高紫外反射 ZnO/SiO_2 复合粉体制备及其热控涂层性能研究

王萌[1]，雷辉[1]，姜舟[1]，孙理理[1]，马剑钢[2]，贺晨[1]，李俊峰[1]

（1.航天材料及工艺研究所，北京 100076；2.东北师范大学，长春 130024）

摘　要：目的 以 ZnO/SiO_2 复合粉体为填料，开展新型热控涂层制备方法研究，提高传统白色热控涂层的紫外反射率，研制出具有太阳全光谱高反射性能的热控涂层。**方法** 以硫酸锌和硅酸钠为原料，采用常温化学合成与高温热处理相结合的方法制备 ZnO/SiO_2 复合粉体，通过 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜及紫外可见分光光度计等仪器，对复合粉体的微观结构及光学性能进行表征。然后以 ZnO/SiO_2 复合粉体为填料，以无机硅酸钾为粘结剂，制备了 ZnO/SiO_2 热控涂料，通过不同颜基比和厚度的优化，得到了太阳全光谱（200~2600 nm）高反射白色热控涂层的制备方法。**结果** 研制的 ZnO/SiO_2 复合粉体在紫外波段的反射率均大于 88%，与传统 ZnO 粉体相比具有明显提升。当以无机硅酸钾为粘结剂、颜基比为 2:1、喷涂厚度为 100~140 μm 时，所制备涂层在太阳全光谱呈现高反射特性，此时涂层的太阳吸收比为 0.12，红外发射率为 0.92。**结论** ZnO/SiO_2 热控涂层具有优异的热控性能，与传统白色热控涂层相比具有更低的吸收比，同时在太阳全光谱具有高反射特性，可以满足新一代大功率卫星长寿命和高效散热的技术需求。

关键词：ZnO/SiO_2；热控涂层；高反射；太阳光谱；太阳吸收比；红外发射率

中图分类号：TG174.44　**文献标识码：**A　**文章编号：**1001-3660(2020)12-0050-05

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.12.008

Preparation of Highly Ultraviolet Reflective ZnO/SiO_2 Composite Powder and Properties of Its Thermal Control Coatings

WANG Meng[1], LEI Hui[1], JIANG Zhou[1], SUN Li-li[1], MA Jian-gang[2], HE Chen[1], LI Jun-feng[1]

(1.Aerospace Research Institute of Materials&Processing Technology, Beijing 100076, China;
2.Northeast Normal University, Changchun 130024, China)

ABSTRACT: Regarding to the problem of low reflection in ultraviolet band of existing white thermal control coatings, ZnO/SiO_2 was used as pigment to prepare a new type of thermal control coating with high reflection in full solar spectrum. With zinc sulphate and sodium silicate as raw materials, ZnO/SiO_2 composite powder was synthesized via the combined method of chemosynthesis and high-heat treatment. The crystal morphology and microstructure of ZnO/SiO_2 composite powder were observed by XRD, SEM and TEM, and the optical performance of ZnO/SiO_2 was characterized by UV/Vis spectrophotometer. The thermal control coating was prepared with ZnO/SiO_2 composite powder as pigment and potassium metasilicate as adhesive.

收稿日期：2020-10-31；**修订日期：**2020-11-24

Received: 2020-10-31; **Revised:** 2020-11-24

作者简介：王萌（1993—），女，硕士研究生，工程师，主要研究方向为热控涂层材料。邮箱：mengmeng1993@163.com

Biography: WANG Meng (1993—), Female, Master, Engineer, Research focus: thermal control coatings. E-mail: mengmeng1993@163.com

引文格式：王萌，雷辉，姜舟，等. 高紫外反射 ZnO/SiO_2 复合粉体制备及其热控涂层性能研究[J]. 表面技术, 2020, 49(12): 50-54.

WANG Meng, LEI Hui, JIANG Zhou, et al. Preparation of Highly Ultraviolet Reflective ZnO/SiO_2 Composite Powder and Properties of Its Thermal Control Coatings[J]. Surface technology, 2020, 49(12): 50-54.

By analyzing the optical performance of various pigment-to-adhesive ratios and thicknesses, the best coating formula which has the minimum solar absorptance was confirmed. The results showed that ultraviolet absorptance of ZnO/SiO_2 composite powder was 0.09, and the reflection in ultraviolet band of ZnO/SiO_2 was above 88% which was much higher than traditional ZnO pigment, proved better optical properties. The mainly mechanism of the higher reflection is the refractive index of ZnO and SiO_2 was quite different so that the reflection and refraction produced at the interface between them were stronger, according to this principle, ZnO/SiO_2 overcome the problem of lower ultraviolet reflectance. After optimized experiments, preparation method of the thermal control coating was obtained: pigment-to-adhesive ratio is 2:1 and the thickness of the coating is 100~140 μm. The solar absorptance and infrared emittance of optimized ZnO/SiO_2 thermal control coating was 0.12 and 0.92, respectively. Comparing to traditional ZnO thermal control coatings, the ZnO/SiO_2 thermal control coating performs better in reflection of ultraviolet band, and at the same time, equipped with high reflection in full solar spectrum. In conclusion, the ZnO/SiO_2 thermal control coating has a good application prospect in the new generation of spacecraft as it can satisfy the needs of high efficiency and long service life.

KEY WORDS: ZnO/SiO_2; thermal control coating; high reflection; solar spectrum; solar absorptance; infrared emittance

热控涂层是空间飞行器热控系统所采用的一种重要材料，其原理是利用自身的太阳吸收比和红外发射率来实现对航天器和其内部仪器设备表面温度的调控[1-5]。经过近几十年的发展，国内低吸收/高发射热控涂层已经形成了一系列成熟的牌号，广泛应用于高低轨道环境的各个卫星型号[6]。目前常用的白色热控涂层的红外发射率可以满足使用需求，但在太阳光谱紫外波段吸收比高，过多的紫外光吸收会引起涂层粘结剂裂解老化，导致涂层寿命末期太阳吸收比退化明显，涂层使用末期辐射散热能力极大下降，为了将温度控制在较低的水平，只能增大辐射器的面积，影响了辐射器的结构和尺寸设计，难以满足新一代大功率有效载荷卫星高效散热和减重需求[7-11]。

涂层紫外波段的吸收很大程度是由填料导致，目前广泛应用的白色热控涂层的填料为 ZnO 类，其自身在红外波段具有较高的反射率，但由于紫外波段具有较大的吸收，大大影响了涂层的太阳吸收比[12]。近年来为进一步提升涂层的热控性能，业内研究人员开始研究高紫外反射填料体系。张文林等人[13]以溶胶凝胶法制备铈基氧化物材料（YCO-S），经表征 YCO-S 粉体在紫外波段的反射率达到 70%，对于传统 ZnO 热控涂层填料来说，紫外波段的反射率得到了极大改善。孙辉等人[14]以纳米 ZnO 和介孔材料 SBA-15 为原料，通过高温烧结的方式制备出高紫外反射型 ZnO/SBA-15 填料并制备成热控涂层，其表现出优异的光学性能。

SiO_2 等宽禁带氧化物，在紫外光波段吸收率较小，通过对 ZnO 进行包覆改性，在提高 ZnO 紫外反射率方面有很大潜力。文献[15]曾报道 ZnO/SiO_2 复合粉体可以降低 ZnO 的光催化性能，同时作为涂层填料时，可以有效提升涂层的抗空间紫外辐照能力。但对于 ZnO/SiO_2 复合粉体用于高紫外反射填料的研究目前尚未见报道，ZnO/SiO_2 复合粉体作为热控涂层填料的吸收和发射特性仍有待研究。本文以硫酸锌和硅酸钠为原料，采用常温化学合成结合高温热处理的方法制备了高紫外反射型 ZnO/SiO_2 复合粉体，并以制备的粉体为填料，以无机硅酸钾作为粘结剂，制备太阳全光谱高反射热控涂层，明确了填料、粘结剂与涂层光学特性的相互影响关系，建立了热控涂层低太阳吸收比的实现方法，同时探究了涂层厚度对涂层光学性能与表面状态的影响，为新一代轻量化卫星热控涂层和紫外探测下军事目标伪装防护涂层的研制和应用储备必要方法。

1　实验

1.1　ZnO/SiO_2 填料制备

首先，在室温条件下配制 0.5 mL/L 的硫酸锌溶液（pH=5，$Zn_2SO_4·7H_2O$，AR，北京化工厂）和 1 mL/L 的硅酸钠溶液（pH=12，$Na_2SiO_3·9H_2O$，AR，天津市华东试剂厂）。其次，将硫酸锌溶液快速注入到硅酸钠溶液中，生成白色的胶状溶液，室温陈化 12 h。最后，将胶状溶液进行反复水洗后，置于 80 ℃的烘箱中烘干，烘干后转移到 250 ℃马弗炉中烧结 2 h，经球磨后获得白色 ZnO/SiO_2 复合粉体材料[16]。反应所依据的方程式为：$Na_2SiO_3+ZnSO_4→SiO_2+ZnO+Na_2SO_4$。

1.2　涂层制备

以制备的 ZnO/SiO_2 复合粉体为填料，分别以不同质量比与硅酸钾溶液混合均匀制备成不同颜基比的涂料，采用空气喷涂工艺，在 50 mm×50 mm 规格的铝合金基材上制备 ZnO/SiO_2 涂层。

1.3 性能表征

采用 UV/Vis 光谱仪（Lambda 950，USA）测试填料粉体太阳光谱反射率曲线和太阳吸收比。采用 X 射线衍射仪（D/MAX-2500，JPN，λ=0.154 06 nm）对粉体晶体结构进行表征。采用扫描电子显微镜

（S-4800，JPN）对粉体形貌进行表征。粉体的微观结构采用透射电子显微镜（JEM2100F，JPN）进行表征。光致发光谱使用激光拉曼光谱仪进行测试（JOBIN YVON，FR，光源：325 nm He-Cd 激光器）。采用 UV/Vis 光谱仪（Lambda 950，USA）测试涂层太阳光谱反射率曲线和太阳吸收比。采用 AE 辐射计（Keithley8009，USA）测试涂层的红外发射率。采用涡流测厚仪（Qnix4500，GER）测试涂层厚度。

2　结果及分析

2.1　ZnO/SiO_2 复合粉体物相与光学性能表征

首先，对制备的粉体材料进行 X 射线衍射表征其结构。图 1 给出了粉体材料的 XRD 图谱，图中有三个明显的衍射峰，分别位于 31.2°、34.3°、36.2°附近，与标准的 PDF 卡片（JCPDS NO.36-1451）对比后，可知上述三个衍射峰分别对应于六角纤锌矿结构的 ZnO (100)、(002)、(101)晶面的衍射。同时，在 25°~40°之间，有一个明显的包络，来自于非晶 SiO_2。由此可见，制备出的白色粉体是由 ZnO/SiO_2 复合而成。

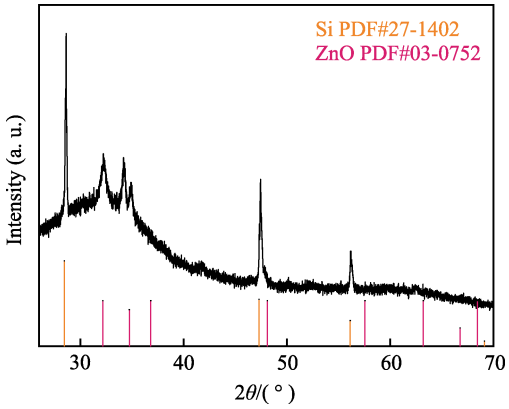
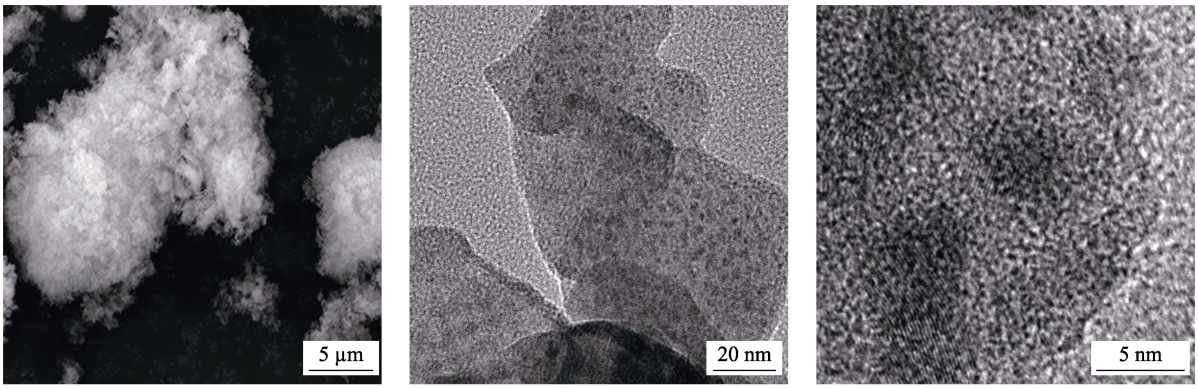


图 1　ZnO/SiO_2 复合白色粉体 XRD 图谱

Fig.1 XRD of ZnO/SiO_2

分别对制备的 ZnO/SiO_2 复合粉体的微观形貌进行表征，图 2 给出了烧结后得到的 ZnO/SiO_2 粉体的扫描电镜图和不同放大倍数的透射电子显微镜图。从扫描电镜图（图 2a）可以初步发现，ZnO/SiO_2 复合粉体由大量直径为几十纳米的小颗粒团聚而成，进一步通过透射电镜表征（图 2b、c）可以看到，组成粉体的纳米颗粒的尺寸约 50 nm，其中分散有大量的点状微粒。根据透射电子显微镜的成像原理，元素序数较大的原子对电子的散射效应强，在明场条件下颜色较深。因此，可以判断分散的点状微粒为 ZnO，而周围颜色较浅的部分为 SiO_2。图 2c 给出了 ZnO/SiO_2 复合粉体的高分辨透射电子显微镜图，可以观察到点状微粒清晰的晶格结构，而周围浅色部分没有清晰的晶格结构，是属于非晶的 SiO_2。电镜结果进一步证明制备出 ZnO/SiO_2 复合纳米结构，其中 ZnO 以量子点形式均匀分散在非晶 SiO_2 当中。



a 扫描电镜图　　b 透射电子显微镜图　　c 高分辨透射电子显微镜图

图 2　ZnO/SiO_2 复合白色粉体微观形貌图

Fig.2 SEM and TEM of ZnO/SiO_2: (a) SEM of ZnO/SiO_2, (b) TEM of ZnO/SiO_2, (c) HRTEM of ZnO/SiO_2

图 3 给出了 ZnO/SiO_2 复合白色粉体的光致发光谱图。已知 ZnO 的禁带宽度为 3.37 eV，激子束缚能为 60 meV，在室温下能够观察到显著的紫外发光。此外，由于本征缺陷的大量存在，会在带隙中间形成大量缺陷能级，产生覆盖整个可见光波段的光发射。图 3 中 380 nm 附近的紫外发光峰与文献报道的 ZnO 的激子发射十分相近，而且半宽度较小，说明 ZnO 量子点的尺寸分布均匀，而 440 nm 和 530 nm 附近较宽的发光带则可能由 ZnO 中缺陷能级上的跃迁引起的。通常，由于 ZnO 量子点的比表面积大，缺陷密度往往更高，发光谱中紫外发光强度往往较弱，而可见发光强度更强。图 3 中较强的紫外发光说明表面 SiO_2 镶嵌的 ZnO 量子点的结晶质量良好，缺陷密度相对较低，这可能与非晶 SiO_2 对 ZnO 表面的钝化作用有关。

分别对制备的 ZnO/SiO_2 和购买的 ZnO 粉体进行光学性能表征，图 4 为 ZnO/SiO_2 复合粉体与 ZnO 粉体的太阳光谱反射率曲线，可以看到制备的 ZnO/SiO_2 复合粉体在紫外波段的反射率相比 ZnO 有显著提高，粉体紫外反射率均在 88%以上。这可能是由于在 ZnO

外包覆 SiO_2 结构，借助了 SiO_2 与 ZnO 之间折射率的差异，在二者界面之间产生更强烈的反射和折射，克服了 ZnO 粉体在紫外光波段反射率不足的缺点，实现了复合填料的高紫外反射。

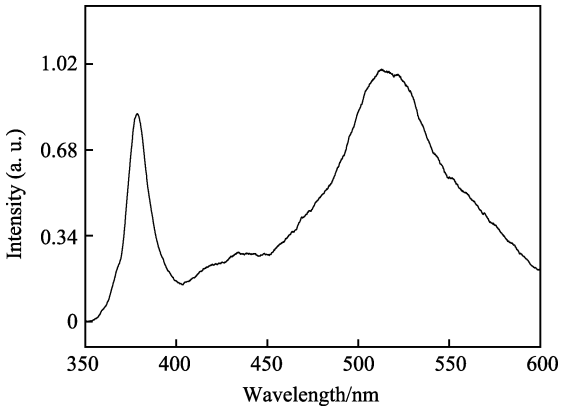


图 3　ZnO/SiO_2 复合白色粉体光致发光谱图
Fig.3 PL curve of ZnO/SiO_2

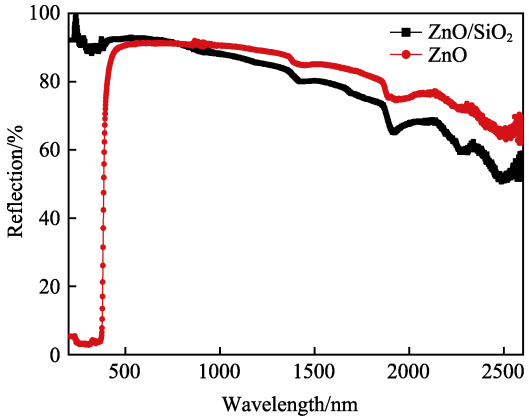


图 4　ZnO/SiO_2 复合粉体与 ZnO 粉体反射率曲线
Fig.4 Spectral reflectance curves of ZnO/SiO_2 and ZnO

分别对两种粉体的太阳吸收比和紫外吸收比进行测试，结果见表 1，可知 ZnO/SiO_2 复合粉体紫外波段的吸收比为 0.09，远小于 ZnO 粉体，同时 ZnO/SiO_2 复合粉体的太阳吸收比与 ZnO 相比也有所降低，证明了其作为低吸收热控涂层填料的可行性。

表 1　ZnO/SiO_2 复合白色粉体与 ZnO 吸收比
Tab.1 Absorptance of ZnO/SiO_2 and ZnO

Types of powder	Solar absorptance (200~2600 nm)	Ultraviolet absorptance (200~400 nm)
ZnO/SiO_2	0.11	0.09
ZnO	0.14	0.80

2.2　颜基比对涂层性能的影响

以 ZnO/SiO_2 复合粉体为填料，无机硅酸钾为粘结剂，分别以四种颜基比制备厚度为 100 μm 的热控涂层，其太阳光谱反射率曲线如图 5 所示。

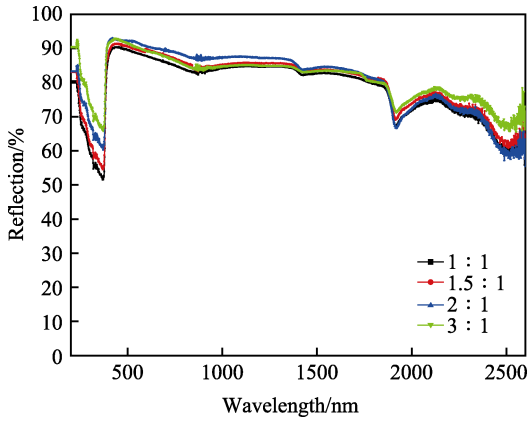


图 5　不同颜基比 ZnO/SiO_2 热控涂层反射率曲线
Fig.5 Solar spectral reflectance curves of ZnO/SiO_2 thermal control coatings with different pigment-to-adhesive ratios

由图 5 可以看出，当涂层厚度相近时，随着颜基比的增加，涂层在紫外波段的反射率逐渐提高，当颜基比为 3 时，涂层紫外波段的反射率达到最佳，同时太阳全光谱反射率均大于 65%。这是由于粘结剂所占比例越少，涂层表面暴露出的填料越多，且 ZnO/SiO_2 复合粉体对紫外具备高反射特性，因而涂层对紫外光的吸收越少。当颜基比为 1 时，涂层在整个太阳光谱波段的反射率均较低，这是由于太阳光被包覆于填料表面的粘结剂吸收，从而导致涂层反射率明显降低。

表 2 列出了不同颜基比下涂层的太阳吸收比和红外发射率，可以看出当涂料颜基比为 2：1 和 3：1 时，涂层的太阳吸收比和红外发射率达到最佳，分别为 0.12 和 0.92，考虑到粉体比例过多会导致粘结剂对粉体的包覆能力及涂层附着力变差，因此确定 2：1 为 ZnO/SiO_2 热控涂层的最佳颜基比。

表 2　颜基比对 ZnO/SiO_2 热控涂层性能的影响
Tab.2 Optical properties of ZnO/SiO_2 thermal control coatings with different pigment-to-adhesive ratios

Pigment-to-adhesive ratio	Solar absorptance	Infrared emittance
1：1	0.15	0.90
1.5：1	0.14	0.91
2：1	0.12	0.92
3：1	0.12	0.92

2.3　喷涂厚度对涂层性能的影响

确定颜基比后，考虑到实际应用时涂层厚度对光学性能和表面状态的影响，分别制备了厚度为 60、100、140、180 μm 的涂层并进行了太阳光谱反射率的测试，反射率曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出，当颜基比为 2：1 时，不同厚度的涂层的反射率都在 60%以上，表现出太阳全光谱高反射特性。

分别对不同厚度涂层的太阳吸收比及红外发射率进行测试，测试结果列于表 3。由表 3 中的数据可

知，随着涂层厚度的增加，涂层太阳吸收比有小幅下降，当增大到 180 μm 时，此时太阳吸收比并没有继续降低，说明该无机热控涂层在一定厚度范围内，厚度越大，涂层的太阳吸收比越小，这可能与涂层的遮盖力有关；当涂层厚度超过 100 μm 时，涂层的太阳吸收比降低不再明显，同时当厚度达到 180 μm 时，由图 7b 可见，涂层表面出现了开裂。图 7a 为 100 μm 涂层表面形貌，可以看出当厚度较小时，涂层表面光滑平整，均匀一致。因此考虑到实际应用需求，该无机热控涂层的厚度在 100~140 μm 左右时较为合理。

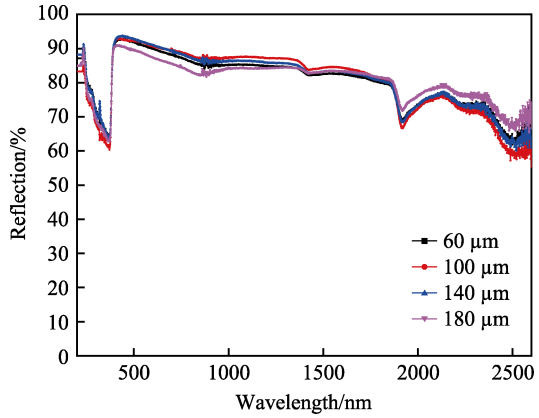


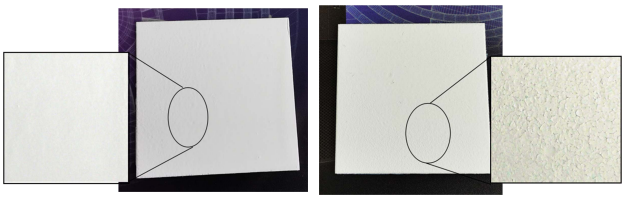
图 6　不同厚度 ZnO/SiO_2 热控涂层反射率曲线

Fig.6 Solar spectral reflectance curves of ZnO/SiO_2 thermal control coatings with different thickness

表 3　厚度对 ZnO/SiO_2 热控涂层性能的影响

Tab.3 Optical properties of ZnO/SiO_2 thermal control coatings with different thickness

Thickness/μm	Solar absorptance	Infrared emittance
60	0.13	0.91
100	0.12	0.92
140	0.12	0.92
180	0.13	0.92



a 100 μm　　b 180 μm

图 7　不同厚度 ZnO/SiO_2 热控涂层外观形貌

Fig.7 Appearance of ZnO/SiO_2 thermal control coatings with different thicknesses

3　结论

1）自制 ZnO/SiO_2 复合粉体与传统 ZnO 粉体相比，紫外反射率明显提高，说明以 SiO_2 对 ZnO 进行包覆改性可有效提高填料紫外反射率。

2）以硅酸钾作为粘结剂制备的热控涂层的反射率比单纯 ZnO/SiO_2 复合粉体有一定幅度的降低，这是硅酸钾自身对于光的吸收所致。

3）通过不同颜基比和厚度的涂层光学性能对比，当 ZnO/SiO_2 热控涂层颜基比为 2:1、涂层厚度为 100~140 μm 时，涂层光学性能和表面状态最佳，此时太阳吸收比为 0.12，红外发射率为 0.92，具备优异的热控性能。

参考文献：

[1] LIU Ding, YU Yang, MI Le, et al. Preparation of room temperature curable organic-inorganic hybrid thermal control coatings[J]. Journal of inorganic materials, 2018, 33(8): 914-918.

[2] 刘洋, 杨耀东, 杨丽, 等. 热循环对某热控涂层热辐射的影响[J]. 宇航材料工艺, 2015, 45(1): 45-48.
LIU Yang, YANG Yao-dong, YANG Li, et al. Thermal cycling effect on thermal radiation properties of one type of thermal control coatings[J]. Aerospace materials & technology, 2015, 45(1): 45-48.

[3] DU H, LI J, ZHU W, et al. Thermal performance analysis and comparison of stratospheric airships with rotatable and fixed photovoltaic array[J]. Energy conversion & management, 2018, 158: 373-386.

[4] ELIZABETH S. Spacecraft materials development programs for thermal control coatings and space environmental testing[J]. Solar energy mater solar cells, 2000, 71: 73-83.

[5] TRIBBLE A C, WATTS E, BORISOV V A, et al. United States and Russian thermal control coating results in low warth orbit[J]. Journal of spacecraft and rockets, 1996, 33(1): 160-166.

[6] 章俞之, 曹韫真, 吴岭南, 等. 几种热控涂层的真空-紫外辐照试验[J]. 航天器环境工程, 2011, 28(2): 126-131.
ZHANG Yu-zhi, CAO Yun-zhen, WU Ling-nan, et al. Ultraviolet irradiation tests of some thermal control coatings in vacuum[J]. Spacecraft environment engineering, 2011, 28(2): 126-131.

[7] LI Y Q, FU S Y, MAI Y W. Preparation and characterization of transparent ZnO/epoxy nanocomposites with high-UV shielding efficiency[J]. Polymer, 2006, 47(6): 2127-2132.

[8] 刘宇明, 冯伟泉, 丁义刚, 等. 辐照环境中 ZnO 类热控涂层性能退化预示模型研究[J]. 航天器环境工程, 2008, 25(1): 15-17.
LIU Yu-ming, FENG Wei-quan, DING Yi-gang, et al. The forecasting models for the solar absorptance of ZnO-type thermal control coatings in the space combined radiation environment[J]. Spacecraft environment engineering, 2008, 25(1): 15-17.

（下转第 198 页）