

多孔型热致变色材料表面辐射特性研究

方俊飞¹ 宣益民^{1,2} 李强¹ 范德松¹

(1. 南京理工大学能源与动力工程学院, 江苏 南京 210094;
2. 南京航空航天大学能源与动力工程学院, 江苏 南京 210016)

摘要 分别采用固相反应法和胶晶模板法制备出了块状和多孔型的钙钛矿锰热致变色材料。研究了不同制备工艺对材料居里温度的影响, 探讨了不同掺杂比例、表面粗糙度和表面微结构对材料表面辐射特性的影响。结果表明, 由于制备工艺不同, 两种不同结构钙钛矿锰材料的居里温度相差较大, 但其发射率均随温度升高而增大; 而在室温以上, 多孔材料的发射率明显比块状材料要大。同时, 表面粗糙度对材料表面辐射特性的影响较大。

关键词 3DOM; 钙钛矿锰氧化物; 热致变色; 辐射特性

中图分类号: TK124 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2012)08-1383-04

Investigation on Surface Radiative Properties of Porous Thermochromic Materials

FANG Jun-Fei¹ XUAN Yi-Min^{1,2} LI Qiang¹ FAN De-Song¹

(1. School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;
2. School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

Abstract We have successfully prepared bulk and porous perovskite-type manganese thermochromic materials by using solid-state reaction method and colloidal crystal template method, respectively. The effects of preparation methods on Curie temperature, and doping ratio, surface roughness and surface microstructure on radiative properties of the materials are discussed. The results suggest that, the Curie temperatures of the materials with different structures are obviously different from each other, but the emissivity both increases with the increase of temperature. And above room temperature, the emissivity of porous materials is remarkably higher than the bulk ones. Meanwhile, the surface roughness has a great impact on radiative properties of the materials.

Key words 3DOM; perovskite-type manganese oxide; thermochromic; radiative properties

0 引言

目前, 随着航天技术的发展, 特别是微小卫星技术的发展, 由于航天器的体积减小、重量减轻、电子元器件增多, 这就对航天器的热控提出了更高的要求。传统的机械式热控百叶窗已经无法适应现代航天器的热控要求, 因此, 探索新型智能热控材料用于控制航天器的温度变化已成为航天科技领域的一个重要课题^[1-3]。可变发射率热控器件的研究正是在这种背景下发展起来的, 可变发射率热控器件能够根据航天器的温度水平, 自主地调节自身的发射率, 从而控制设备和空间环境之间的辐射能量交换, 实现对设备温度的智能控制。基于热致变色原理的智能型热控材料一般选用钙钛矿型氧化物, 如钙钛矿锰氧化物^[4,5]。研究表明, 当温度在 173~373 K 间变化时, 钙钛矿锰氧化物热辐射表面的发射率

产生较大变化^[4,5]。

以往的研究只是从改变材料属性角度, 比如通过改变烧结温度、掺杂比例等来研究热致变色材料的表面辐射特性^[6]。实际上, 热致变色材料表面微结构特征的变化也会引起表面辐射特性的改变。三维有序大孔 (3DOM) 材料是指孔径在亚微米级尺度范围, 且孔分布均匀、排列周期性强的三维网状结构材料^[7,8]。如果我们将热致变色功能材料制成 3DOM 结构, 不仅温度的变化会引起材料表面辐射特性的变化, 表面微结构的改变也会起到调节表面辐射特性的作用。因此, 研究温度与表面微结构对热致变色材料表面辐射特性的耦合效应具有非常重要的意义, 但迄今为止, 尚未见到关于这方面的研究报道。

本文分别采用固相反应法和胶晶模板法制备

收稿日期: 2012-01-06; 修订日期: 2012-07-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No.50936002; No.50876004)

作者简介: 方俊飞 (1982-), 男, 湖北宜城人, 博士研究生, 主要从事微/纳尺度辐射换热研究。

出了块状和多孔型的钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) 热致变色材料。通过改变钙钛矿锰氧化物材料的表面微结构, 会引起热致变色材料表面辐射特性的改变; 进一步通过调整钙钛矿锰氧化物材料的组分比例, 控制其相变温度在室温附近变化, 这对于改善钙钛矿锰氧化物热致变色功能材料的表面辐射特性及其应用具有非常重要的作用。

1 实 验

1.1 块状钙钛矿锰氧化物材料的制备

采用固相反应法^[6]制备出了块状的钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 材料。实验所使用的原料为 La_2O_3 , CaCO_3 , SrCO_3 和 MnO_2 , 纯度均大于 99.99%。 La_2O_3 预先在 1273 K 下加热 8 h, 其他原料也预先在 423 K 下加热 4 h。首先, 按一定比例称取各种原料, 立即放入球磨机中充分研磨使其混合均匀。然后将得到的混合物在马弗炉中加热至 1473 K 并保温 36 h, 待样品冷却后再将粉末充分研磨, 然后压成 $\text{O}60\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ 的圆片。再将样品在 1723 K 下煅烧 48 h, 然后自然冷却至室温。最后, 得到的样品再经机械加工制成 $40\text{ mm}\times 40\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的薄片。

1.2 多孔型钙钛矿锰氧化物材料的制备

多孔型钙钛矿锰氧化物材料采用胶晶模板法^[7-9]来制备。其具体实验过程如下: 首先, 通过垂直沉积法将单分散的聚苯乙烯 (PS) 胶体微球沉积在 $20\text{ mm}\times 10\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ 的石英玻璃片上组装成为三维有序排列的胶体晶体模板, 然后以 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、乙醇等按一定比例配制的混合金属硝酸盐溶液为前驱填充于得到的 PS 胶晶模板间隙中, 再经干燥和煅烧过程除去 PS 微球模板后即可得到三维有序大孔 (3DOM) 的钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 材料。实验中采用单分散聚苯乙烯 (PS) 胶体微球的粒径分别约为 200 nm 和 400 nm, 最后得到的多孔型钙钛矿锰材料也形成孔径约为 200 nm 和 400 nm 两种微结构。

1.3 钙钛矿锰氧化物材料的表征

利用 S-4800 场发射扫描电镜 (SEM) 观测钙钛矿锰氧化物材料的形貌结构, 加速电压为 15 kV, 观测前对样品表面进行喷金处理; 利用 D8 Super Speed 粉末 X 射线衍射仪 (XRD) 测定钙钛矿锰氧化物材料的结晶性; 利用 CSPM4000 扫描探针显微镜观测多孔型钙钛矿锰材料的表面结构。

2 结果与讨论

2.1 钙钛矿锰氧化物材料的形貌结构分析

图 1 是利用扫描电镜 (SEM) 拍摄得到的块状和 3DOM 钙钛矿锰 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 材料的表面形貌照片。从图中可以看到, 图 1(a) 中块状材料的表面很致密, 没有明显的孔洞; 而图 1(b) 中 3DOM 材料不仅表面呈现出均匀的多孔结构, 其内部也通过规则排列的小孔相互连通, 形成了三维有序排列的空间网络状结构。

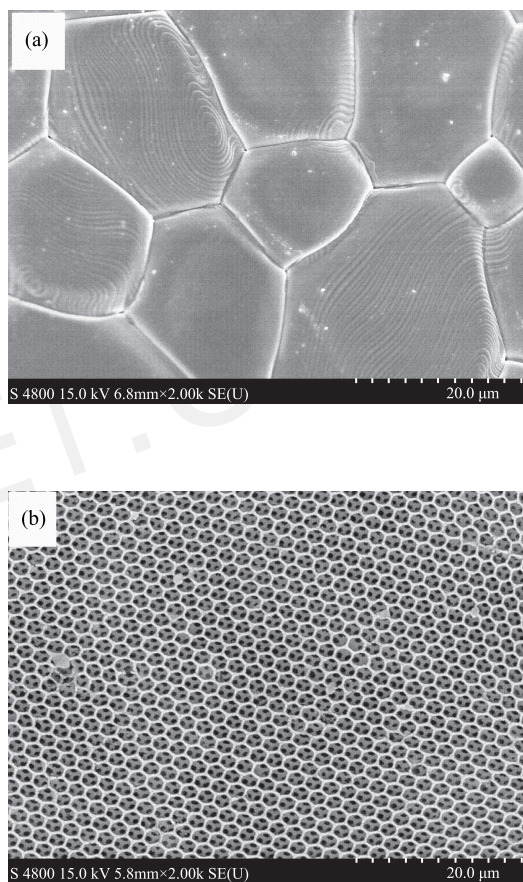


图 1 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 材料的 SEM 图片
(a) 块状; (b) 多孔型

Fig. 1 SEM images of the $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ materials (a) bulk; (b) porous

2.2 钙钛矿锰氧化物材料的 XRD 分析

图 2 给出了制备得到的块状和 3DOM 钙钛矿锰 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 材料的 XRD 图谱。对比钙钛矿结构的标准图谱可知, 图谱中无杂峰出现, 表明制备的氧化物材料已形成单相钙钛矿结构。由于制备多孔型材料时的烧结温度较低, 导致图谱 b 中衍射峰的位置均向低角度方向发生偏移。

2.3 多孔型钙钛矿锰材料的表面粗糙度分析

图 3 是利用扫描探针显微镜观测到的多孔型钙钛矿锰材料表面的 AFM 照片。从图中可以直观地看到, 材料表面呈现出凸凹不平的结构, 材料的表面粗糙度较大, 这是受材料自身的结构特点和它的制备工艺限制的。

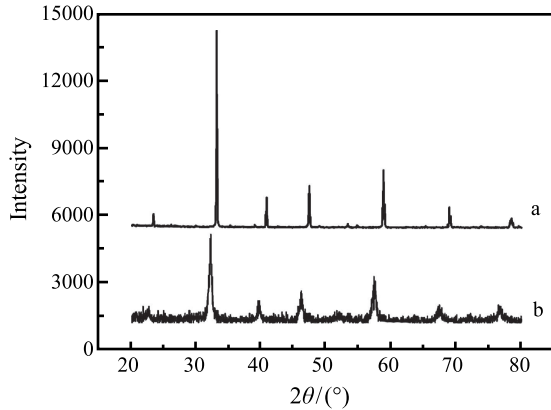


图 2 钙钛矿锰氧化物的 XRD 图谱 (a) 块状; (b) 多孔型

Fig. 2 XRD patterns of the perovskite-type manganese oxides (a) bulk; (b) porous

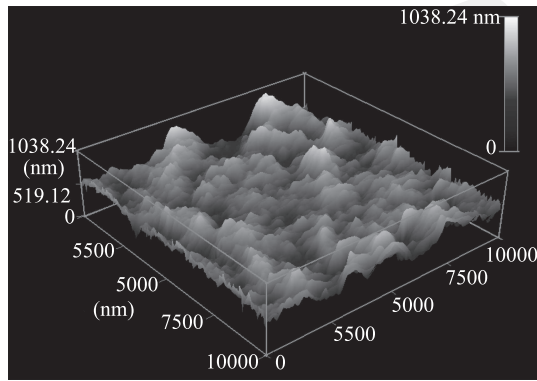


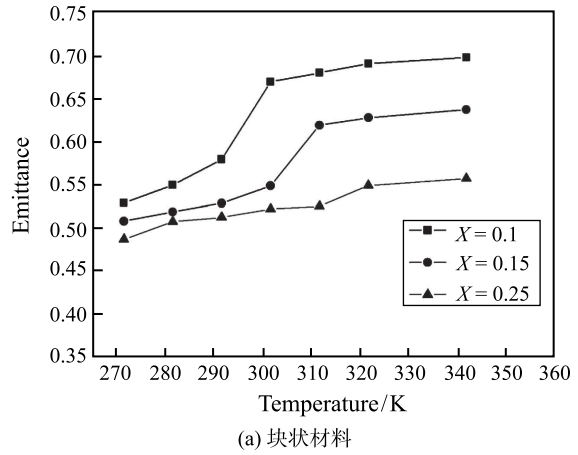
图 3 多孔型钙钛矿锰材料表面的 AFM 照片

Fig. 3 AFM image of the porous perovskite-type manganese material

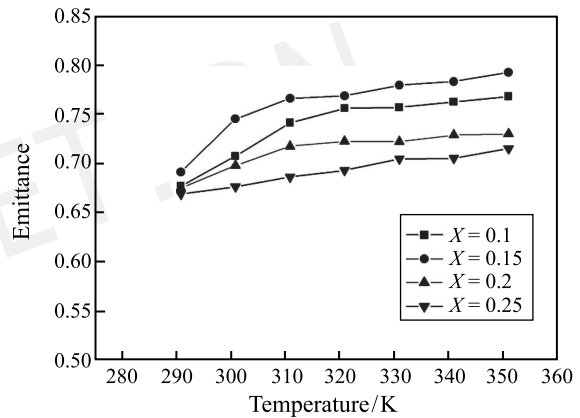
2.4 钙钛矿锰氧化物材料的发射率测定

图 4(a) 是利用 FXL-1 法向发射率测量仪测定得到的块状 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1, 0.15, 0.25$) 材料在温度范围为 273~343 K 的发射率。图 4(b) 和图 4(c) 是利用 VERTEX 80V 傅里叶变换光谱仪测定得到的多孔型 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) 材料在温度范围为 293~353 K 的发射率, 图 4(b) 和图 4(c) 中多孔型材料的孔径分别约为 200 nm 和 400 nm。

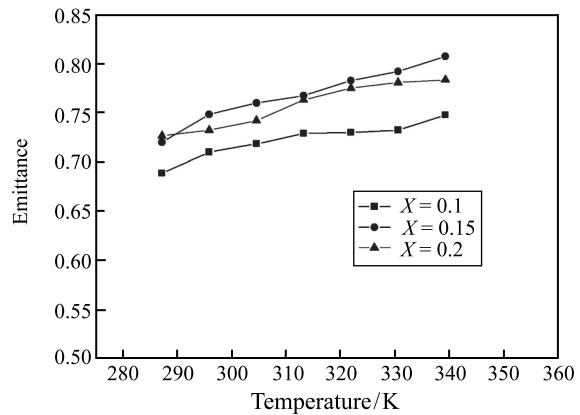
从图 4 中可以看到, 钙钛矿锰材料的发射率均随温度升高而增大。对于块状材料, 随着金属 Sr 浓度增大, 材料的发射率逐渐减小, 在高温时, 减小的



(a) 块状材料



(b) 多孔型材料, 孔径约 200 nm



(c) 多孔型材料, 孔径约 400 nm

图 4 钙钛矿锰材料发射率随温度变化的关系

Fig. 4 Temperature dependence of emittance for the perovskite-type manganese materials (a) bulk; (b), (c) porous

幅度非常明显, 当 Sr 浓度为 0.1 和 0.15 时, 材料的热致变色效果比较显著, 而当 Sr 浓度增加到 0.25 时, 热致变色效果不够理想。对于多孔材料, 随着金属 Sr 浓度增大, 材料发射率的变化规律不够明显, 这很可能是由于材料的表面粗糙度不同造成的。利用热重分析仪测得块状和多孔型钙钛矿锰 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.1}\text{MnO}_3$ 材料的居里温度分别为 308 K 和 332 K, 由于制备工艺和烧结温度不同, 多孔结构比块状结构的居里温度有所提高。多孔材料本身具有孔状结构, 其表面也未经过抛光处理, 同时, 多孔材料在制备过程中产生裂痕都会对其发射率产生较大影响。对比图 4(b) 和图 4(c), 同一种组分材料, 由于孔径不同, 其发射率也不相同, 这说明孔径大小对材料发射率也会产生影响。如何控制多孔材料的表面粗糙度, 减小表面粗糙度对多孔材料表面辐射特性的影响是目前正在进行研究的工作。

3 结 论

本文分别采用固相反应法和胶晶模板法制备出了块状和多孔型的钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) 热致变色材料, 然后利用发射率测量装置分别测定得到了材料在一定温度范围内的发射率。研究表明, 多孔型材料表面具有规则的多孔结构, 但其表面粗糙度较大。由于制备工艺不同, 两种不同结构钙钛矿锰氧化物材料的居里温度相差较大。两种不同结构钙钛矿锰材料的发射率均随温度升高而增大; 而在室温以上, 多孔型材料的发射率明显比块状结构材料的发射率要大, 同时, 表面粗糙度对材料表面辐射特性的影响较大。对同一种组分材料, 孔径不同时, 其发射率也不相同。这就说明, 通过改变钙钛矿锰氧化物材料的表面微结构, 能够引起热致变色材料表面辐射特性的改变, 如果再通过调整钙钛矿锰氧化物材料的组分比例, 控制其发射率在相变温度以上时进一步增加, 这对于将热致变色功能材料

应用于智能热控制过程具有非常重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Shimakawa Y, Yoshitake T, Kubo Y. A Variable-Emittance Radiator Based on a Metal-Insulator Transition of $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ Thin Films [J]. Applied Physics Letters, 2002, 80(25): 4864-4866
- [2] Tachikawa S, Ohnishi A. Development of a Variable Emittance Radiator Based on a Perovskite Manganese Oxide [J]. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, 2003, 17(2): 264-268
- [3] 吴春华, 邱家稳. 锰酸镧掺杂可变发射率热控器件研究进展 [J]. 真空与低温, 2005, 11(4): 194-196
WU Chunhua, QIU Jiawen. The Development of the Doped LaMnO_3 Variable Emittance Thermal Control Device [J]. Vacuum & Cryogenics, 2005, 11(4): 194-196
- [4] Shimazaki K, Ohnishi A, Nagasaka Y. Development of Spectral Selective Multilayer Film for a Variable Emittance Device and its Radiation [J]. International Journal of Thermophysics, 2003, 24(3): 757-769
- [5] TANG Genchu, YU Yun, CAO Yunzhen, et al. The Thermochromic Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ Compounds [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2008, 92: 1298-1301
- [6] 李强, 匡柳, 宣益民. 热致变色可变发射率材料的制备与辐射特性研究 [J]. 工程热物理学报, 2009, 30(6): 1005-1008
LI Qiang, KUANG Liu, XUAN Yimin. Prepared Method and Radiative Properties of a Thermochromic Variable Emittance Material [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30(6): 1005-1008
- [7] 宋春霞, 杨立新, 陈小明, 等. 胶晶模板法制备 3DOM 尖晶石型 LiMn_2O_4 及表征 [J]. 高等学校化学学报, 2007, 28(2): 204-207
SONG Chunxia, YANG Lixin, CHEN Xiaoming, et al. Preparation of Three-Dimensionally Ordered Macroporous Spinel LiMn_2O_4 by Colloidal Crystal Template and its Characterization [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2007, 28(2): 204-207
- [8] Sadakane M, Asanuma T, Kubo J, et al. Facile Procedure to Prepare Three-Dimensionally Ordered Macroporous (3DOM) Perovskite-Type Mixed Metal Oxides by Colloidal Crystal Templating Method [J]. Chem. Mater, 2005, 17(13): 3546-3551
- [9] LI Shi, ZHENG Jingtang, ZHAO Yucui, et al. Preparation of a Three-Dimensional Ordered Macroporous Titanium Dioxide Material With Polystyrene Colloid Crystal as a Template [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 107: 3903-3908