高了对太阳光的反射率. Hu 等^[14]在 HGM 表面进行包覆, 制备得到荔枝壳型的 HGM@TiO₂, 提高了其对可见-近红外光的反射率. Duran-Toscano 等^[15]通过在 Fe₃O₄ 上包覆 TiO₂ 和 ZnO 纳米颗粒双壳层制备了 Fe₃O₄@TiO₂@ZnO, 但 Fe₃O₄ 金属氧化物核会显著提高涂层的导热系数, 难以满足实际应用需求. 尽管人们在提升材料太阳光反射率方面开展了大量研究, 但仍存在局限性, 例如单壳层包覆材料的反射率提升率低、双壳层包覆材料无法同时满足高反射和低导热两种特性以及传统的机械搅拌工艺使得 HGM 材料大量破碎、壳层形貌结构不均一等^[16,17]. 因此, 寻找特殊包覆工艺, 开发出兼具高反射和低导热双功能特性的材料尤为关键.

本文通过旋转包覆工艺和两步非均相沉淀法构建了可见-近红外高反射低导热双功能核-壳-壳材料 HGM@TiO₂@ZnO, 提出了“鸡蛋壳状 TiO₂”和“纳米针状 ZnO”的层级包覆策略, 突破传统物理共混材料反射率不足的瓶颈. 该设计通过壳层之间梯度折光结构增强对太阳光可见-近红外波段的反射能力, 同时利用空心玻璃微球的固有低导热特性、TiO₂ 和 ZnO 双壳层多级反射及纳米针状 ZnO 外壳层结构的多孔阻热特性, 实现“反射-隔热”双重协同作用. 研究了其在丙烯酸涂料体系中的应用, 填补了涂料用高反射低导热核-壳-壳结构填料领域的空白, 具有一定的工业应用价值.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

HGM, 分析纯, 上海 3M 中国有限公司; 乙醇(EtOH, 纯度 99.9%)、二水合醋酸锌[Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 纯度 99%]、六亚甲基四胺(HMTA, 纯度 99%)、硫酸钛[Ti(SO₄)₂, 分析纯]、氢氧化钠(NaOH, 纯度 98%)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP, 分析纯), 上海泰坦科技股份有限公司; 氢氧化钙[Ca(OH)₂, 纯度 95%], 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 尿素[CO(NH₂)₂, 纯度 99.0%], 惠州 TCL 科技集团股份有限公司; 六水合硝酸锌[Zn(NO₃)₂·6H₂O, 纯度 99.0%], 国药集团化学试剂有限公司; 羟基丙烯酸树脂(PA,

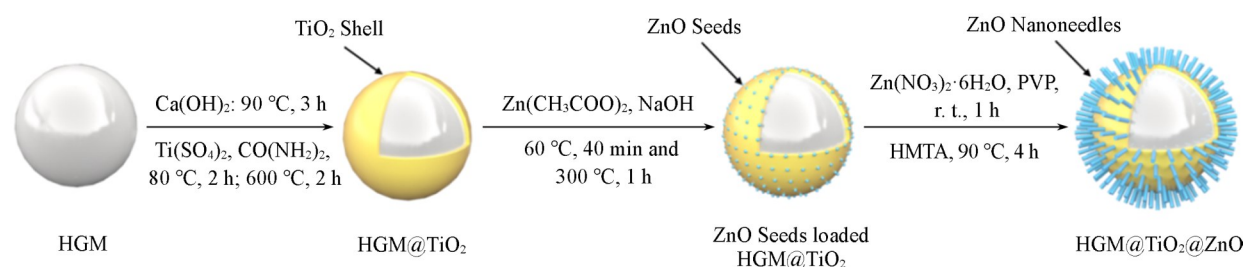
分析纯), 山东卡孚乐高分子材料有限公司; 异氰酸酯固化剂(N3390, 分析纯), 东莞市东霖高分子材料有限公司. 以上试剂未进一步纯化, 直接使用.

ESCALAB Qxi 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)、Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR) 及 Apreo 2S 型场发射扫描电子显微镜(SEM), 美国 Thermo Fisher 公司; Lamda 950 型紫外-可见-近红外分光光度计(UV-Vis-NIR), 美国 PerkinElmer 公司; LFA 467 型激光导热仪, 德国耐驰公司; D8 ADVANCE Da Vinci 型 X 射线衍射仪(XRD), 德国布鲁克公司; S3500 型激光粒度仪(DLS), 美国 Microtrac 公司; Omni 型 Zeta 电位分析仪, 美国布鲁克海文公司.

1.2 HGM@Ti₂O₃和HGM@Ti₂O₃@ZnO的旋转法制备

使用旋转蒸发器作为反应仪器. 在常压条件下, 反应体系在茄形瓶中以设定的水浴温度、在 100 r/min 转速下匀速旋转, 在此过程中体系各组分混合均匀且不受机械外力.

1.2.1 HGM@TiO₂的制备 参照文献[14]方法, 首先用去离子水和乙醇交替洗涤 HGM, 并于烘箱中完全干燥; 然后, 称取 2.00 g 洗涤后的 HGM, 将其分散到 100 mL 饱和的氢氧化钙溶液中, 于 90 °C 下旋转反应 3 h, 抽滤后用去离子水洗涤 2~3 次, 置于烘箱中干燥; 随后加入 100 mL 水溶液(其中包含 2.40 g 硫酸钛和 3.00 g 尿素), 于 80 °C 下旋转反应 2 h; 接着抽滤收集产物, 并置于 120 °C 烘箱中干燥 2 h; 最后, 用马弗炉进行煅烧, 煅烧温度 600 °C, 升温速率 10 °C/min, 保温 2 h, 得到 TiO₂ 包覆 HGM 材料, 命名为 HGM@TiO₂(Scheme 1).



Scheme 1 Schematic diagram of core-shell-shell material preparation and experimental conditions for each step

1.2.2 ZnO 晶种包覆 HGM@TiO₂的制备 参照文献[18]方法进行制备. 称取 0.40 g HGM@TiO₂和 0.27 g 二水合醋酸锌, 分散在 80 mL 乙醇中; 然后称取 0.15 g 氢氧化钠溶于 32.5 mL 乙醇中, 并加入上述溶液中; 接着在 60 °C 下旋转反应 40 min; 随后抽滤收集产物, 并置于烘箱中干燥; 最后用马弗炉进行煅烧, 煅烧温度 300 °C, 升温速率 5 °C/min, 保温 1 h, 得到 ZnO 晶种包覆 HGM@TiO₂(Scheme 1).

1.2.3 HGM@TiO₂@ZnO 的制备 将 0.20 g ZnO 晶种包覆 HGM@TiO₂、0.65 g 六水合硝酸锌和 0.30 g PVP 溶于 100 mL 去离子水中, 常温下旋转 1 h; 然后将 0.32 g HMTA 溶于 100 mL 去离子水中, 并加入到上述溶液中; 随后在 90 °C 下旋转反应 4 h; 最后抽滤, 用乙醇洗涤, 并于 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 得到核-壳-壳材料, 命名为 HGM@TiO₂@ZnO(Scheme 1).

1.3 机械搅拌法制备工艺

仅将旋转法改为机械搅拌法, 其它实验条件与 1.2.1~1.2.3 节中相同. 采用聚四氟乙烯搅拌桨, 以 100 r/min 搅拌速率进行混合反应.

1.4 涂层的制备

取 5.00 g PA 树脂, 加入 2 mL 填料(HGM 或 HGM@TiO₂@ZnO)和 0.60 g 固化剂, 混合均匀后涂板, 控制涂层厚度为 0.4~0.5 mm, 于常温下固化完全. 制得的样品分别命名为 PA-HGM 和 PA-HGM@TiO₂@ZnO.

1.5 太阳光反射率测试

通过 UV-Vis-NIR 分光光度计评价材料在可见-近红外区域的反射率. 利用公式(1)计算可见光反射率(Vis, 380~780 nm)、近红外光反射率(NIR, 780~2500 nm)和可见-近红外光反射率(Vis-NIR,

380~2500 nm):

$$R(\%) = \frac{\int R(\lambda) \cdot I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda) d\lambda} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $R(\%)$ 为太阳光反射率; $R(\lambda)$ 为测试中得到的光谱反射率曲线; $I(\lambda)$ 为 AM1.5 标准太阳辐射曲线^[19].

1.6 导热系数测试

涂层导热系数用激光导热仪进行测试, 首先测量参比样品(以陶瓷为标样)和样品的热扩散系数, 根据软件系统及陶瓷标样的热扩散系数(α , cm^2/s)结果, 利用式(2)和式(3)计算得到样品的比热和导热系数. 测试样品为直径 12.7 mm 的圆形, 厚度约为 0.5 mm, 同时样品表面需光滑平整.

$$\alpha = \frac{0.1388d^2}{t_{50}} \quad (2)$$

式中: $d(\text{cm})$ 为样品的厚度, $t_{50}(\text{s})$ 为半升温时间.

$$\lambda_h(T) = \alpha(T)C_p(T)\rho(T) \quad (3)$$

式中: $\lambda_h(\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 为导热系数; $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$ 为密度; $C_p(\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ 为比热.

2 结果与讨论

2.1 HGM@TiO₂@ZnO 的结构表征

为获取材料的化学键环境信息, 用 FTIR 光谱表征了合成 HGM@TiO₂@ZnO 过程中各步骤产物 HGM、HGM@TiO₂ 及 HGM@TiO₂@ZnO 的结构组成及变化(所有结构表征的材料均为采用旋转法制备的样品). 如图 1(A)所示, HGM 在 1026 cm^{-1} 处的特征峰归属于 Si—O—Si 反对称伸缩振动, 791 cm^{-1} 处的特征峰归属于 Si—O—Si 的对称伸缩振动, 1394 cm^{-1} 处的特征峰对应 B—O 非对称伸缩振动. 在 HGM@TiO₂ 的 FTIR 谱图中, 原 HGM 谱图中 1026 cm^{-1} 处 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰红移至 1053 cm^{-1} 处, 同时 791 cm^{-1} 处 Si—O—Si 对称伸缩振动峰的强度减弱, 这是由 HGM 表面包覆 TiO₂ 所致. 此外, 在 600 cm^{-1} 左右处出现了锐钛矿型 TiO₂ 的 Ti—O—Ti 反对称伸缩振动峰, 但峰的强度较弱. HGM@TiO₂@ZnO 的 FTIR 谱图的峰形与 HGM@TiO₂ 的几乎一致. 由于 ZnO 的主要特征峰在 400~600 cm^{-1} 区间, 与 TiO₂ 的特征峰重叠, 可能掩盖部分 TiO₂ 的 Ti—O—Ti 峰, 但是该处的吸收峰更加尖锐且增强; 此外, 在 3400 cm^{-1} 和 1659 cm^{-1} 处出现弱的吸收峰, 且比 HGM@TiO₂ 的吸收峰进一步增强, 这是由于 ZnO 表面吸附水更多所致. 综上所述, 可以证明 HGM 表面包覆双壳层材料的成功制备.

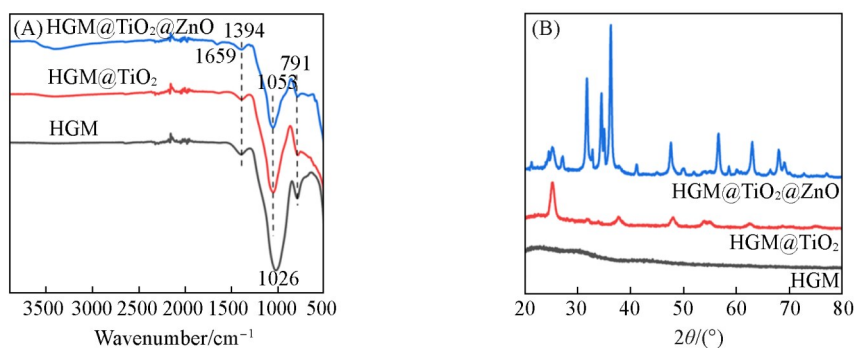


Fig. 1 FTIR spectra(A) and XRD patterns of HGM, HGM@TiO₂ and HGM@TiO₂@ZnO(B)

为了进一步证明 TiO₂ 和 ZnO 晶体的包覆, 用 XRD 对样品进行了表征[图 1(B)]. HGM 主要成分为无定形 SiO₂, XRD 谱图为宽泛的馒头峰, 没有尖锐的晶体峰. HGM@TiO₂ 的 XRD 谱图在 25.3°, 37.8° 和 48.0° 处出现了锐钛矿型 TiO₂ (JCPDS 21-1272) 的特征峰^[20], 分别对应(101), (004) 和(200)晶面, 表明 TiO₂ 层为锐钛矿结构且结晶度良好. 此外, HGM 的非晶宽峰因 TiO₂ 的强晶体信号覆盖而显著减弱, 表明 TiO₂ 包覆层完整且厚度足以屏蔽基底信号. 在 HGM@TiO₂@ZnO 的 XRD 谱图中, 新增了 31.8°,

34.4°和36.3°处的强衍射峰,分别对应六方纤锌矿结构ZnO(JCPDS 36-1451)的(100),(002)和(101)晶面,说明ZnO层为高结晶性纯相^[21].与此同时,锐钛矿型TiO₂的主衍射峰(25.3°)强度因ZnO层的覆盖作用而明显降低,但未完全消失,表明ZnO包覆未破坏TiO₂的晶格完整性^[22].HGM的非晶宽峰在此阶段几乎不可见,说明多层包覆有效遮蔽了基底的XRD信号.因此,通过XRD图谱进一步证明了双层材料的成功制备.

为了探究HGM@TiO₂@ZnO的电子环境变化和化学位移,利用XPS比较了HGM@TiO₂@ZnO、HGM@TiO₂、TiO₂粉末(锐钛矿型)及ZnO样品的电子环境.如图2(A)所示,在HGM@TiO₂@ZnO样品的XPS谱中出现了强的Zn_{2p}峰,而Ti_{2p}峰几乎不可见,进一步证明ZnO包覆效果良好;在图2(B)中则可见明显的Ti_{2p}峰,也证明了TiO₂包覆效果良好.图2(B)显示了HGM@TiO₂@ZnO和锐钛矿型TiO₂粉末的Ti_{2p}图谱,注意到HGM@TiO₂@ZnO在464.21和458.53 eV处存在两个峰,分别对应Ti_{2p_{3/2}}和Ti_{2p_{1/2}}的结合能;而在锐钛矿型TiO₂样品的谱图中,对应的峰则出现在了464.12和458.42 eV处,变化的原因可能为HGM@TiO₂@ZnO中Ti元素与HGM表界面形成了Si—O—Ti键,而Si元素的电负性更强,导致Ti和O的电子密度降低^[23].图2(C)显示了HGM@TiO₂@ZnO和ZnO晶体的Zn_{2p}图谱.HGM@TiO₂@ZnO分别在1020.91和1044.03 eV处出现了Zn_{2p_{3/2}}和Zn_{2p_{1/2}}两个峰^[24];而ZnO晶体对应的峰则出现在了1020.81和1043.90 eV处,同样也是由于表界面的电负性差异导致电子云密度变化,从而使结合能的大小发生变化.

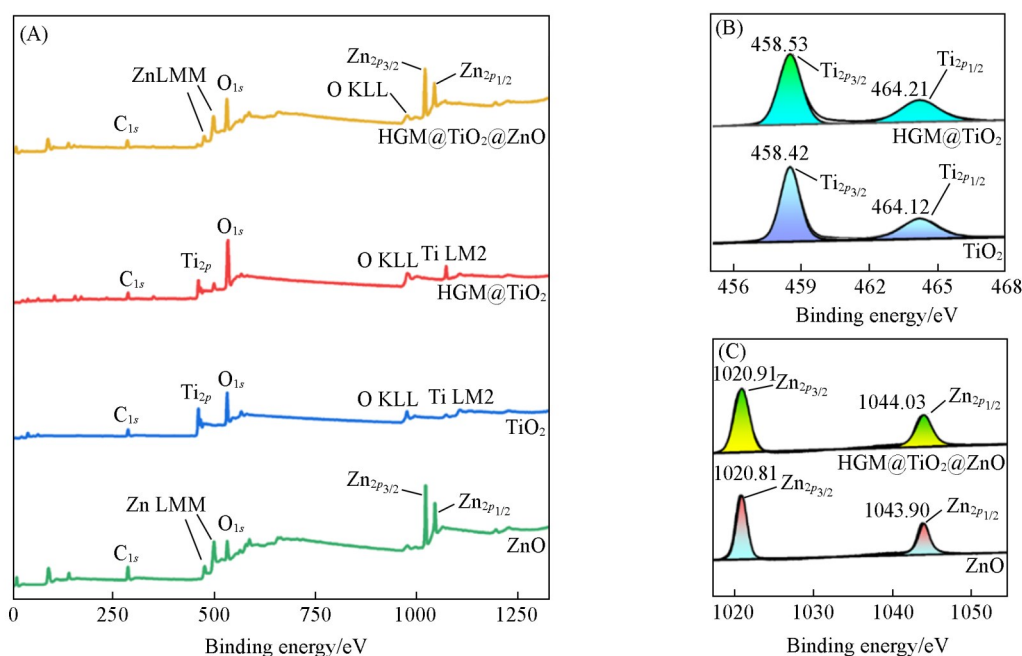


Fig. 2 XPS full spectra of HGM@TiO₂@ZnO, HGM@TiO₂, TiO₂ and ZnO(A), high resolution XPS spectra of Ti_{2p}(B) and Zn_{2p}(C)

2.2 HGM@TiO₂@ZnO的形貌表征

对比考察了两种壳层生长混合方式(机械搅拌法与旋转法)对HGM@TiO₂@ZnO复合材料表面形貌的影响.首先采用机械搅拌法进行包覆实验.SEM表征结果[图3(A)]显示,原始HGM表面光滑;随着TiO₂[图3(B)]和ZnO[图3(C)]壳层的依次沉积,材料破损率显著增加.这表明机械搅拌过程中的剪切力导致HGM载体发生严重破碎,从而制约了壳层材料的均匀生长.

在保持其它制备参数不变的条件下,将混合方式改为旋转法后成功制备了系列样品.通过SEM对HGM基体及其包覆产物的表面形貌进行观察.由图4(A)可以看出,原始HGM呈规整的球形结构,表面光滑平整且无明显表面缺陷.经TiO₂包覆后,HGM@TiO₂复合材料的第一壳层TiO₂呈典型的蛋壳状结构,均匀且致密地包覆于HGM基体表面[图4(B)和(E)].当进一步构筑第二壳层ZnO时,在

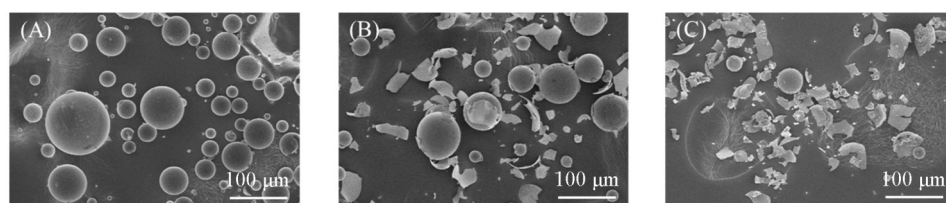


Fig. 3 SEM images of HGM(A), HGM@TiO₂(B) and HGM@TiO₂@ZnO(C) by mechanical stirring method

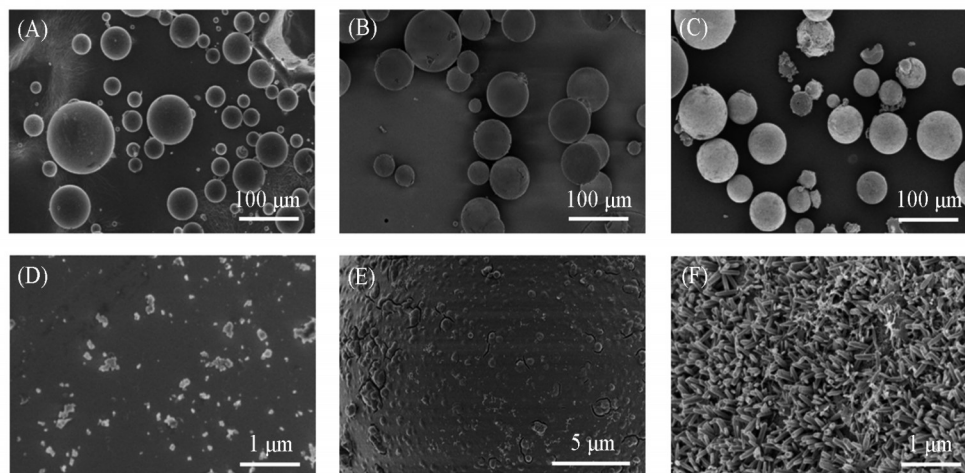


Fig. 4 SEM images of HGM(A, D), HGM@TiO₂(B, E) and HGM@TiO₂@ZnO(C, F) with different magnifications

HGM@TiO₂@ZnO 样品表面可观察到纳米针状 ZnO 在 TiO₂ 壳层表面均匀分布[图 4(C), (F)], 该纳米针阵列呈现出明显的空间取向特征, 形成具有分级结构的表面形貌. SEM 表征结果表明, 通过逐层包覆工艺实现了不同结构特征的壳层可控构筑, 有效构建了核壳结构复合材料.

为定量分析核-壳-壳复合材料的元素组成, 采用能量色散 X 射线光谱(EDS)对 HGM@TiO₂@ZnO 进行元素分布表征. 由图 5 可以看出, Ti 和 Zn 元素的特征 X 射线信号在球状基底表面连续均匀分布, 未出现局部富集或缺失现象. 这种理想的分布模式表明, 旋转包覆工艺通过调控剪切力场, 实现了 TiO₂ 和 ZnO 前驱体在微球表面的定向传质与均匀沉积. 定量分析数据(表 1)表明, 旋转包覆法制备样品 HGM@TiO₂@ZnO 中的 Ti 和 Zn 元素质量分数分别达到 8.6% 和 24.5%; 与传统机械搅拌法制备的样品相比 Ti(4.1%)和 Zn(3.2%)含量分别提高了 1.1 倍和 6.7 倍. 元素空间分布与化学计量分析结果从微观均匀性和宏观负载量两个维度揭示了旋转包覆工艺在精准构筑多级核壳结构方面的技术优势.

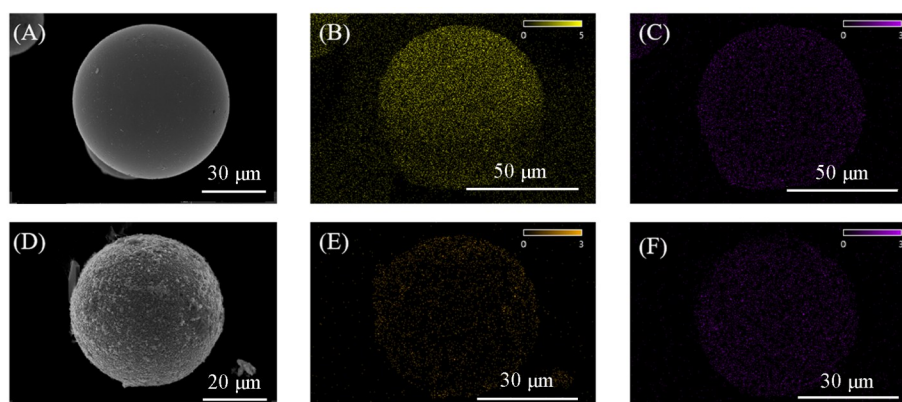


Fig. 5 SEM images of HGM@TiO₂(A) and HGM@TiO₂@ZnO(D), O distribution map(B) and Ti distribution map(C) on HGM@TiO₂, Zn distribution map(E) and Ti distribution map(F) on HGM@TiO₂@ZnO

Table 1 Comparative elemental content of two processing methods

Method	Sample	Mass fraction (%)					
		O	Na	Si	Ca	Ti	Zn
Rotational coating	HGM	75.2	2.5	17.4	4.9	—	—
	HGM@TiO ₂	55.1	1.9	25.7	5.5	11.8	—
	HGM@TiO ₂ @ZnO	44.3	5.4	13.7	3.5	8.6	24.5
Mechanical stirring	HGM@TiO ₂	70.2	1.7	19.2	3.6	5.2	—
	HGM@TiO ₂ @ZnO	70.8	1.9	16.5	3.5	4.1	3.2

为了评估材料的分散性及稳定性,采用激光粒度仪和纳米粒度 Zeta 电位仪对材料的粒径和 zeta 电位进行了表征. 由图 6 可以看出, HGM 的粒径分布基本符合标准的正态分布, 约 90% 的粒径分布范围为 30~130 μm, 平均粒径为 69.49 μm. Zeta 电位测试结果表明, HGM, HGM@TiO₂ 和 HGM@TiO₂@ZnO 的 Zeta 电位分别为 -34.42, -29.25 和 -24.08 mV. 由于 Zeta 电位绝对值的大小在一定程度上代表了材料在分散系中的分散性能. 因此, 说明随着双壳层的逐级包覆, 材料的分散性略有下降. 本文主要关注的是 HGM@TiO₂@ZnO 材料在涂料领域的实际应用价值. 由于涂料制备中通常需要根据填料的特性加入一定量的分散剂使得浆料分散均匀, 以达到稳定状态. 因此, Zeta 电位的大小对该材料在涂料体系中分散性的影响不显著.

2.3 HGM@TiO₂@ZnO 的光反射性能研究

为了研究 HGM@TiO₂@ZnO 的光学性能, 采用紫外-可见-近红外光谱(UV-Vis-NIR)测试了 HGM, HGM@TiO₂ 及 HGM@TiO₂@ZnO 在 380~2500 nm 波段的太阳光反射率. 由图 7(A) 可以看出, 相较于原始 HGM, 单层 TiO₂ 包覆使材料在全波段反射率普遍提升; 而双层包覆的 HGM@TiO₂@ZnO 在 450~1800 nm 关键波段反射率显著增强. 该波段覆盖太阳辐射能量最集中的区域(依据 AM1.5 标准光谱计算), 导致 HGM@TiO₂@ZnO 综合反射率提升. 图 7(B) 定量对比结果显示, HGM@TiO₂@ZnO 的可见光(380~780 nm)反射率达 90.64%, 较原始 HGM 提高 33.0%; 近红外光(780~2500 nm)反射率达 85.88%, 较 HGM 提高 18.7%; 可见-近红外光(380~2500 nm)反射率达 88.64%, 较 HGM 提高 25.6%. 这种层级增强效应归因于: (1) TiO₂ 壳层提升基底折射率匹配度; (2) ZnO 纳米针阵列形成光陷阱结构, 通过多重散射增

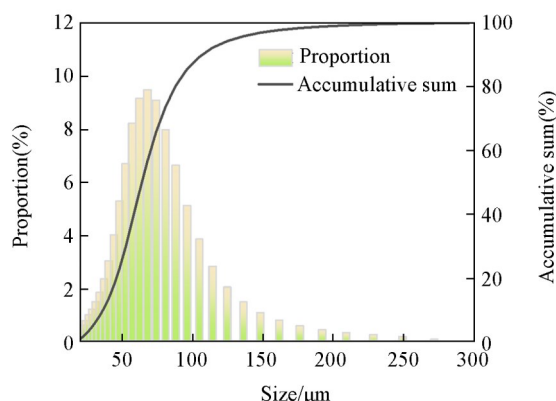


Fig. 6 Particle size distribution of HGM

The bar graph represents the percentage of particles within each size range, and the curve represents the cumulative sum of percentages from the smallest size range up to each specific range.

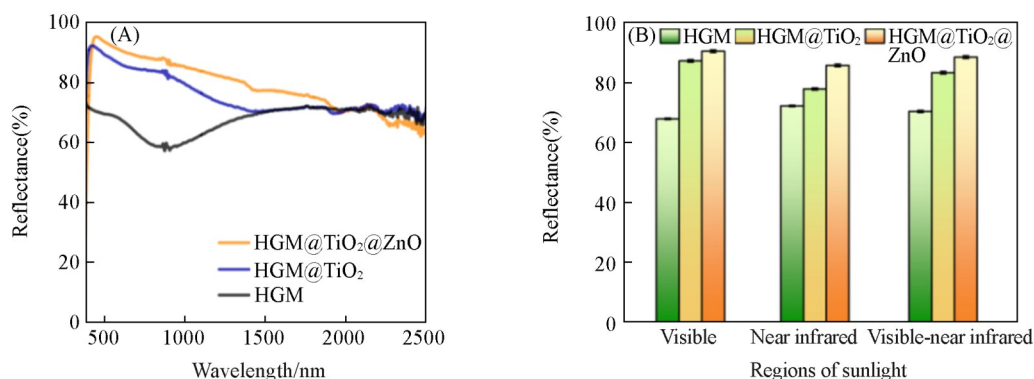


Fig. 7 UV-Vis-NIR reflectance spectra(A) and reflectance values across spectral bands(B) of HGM, HGM@TiO₂ and HGM@TiO₂@ZnO

强光反射.

为明确多级核壳结构中界面效应对反射性能的增强机制,设计了对照实验:基于旋转法制备了HGM@TiO₂@ZnO,并计算得到TiO₂和ZnO的质量分数分别为15.4%和30.4%.按相同组分比例制备了HGM&TiO₂和HGM&TiO₂&ZnO机械共混的样品.由图8(A)可以看出,在原料组成完全相同的条件下,核-壳-壳结构样品HGM@TiO₂@ZnO在可见-近红外波段的反射率显著高于机械混合法制备样品.由图8(B)可以看出,HGM&TiO₂和HGM&TiO₂&ZnO样品的全波段反射率分别为78.6%和80.49%,而HGM@TiO₂@ZnO达到88.64%.比机械混合法制备样品HGM&TiO₂&ZnO提升幅度达10.13%.结果表明,反射率的提高主要源于核-壳-壳结构的多级界面耦合效应,而非单纯组分叠加作用.

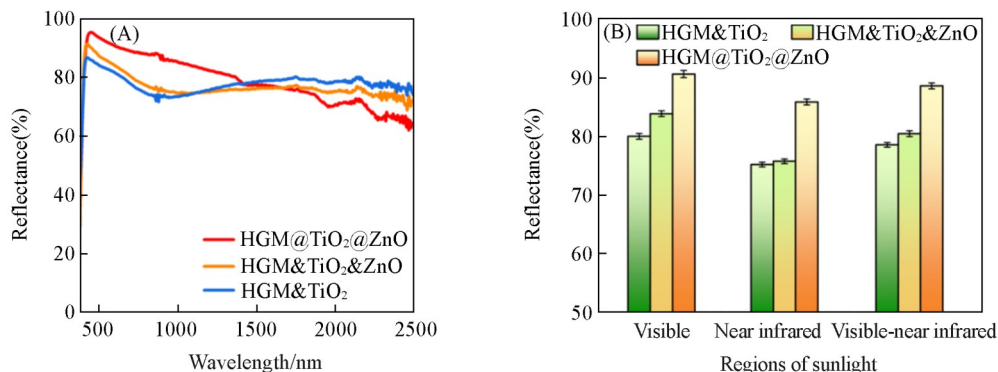


Fig. 8 UV-Vis-NIR reflectance spectra(A) and reflectance values across spectral bands(B) of HGM&TiO₂, HGM&TiO₂&ZnO and HGM@TiO₂@ZnO

2.4 HGM@TiO₂@ZnO在丙烯酸树脂中的应用

为了评估HGM@TiO₂@ZnO在涂料领域的应用潜力,将等体积的HGM和HGM@TiO₂@ZnO加入到丙烯酸树脂中制成涂层,并研究其可见-近红外反射率和导热系数.由图9(A)和(B)可以看出,PA-HGM@TiO₂@ZnO在各波段的反射率均高于PA-HGM,其中近红外波段反射率提高了4.3%,可见波段反射率提高了5.7%,可见-近红外波段反射率提高了5.4%.

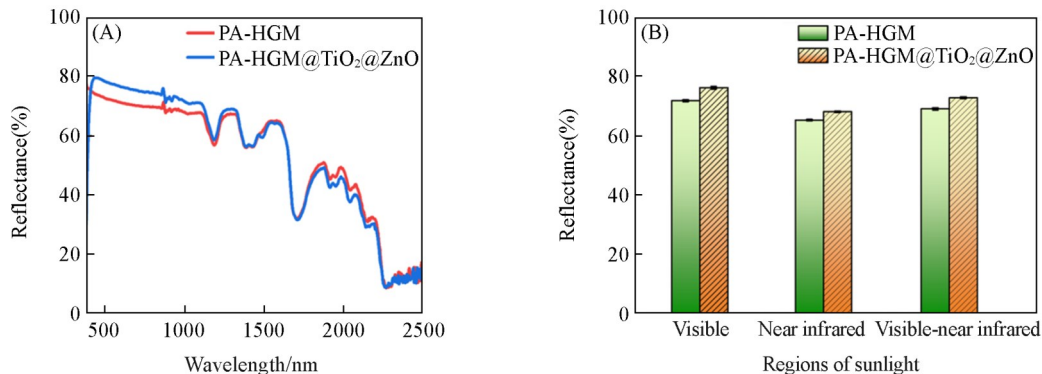


Fig. 9 UV-Vis-NIR reflectance spectra(A) and reflectance values across spectral band(B) of HGM@TiO₂@ZnO and HGM in acrylic resin

为了系统评估HGM@TiO₂@ZnO核-壳-壳材料的导热性能,采用激光导热仪测试了涂层的导热系数.PA-HGM@TiO₂@ZnO的导热系数为0.083 W·m⁻¹·K⁻¹,相较于PA-HGM@TiO₂(0.140 W·m⁻¹·K⁻¹)和PA-HGM(0.125 W·m⁻¹·K⁻¹),导热系数分别降低了41%和34%;该涂层导热系数较商用陶瓷隔热涂料(0.12~0.15 W·m⁻¹·K⁻¹)降低了30%~45%^[25].HGM@TiO₂@ZnO外壳层的ZnO纳米针在树脂中构建三维互锁网络结构形成纳米级闭孔,抑制了空气对流导热,从而有效降低了涂层的导热系数.

为了更直观地评估PA-HGM@TiO₂@ZnO的反射和隔热性能,将其与已报道的导热材料和部分商业化的反射涂料进行性能对比.由表2可以看出,PA-HGM@TiO₂@ZnO的反射和导热性能均优于单一功能特性材料,目前具有高反射和低导热双功能特性的材料鲜有报道.因此,也进一步证实了

HGM@TiO₂@ZnO 具有的高反射和低折射率双壳层结构对光产生了多级反射和散射以及纳米针状 ZnO 之间形成了空腔结构,降低了 HGM@TiO₂@ZnO 的导热系数,实现“反射-隔热”双重协同作用.

Table 2 Comparison of reflectivity and thermal conductivity between PA-HGM and commercial high-reflective coatings/low-thermal-conductivity materials

Sample	Visible-near infrared reflectivity, $R(\%)$	Thermal conductivity/($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Ref.
Commercial high reflective coatings	72.33	—	[26]
Acrylic reflective coatings	51.69	—	[27]
Polyurethane reflective coatings	48.08	—	[28]
Highly reflective hull coating	56.16	—	[29]
Silica aerogel films	—	0.2000	[30]
nano-TiO ₂ /LHPM	—	0.1687	[31]
Silica aerogel (building thermal insulation)	—	0.07~0.11	[32]
PA-HGM@TiO ₂ @ZnO	72.86	0.0830	This work

2.5 HGM@TiO₂@ZnO 的高反射低导热机理分析

HGM@TiO₂@ZnO 核-壳-壳结构的高太阳光反射性能源于其多层界面折光系数差异^[13]. HGM 基底的球形结构可以形成镜面反射;另外, HGM 的空腔可利用气-固界面折射率差异($n_{\text{空气}}\approx 1.0$ ^[33], $n_{\text{玻璃}}\approx 1.5$ ^[34])诱导全内反射,减少光吸收. 表面包覆的 TiO₂ 壳层为锐钛矿相高折光系数层($n\approx 2.5$),通过菲涅尔反射原理^[35],在可见光区(380~780 nm)形成宽带反射,多孔结构可延长光程,增强散射效率. 外层的 ZnO 纳米针通过米氏散射与几何光陷阱效应^[36,37],在近红外波段(780~2500 nm)产生多重漫反射. 另外,外层的 ZnO 纳米针使材料在涂料环境中形成了纳米空腔结构,降低了涂层的导热系数,增强了隔热性能. 此外, TiO₂(带隙 3.2 eV)与 ZnO(带隙 3.3 eV)的能带互补使得高反射波段覆盖范围有所增加,而 HGM 内部的空心结构形成了热阻屏障,从而降低了材料的导热系数^[38,39]. 实验结果表明, HGM@TiO₂@ZnO 在 380~2500 nm 波段的反射率达 88.64%,较物理共混材料提升约 10%,验证了多层折射对材料反射率提高的正向作用.

3 结 论

通过旋转包覆工艺和非均相沉淀法制备了具有高反射低导热的功能性核-壳-壳结构材料 HGM@TiO₂@ZnO,并将其应用于丙烯酸基涂料中. 对比分析结果表明,机械搅拌法导致 HGM 破损率较高,而旋转包覆法可将破损率控制到极低,几乎完好无损. 使用 FTIR, XRD 和 XPS 验证了 TiO₂ 和 ZnO 的成功包覆以及 Si—O—Ti 和 Ti—O—Zn 表界面化学键的存在. 通过 EDS 能谱分析了各元素在 HGM@TiO₂@ZnO 中的占比. 利用 UV-Vis-NIR 光谱测试了 HGM、HGM@TiO₂ 和 HGM@TiO₂@ZnO 在 380~2500 nm 波段的太阳光反射率,其中 HGM@TiO₂@ZnO 的可见-近红外反射率达到了 88.64%,相较于 HGM,在可见光波段反射率提高了 33.0%,近红外波段提高了 18.7%,可见-近红外波段反射率提高了 25.6%. 同时研究了 HGM@TiO₂@ZnO 在涂料领域的应用性能. 将等体积的 HGM 和 HGM@TiO₂@ZnO 分别添加到丙烯酸树脂中制成涂层,其中添加 HGM 的丙烯酸涂层可见-近红外波段的反射率为 69.13%,添加 HGM@TiO₂@ZnO 的丙烯酸涂层可见-近红外波段的反射率达 72.86%;在导热性能方面,PA-HGM@TiO₂@ZnO 涂层的导热系数为 0.083 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,较 PA-HGM(0.125 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)降低了 34%. 说明 PA-HGM@TiO₂@ZnO 为具有更高反射率和低导热性能的丙烯酸树脂功能涂料.

参 考 文 献

- [1] Sand M., Skeie R. B., Sandstad M., Krishnan S., Myhre G., Bryant H., Derwent R., Hauglustaine D., Paulot F., Prather M., Stevenson D., *Commun. Earth. Environ.*, **2023**, *4*, 1—12
- [2] Frolicher T. L., Fischer E. M., Gruber N., *Nature*, **2018**, *560*(7718), 360—364
- [3] Liu J. C., Yin L., Zhang B. L., *J. Shandong Norm. U. (Nat. Sci. Ed.)*, **2025**, *40*(1), 21—35(刘嘉晨, 尹乐, 张宝雷. 山东师范大学学报(自然科学版), **2025**, *40*(1), 21—35)

- [4] Meng F. C., Ren G. Y., Guo J., Zhang L., Zhang R. X., *Prog. Geogr.*, **2020**, 39(8), 1296—1307(孟凡超, 任国玉, 郭军, 张雷, 张瑞雪. 地理科学进展, **2020**, 39(8), 1296—1307)
- [5] Gu J., Wu H., Liu J., Ding Y., Huang G., Xu X., *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **2024**, 189, 113972
- [6] Lin K., Chen S., Zeng Y., Ho T. C., Zhu Y., Wang X., Liu F., Chao C. Y., Wang Z., Tso C. Y., *Science*, **2023**, 382, 691—697
- [7] Doulos L., Santamouris M., Livada I., *Sol. Energy*, **2004**, 77, 231—249
- [8] Kim H. J., Kim D. S., Mun H., Jae H., Dong K., *Compos. Commun.*, **2020**, 22, 100432
- [9] Anirudh S., Jayalakshmi C. G., Anand A., Kandasubramanian B., Lsmail S., *Eur. Polym. J.*, **2022**, 171, 111163
- [10] Kuperman A. M., Turusov R. A., Gorenberg A. J., Solodilov V. I., Korokhin R. A., Gorbatkina Y. A., Lvanova-Mumzhieva V. G., Zhuravleva O. A., Baikov A. V., *Mech. Compos. Mater.*, **2015**, 50(6), 705—716
- [11] Zheng S., Liu T., Jiang G., Wen D., Dai T., Yang G., Gu H., Fang C., *Constr. Build. Mater.*, **2024**, 411, 134703
- [12] Lin D. Y., Duan P., Yang W. T., Liu Y. F., Pan Q. H., *Inorg. Chem. Front.*, **2020**, 7, 1643—1650
- [13] Bao Y., Guo R., Ma J., *ACS Appl. Mater. Inter.*, **2020**, 12, 24250—24261
- [14] Hu J., Xu D., Li J., Wang K., Bi Z., Xu G., Xu X., *Nano*, **2017**, 12, 1750080
- [15] Duran-Toscano A. A., Dfaz de León-Hernández J. N., Fuentes-Moyado S., Medina-Martínez J. A., Hernández-Torres J., García-González L., Martínez-Castillo J., Guzmán-Navarro G., Domínguez-Nicolás S. M., Hernández-Quiroz T., *Nano-Struct. Nano-Objects*, **2024**, 38, 101138
- [16] Zhang R. S., Zheng W., He F., Xiong X. W., *Paint Coat. Ind.*, **2014**, 44(1), 75—79(张瑞殊, 郑伟, 何方, 熊先支. 涂料工业, **2014**, 44(1), 75—79)
- [17] Luo S. X., Yang Y. Q., Zheng Z. L., Yang F. H., *New Build. Mater.*, **1999**, (10), 33—34(罗淑湘, 杨永起, 郑自立, 杨飞华. 新型建筑材料, **1999**, (10), 33—34)
- [18] Wu J., Ke K., Qin N., Lin E., Kang Z., Bao D., *J. Colloid Interf. Sci.*, **2023**, 636, 167—175
- [19] Li Z. Z., Chen Q. Y., Song Y., Zhu B., Zhu J., *Adv. Mater. Technol.*, **2020**, 5(5), 1901007
- [20] Wang X. H., Xue Y. Y., Liu C. S., *World Build. Mater.*, **2003**, 5, 42—46(王学华, 薛亦渝, 刘长生. 建材世界, **2003**, 5, 42—46)
- [21] Wang F. X., Chen Z. Y., Yang W. T., Liu L. J., Ren G. J., Liu Y. F., Pan Q. H., *Chem. J. Chinese Universities*, **2019**, 40(1), 24—29(王芙蓉, 陈子玉, 杨玮婷, 刘丽娟, 任国建, 刘艳凤, 潘勤鹤. 高等学校化学学报, **2019**, 40(1), 24—29)
- [22] Wang D. M., LYU J., Chen C. Q., Wu Y. C., Zheng Z. X., *Phys. Test. Chem. Anal. (Part A: Phys. Test.)*, **2006**, 42(1), 19—22(汪冬梅, 吕珺, 陈长奇, 吴玉程, 郑治祥. 理化检验(物理分册), **2006**, 42(1), 19—22)
- [23] Thakur A., Hamamoto T., Ikeda T., Chammingkwan P., Taniike T., *Appl. Catal. A-Gen.*, **2020**, 595, 117508
- [24] Veluswamy P., Sathiyamoorthy S., Chowdary K. H., Muthusamy O., Krishnamoorthy K., Takeuchi T., Ikeda H., *J. Alloy. Compd.*, **2017**, 695, 888—894
- [25] Zhou G. D., Chen S. H., Huang J. H., Zhao X. K., Zhang H., *Mater. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 1—6(周国栋, 陈树海, 黄继华, 赵兴科, 张华. 材料科学与工艺, **2012**, 2, 1—6)
- [26] Ren J., Guo Q., Chen Z. W., *Building Energy*, **2022**, 50(4), 1—5(任俊, 郭清, 陈卓武. 建筑节能(中英文), **2022**, 50(4), 1—5)
- [27] Yang L. L., Wu Y. D., Huang Z. M., Zheng Y. H., Xie S. B., *Paint Coat. Ind.*, **2024**, 54(11), 42—49(杨丽丽, 武娅妮, 黄志民, 郑益华, 谢松伯. 涂料工业, **2024**, 54(11), 42—49)
- [28] Zhang Z., Gao J., Li X. G., *New Building Materials*, **2018**, 45(12), 76—81(张志, 高瑾, 李晓刚. 新型建筑材料, **2018**, 45(12), 76—81)
- [29] Wang Y., Jiang J. S., Zheng H. Z., Guan Z., Pan X. W., *Paint Coat. Ind.*, **2022**, 52(2), 84—88(王燕, 姜经帅, 郑哈祯, 管洲, 潘秀伟. 涂料工业, **2022**, 52(2), 84—88)
- [30] Kim G. S., Hyun S. H., *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, 320(1—3), 125—132
- [31] Ye C., Wen X. F., Lan J. L., Cai Z. Q., Pi P. H., Xu S. P., Qian Y., *Pigment & Resin Technology*, **2016**, 45(1), 45—51
- [32] Zulhelmi A. A. H., Norhayati A., Muhamad A. M. Y., *Prog. Org. Coat.*, **2025**, 201, 109—114
- [33] Bilong J., Nyobe E. N., Hona J., Pemha E., *Prog. Electromagn. Res.*, **2012**, 42, 425—453
- [34] Jiménez J. A., Upadhyay D. R., Amesimenu R., Khanal R., *Ceram. Int.*, **2025**, 51, 4904—4917
- [35] Bardalen E., Bouchouri A., Akram M. N., Nguyen H. V., *Nanomaterials*, **2024**, 14(1), 20
- [36] Woo H. J., Han J., Ji S., Shin B. G., Park S. H., Lee S. G., Lee C. W., Hwang E., Kim D. S., Choi S., *ACS Nano*, **2024**, 18(19), 12333—12340
- [37] Ren J., Zong H., Han Y., Liu T., Zhang S., Xu Q., Wu S., *Chinese Chem. Lett.*, **2024**, 35, 109350
- [38] Wang P., Liao B., An Z., Yan K. Q., Zhang J., *Int. J. Heat Mass Tran.*, **2018**, 129, 591—598
- [39] Wang J. T., Lu G. Z., *Paint Coat. Ind.*, **2004**, 34(10), 18—19(王金台, 路国忠. 涂料工业, **2004**, 34(10), 18—19)

(Ed.: H, K, M)