

功能材料

PDMS/ZrO₂/SiO₂ 超疏水辐射制冷薄膜的制备及性能

范婷婷^{1,2}, 薛朝华^{1,2*}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 被动日间辐射制冷 (PDRC) 技术由于不需要外部能源、绿色清洁无污染而受到广泛关注。将聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 和 ZrO₂ 粒子混合形成分散液, 再将其浇铸成膜后得到 PDMS/ZrO₂ 辐射制冷薄膜, 然后通过喷涂 PDMS/SiO₂ 分散液对其进行疏水化处理制备了一种 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 超疏水辐射制冷薄膜。对 ZrO₂ 粒径和喷涂液中 SiO₂ 用量进行了优化。结果表明, 当 ZrO₂ 为 500 nm, SiO₂ 用量为 3.0% (以乙酸乙酯质量计) 时, 制得的 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜的表面接触角可达 156°±2°, 滚动角为 0.3°±0.1°, 表现出优异的自清洁性能。其太阳光反射率高达 95.3%, 红外发射率>90%。在太阳光直射下, 薄膜可实现平均低于环境温度 9.99 °C 的降温效果。薄膜的自清洁性能使其表面不受泥土污染, 从而具有稳定持久的辐射降温功能。此外, 薄膜具有优异的机械性能、耐摩擦性能以及耐酸/碱溶液和紫外光照稳定性。

关键词: 辐射制冷材料; 超疏水性; 自清洁性; 聚二甲基硅氧烷; 功能材料

中图分类号: TB383.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 11-2249-10



Preparation and properties of PDMS/ZrO₂/SiO₂ superhydrophobic radiative cooling film

FAN Tingting^{1,2}, XUE Chaohua^{1,2*}

(1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Passive daytime radiative cooling (PDRC) technology has attracted a lot of attention due to its external-energy-free and environmentally benign properties. Herein, polydimethylsiloxane (PDMS)/ZrO₂/SiO₂ superhydrophobic radiative cooling film was synthesized by spraying hydrophobic PDMS/SiO₂ dispersion solution onto PDMS/ZrO₂ radiative cooling film obtained from casting and drying of PDMS/ZrO₂ dispersion solution, during which optimization of ZrO₂ particle size and SiO₂ dosage in spraying solution were conducted. The results showed that the PDMS/ZrO₂/SiO₂ film with optimal ZrO₂ particles size of 500 nm and SiO₂ dosage of 3.0% (based on the mass of ethyl acetate) had a surface contact angle of 156°±2° and a rolling angle of 0.3°±0.1°, exhibiting excellent self-cleaning activity. Moreover, its sunlight reflectance reached up to 95.3% with infrared emissivity >90%. The average film cooling was efficient, 9.99 °C lower than ambient temperature under direct sunlight. The self-cleaning property could keep the film from soil contamination and maintain the cooling performance. Furthermore, the film displayed good mechanical properties, friction resistance, and stability against acid/alkali solutions and UV light.

Key words: passive radiative cooling materials; superhydrophobicity; self-cleaning property; polydimethylsiloxane; functional materials

收稿日期: 2022-04-17; 定用日期: 2022-05-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220361

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52103263); 中国博士后科学基金项目 (2020M683410); 陕西省重点研发计划项目 (2020ZDLGY13-11); 陕西省自然科学基金项目 (2020JM-506)

作者简介: 范婷婷 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 872602450@qq.com. 联系人: 薛朝华 (1974—), 男, 教授, E-mail: xuechaohua@126.com.

人口快速增长和工业化加剧了全球变暖,通过制冷以确保生活环境的舒适变得越来越必要。然而,传统的基于压缩制冷技术的空调、风扇等在长时间使用时不仅会消耗能源,还会损害人体健康。此外,由此产生的臭氧空洞、温室效应、城市热岛效应等环境问题也是制冷技术面临的巨大挑战^[1-2]。

辐射制冷作为一种自然现象在 20 世纪 60 年代首次被系统地研究,研究人员提出通过设计在 8~13 μm 具有高发射率的材料上实现夜间辐射制冷^[3-4]。相比之下,获得日间辐射制冷的难度更高、更具挑战,但其对建筑物^[5-6]、光伏设备^[7-8]、人体热管理^[9-10]等更具现实意义,引发了许多学者的研究兴趣。

根据辐射制冷材料的基本制冷原理,满足日间高效辐射制冷要求的关键参数有 2 个:(1)在大气透明窗口波段范围(8~13 μm)对热红外具有高发射性;(2)在太阳光谱波段范围(0.3~2.5 μm)对太阳光具有高反射性^[11-13]。辐射制冷器应向寒冷的宇宙辐射尽可能多的热量,同时减少对太阳光的吸收,从而使吸收的热辐射小于发射的热辐射以达到降温的目的。然而,大多数辐射制冷材料在户外应用时容易被污染从而影响其光学性能并降低降温效果,因此,提高辐射制冷材料的防污性能对于延长其服役寿命具有重要意义。超疏水表面具有特殊的浸润性,可以在材料遭受外界污染时,利用水珠在其表面滚落时带走污染物而不影响材料本身的特性^[14-16]。目前,制备超疏水表面的方法主要有 2 种:一种是采用疏水材料构建粗糙结构;另一种是先构筑粗糙表面结构,然后采用低表面能物质对粗糙表面进行修饰。

聚二甲基硅氧烷(PDMS)是一种高分子聚合物弹性体,不仅具有良好的疏水性、耐磨性和化学惰性,在中红外波段也具有优异的光学性能,常被用于制备超疏水材料^[17-18]和辐射降温材料^[19-20];二氧化锆(ZrO_2)纳米粒子化学性质不活泼,具有高折射率(RI)和宽带隙(>4.0 eV),适合作为太阳光反射粒子^[21];疏水纳米二氧化硅(SiO_2)是一种具有高红外发射特性的无机纳米颗粒^[22-23],其应用于涂层表面不仅可以提供纳米粗糙结构,而且可以提高材料的疏水性^[24-25]。

本研究以具有高红外发射特性的低表面能聚合物 PDMS 为基体,通过共混法引入高折射率的 ZrO_2 纳米粒子并结合简单的喷涂法,以获得内部随机分布 ZrO_2 纳米粒子、表面具有粗糙结构的超疏水辐射制冷薄膜,并对其结构表征和性能测试。旨在通过这种简单、方便的方法为提高辐射降温材料的防污性和功能持久性开辟新途径。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PDMS (Sylgard 182 硅胶弹性体组合,包含 PDMS 预聚体 A 和固化剂 B 组分),工业级,美国 Dow Chemical 公司; ZrO_2 粒子(粒径分别为 50、100、200、500 nm 和 1~2 μm),河北安迪金属材料有限公司;疏水 SiO_2 (粒径 20 nm),上海馨朝新材料有限公司;乙酸乙酯,AR,天津市富宇精细化工有限公司。

S-4800 型场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;OCA20 型视频光学接触角测量仪,德国德飞公司;Cary 5000 型紫外-可见-近红外分光光度计,美国安捷伦公司;Nicolet IS 50 型傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞世尔公司;UTM-2102 型微机控制电子万能试验机,济南科盛试验设备有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 PDMS/ ZrO_2 辐射制冷薄膜的制备

首先,称取 5.0 g PDMS 预聚体 A 和 0.5 g 固化剂 B 溶解于 42.0 g 乙酸乙酯中,随后往该溶液中加入 ZrO_2 粒子 2.5 g,并搅拌 2 h 形成 PDMS/ ZrO_2 分散液;将配制好的 PDMS/ ZrO_2 分散液倾倒在直径为 90 mm 的平底培养皿中,再将其放入烘箱中,在 65 $^\circ\text{C}$ 下固化 24 h 后,将涂层从培养皿中剥离,即可获得 PDMS/ ZrO_2 薄膜,其厚度通过调节分散液的倾倒入量进行控制。制备过程示意图如图 1 所示。

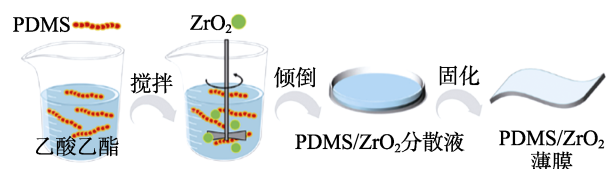
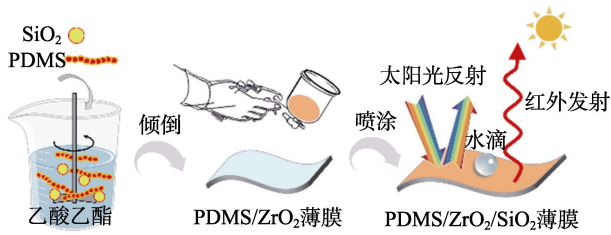


图 1 PDMS/ ZrO_2 薄膜制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of PDMS/ ZrO_2 film preparation

1.2.2 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 超疏水辐射制冷薄膜的制备

首先,分别称取 5.0 g PDMS 预聚体 A 和 0.5 g 固化剂 B 溶解于 43.25 g 乙酸乙酯中,随后往该溶液中加入不同用量的疏水 SiO_2 纳米粒子(以乙酸乙酯的质量计,下同),搅拌 2 h 形成 PDMS/ SiO_2 均匀分散液。控制喷枪型号为荣陈 K-3、喷涂液用量为 30 g、喷涂距离为 50 cm,使用喷枪将 PDMS/ SiO_2 分散液喷涂在 PDMS/ ZrO_2 薄膜上,确保喷射液覆盖整个样品并控制喷涂时间为 3 min 以达到均匀喷涂,然后将样品放入烘箱于 65 $^\circ\text{C}$ 固化 24 h,得到 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 超疏水辐射制冷薄膜。其制备过程示意图如图 2 所示。

图 2 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜制备示意图Fig. 2 Schematic diagram of PDMS/ZrO₂/SiO₂ film preparation

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 形貌表征

对薄膜表面进行喷金, 并通过 SEM 观察其表面及截面形貌。

1.3.2 润湿性测试

采用视频光学接触角测量仪, 在室温下对薄膜表面的静态接触角 (CA) 和滚动角 (SA) 用 8 μ L 的去离子水滴进行测试, 每个样品测 5 处, 取平均值作为测量值。

1.3.3 光学性能测试

反射率测试: 将待测样品裁剪成 2 cm \times 2 cm 大小, 采用带有积分球附件的紫外-可见-近红外分光光度计测试样品在 250~2500 nm 范围内的太阳光反射率 (R_{solar}), 以 BaSO₄ 白板的反射率作为参考背景。

发射率测试: 将待测样品裁剪成 2 cm \times 2 cm 大小, 采用带有金积分球附件的傅里叶变换红外光谱仪测试样品在 4000~400 cm^{-1} (2.5~25 μm) 范围内的红外反射率。由于样品不透明, 根据式 (1) 的基尔霍夫定律计算获得红外发射率 (ε_{MIR})

$$\varepsilon_{\text{MIR}}/\%=(1-r)\times 100 \quad (1)$$

式中: ε_{MIR} 为物体的红外发射率, %; r 为物体在红外波段的反射率, %。

1.3.4 自清洁性能测试

自清洁性测试参照文献[13]的方法, 用双面胶将样品固定在长 7.5 cm 玻璃片上并放置在培养皿中, 倾斜角度约为 8°。测试装置示意图如图 3 所示, 在样品表面洒上沙子以模拟污染物, 然后对其滴水并观察样品表面沙子随水滴冲刷带走情况。

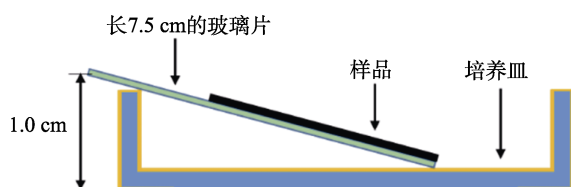


图 3 自清洁测试装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of self-cleaning test device

1.3.5 辐射降温性能测试

使用实验室自制的测试装置对样品的户外辐射降温性能进行检测, 装置的搭建参照文献[13]的方法。在测试装置的搭建过程中, 尽量减少辐射制冷

装置与环境的热对流和热传导, 装置示意图如图 4 所示。以聚苯乙烯泡沫箱为主体搭建测试装置, 因其自身的热绝缘性能可减少周围环境的热传导。将泡沫箱整体用铝箔进行包裹以减少太阳光的辐照。在泡沫箱体的顶部凿出长 \times 宽 \times 高为 40 mm \times 50 mm \times 10 mm 的空腔, 并分别将直径为 90 mm 的圆型待测样品覆盖在空腔上方, 将多路温度测试仪的测温探针分别放在样品下侧和环境空气中以记录样品腔内及空气中的温度。在泡沫箱的 4 个角上安装 4 个用铝箔包裹的支架, 在它们上方覆盖一层红外透明的聚乙烯 (PE) 薄膜, 以减少因外部环境造成的热对流损失, 达到一个相对理想的稳定测试环境。将测试装置用双面胶及胶带固定在长腿木凳上, 以减少来自太阳加热的屋顶或地面的热辐射影响。样品的辐射制冷效果以测量的空气温度减去样品下腔内的测量温度所得的温差来衡量, 当温差 > 0 且差值越大说明制冷效果越明显; 当温差 < 0 时表示没有制冷降温而是升温制热的, 此时温差的绝对值越大, 表示制冷效果越差。选用金科 JK-808 型多路温度测试仪 (常州市金艾联电子科技有限公司) 记录待测样品的实时温度; 采用 PR-3003-WS 型温湿度记录仪 (山东塞恩电子科技有限公司) 记录周围环境的实时温度和湿度; 采用 TES-132 型太阳能功率计 (泰仕电子工业股份有限公司) 记录当天的光强变化情况。

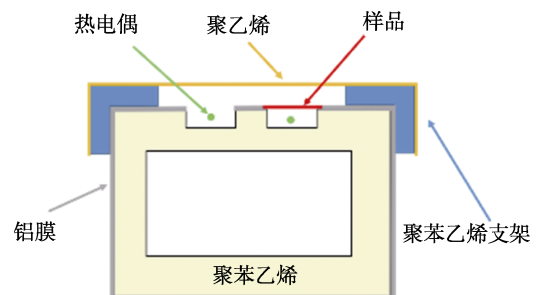


图 4 辐射降温测试装置示意图

Fig. 4 Schematic diagram of radiative cooling test device

1.3.6 机械性能测试

使用微机控制电子万能试验机, 将样品裁剪为标准尺寸哑铃状 [12 mm (标距) \times 2 mm (宽度)] 进行单轴拉伸实验。如果没有特别指出, 试验机的两个夹具之间的初始距离 (L_0) 为 12 mm, 并且拉伸速率 100 mm/min。对于力学测试, 进行 3 次平行实验取平均值。

1.3.7 疏水稳定性及降温稳定性测试

耐化学试剂稳定性采用硫酸和氢氧化钠分别配制不同 pH (1~14) 的溶液, 将样品剪成相同形状大小在外力的辅助下将样品放在不同 pH 的溶液中浸泡 168 h 后, 取出用大量的去离子水充分洗涤, 在 65 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 30 min 后对样品表面进行 CA 测试和户

外降温性能测试。耐紫外光稳定性是将样品放在紫外灯正下方照射，样品与紫外灯的距离为 20 cm，紫外灯功率为 300 W，波长约为 360 nm。照射时长 168 h，对薄膜在经过不同时间照射后表面进行 CA 及 SA 测试和户外降温性能测试。

耐机械摩擦稳定性测试主要包括两种形式：

(1) 将样品对折，用手指捏住前后摩擦；(2) 对样品耐磨性进行定量测试，将样品非超疏水面用双面胶固定于玻璃片上，并将样品具有超疏水性一面正对放置于 600 目的砂纸上，在样品中央对应的玻璃片上放置 100 g 砝码，在外力下推动使样品在砂纸上摩擦前进，平行于直尺推动 10 cm 后，再将玻璃片垂直于直尺推动 10 cm 设为一次摩擦循环，每进行一次摩擦循环后对薄膜表面 CA 和 SA 进行测试。

2 结果与讨论

2.1 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜微观形貌

对 PDMS/ZrO₂ 和 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜（喷涂液中 SiO₂ 用量为 3%，ZrO₂ 粒径为 500 nm）进行 SEM 测试，结果见图 5。

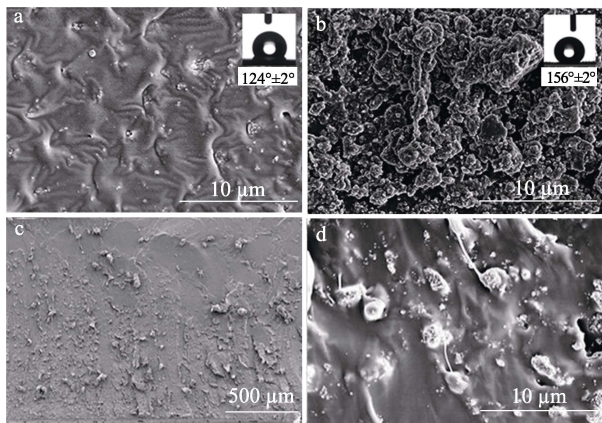


图 5 PDMS/ZrO₂ (a) 和 PDMS/ZrO₂/SiO₂ (b) 薄膜的表面 SEM 图；PDMS/ZrO₂ 薄膜的截面 (c) 及其截面处的放大 (d) SEM 图

Fig. 5 Surface SEM images of PDMS/ZrO₂ (a) and PDMS/ZrO₂/SiO₂ film (b); Cross section SEM images of PDMS/ZrO₂ film (c) and its higher magnification (d)

如图 5a 所示，PDMS/ZrO₂ 薄膜表面具有褶皱结构，ZrO₂ 粒子随机分布在 PDMS 基薄膜内，形成粒子团，表面 CA 为 124°±2°。这可能是因为亲水 ZrO₂ 粒子带有极性基团，而疏水性分子偏向于非极性，因此 ZrO₂ 粒子会与 PDMS 产生界面作用，在热固化下形成具有一定粗糙结构的褶皱。相比之下，喷涂 PDMS/SiO₂ 分散液后，PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜的 SEM 如图 5b 所示，薄膜表面出现了大量的微/纳粗糙结构，形貌发生了明显变化，CA 增加至 156°±2°，SA 为 0.3°±0.1°（小于 1°）。这可能是由于喷涂液中 SiO₂

和 PDMS 均匀覆盖在 PDMS/ZrO₂ 薄膜表面上，结合 SiO₂ 的微/纳粗糙结构和 PDMS 自身的低表面能特性使其表面获得了超疏水性能。从图 5c 薄膜的截面图可以看出，该薄膜的厚度约为 1.3 mm。从图 5c~d 均可以看出，ZrO₂ 在 PDMS 介质中呈现均匀分布的状态，纳米粒子聚集形成微米级的粒子团。

2.2 ZrO₂ 粒径对 PDMS/ZrO₂ 薄膜润湿性和光学性能的影响

ZrO₂ 粒径对 PDMS/ZrO₂ 薄膜 CA 的影响如图 6a 所示。

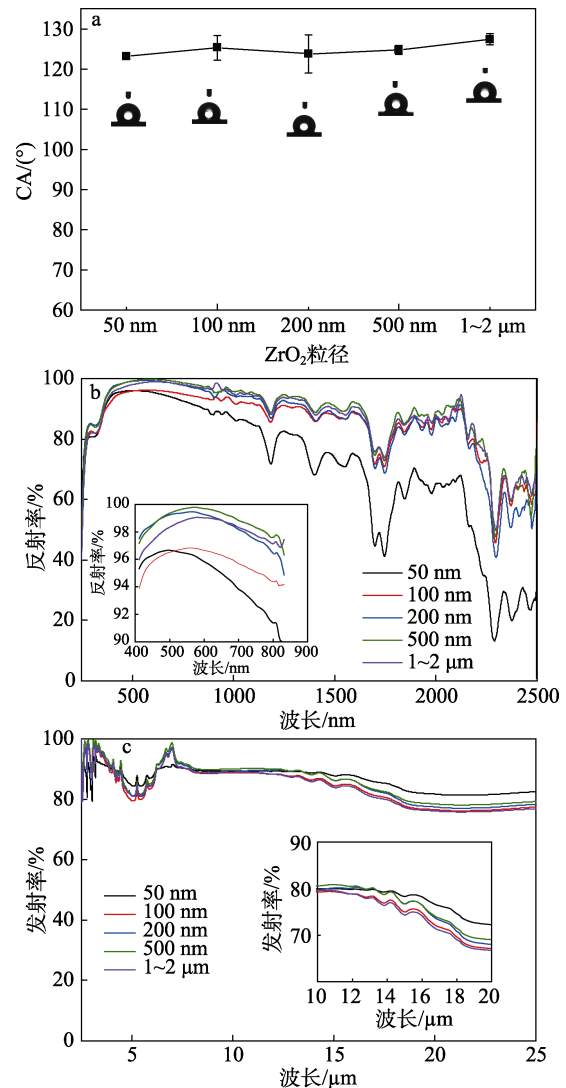


图 6 ZrO₂ 粒径对 PDMS/ZrO₂ 薄膜 CA 的影响 (a)；不同 ZrO₂ 粒径的薄膜太阳光反射率光谱 (b) 和红外发射率光谱 (c)

Fig. 6 Effect of ZrO₂ particle size on CA of PDMS/ZrO₂ film (a); Spectral sunlight reflectance (b) and spectral infrared emittance (c) of films with different ZrO₂ particle sizes

从图中可以看出，CA 随 ZrO₂ 粒径的增加变化较小，CA 均大于 120°，但 ≤130°，不满足超疏水性的要求。这可能是因为，不同粒径的 ZrO₂ 颗粒形

成相似的粒子团分布在 PDMS 表面, 具有相似的褶皱粗糙结构, 随着 ZrO₂ 粒径的增加, 所形成的粒子团的直径增加, 局部粗糙结构增加, 但不满足超疏水性对于微/纳粗糙结构的要求, 且 ZrO₂ 粒子由于自身的亲水性, 对于水滴具有黏附作用, SA 很大, 水滴难以滚落。

ZrO₂ 粒径对 PDMS/ZrO₂ 薄膜太阳光反射率和红外发射率的影响如图 6b~c 所示。由图 6b 可知, 随着 ZrO₂ 粒径的增加, 薄膜的太阳光反射率呈现先增加后降低的趋势, 当 ZrO₂ 粒径为 500 nm 时, PDMS/ZrO₂ 薄膜表面的太阳光反射率最高, 可达 93.0%。这是由于亲水 ZrO₂ 粒子会与 PDMS 产生界面作用, 在热固化下形成褶皱, ZrO₂ 粒径越小, 越易形成粒子团。而此时 ZrO₂ 粒子分布均匀, 使得薄膜表面褶皱较少, 较为平整, ZrO₂ 粒子可以充分折射太阳光, 使其具有较好的太阳光反射率; 进一步增加 ZrO₂ 粒径, 薄膜的太

阳光反射率反而下降, 这可能是因为 ZrO₂ 粒径过大, 少量的粒子也会形成较大粒径的粒子团, 无法充分对太阳光进行折射, 太阳光反射率有所降低。从图 6c 中可以看出, 红外发射率曲线无论是在 2.5~25 μm 或是在大气透明窗口 8~13 μm 波长范围均存在一定的交叉起伏, 经计算得出采用粒径为 50、100、200、500 nm 和 1~2 μm 的 ZrO₂ 颗粒制备薄膜的红外发射率分别为 88.85%、89.01%、90.14%、90.78% 和 89.17%, 呈先增大后减小的趋势。因此, 选定 ZrO₂ 粒径为 500 nm 作为制备该膜的最优条件, 后续所述薄膜中所采用的 ZrO₂ 的粒径均为 500 nm。

2.3 喷涂液中 SiO₂ 用量对 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜润湿性和光学性能的影响

喷涂液中 SiO₂ 用量对 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜表面形貌的影响如图 7a~e 所示, 对 CA 和 SA 的影响如图 7f 所示。

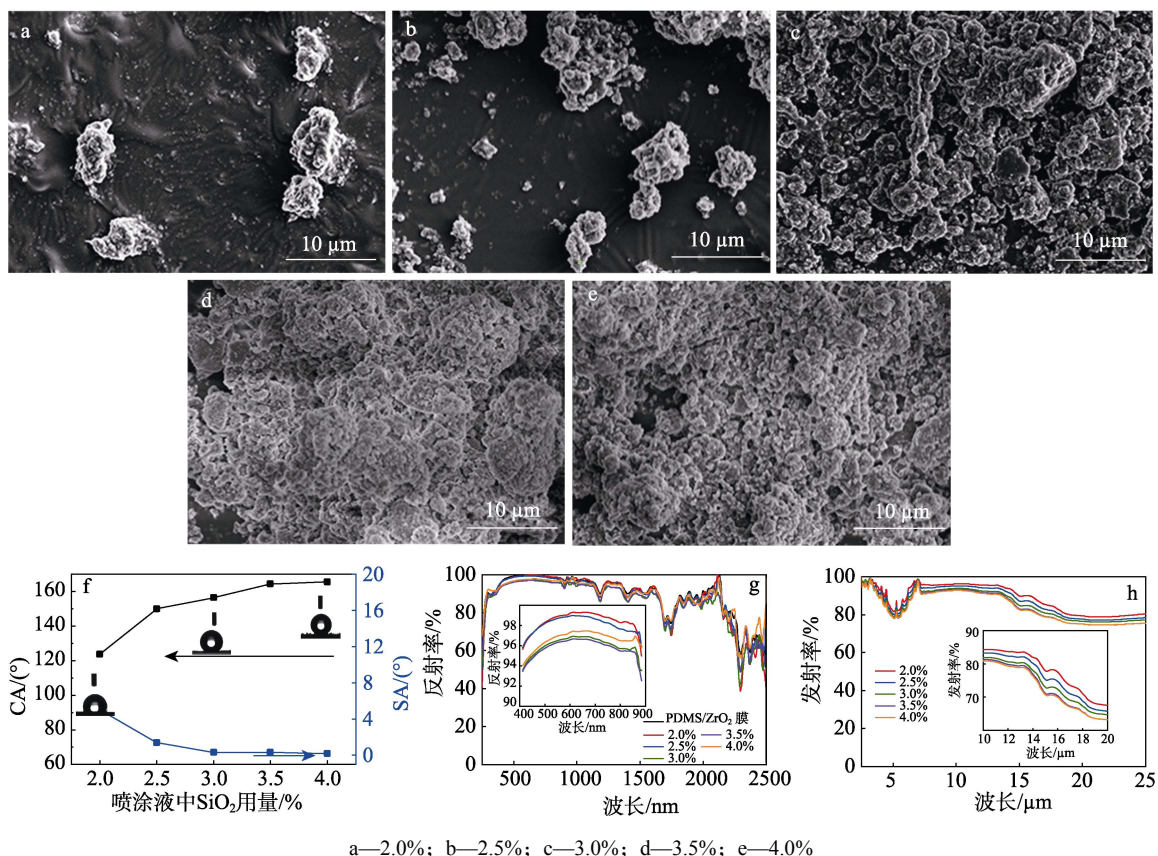


图 7 不同 SiO₂ 用量的 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜的 SEM 图 (a~e); 喷涂液中 SiO₂ 用量对 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜 CA 和 SA (f)、太阳光反射率 (g) 及红外发射率 (h) 的影响

Fig. 7 SEM images of PDMS/ZrO₂/SiO₂ films with different dosage of SiO₂ (a~e); Effects of SiO₂ dosage in spray solution on CA and SA (f), spectral sunlight reflectance (g) and spectral infrared emittance (h) of PDMS/ZrO₂/SiO₂ films

从图 7a~f 中可观察到, 随着喷涂液中 SiO₂ 用量的增加, 薄膜表面 SiO₂ 粒子量更多, 分布更广、更均匀, 对原有 PDMS/ZrO₂ 薄膜覆盖更完全。当 SiO₂ 用量为 2.0% 时, 由于 SiO₂ 量较少无法覆盖薄膜表面, 薄膜表面有部分纳米粒子团聚而零星分布在

PDMS/ZrO₂ 薄膜上, 此时 CA 较小, SA 较大; 当 SiO₂ 用量增加至 3.0% 时, SiO₂ 用量足够均匀覆盖在 PDMS/ZrO₂ 薄膜表面上, 形成微/纳粗糙结构, 薄膜表面呈超疏水性。而进一步增加 SiO₂ 用量为 3.5% 时, 尽管薄膜的超疏水性由于疏水 SiO₂ 的作用有所提高,

但是 SiO_2 用量过多会造成有限的 PDMS 无法对其进行包裹黏着, 从而会引起 SiO_2 在薄膜表面过多堆积, 容易发生脱落, 反而会影响微/纳粗糙结构的保持。

喷涂液中 SiO_2 用量对 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜太阳光反射率和红外发射率的影响如图 7g~h 所示。由图 7g 可知, 薄膜的太阳光反射率较原始 PDMS/ ZrO_2 薄膜有所降低。随着 SiO_2 用量的增加, 呈现先降低后增加的趋势, 但变化不大。这可能是因为, PDMS/ SiO_2 喷涂液覆盖了原有 PDMS/ ZrO_2 薄膜, 降低了 ZrO_2 粒子对太阳光的折射作用, 因而太阳光反射率有所降低。当 SiO_2 用量为 2.0% 时, 太阳光反射率变化不大, 这可能是因为此时 SiO_2 量较少, 虽然对太阳光反射率的影响不大, 但此时疏水性较差。当 SiO_2 用量增至 3.0% 时, 太阳光反射率有所降低, 但仍高达 95.3%。进一步增加 SiO_2 用量 $\geq 3.5\%$ 后, 太阳光反射率有所增加, 这可能是因为此时 SiO_2 纳米粒子用量较大, 形成的表面粗糙结构产生强烈的漫反射, 使得太阳光反射率提升。从图 7h 中可以看出, 红外发射率随 SiO_2 用量的增加逐渐减小, 这可能是因为 SiO_2 覆盖了原有 PDMS 基薄膜, 抑制了 PDMS 的红外发射, 但红外发射率变化不大, 并且均大于 90%, 这可能是由于 SiO_2 在 $10\ \mu\text{m}$ 左右所具有的声子极化作用使其具有优异的发射性能。因此, 选定喷涂液中 SiO_2 纳米粒子用量为 3.0% 作为制备该膜的最优条件。此后性能测试的薄膜都是最佳条件制备的, 具体条件为 ZrO_2 粒径为 500 nm, 喷涂液中 SiO_2 用量为 3.0%。

2.4 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜机械性能

对制备的具有相同 PDMS 浓度和喷涂分散液用量的未加任何纳米颗粒的纯 PDMS 薄膜、PDMS/ ZrO_2 薄膜和 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜的力学性能进行

了测试, 结果见图 8。

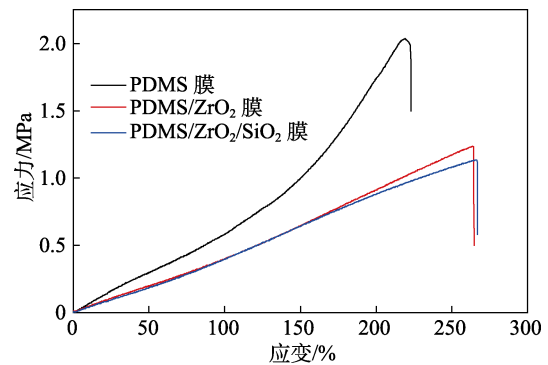


图 8 PDMS 薄膜、PDMS/ ZrO_2 薄膜和 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜应力-应变曲线

Fig. 8 Stress-strain curves of PDMS film, PDMS/ ZrO_2 film and PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 film

由图 8 可以看出, PDMS 薄膜断裂强度和断裂伸长率分别为 2.0344 MPa、219%, 展现出一定的可拉伸性能; PDMS/ ZrO_2 薄膜断裂强度和断裂伸长率分别为 1.2357 MPa、264%, 应力有所降低, 应变增大; PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜断裂强度和断裂伸长率分别为 1.1323 MPa、266%, SiO_2 对其影响较小。与纯 PDMS 薄膜相比, 复合薄膜的断裂强度降低, 断裂伸长率提高, 韧性提高。这可能是因为, 无机纳米粒子的引入提高材料韧性的同时, 增加了复合薄膜的缺陷点, 增大了材料发生断裂的可能, 降低了断裂强度。

2.5 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜润湿性

为了直观地体现所制备的 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜的表面润湿性, 将不同的液滴 (茶、咖啡、染色液滴、牛奶、果汁) 滴在最佳条件下制备的 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜表面, 如图 9a 所示。

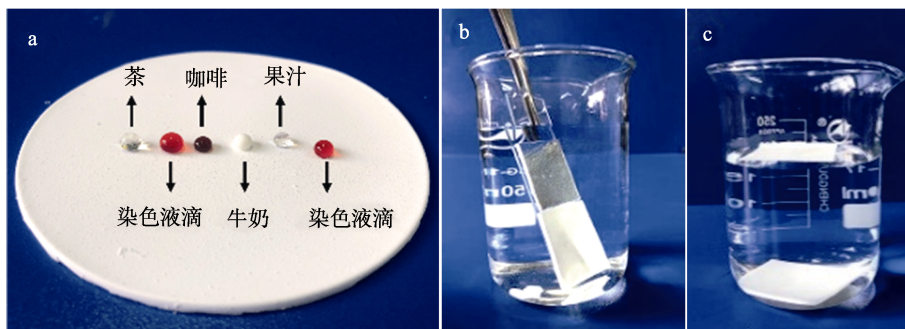


图 9 不同液滴在 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜表面的照片 (a); PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜 (上) 和 PDMS/ ZrO_2 薄膜 (下) 粘在玻璃片上并置于水中的照片 (b); 置于水中的 PDMS/ ZrO_2 薄膜 (水底) 和 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜 (水面) 的照片 (c)

Fig. 9 Photo of different droplets on PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 film (a); Photo of PDMS/ ZrO_2 film (top) and PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 film (bottom) stuck on glass and immersed in water (b); Free immersion of PDMS/ ZrO_2 film (bottom) and PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 film (top) in water (c)

可以看出, 不同的液滴在薄膜的表面均可呈球状, 表明薄膜具有优异的超疏水性。将 PDMS/ ZrO_2 薄膜和 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜用双面胶固定在同一

载玻片上并浸没在水中 (上为 PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜, 下为 PDMS/ ZrO_2 薄膜), 如图 9b 所示, PDMS/ ZrO_2 / SiO_2 薄膜表面显示出一层明显的银镜层, 而

PDMS/ZrO₂ 薄膜表面无任何变化。出现这种差异的原因是, PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜表面的粗糙结构捕获了大量的空气, 对入射光进行多次反射。为了进一步观察 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜表面的疏水性, 将 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜和 PDMS/ZrO₂ 薄膜裁剪成 3.5 cm × 3.5 cm 大小置于水中且不施加外力, 如图 9c 所示。可以发现, PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜会漂浮在水面上而不被润湿, 表现出良好的拒水性能, 而 PDMS/ZrO₂ 薄膜则会沉入水底。

2.6 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜降温性能

对 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜的户外辐射降温性能进行了测试, 见图 10。从图 10a~b 可以看出, 在炎热的夏季(温度 26.0~39.1 °C, 平均温度 32.8 °C, 相对湿度 29.8%~54.4%, 平均相对湿度 40.4%), 装置内空气温度最高可以上升至 45 °C。而在 6 h 的户外测试中, PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜可实现平均低于环境温度 9.99 °C、最高 12.3 °C 的制冷效果, 而商用制冷

材料则会升温 5.69 °C 左右。这可能是因为, 虽然商用铝制冷材料具有高的太阳光反射率, 但其中红外发射率较低, 限制了其热量向外辐射, 使得温度无法降低至环境温度以下, 反而升高。

图 10c~d 为冬季样品的户外实际辐射制冷性能表征。从图中可以看出, 在平均太阳光照强度为 368 W/m² 的寒冷冬天(温度 5.0~13.4 °C, 平均温度 9.2 °C, 相对湿度 33.7%~50.6%, 平均相对湿度 41.9%), 在 6 h 的户外测试中, PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜可实现平均 6.84 °C、最高 9.40 °C 的降温; 而 PDMS/ZrO₂ 薄膜在相同测试条件下, 平均降温为 5.91 °C, 低于 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜。这主要是因为, PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜相较于 PDMS/ZrO₂ 薄膜, 其表面的粗糙结构使得薄膜具有强烈的漫反射, 且 SiO₂ 中 Si—O 键在 10 μm 左右具有的声子极化共振作用有利于辐射制冷, 可以将更多的热量通过“大气透明窗口”向外太空进行辐射。

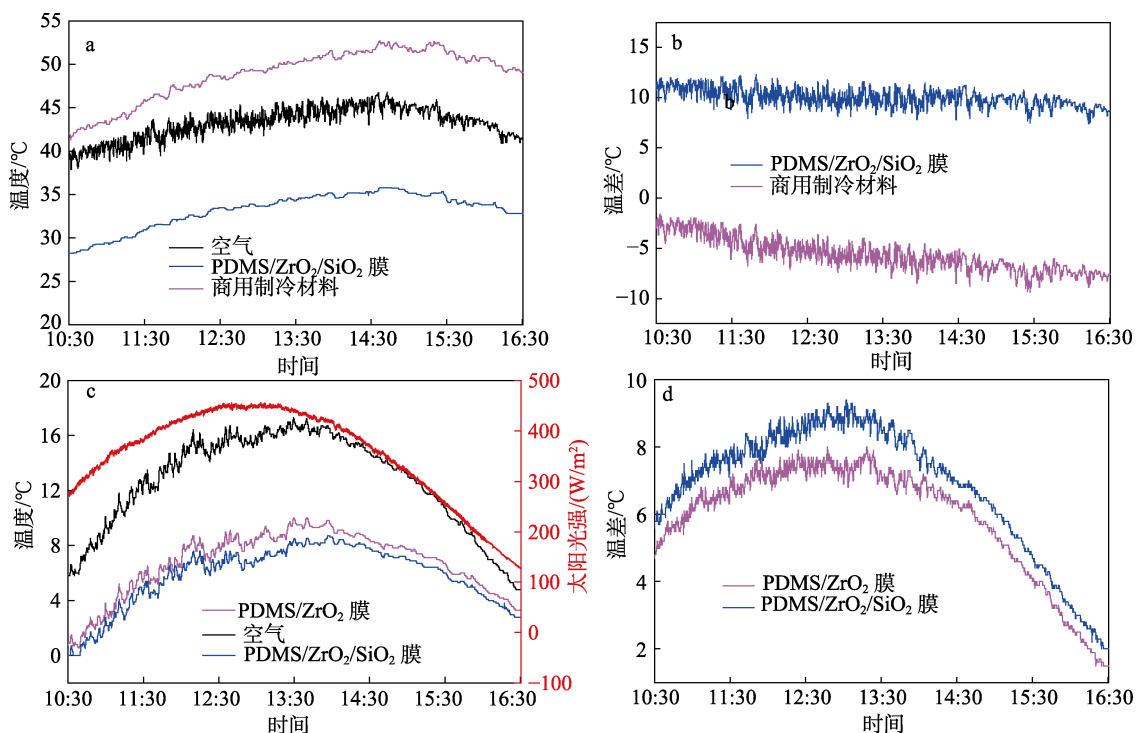


图 10 夏季户外辐射制冷性能测试过程中薄膜、商用制冷材料和空气的温度-时间关系图 (a); 对应于 a 中的薄膜相对于空气的温差与时间关系图 (b); 冬季户外辐射制冷性能测试过程中薄膜、商用制冷材料和空气的温度-时间关系图 (c); 对应于 c 中的薄膜相对于空气的温差与时间关系图 (d)

Fig. 10 Temperature-time relationship of the film, commercial cooling material and air during outdoor radiative cooling performance testing in summer (a); Time relation diagram of temperature difference between films in figure (a) and air (b); Temperature-time relationship of the film, commercial cooling material and air during outdoor radiative cooling performance testing in winter (c); Time relation diagram of temperature difference between films in figure (c) and air (d)

2.7 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜疏水稳定性和降温稳定性

对 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜在不同 pH 的溶液中浸泡 168 h 后的 CA 进行了测试, 见图 11a。由图 11a 可以

看出, 不同 pH 的溶液对薄膜的 CA 影响较小, CA 仍保持在 150° 以上。这是因为, 薄膜的超疏水表面的空气层有效地阻止了溶液和薄膜的接触, 从而避免了表

面结构的腐蚀破坏。这说明 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜的超疏水性具有较好的耐酸/碱稳定性。此外,对浸泡过 pH = 1 和 pH = 13 的溶液的样品进行进一步的户外降

温性能测试,结果如图 11b 所示。在强酸、强碱溶液中浸泡过的样品与原始样品温度基本一致,这表明薄膜的降温性能具有良好的耐酸/碱稳定性。

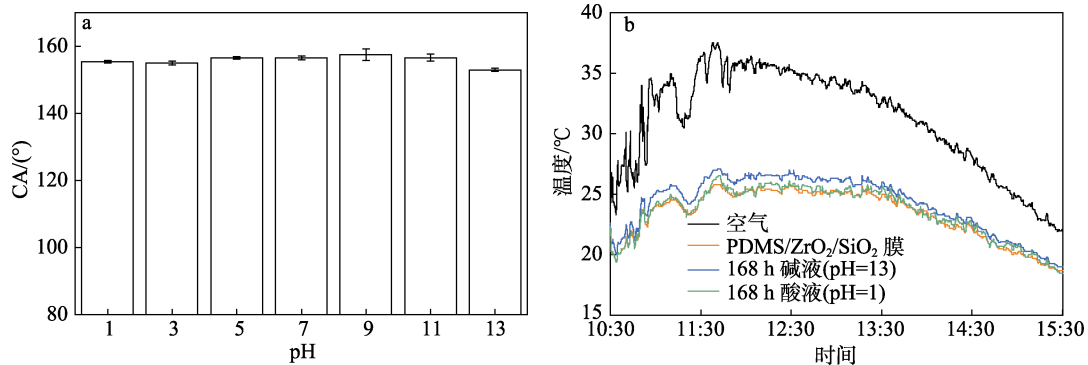


图 11 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜在不同 pH 溶液浸渍后 CA 的变化 (a) 及不同 pH 溶液浸渍 168 h 后户外辐射制冷性能测试过程中 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜的温度-时间关系图 (b)
 Fig. 11 CA of PDMS/ZrO₂/SiO₂ film in different pH solutions (a) and temperature-time relationship of PDMS/ZrO₂/SiO₂ film after 168 h immersion during outdoor radiative cooling performance testing (b)

图 12a 为 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜的 CA 和 SA 随紫外线照射时间的变化曲线。

面温度升高,促使材料内部疏水链段翻转至表面,增加了薄膜的表面能所致。在整个照射过程中薄膜表面的 CA 和 SA 基本保持不变,表明 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜的超疏水性具有优异的耐紫外光照稳定性。对紫外光照 168 h 后的薄膜的辐射降温稳定性进行测试,如图 12b 所示。在 6 h 的户外测试中,紫外光照处理后的样品的温度变化曲线与原始样品基本相同,这表明薄膜的降温性能具有良好的耐紫外光照稳定性。

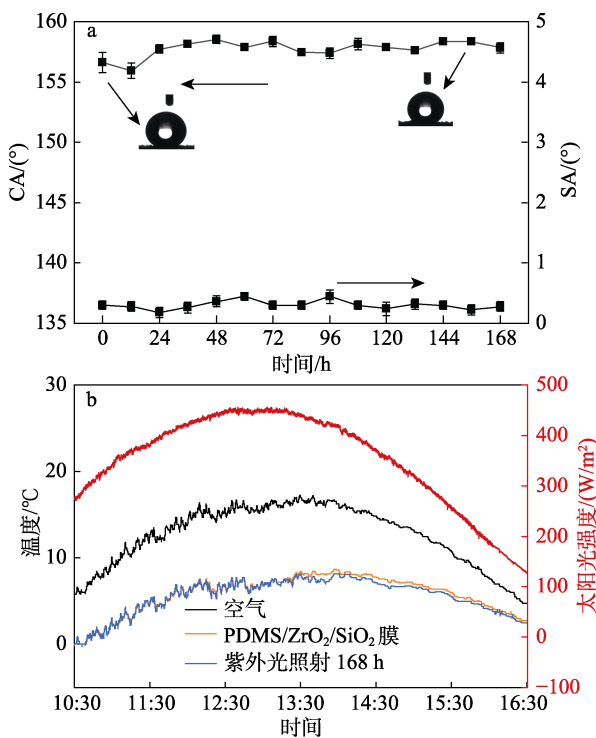


图 12 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜耐紫外光稳定性 (a) 及 168 h 紫外光照射后户外辐射制冷性能测试过程中薄膜的温度-时间关系图 (b)
 Fig. 12 Ultraviolet light resistance of PDMS/ZrO₂/SiO₂ film (a) and temperature-time relationship of PDMS/ZrO₂/SiO₂ film after 168 h exposure to UV irradiation during outdoor radiative cooling performance testing (b)

由图 12a 可知,在照射 24 h 后,薄膜表面的 CA 上升、SA 下降,这可能是因为紫外光照使得薄膜表

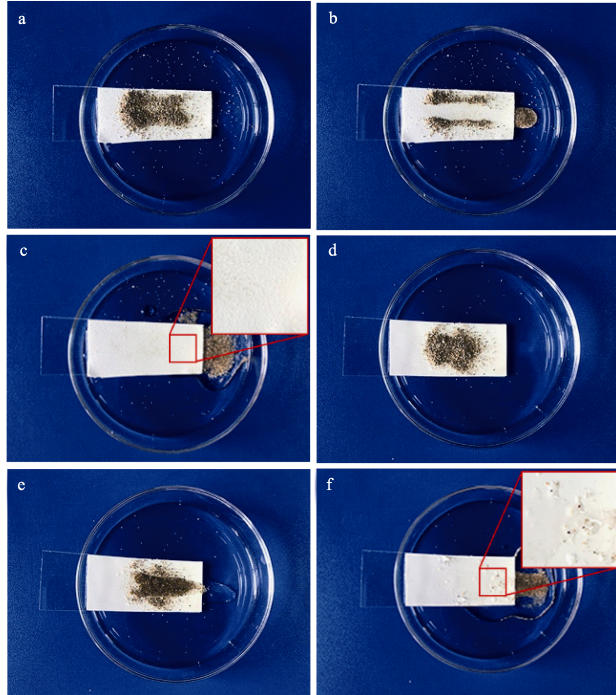
2.8 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜自清洁性

图 13 为 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 和 PDMS/ZrO₂ 薄膜的自清洁效果图。

由图 13a~c 可以看出,水滴从 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜表面滚落的同时污物会被带走,使薄膜表面重新恢复到清洁的状态。而当用水滴以一定高度滴在 PDMS/ZrO₂ 薄膜上,污染物会在 PDMS/ZrO₂ 薄膜表面有黏附,水滴无法完全带走表面的沙子,如图 13d~f 所示。这种现象主要归因于两方面原因:一方面是 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜对水滴的低黏附性使水滴在该表面易于滚动难以停留;另一方面是污物与水滴之间的亲和性大于其与薄膜之间的亲和性,所以水滴从 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜表面滚落时会将会将表面的污物带走。由此可以看出,PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜具有优异的自清洁性,使其表面不受泥土污染。

对自清洁前后的 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜及污染的 PDMS/ZrO₂ 薄膜的户外降温性能进行测试,结果如图 13g~h 所示。在 6 h 的户外测试中,自清洁后的 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜的降温曲线与原始薄膜相似,相比空气可平均降温 5 °C 左右。然而,污染的

PDMS/ZrO₂ 薄膜显示出比环境温度平均高 10 °C, 这是因为污染物在可见光范围的吸收率较高, 其吸收的太阳光转化成了热能, 加热了表面, 对材料的辐射降温性能影响较大。



a~c—PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜; d~f—PDMS/ZrO₂ 薄膜
图 13 薄膜的自清洁测试照片 (a~f); 薄膜对辐射制冷的稳定性 (g); 对应样品与空气的温差 (h)

Fig. 13 Photos of self-cleaning test of thin films (a~f); Stability of thin films to radiative refrigeration (g); Temperature difference of the corresponding samples (h)

2.9 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜耐机械摩擦稳定性

通过手指摩擦测试和砂纸摩擦测试考察薄膜的耐机械摩擦性能。图 14a 为人为摩擦过程图, 先将

PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜对折, 再用手指前后摩擦, 摩擦 30 次后, 水滴在其表面呈圆球状, 依然为超疏水性, 如图 14a₄ 中插图所示。

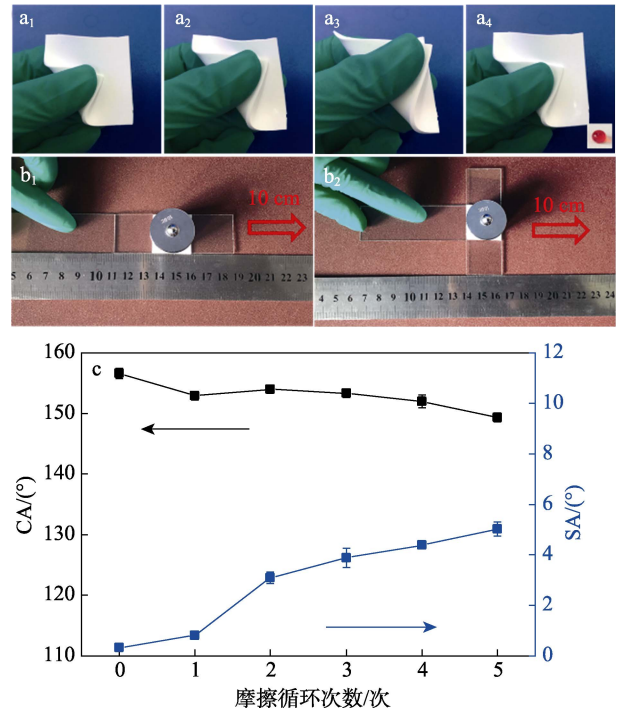


图 14 人为摩擦过程 (a); PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜摩擦循环 1 个周期的光学照片 (b); 600 目砂纸摩擦 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜 0~5 个循环后的 CA 和 SA 图 (c)

Fig. 14 Process of man-made friction (a); Photos of one cycle of sandpaper abrasion for PDMS/ZrO₂/SiO₂ film (b); CA and SA of PDMS/ZrO₂/SiO₂ film after abrasion of 0~5 cycles on 600 mesh sandpaper (c)

这可能是由于, PDMS 具有一定的黏结性和耐磨性。为了定量评估 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜的耐机械摩擦性能, 对砂纸打磨不同循环次数的样品的 CA 和 SA 进行测量。图 14b 为薄膜在外力作用下沿直尺前行图, 经过 0~5 次的循环摩擦后, 得到 CA 和 SA 随摩擦次数的变化, 如图 14c 所示。由图中可以看出, 随着摩擦循环次数的增加, 薄膜的 CA 减小, SA 增大。这主要归因于两方面原因: 一方面是超疏水表面的结构较脆弱, 在摩擦过程中, 薄膜表面的粗糙结构被破坏, 逐渐消失, 只剩下砂纸打磨产生的粗糙度, 薄膜整体粗糙度降低; 另一方面是底层的 PDMS/ZrO₂ 薄膜随着砂纸的打磨暴露出来, ZrO₂ 具有亲水性, 使得整体 CA 减小, SA 增加。随着循环摩擦次数增加到 5 次时, CA 降低到 149.3°±2°, SA 大于 5°。

3 结论

通过将 PDMS/ZrO₂ 分散液浇铸成膜得到辐射

制冷薄膜,结合 PDMS 的高红外发射率和低表面能、ZrO₂ 的高折射率以及 SiO₂ 的粗糙结构和高发射率,使用 PDMS/SiO₂ 喷涂液对其进行疏水化处理得到表面具有粗糙结构的超疏水辐射制冷 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜。当 ZrO₂ 粒子粒径为 500 nm、SiO₂ 用量为 3.0% 时,薄膜的疏水性和辐射制冷性能最好。所制得的薄膜的表面 CA 可达 156°±2°, SA 小于 1°,结合 PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜的超疏水性和低黏附性使其具有优异的自清洁性。太阳光反射率可达 95.3%,红外发射率大于 90%,具有优异的光学性能。在实际户外测试中,可实现最高 12.3 °C、平均 9.99 °C 的辐射制冷效果。优异的超疏水性使薄膜在不同 pH 溶液浸泡 168 h 后和在紫外灯照射持续照射 168 h 后仍具有超疏水性,其平均降温效果与原始薄膜相差不多,具有一定的稳定性。PDMS/ZrO₂/SiO₂ 薄膜的超疏水性经手指摩擦 30 次和砂纸打磨 5 个摩擦循环后仍具有超疏水性。其制备方法操作简便,为以后制备具有耐久性的超疏水辐射降温材料提供了思路,有望实现超疏水辐射降温材料的大规模制备。

参考文献:

- [1] JEREMY N M. Tackling climate change through radiative cooling[J]. *Joule*, 2019, 3(9): 2057-2060.
- [2] DONGWOO C, MINGEON K, PIL-HOON J, *et al.* Spectrally selective inorganic-based multilayer emitter for daytime radiative cooling[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(7): 8073-8081.
- [3] GRANQVIST C G, HJORTSBERG A. Radiative cooling to low temperatures: General considerations and application to selectively emitting SiO films[J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52: 4205.
- [4] GRANQVIST C G, HJORTSBERG A, ERIKSSON T S. Thin solid films radiative cooling to low temperatures with selectivity IR-emitting surfaces[J]. *Thin Solid Films*, 1982, 90(2): 187-190.
- [5] LIN K X, CHAO L, LEE H H, *et al.* Potential building energy savings by passive strategies combining daytime radiative coolers and thermochromic smart windows[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2021, 28: 101517.
- [6] XUE X, QIU M, LI Y W, *et al.* Creating an eco-friendly building coating with smart subambient radiative cooling[J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(42): 1906751.
- [7] XIA T, WANG H. High reflective polyethylene glycol terephthalate package layer for passive daytime radiative cooling in photovoltaic cells[J]. *Solar Energy*, 2022, 237: 313-319.
- [8] WANG Z, KORTGE D, ZHU J, *et al.* Lightweight, passive radiative cooling to enhance concentrating photovoltaics[J]. *Joule*, 2020, 4(12): 2702-2717.
- [9] ZENG S N, PIAN S J, SU M Y, *et al.* Hierarchical-morphology metafabric for scalable passive daytime radiative cooling[J]. *Science*, 2021, 373(6555): 692-696.
- [10] ZHANG X S, YANG W F, SHAO Z W, *et al.* A moisture-wicking passive radiative cooling hierarchical metafabric[J]. *ACS Nano*, 2022, 16(2): 2188.
- [11] ZHOU L, SONG H M, LIANG J W, *et al.* A polydimethylsiloxane-coated metal structure for all-day radiative cooling[J]. *Nature Sustainability*, 2019, 2: 718.
- [12] WANG X, LIU X H, LI Z Y, *et al.* Scalable flexible hybrid membranes with photonic structures for daytime radiative cooling[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 30(5): 1907562.
- [13] WANG H D, XUE C H, GUO X J, *et al.* Superhydrophobic porous film for daytime radiative cooling[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 24: 101100.
- [14] WEI R X (韦任轩), XUE C H (薛朝华). Preparation and properties of wear-resistant superhydrophobic films with porous structure[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 914-919.
- [15] LI H G (李回归), XUE C H (薛朝华), JIA S T (贾顺田). Preparation and anti-icing/deicing properties of carbon black/PDMS photothermal superhydrophobic coating[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(5): 934-940.
- [16] LIAO Z F (廖正芳), ZHANG W (张伟), MENG X Q (孟小琪), *et al.* Preparation of sprayable superhydrophobic material based on tannic acid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(5): 893-897.
- [17] ZHOU X T, LIU J, LIU W D, *et al.* Fabrication of stretchable superamphiphobic surfaces with deformation-induced[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(10): 2107901.
- [18] LI H, LUO Y D, YU F Y, *et al.* Simple and scalable preparation of robust and magnetic superhydrophobic papers by one-step spray-coating for efficient oil-water separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 640: 128449.
- [19] WANG K, LUO G L, GUO X W, *et al.* Radiative cooling of commercial silicon solar cells using a pyramid-textured PDMS film[J]. *Solar Energy*, 2021, 225: 245.
- [20] GAO K, SHEN H L, LIU Y W, *et al.* Random inverted pyramid textured polydimethylsiloxane radiative cooling emitter for the heat dissipation of silicon solar cells[J]. *Solar Energy*, 2022, 236: 703-711.
- [21] ZHANG Y B (张玉博). Study on materials and structures based on radiative cooling coatings in buildings[D]. Yichang: China Three Gorges University (三峡大学), 2021.
- [22] YANG J N, GAO X D, WU Y Q, *et al.* Nanoporous silica microspheres-poly(methylpentene) (TPX) hybrid films toward effective daytime radiative cooling[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 206: 110301.
- [23] MA H C, YAO K Q, DOU S L, *et al.* Multilayered SiO₂/Si₃N₄ photonic emitter to achieve high-performance all-day radiative cooling[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2020, 212: 110584.
- [24] CUI W H, WANG T, YAN A L, *et al.* Superamphiphobic surfaces constructed by cross-linked hollow SiO₂ spheres[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 400: 162.
- [25] GAO Q, WU X M, SHI F Y, *et al.* Novel superhydrophobic NIR reflective coatings based on montmorillonite/SiO₂ composites for energy-saving building[J]. *Construction and Building Materials*, 2022, 326: 126998.