http://pmse.scu.edu.cn

乙烯醋酸乙烯酯/二氧化硅超疏水辐射降温薄膜的制备及性能

王慧迪[1,2]，薛朝华[1,2]，马超群[1]，蒋子豪[1]，吴永刚[1]，邵仲阳[1]，郭小静[1,2]
(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院；2. 陕西科技大学 材料科学与工程学院，陕西 西安 710021)

摘要：辐射降温材料通过在太阳光波段(0.3~2.5 μm)反射太阳光并通过大气透明窗口波段(8~13 μm)将热量辐射到寒冷的外太空以实现表面的自发降温，这是一种可持续发展的制冷方式。然而，材料在户外长期使用过程中会受到雨水冲刷或灰尘沾污而使降温效果受到严重影响。文中通过溶剂交换法制备了具有多孔结构的乙烯醋酸乙烯酯/疏水二氧化硅(EVA/SiO_2)复合超疏水辐射降温薄膜。复合薄膜表面的水接触角为160.4°，滚动角为2.6°；在太阳光波段的平均反射率可达96%，大气透明窗口波段的平均发射率为94%。在炎热强日光照射下的空气流通环境中，该薄膜可实现比周围环境平均温度低7 ℃；在无空气对流和传导的理想条件下可达到12 ℃的平均降温。薄膜的超疏水自清洁特性可使其表面避免被外界污染从而保持稳定的光学性能和降温效果。该材料适用于户外需要降温的领域，应用前景广阔。

关键词：辐射降温；超疏水；乙烯醋酸乙烯酯/疏水二氧化硅薄膜；自清洁特性
中图分类号：TB383 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2023)09-0121-14

近年来气候变化引起全球变暖，城市极端高温天气出现、极地冰川融化、海平面上升、自然灾害频发，影响了自然生态系统的平衡与人类的生存和健康。传统制冷方式如空调等的电力主要来源于化石燃料的燃烧，同时制冷系统中制冷剂的使用会使臭氧含量进一步增加，加剧环境问题。具有在太阳光波段(0.3~2.5 μm)高反射率同时在大气透明窗口波段(8~13 μm)高发射率的辐射降温[1,2]材料作为一种可持续发展的高效制冷技术，在应对全球气候变化问题、增加人类生存舒适度等方面发挥着重要的作用。该制冷方式利用清洁环保的外太空作为天然冷源，不需要消耗电能，通过在太阳光波段反射太阳光和在大气透明窗口波段把热量辐射出去的方式实现，可广泛应用于建筑材料[3]、纺织服装[4]、电子产品过热保护材料[5]、功能涂料[6]等领域。

一般来讲，在太阳光波段的高反射率和大气透明窗口波段的强发射率是制备辐射降温材料的2个必要条件。研究者主要通过构筑多层结构[7,8]、随机分布介质结构[9]和多孔结构[10,11]来制备辐射降温材料。近年来，辐射降温材料的研究已经取得了长足的发展，随着研究的深入及对降温材料要求的提高，研究者发现辐射降温材料在使用中存在的最大问题是其长期暴露在外界使用环境中时，雨水冲刷、灰尘堆积、阳光照射等复杂环境会破坏材料的光学性能，使其反射率下降从而降低降温效果[12]。如果在材料表面构筑微纳粗糙结构并赋予其低表面能性质以获得超疏水性能[13~15]，则可极大地降低水滴与材料表面的接触面积并沿表面轻松滚落，不

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0208
收稿日期：2022-12-05
基金项目：国家自然科学基金资助项目(52103263)；陕西省重点研发计划国际科技合作重点项目(2023-GHZD-09)；陕西省重点研发计划秦创原“科学家+工程师”队伍建设项目(2023KXJ-069)；陕西省重点研发计划三项改革综合试点(2023GXLH-070)；陕西省教育厅重点科学研究计划项目(22JY011)
通讯联系人：薛朝华，主要从事辐射降温材料和超疏水材料的研究，E-mail：xuechaohua@126.com；
郭小静，主要从事超疏水复合功能材料的研究，E-mail：guoxiaojing2015@126.com

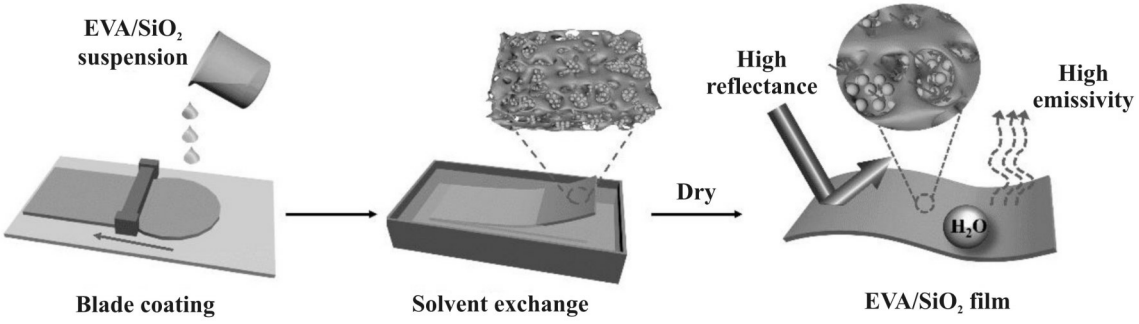


Fig. 1 Schematic of the preparation process of EVA/SiO_2 film through solvent exchange method

仅能防止材料表面被液体润湿而且能带走表面沉积的灰尘，呈现自清洁功能以保持辐射降温材料的光学性质，延长其在户外环境中的使用寿命。

基于此，本文以乙烯醋酸乙烯酯（EVA）和疏水SiO_2为原料，采用溶剂交换法制备了多孔结构复合薄膜。利用多孔结构提供在太阳光波段的高反射率，利用EVA分子链中C—O—C键的骨架振动和疏水SiO_2中Si—O键的声子极化共振效应提供在大气透明窗口的强发射率，同时由多孔结构和SiO_2粒子共同构筑微纳粗糙结构使薄膜获得超疏水性能，实现了超疏水辐射降温EVA/SiO_2薄膜的制备。通过搭建装置研究了薄膜的降温性能，优化制备条件提高辐射降温材料的光学稳定性，旨在延长辐射降温材料的使用寿命并为其应用领域的拓展提供实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

EVA：醋酸乙烯(VA)含量分别为18%(EVA_{18})和28%(EVA_{18})，东莞市高东塑料有限公司；疏水二氧化硅(SiO_2，25 nm)：分析纯，上海缘江化工有限公司；二甲苯、无水乙醇：分析纯，天津市天力化学试剂有限公司；氢氧化钠(NaOH)：分析纯，天津市大陆化学试剂厂；盐酸(HCl)：分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

场发射扫描电子显微镜(SEM)：S-4800，日本日立公司；紫外-可见-近红外分光光度计(UV-VIS-NIR)：Cary 5000，美国安捷伦公司；傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)：Nicolet IS 50，美国Thermo Fisher Scientific公司；视频光学接触角测量仪：OCA20，德国Dataphysics公司；光密度计：TES 132，泰仕电子工业股份有限公司；K型热电偶：JK804，意力科技有限公司；温湿度记录仪：TH20R，妙观科技有限公司；全自动压汞仪：AutoPore IV 9500，美国Micromeritics公司。

1.2 EVA/SiO_2复合薄膜的制备

1.2.1 EVA/SiO_2复合溶液的配制：首先，称取1.20~3.00 g EVA颗粒加入至15.00 g二甲苯中，在95 ℃磁力搅拌使其完全溶解，形成不同质量分数的EVA溶液；然后，称取1.20~3.45 g的疏水SiO_2纳米粒子加入到EVA溶液中，磁力搅拌1 h形成不同质量分数的EVA/SiO_2复合分散液。

1.2.2 EVA/SiO_2复合薄膜的制备：首先，用无水乙醇和去离子水反复清洗市售玻璃板(15 cm×10 cm×2 cm)，烘干。如Fig.1所示，将配制的EVA/SiO_2复合分散液浇筑于玻璃板的一端，通过刮涂器（规格为2000 μm）均匀刮涂至另一端。然后把刮涂后的玻璃板浸渍于盛有非溶剂无水乙醇的器皿中使其发生溶剂交换。待溶剂交换1~6 h后，取出薄膜，室温干燥。采用相同方法制备了纯EVA薄膜作为对比。

1.3 测试与表征

1.3.1 形貌及元素分布的表征：将待测样品裁剪成一定大小(0.5 mm×0.5 mm左右)，用双面导电胶黏贴于水平制样台表面，测试前喷金60 s，在加速电压为5 kV时观察其形貌并拍摄样品表面的照片。

1.3.2 光学特性的表征

(1) 反射率测试：把待测样品裁剪为2 cm×2 cm左右，黏贴于有积分球附件的紫外-可见-近红外分光光度计上，检测波长范围为300~2500 nm，以硫酸钡作为背景进行测试。待测样品的平均反射率[16]用式(1)进行计算

$$\overline{R}_{\mathrm{solar}}=\frac{\int_{0.3}^{2.5} I_{\mathrm{solar}}(\lambda)\cdot(\lambda)\mathrm{d}\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} I_{\mathrm{solar}}(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda} \tag{1}$$

式中：$R(\lambda)$——EVA/SiO_2薄膜在0.3~2.5 μm波长范围

内的反射率;I_{solar}——ASTM G173太阳光谱辐照度。

(2) 发射率测试:把待测样品黏贴于带有金积分球附件的傅里叶变换红外光谱仪上,检测波长范围为2.5~25 μm,以光学镜作为背景进行测试。根据基尔霍夫定律,样品的发射率(E)可以用吸收率(A)来表示;对于同一样品在相同的波段来说,其透过率(T)、吸收率和反射率(R)的总和为1($T+A+R=1$)。由于待测样品不透明,T可以忽略,因此,待测样品的平均发射率可以用$E=1-R$进行计算。

1.3.3 表面润湿性能测试

(1) 接触角测试:将待测样品裁剪为5 cm×0.5 cm的长方形,用双面胶黏贴于载玻片上,采用视频光学接触角测量仪[17,18]进行测试,其中水滴大小为5 μL,同一个样品取3~5个点进行测试,求平均值得到样品的接触角(CA)。

(2) 滚动角测试:把黏贴有样品的玻璃片放置于滚动角测量仪上,通过调节滚动角测量仪的倾斜程度表征样品的滚动角,水滴大小为10 μL,同一个样品测量3~5个点求平均值得到样品的滚动角(SA)。

1.3.4 辐射降温性能测试:采用实验室自制装置对样品的辐射降温性能进行测试。测试装置以聚苯乙烯泡沫为主体,在泡沫盒子表面制作8 cm×4 cm×3 cm的空腔,把待测样品裁剪为10 cm×5 cm覆盖于空腔顶部,在空腔中放置热电偶测温探头测试其温度[19,20]。同时,在泡沫盒子顶部黏贴测温探头测试环境的温度。用铝箔纸包裹泡沫盒子表面以反射太阳光来减少对测试装置的加热。把盒子黏贴于凳子表面,防止在测试过程中地面的温度对测试结果产生影响。然后在泡沫盒子的4个角分别放置4个用铝箔纸包裹的小支架,用红外透明聚乙烯薄膜(0.4 mm)包裹整个装置,以隔绝周围环境的热对流和热传导。在测试过程中用光密度计和湿度计记录测试过程中的实时光强和湿度情况。此外,测试无PE薄膜遮盖的开放环境中样品的温度变化。

1.3.5 自清洁性表征及对降温性能和表面润湿性能的影响:将待测样品裁剪为5 cm×2 cm的长方形,用双面胶黏贴于载玻片上,把载玻片的一端放置于培养皿侧壁上,另一端放置于培养皿底部,使其产生一定的倾斜角。用泥浆污染样品,拍摄泥浆在薄膜表面运动状态的照片。为了考察自清洁特性对样品辐射降温性能的影响,以EVA薄膜作为对比样品,对泥浆处理前后EVA薄膜和EVA/SiO_2薄膜的降温性能进行对比。

1.3.6 降温性能和超疏水性能的耐化学稳定性测试:采用质量分数37%的HCl、NaOH颗粒配置pH值(pH=1,3,5,7,9,12,14)不同的一系列溶液,把待测样品分别浸渍于上述溶液浸泡7 d,取出后用去离子水冲洗,烘干。对样品浸泡前后的光学性能和表面润湿性能进行表征。

1.3.7 降温性能和超疏水性能的紫外稳定性测试:把待测样品放置于紫外光灯箱下照射7 d,紫外灯功率为300 W,样品与紫外灯的距离为20 cm左右,对照射前后薄膜的光学性能和表面润湿性能进行测试。

1.3.8 降温性能和超疏水性能的机械稳定性测试:把待测样品黏贴于玻璃片表面,将玻璃片正面放置于1000 mesh的砂纸上,把100 g的砝码置于玻璃片的另一面,通过外力使玻璃片在砂纸表面摩擦,以10 cm的路径为1个周期。对打磨前后薄膜的光学性能和表面润湿性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 不同醋酸乙烯含量EVA的质量比对薄膜表面形貌、光学性能和润湿性的影响

为了考察不同VA含量的EVA比例对薄膜表面微观形貌和光学性能的影响,实验通过固定EVA的浓度、溶剂二甲苯和非溶剂无水乙醇的用量,选择不同质量比的EVA进行溶剂交换,并对溶剂交换后EVA薄膜的表面微观形貌和光学性能进行测试。Fig.2是EVA质量比(EVA_{18} : EVA_{28})分别为2 : 8,3 : 7,5 : 5,6 : 4,7 : 3和8 : 2时EVA薄膜表面的SEM照片。从图中可以看出,随着EVA_{18}比例的增加,薄膜表面逐渐出现孔结构。该孔结构是EVA的溶剂二甲苯与非溶剂无水乙醇发生溶剂交换产生的,由于EVA中VA含量的差异,EVA_{18}相较于EVA_{28}结晶度更高,因此在溶剂交换过程中其在聚合物和溶剂界面处更容易发生相转化,高结晶度含量的聚合物所占比例越大,发生相分离的程度越大,溶剂交换结束薄膜干燥后就会有更多的微观多孔结构出现。当EVA比例(EVA_{18} : EVA_{28})为7 : 3时,薄膜表面的形貌相对均匀,孔的数量较多,说明此时二甲苯与无水乙醇发生了充分的溶剂交换。当EVA比例(EVA_{18} : EVA_{28})为8 : 2时孔变大,且薄膜表面有明显的颗粒状物质出现,这可能是因为在溶剂交换后结晶度相对比较高的EVA容易在聚合物和溶剂的界面处析出。

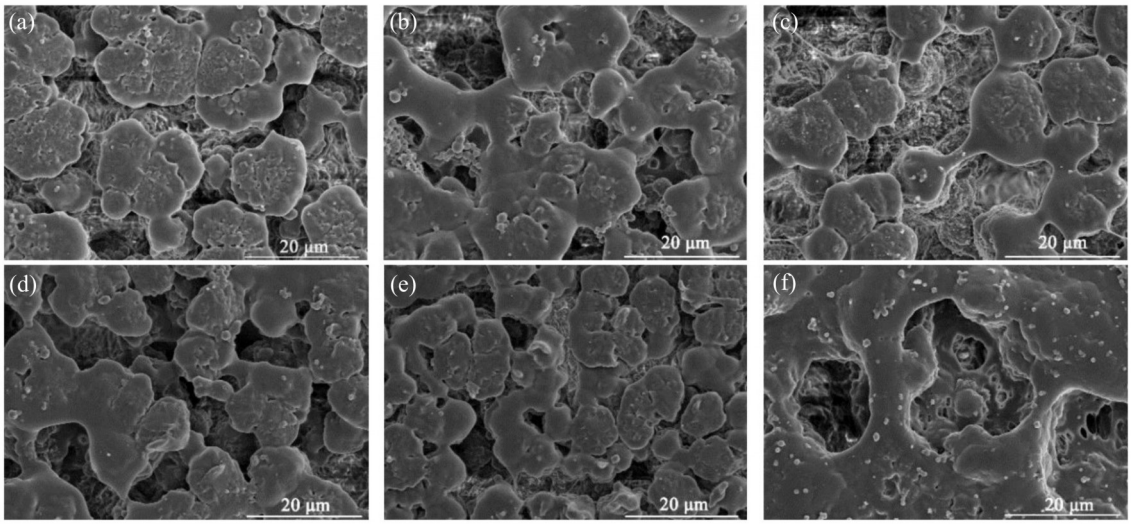


Fig. 2 SEM images of the EVA films with different ratios of EVA(EVA_{18}/EVA_{28})

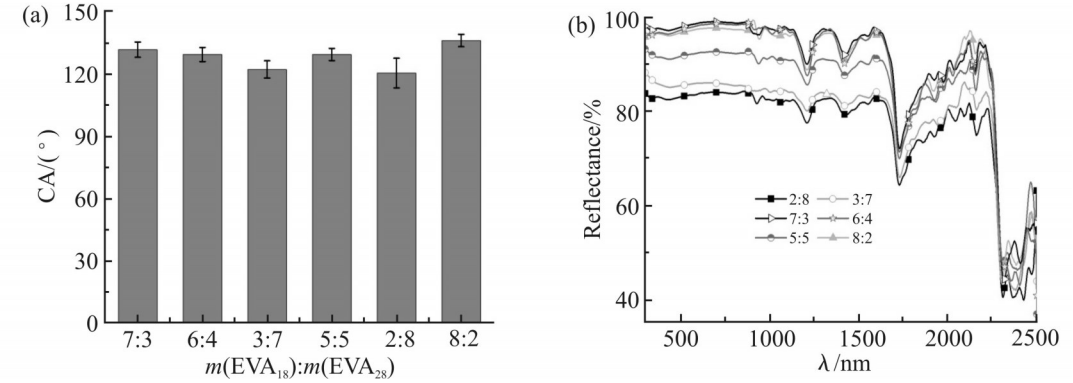


Fig. 3 (a) Changes of CA value of the EVA films; (b) reflectance spectra of the EVA films with different ratios in the solar spectral range

Fig.3(a)是不同VA含量EVA薄膜的水滴接触角。随着EVA_{18}所占比例的增加，复合薄膜的接触角逐渐增加，这是因为多孔结构提供了一定的粗糙度，使其表面疏水性增强。当EVA比例(EVA_{18}：EVA_{28})为7：3时，EVA薄膜的接触角为131.9°。Fig.3(b)为不同EVA比例对应太阳光波段的反射率变化情况。从图中可以看出随着EVA_{18}比例的增加，EVA薄膜的反射率呈现先增加后降低的趋势；当EVA比例(EVA_{18}：EVA_{28})为7：3时，薄膜的反射率最高可达94.3%。在溶剂交换过程中，多孔结构中的空气与外界空气之间折射率的不匹配会使EVA薄膜发生米氏散射从而反射大量的太阳光。随着EVA_{18}比例的增大溶剂交换程度增加，因此产生的孔结构发生米氏散射的概率增加，所以反射率逐渐升高。但是，当聚合物比例进一步增加时，非溶剂不足以使高结晶度的聚合物发生更大程度的相分离，所以反射率呈现略微降低的趋势。因此，选择EVA_{18}/EVA_{28}为7：3的薄膜进行后续的相关性能研究。

2.2 EVA浓度对薄膜表面形貌、光学性能和润湿性的影响

当EVA_{18}与EVA_{28}质量比为7：3，溶剂二甲苯和非溶剂无水乙醇用量不变时，不同浓度的EVA对薄膜的表面微观形貌和光学性能具有一定的影响。对比Fig.4中EVA浓度分别为8%，11%，14%，17%和20%的SEM照片可以看出，随着EVA浓度增加，薄膜表面逐渐出现微米级孔结构，该结构主要是在溶剂交换过程中EVA在聚合物和溶剂的界面处发生相分离形成的。当聚合物浓度为8%时，微孔结构较小且致密。随着聚合物浓度的增加，可明显看到较大的孔结构和大面积聚合物聚集体的出现，这是由于随着聚合物浓度的增加，EVA的溶剂二甲苯与

非溶剂无水乙醇的交换程度增大。当EVA浓度为17%时,薄膜表面的微孔结构和聚集体明显增多,且在聚合物聚集体表面也有少量的纳米级孔隙存在,说明此时二甲苯与无水乙醇发生了充分的溶剂交换。当聚合物浓度继续增大至20%时,微孔结构减少,聚集体表面的纳米级孔隙增大,非溶剂不能完全交换出聚合物体系中的溶剂,因此呈现出孔结构较少的形貌。

薄膜的表面结构直接影响了其表面润湿性能,Fig.5(a)是不同EVA浓度复合薄膜的接触角变化情况。随着聚合物浓度的增加,EVA薄膜的接触角逐渐升高,这是由于溶剂交换程度随聚合物浓度的增加而增加,当聚合物浓度为17%时,EVA薄膜的接触角为136.6°;随着聚合物浓度进一步增大,聚合物不充分的相转化使其多孔结构减少,其表面粗糙度降低,因此接触角降低。Fig.5(b)为不同聚合物浓度对应的太阳光反射率变化情况,从图中可以看出随着EVA浓度的增加,EVA薄膜的反射率呈现先增加后降低的趋势;当聚合物浓度为17%时,薄膜的反射率最高。在溶剂交换过程中,产生的微米孔结构中的空气与外界空气之间的折射率差异使薄膜发生米氏散射从而增强了对太阳光的反射;同时,适量浓度的EVA在溶剂交换过程中在聚合物表面产生的纳米级孔隙也会进一步提高其反射率;但是当聚合物浓度过大时,不完全的溶剂交换产生了较少的微米级孔结构,对太阳光的散射能力降低,反射率也降低。因此,选择最佳浓度为17%的EVA作为后续研究的体系。

2.3　SiO_2浓度对薄膜表面形貌、润湿性能和光学性能的影响

实验考察了不同浓度的疏水SiO_2纳米粒子对EVA/SiO_2复合薄膜的表面润湿性能和光学性能的影

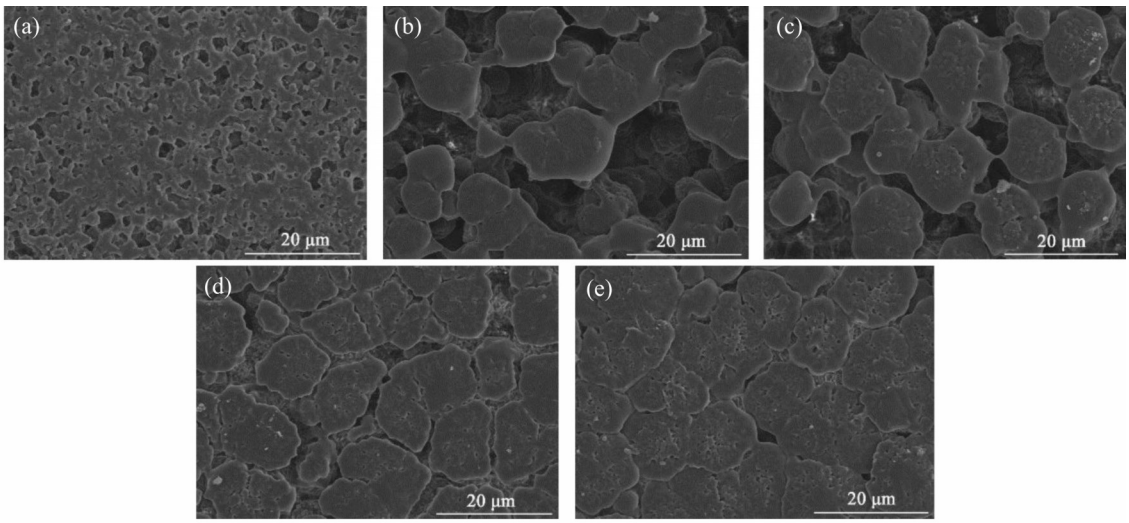


Fig. 4 SEM images of the EVA films with different mass fractions
(a): 8%; (b): 11%; (c): 14%; (d): 17%; (e): 20%

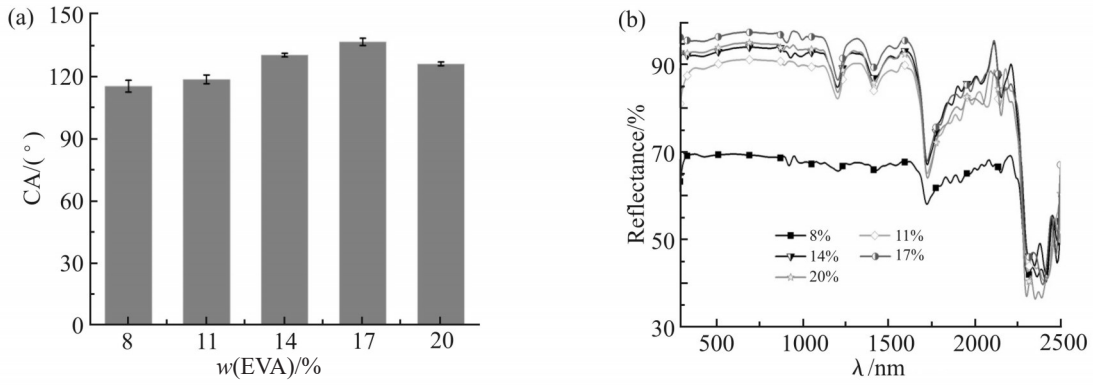


Fig. 5 (a) Changes of CA value of the EVA films with different mass fractions; (b) reflectance spectra of the EVA films with different concentrations in the solar spectral range

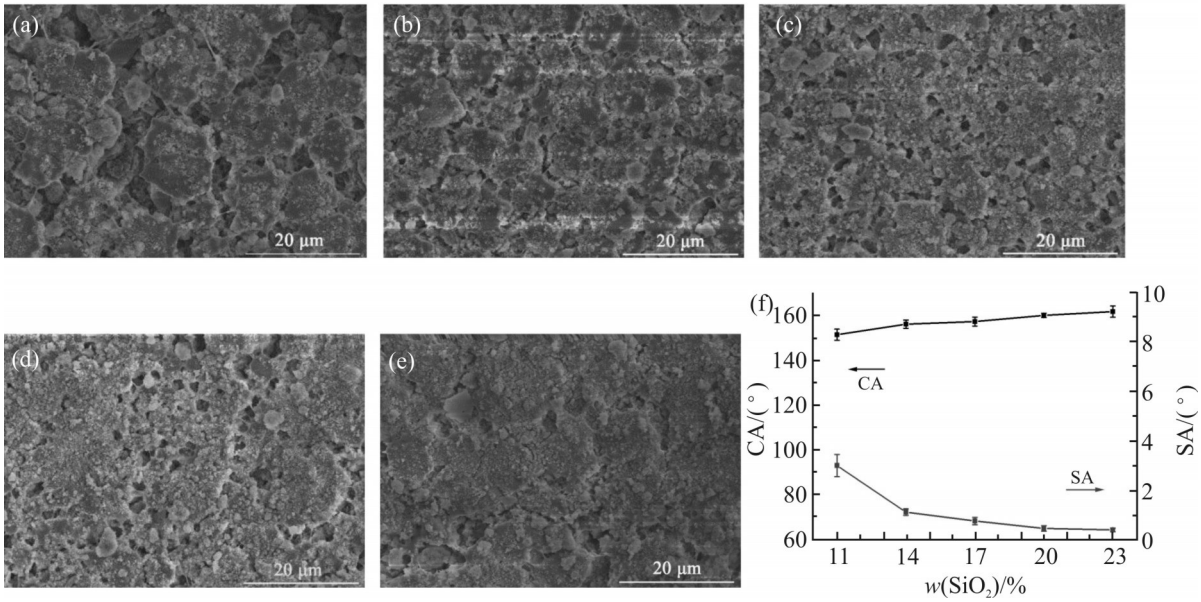


Fig. 6 SEM images of the EVA/SiO_2 films with different mass fractions of SiO_2

(a): 11%; (b): 14%; (c): 17%; (d): 20%; (e): 23%; (f): changes of contact angle (CA) and sliding angle (SA) of the EVA/SiO_2 films with different SiO_2 mass fractions

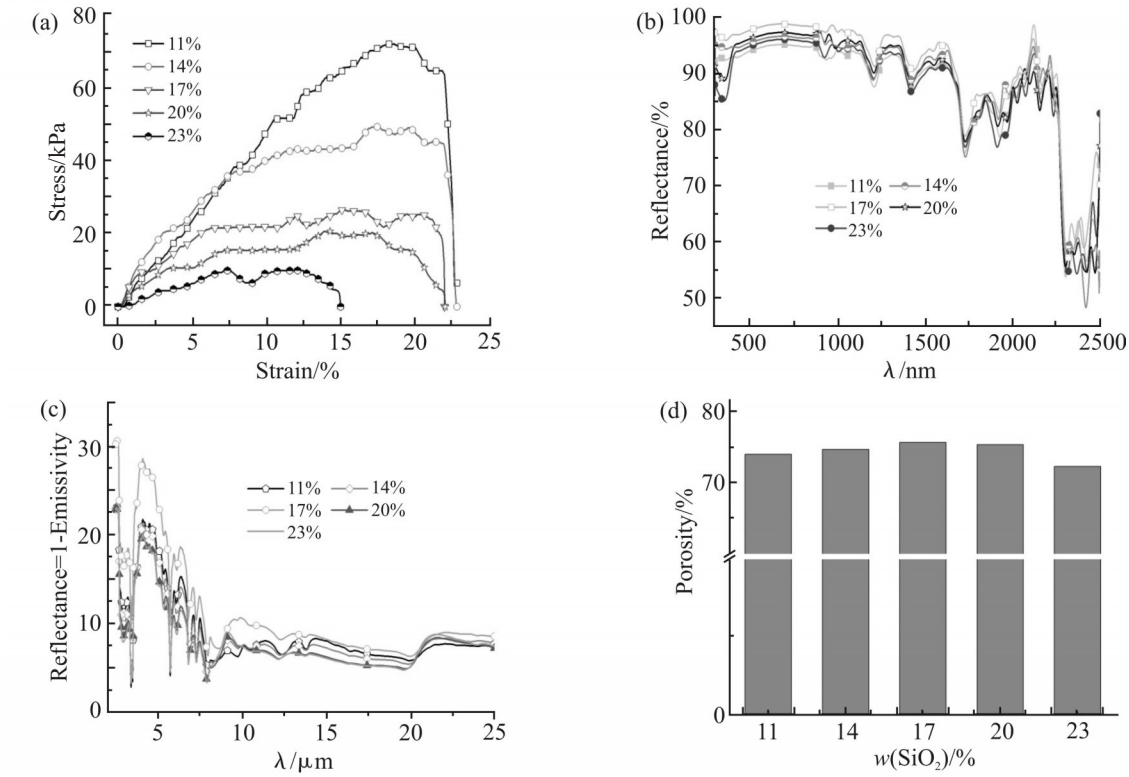


Fig. 7 (a) Stress-strain curves of the EVA/SiO_2 films with different mass fractions of SiO_2; (b, c) reflectance spectra of the EVA/SiO_2 films in the solar spectral range and infrared spectral range; (d) porosity of EVA/SiO_2 film

响。Fig.6(a~e)为SiO_2浓度分别为11%,14%,17%,20%和23%的SEM照片。从图中可以看出,当SiO_2含量较低时,EVA/SiO_2薄膜表面呈现出大量的聚合物聚集体和少量的孔结构,部分纳米SiO_2团聚体聚集在EVA表面,部分嵌入孔结构中。随着SiO_2浓度的逐步增加,微米级孔结构逐渐增多,且在薄膜表面出现了纳米SiO_2粒子形成的微米级团簇,这共同形成了微纳双阶的粗糙结构;当SiO_2浓度过高时,复合薄膜表面出现了更多的纳米粒子团聚体,并可以明显看到微米级孔结构基本被纳米粒子填满,粗糙结构更明显。

薄膜的微观结构直接影响其表面润湿性能。从Fig.6(f)中不同SiO_2浓度复合薄膜的接触角和滚动角变化可以看出,随着SiO_2含量的增加,复合薄膜的接触角逐渐升高,滚动角逐渐降低;当SiO_2浓度为17%时,EVA/SiO_2薄膜的接触角为157°,滚动角为2°,呈现了良好的超疏水状态。当SiO_2浓度进一步增加时,接触角仍继续上升。同时,从Fig.7(a)中不同SiO_2浓度EVA/SiO_2复合薄膜的力学性能测试结果可以看出,随着SiO_2用量的逐渐增多,薄膜的拉伸强度和断裂伸长率呈现降低的趋势,说明复合薄膜中过多的SiO_2粒子会影响其力学强度。Fig.7(b,c)分别为不同SiO_2浓度的复合薄膜在太阳光波段和大气透明窗口的反射率变化情况。在太阳光波段,随着SiO_2浓度的增加薄膜的反射率呈现先增加后降低的趋势;当SiO_2浓度为17%时,薄膜的反射率最高可达95%。EVA/SiO_2薄膜在太阳光波段具有高反射率的原因主要有以下几方面:聚合物在溶剂交换过程中产生了大量的微米级孔结构,微孔与空气折射率的不匹配形成了很强的米氏散射效应,从而反射了太阳光;同时,纳米SiO_2粒子的加入促进了EVA的相分离,使得微孔结构更加均匀,增加了对太阳光的反射能力;由纳米粒子形成的微米级团聚体也进一步提高了复合薄膜对太阳光的散射。然而随着SiO_2粒子浓度进一步增加至20%和23%时,纳米粒子团聚体会逐渐覆盖聚合物表面,遮挡住部分微米级孔结构,从而影响其对太阳光的反射,导致复合薄膜的反射率略有降低。在大气透明窗口波段内,EVA/SiO_2薄膜的反射率随SiO_2浓度的增加而降低,根据基尔霍夫定律说明复合薄膜的发射率逐步升高。EVA分子中的C—O—C键产生吸收从而使得聚合物骨架发生振动,与SiO_2粒子Si—O键的声子极化共振效应共同发挥作用使得复合薄膜在大气透明窗口具有较高的发射率。同时,聚合物薄膜中多孔结构产生的多次反射可以增加薄膜的吸收进而进一步增加发射率。虽然随着SiO_2浓度的增加复合薄膜的发射率提高,但是过多的SiO_2会堵塞孔结构使得其在太阳光波段的反射率降低,还会使复合薄膜的拉伸强度降低。此外,采用全自动压汞仪对复合薄膜的孔隙率进行了测试,如Fig.7(d)所示,不同SiO_2浓度薄膜的孔隙率均大于70%,随SiO_2浓度的增加孔隙率呈现先增加后减小的趋势,当SiO_2浓度为17%时,复合薄膜的孔隙率最高为75.64%。综上所述,选择SiO_2浓度为17%作为后续研究的体系,此时复合薄膜在太阳光波段的反射率为95%,在大气透明窗口发射率为94%,薄膜接触角

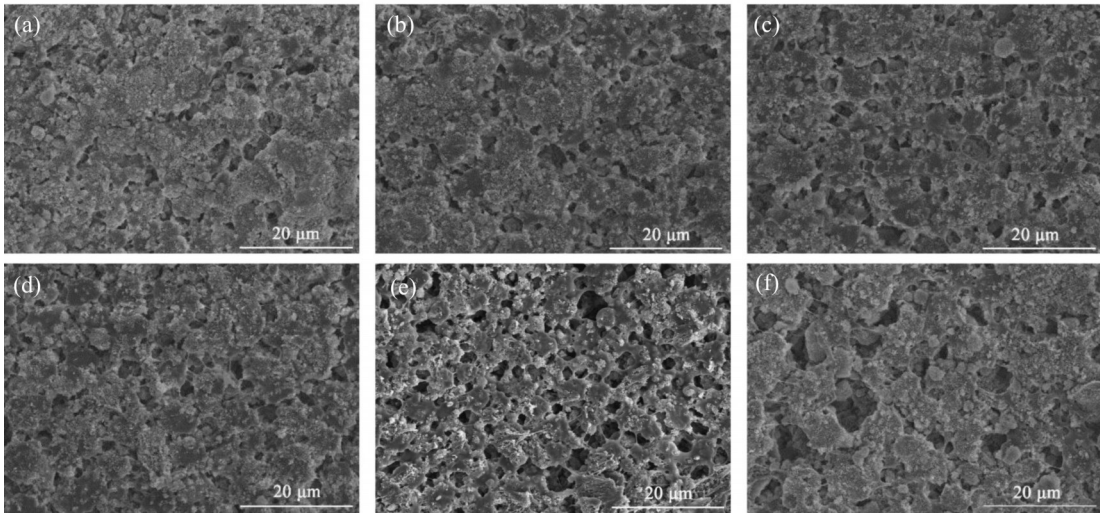


Fig. 8 SEM images of the film with different solvent exchange time
(a): 1 h; (b): 2 h; (c): 3 h; (d): 4 h; (e): 5 h; (f): 6 h

为157°，滚动角为2°。

2.4 溶剂交换时间对薄膜表面形貌、润湿性能和光学性能的影响

固定EVA的浓度为17%，SiO_2的浓度为17%，实验考察了溶剂交换时间对复合薄膜表面形貌和光学性能的影响，Fig.8示出交换时间为1 h，2 h，3 h，4 h，5 h和6 h的SEM照片。从图中可以看出，当溶剂交换时间较少时，EVA/SiO_2薄膜表面存在大量的聚合物聚集体，由相分离产生的微米级孔结构较少，说明较短的时间不足以使复合薄膜发生充分的溶剂交换。而随着溶剂交换时间的延长，可以明显看到薄膜表面聚合物聚集体减少，微米级孔结构不断增加，当溶剂交换时间为5 h时，聚合物表面结构相对均匀，分布着较多的微米级孔结构，纳米粒子大部分团聚成微米级团簇分布于聚合物表面。当溶剂交换时间进一步延长为6 h时，由溶剂交换产生的微米级孔结构进一步增大，且有部分微米孔被纳米粒子团聚体堵塞。聚合物结构随交换时间的变化直接影响了复合薄膜的表面润湿性能，Fig.9(a)是不同交换时间复合薄膜的接触角和滚动角变化情况，接触角呈现先增加后降低的趋势，滚动角呈现先降低后增加的规律。较少的溶剂交换时间使聚合物不能完全发生相分离作用，而随着时间的推移聚合物才能逐步发生充分的溶剂交换，因此接触角逐渐增大。当溶剂交换时间为5 h时，薄膜的接触角可达160.4°，滚动角为2.6°，此时发生了充分的溶剂交换，由微米级孔结构和纳米粒子共同形成了微纳粗糙结构。而随着溶剂交换时间进一步延长，聚合物表面的接触角略有降低但变化不大，依然维持良好的超疏水性能。

Fig.9(b)示出不同溶剂交换时间下薄膜在太阳光波段的反射率变化。从图中得出，随交换时间的延长，薄膜的反射率整体变化不大，但呈现先增加后降低的趋势。当溶剂交换时间为5 h时，反射率最高可达96%。这是由于随着溶剂交换过程的进行，聚合物从未发生相分离到部分发生相分离直至完全发生相分离，当聚合物发生充分的溶剂交换时产生的微孔最多，所以在多孔结构中发生散射的概率最大，反射率最高。但是随着溶剂交换时间的进一步增加反射率略有降低，这是由于增大的孔结构

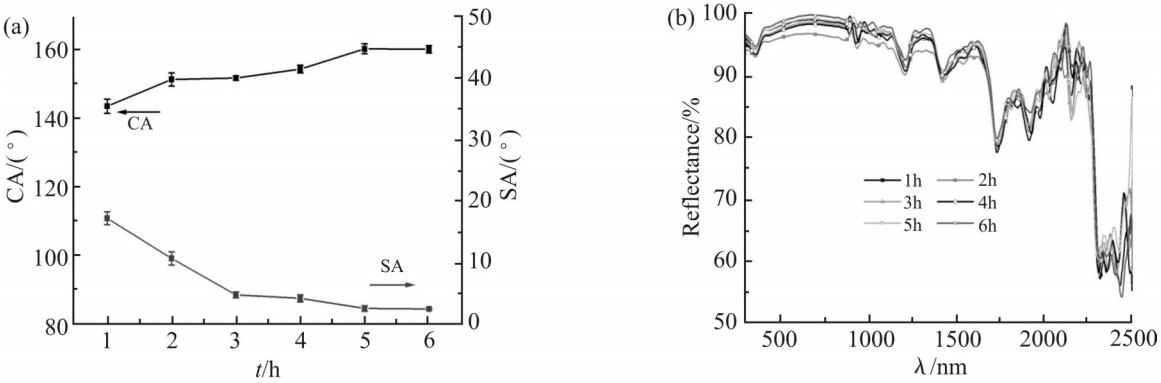


Fig. 9 (a) Changes of CA and SA value of the film; (b) reflectance spectra of the films with different solvent exchange time in the solar spectral range

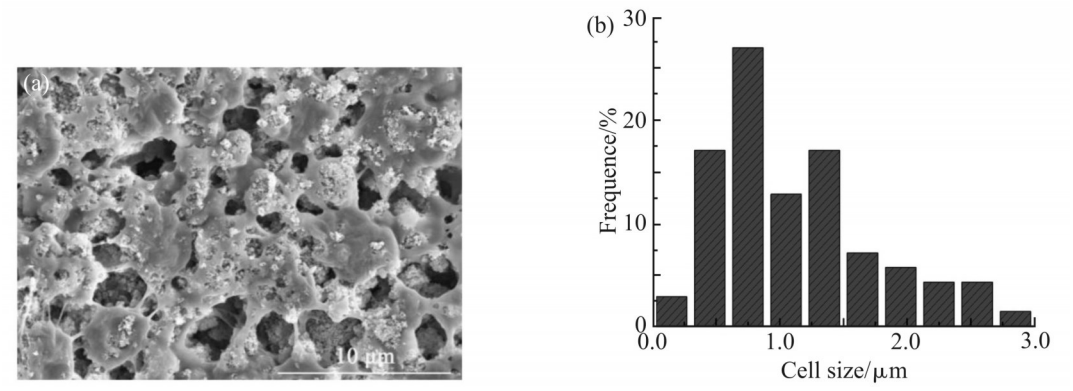


Fig. 10 (a) Higher magnification SEM image of the EVA/SiO_2 film; (b) pore size distribution of the film

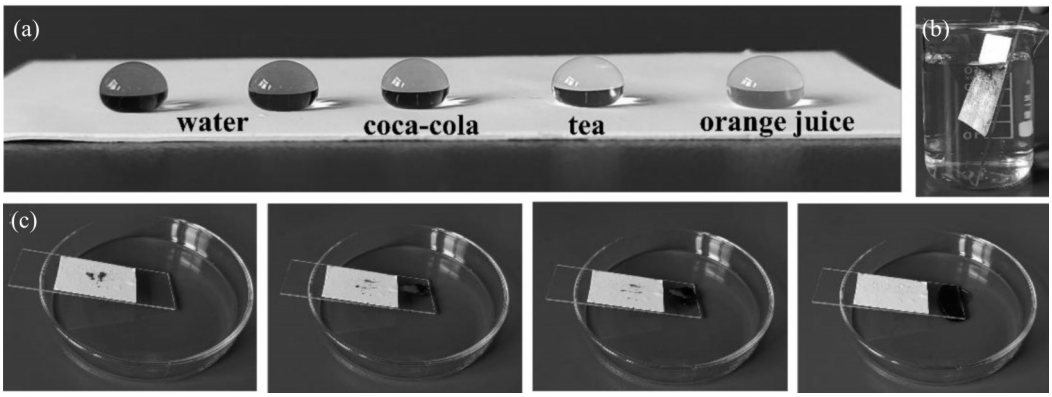


Fig. 11 (a) Photograph of the EVA/SiO_2 film with droplets of water, coca cola, tea, and orange juice; (b) immersion of the EVA/SiO_2 film pasted on glass in water; (c) self-cleaning properties of the EVA/SiO_2 film

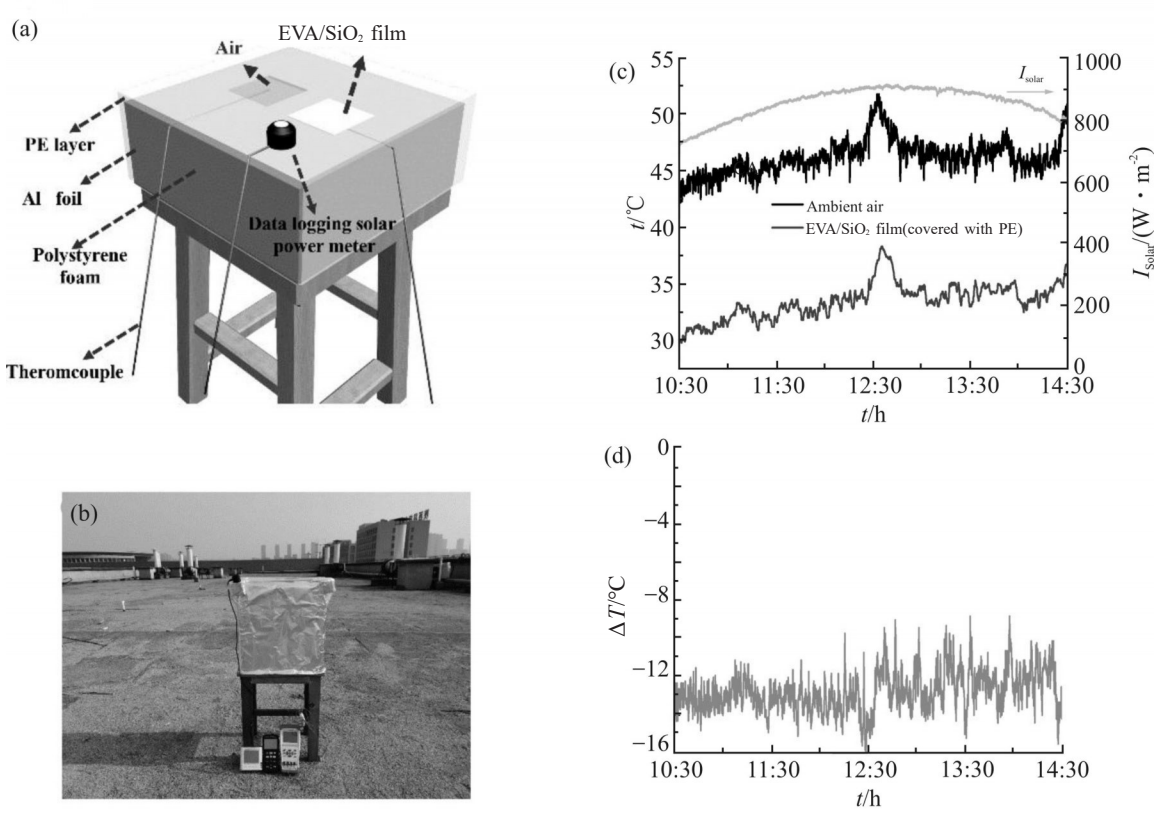


Fig. 12 (a, b) Schematic of the setup for testing cooling performance (with PE shielding); (c) solar intensity (I_{solar}) and the recorded temperature of the air in the cavities; (d) temperature drop (ΔT) of (c)

使得其对太阳光的散射能力降低,且有部分纳米粒子堵塞了孔结构造成的。综上所述,最终选择EVA/SiO_2薄膜超疏水辐射降温薄膜的最佳条件为,EVA比例(EVA_{18} : EVA_{28})为7 : 3、EVA浓度为17%、SiO_2粒子浓度为17%、溶剂交换时间为5 h。Fig.10(a)是制备得到最优EVA/SiO_2薄膜样品的扫描放大图,从图中可以看出薄膜表面在溶剂交换结束后形成了微米级孔结构,纳米粒子团聚体分布于薄膜表面,也有少量嵌入微孔中。通过Nano Measure测绘软件统计了复合薄膜表面孔尺寸的分布情况,如Fig.10(b)所示,可以看出薄膜中分布着0~3 μm尺寸不一的孔结构,其中0.75 μm的孔最多。尺寸各异的微纳米级孔结构刚好与0.3~2.5 μm的太阳光谱波段重叠,纳米孔可以对紫外光和可见光进行反射,微米级的孔可以对其对应波段的近红外光进行反射,使得薄膜呈现出较高的反射能力,避免被太阳光加热。

2.5　薄膜的表面润湿性能

Fig.11(a)是将水溶性染料染色的橙色水滴、蓝色

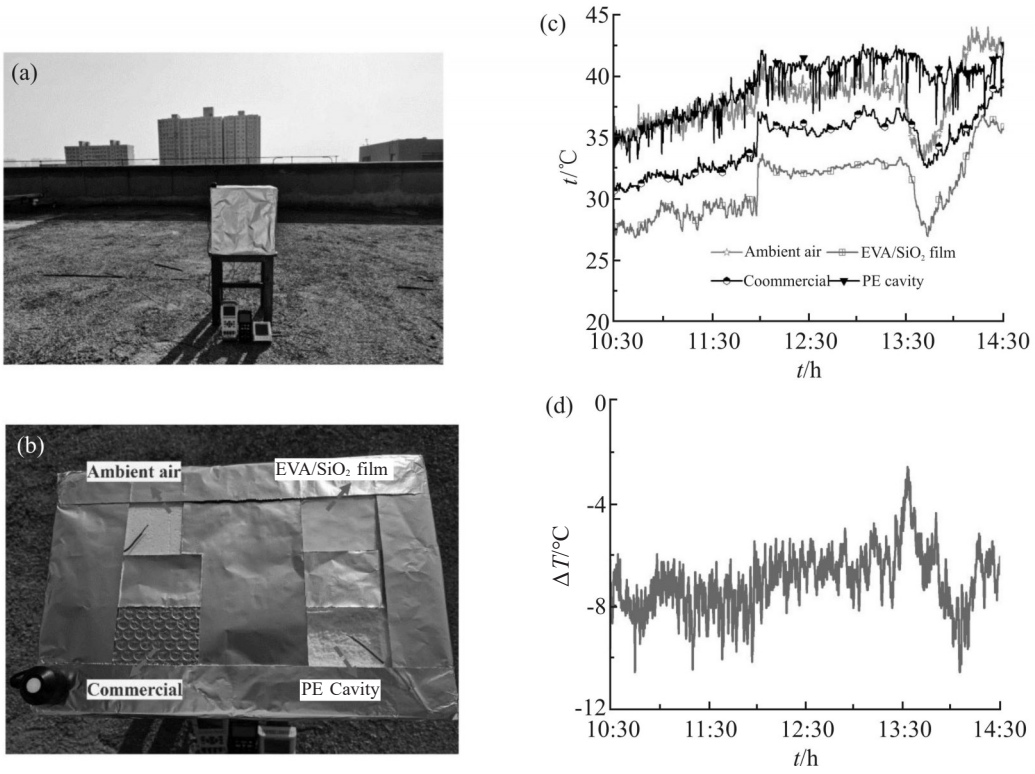


Fig. 13 (a, b) Images of the setup without PE shielding; (c) recorded temperature of the ambient open air and air in the cavities covered by the samples; (d) Δ*T* of EVA/SiO_2 film compared with ambient air

水滴、可口可乐、茶水和橙汁滴在制备的最优EVA/SiO_2薄膜表面的照片。从图中看出，各种液滴在薄膜表面均呈现稳定的球形，说明EVA/SiO_2薄膜具有良好的超疏水性。当把复合薄膜黏贴于玻璃片浸渍于水中时，可以看到水中有“银镜”现象产生，如Fig.11(b)所示，这是EVA/SiO_2薄膜表面捕获的一层空气使入射光反射所致。同时，将甲基橙染料撒在黏贴有薄膜的玻璃片表面[21]，用去离子水冲洗，由Fig.11(c)可看出染料被水滴完全冲洗干净，且不会润湿薄膜，说明EVA/SiO_2薄膜有良好的超疏水自清洁特性。

2.6 EVA/SiO_2薄膜的降温性能

为了测试EVA/SiO_2薄膜的降温效果，通过把薄膜覆盖于搭建的测试装置表面，在晴朗的天气下放置于户外进行测试，如Fig.12(a,b)所示。在装置顶部包裹一层PE遮盖层以减少与周围环境的热对流和热传导，用热电偶记录空气和薄膜下方空腔的实时温度变化，用光密度计记录测试中的光强和湿度变化。Fig.12(c,d)分别为炎热夏季中午的太阳光强度、温度和温差的曲线变化，从图中可以看出，在平均太阳光强度为856 W/m^2，湿度为35%~50%的环境中，空气的平均温度为44.6 ℃，薄膜下方的平均温度为32.4 ℃，实现了12.2 ℃的平均降温效果。

为了测试在真实开放环境中EVA/SiO_2薄膜的降温效果，在相同条件下测试了不遮盖PE层的装置内样品的温度，如Fig.13所示，周围环境空气的平均温度为38.1 ℃，薄膜下方空腔的平均温度为31.1 ℃，可以实现比环境温度降低7 ℃。同时，在无PE遮盖的环境中把商用汽车降温材料的温度与EVA/SiO_2薄膜的温度进行对比，测试得到商用降温材料和PE空腔的温度分别为34.6 ℃和39.2 ℃，可以看出EVA/SiO_2薄膜的降温效果比商用降温材料低3.5 ℃，性能优于商用材料。2种测试装置得到的空气温度不同的原因主要是装置顶部的PE遮盖层减少了与周围环境的热对流和热传导，构建了一个微型的密闭理想测试环境，所以在相同的测试环境中，遮盖有PE薄膜的装置的降温效果高于直接暴露于敞开环境中的测试体系。这2种测试装置中的EVA/SiO_2薄膜均实现了良好的降温效果，这归因于多孔结构和SiO_2纳米粒子的高效散射作用提供的高反射率，以及EVA的分子骨架振动和SiO_2粒子在大气透明窗口波段发生声子极化共振提供的强发射率。

为了进一步对EVA/SiO_2复合薄膜的降温效果进

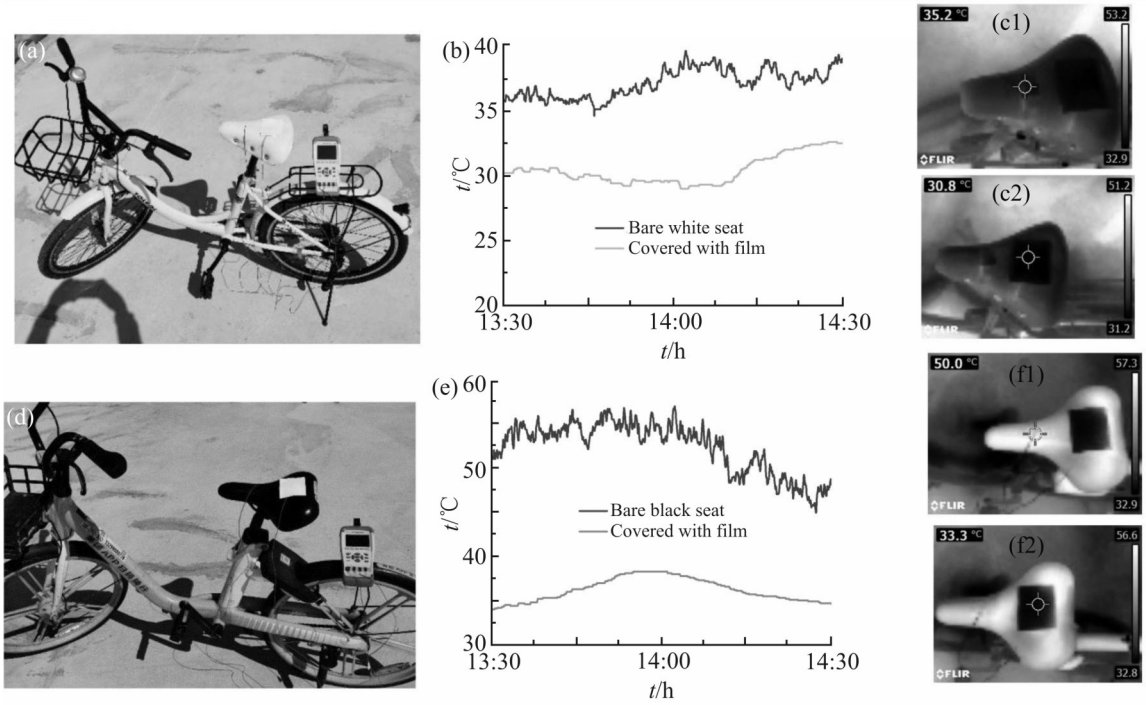


Fig. 14 Radiative cooling performance of the EVA/SiO_2 film on a white bicycle and black bicycle (a, d): photograph of the bicycle with the seat covered by the film; (b, e): temperatures of the bare part and the film covered part of the seat; (c, f): infrared images of the bicycle seat

行衡量,将薄膜黏贴于在阳光直射下的物体表面来测试其表面的温度变化。如Fig.14所示,在炎热夏季的中午,将EVA/SiO_2薄膜分别黏贴于黑色自行车车座和白色自行车车座表面,分别对比黏贴薄膜下方的车座表面与未黏贴薄膜裸露部分的表面温度变化,同时用热红外成像仪记录车座表面的温度。在平均太阳光强度为756 W/m^2的午时,白色车座表面和黏贴有薄膜表面的温度分别为37.1 ℃和30.4 ℃,黑色车座表面和黏贴有薄膜表面的温度分别为52.4 ℃和36.2 ℃,实现了白色和黑色车座表面6.7 ℃和16.2 ℃的降温。EVA/SiO_2复合薄膜使白色车座和黑色车座都实现了良好的降温效果,其中黑色车座呈现出更明显的降温,这是由于黑色材料在相同的太阳光照射下吸收的热量更多,所以呈现出更高的温度差。这些测试结果均说明,EVA/SiO_2薄膜的高太阳光反射率和热红外强发射率使其具有良好的降温性能,有望应用于强日光照射下任何物体的降温。

2.7　超疏水自清洁特性对复合薄膜降温性能和表面润湿性能的影响

当辐射降温材料长期在复杂的环境中使用时,可能会受到雨水冲刷、灰尘堆积等户外复杂环境的影响。为了研究超疏水特性对EVA/SiO_2薄膜降温性能的影响,分别用泥浆滴在超疏水EVA/SiO_2薄膜和未加疏水纳米粒子的EVA薄膜表面,并分别测试了处理前后两种薄膜的降温效果。从Fig.15(a,b)可以看出,当泥浆滴在EVA/SiO_2薄膜表面时,泥浆会呈球形从薄膜表面滚落,不会在其表面产生黏附。而将泥浆滴在EVA薄膜表面时,泥浆会黏附于其表面,与在EVA/SiO_2薄膜表面的现象呈现出显著的差异,说明EVA/SiO_2薄膜具有良好的超疏水自清洁特性。用泥浆处理后的EVA薄膜在烘箱中烘干后,测试了泥浆污染前后EVA薄膜和泥浆处理前后EVA/SiO_2薄膜的温度变化情况,如Fig.15(c,d)所示。从图中可以看出,在晴朗天气的午时,空气、EVA/SiO_2薄膜、泥浆处理的EVA/SiO_2薄膜、EVA薄膜、泥浆污染的EVA薄膜的平均温度分别为44.6 ℃,32.4 ℃,34.5 ℃,34.3 ℃和48.3 ℃。泥浆处理前后EVA/SiO_2薄膜温度变化不大,分别使空气温度降低12.2 ℃和10.3 ℃,说明超疏水自清洁特性使得EVA/SiO_2薄膜具有稳定的降温效果。而泥浆污染EVA薄膜前后温度分别为34.3 ℃和48.3 ℃,EVA薄膜的温度远远高于环境温度,这是由黏附在EVA薄膜表面的泥浆吸收了太阳光的热量积累于其表面引起的。而在相同的环境条件下,EVA/SiO_2薄膜的降温效果略优于单独EVA薄膜,这是由于EVA/SiO_2薄膜中SiO_2的

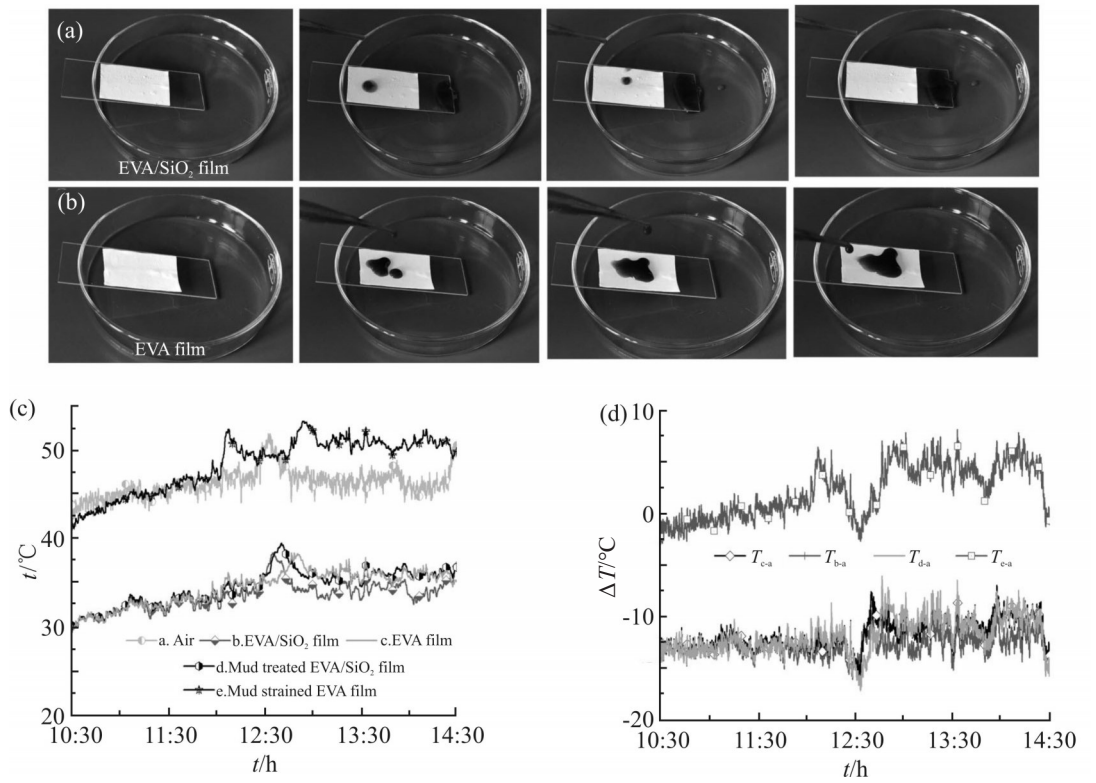


Fig. 15 (a, b) Photographs of mud slurry on the EVA/SiO_2 film and EVA film; (c) temperature change of the air, EVA/SiO_2 film, EVA film, mud treated EVA/SiO_2 film and mud-stained EVA film; (d) temperature difference (DT) of four samples compared to air

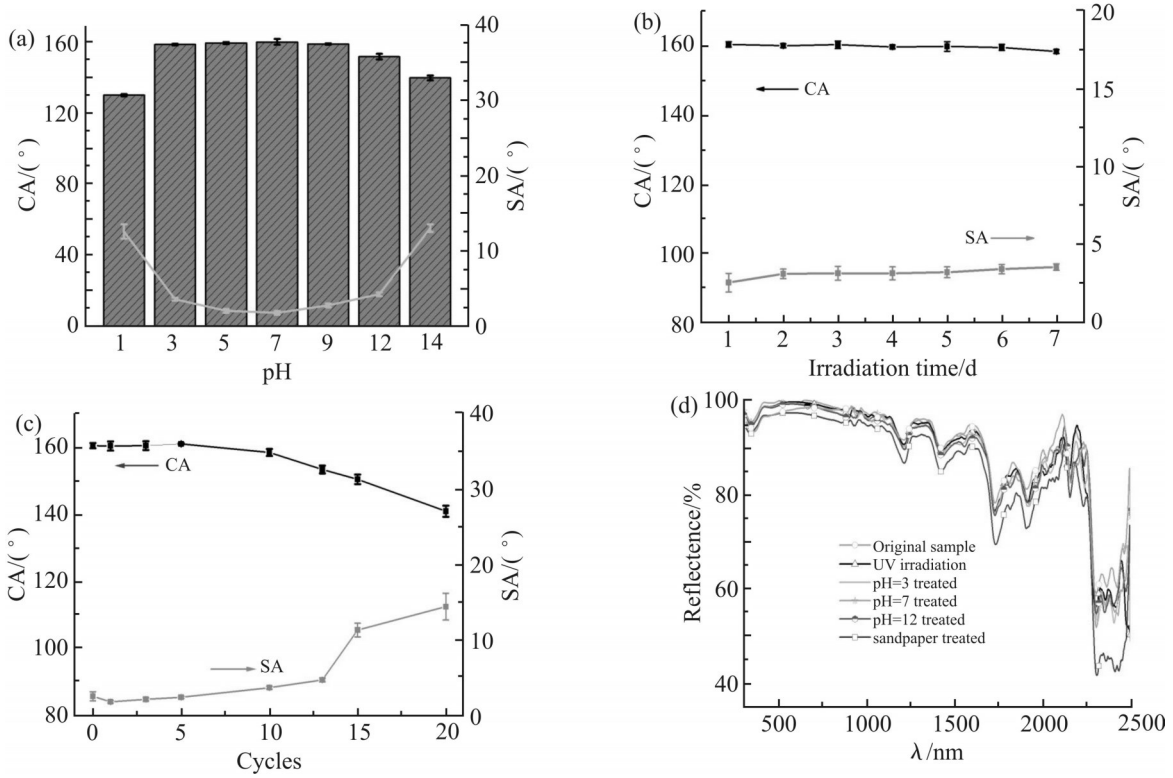


Fig. 16 (a) CA/SA values of the EVA/SiO_2 film after immersion in different pH solutions (b) after UV light illumination, (c) after sandpaper abrasion; (d) reflectance spectra of the EVA/SiO_2 film after chemical immersion, UV irradiation and sandpaper abrasion

硅氧键在大气透明窗口波段的声子极化共振效应增加了其发射能力。综上所述,EVA/SiO_2薄膜的超疏水自清洁特性可使其免受污染并维持稳定的辐射降温性能。

2.8 EVA/SiO_2复合薄膜表面的降温稳定性和超疏水稳定性

此外,超疏水辐射降温材料在使用中不可避免地会接触到酸碱度不同的溶液,以及长时间地受到太阳光的辐照或外力的破坏等,因此,研究不同pH值溶液浸渍、紫外光照射和砂纸打磨前后EVA/SiO_2薄膜超疏水和辐射降温性能是必要的。Fig.16(a,b)是EVA/SiO_2薄膜在不同pH值溶液中浸泡7 d后和紫外灯照射7 d的接触角和滚动角变化,从图中可以看出,EVA/SiO_2薄膜在弱酸、弱碱和盐溶液中浸泡前后接触角和滚动角变化不大,接触角均大于150°,滚动角小于5°,呈现稳定的超疏水状态。由于EVA/SiO_2薄膜表面的微纳粗糙结构可以捕获一层空气,形成的气垫结构可以防止薄膜被酸碱盐溶液腐蚀。但是EVA/SiO_2薄膜在pH=1和pH=14时失去了超疏水特性,这可能是因为在强酸环境下EVA中的酯基遇酸水解成羧酸与醇,而在强碱条件下EVA/SiO_2薄膜中含量较多的SiO_2与NaOH发生反应生成了硅酸钠与水。而EVA/SiO_2薄膜在紫外光长时间照射下接触角和滚动角均变化不大,这说明此薄膜适用于外界长时间太阳光照中使用。同时,用砂纸对EVA/SiO_2薄膜进行打磨,如Fig.16(c)所示,在经过12周期的打磨后复合薄膜的接触角均大于150°,滚动角小于5°;而当继续增加打磨周期时,薄膜的接触角逐渐降低,滚动角逐渐增加。这是由于过多的打磨次数会对薄膜的表面结构造成破坏,使其粗糙度减小从而失去超疏水状态。Fig.16(d)是EVA/SiO_2薄膜经过不同pH值溶液的浸渍、紫外灯照射和砂纸打磨后的反射率,从图中可以看出复合薄膜的反射率变化不大,说明EVA/SiO_2薄膜在不同的环境中均具有良好的光学稳定性。

3 结论

采用溶剂交换法制备了具有多孔结构的超疏水辐射降温EVA/SiO_2薄膜,利用多孔结构与空气的米氏散射提供其高太阳光反射率,利用EVA的骨架振动和SiO_2粒子的声子极化共振效应提供其强发射率,由溶剂交换产生的多孔结构和无机粒子共同构筑微纳米粗糙结构。当EVA比例(EVA_{18}:EVA_{28})为7:3、EVA浓度为17%、SiO_2浓度为17%、溶剂交换时间为5 h时,得到的薄膜反射率为96%,发射率为94%,接触角为160.4°,滚动角为2.6°。EVA/SiO_2薄膜实现了在炎热夏季理想环境中12 ℃和流通环境中7 ℃的日间冷却效果。重要的是,超疏水自清洁特性使薄膜免受外界环境的污染从而维持稳定的辐射降温性能。此外,薄膜经酸碱盐浸渍、紫外光照射和砂纸打磨后仍能保持良好的超疏水效果和自清洁性能。该研究制作工艺简单,无需使用大型复杂设备,为功能辐射降温材料的发展拓宽了思路,有望实现大面积制备和实际应用。

参考文献:

[1] Lin K T, Han J H, Li K, *et al*. Radiative cooling: fundamental physics, atmospheric influences, materials and structural engineering, applications and beyond[J]. Nano Energy, 2021, 80: 105517.

[2] Fan S H, Li W. Photonics and thermodynamics concepts in radiative cooling[J]. Nature Photonics, 2022, 16: 182-190.

[3] Li T, Zhai Y, He S M, *et al*. A radiative cooling structural material [J]. Science, 2019, 364: 760-763.

[4] Peng Y C, Cui Y. Advanced textiles for personal thermal management and energy[J]. Joule, 2020, 4: 724-742.

[5] Zhang H W, Ly K C S, Liu X H, *et al*. Biologically inspired flexible photonic films for efficient passive radiative cooling[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2020, 117: 14657-14666.

[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: 1906751.

[7] Rephaeli E, Raman A, Fan S H. Ultrabroadband photonic structures to achieve high-performance daytime radiative cooling [J]. Nano Letters, 2013, 13: 1457-1461.

[8] Raman A P, Anoma M A, Zhu L X, *et al*. Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight[J]. Nature, 2014, 515: 540-544.

[9] Zhai Y, Ma Y G, David S N, *et al*. Scalable- manufactured randomized glass- polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling[J]. Science, 2017, 355: 1062-1066.

[10] Ma H C, Wang L, Dou S L, *et al*. Flexible daytime radiative cooling enhanced by enabling three- phase composites with scattering interfaces between silica microspheres and hierarchical porous coatings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13: 19282-19290.

[11] Wu J R, He J, Yin K, *et al*. Robust hierarchical porous PTFE film fabricated via femtosecond laser for self-cleaning passive cooling [J]. Nano Letters, 2021, 21: 4209-4216.

[12] Zhao D L, Aili A, Zhai Y, *et al*. Radiative sky cooling:

fundamental principles, materials, and applications[J]. Applied Physics Reviews, 2019, 6: 021306.

[13] Ghasemlou M, Daver F, Ivanova E P, *et al*. Bio-inspired sustainable and durable superhydrophobic materials: from nature to market[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7: 16643-16670.

[14] Zhang W L, Wang D H, Sun Z N, *et al*. Robust superhydrophobicity: mechanisms and strategies[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50: 4031-4061.

[15] Das S, Kumar S, Samal S K, *et al*. A review on superhydrophobic polymer nanocoatings: recent development and applications[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 2727-2745.

[16] Huang X, Li N, Wang J F, *et al*. Single nanoporous $MgHPO_4 \cdot 1.2H_2O$ for daytime radiative cooling[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12: 2252-2258.

[17] Su X J, Li H Q, Lai X J, *et al*. Vapor-liquid sol-gel approach to fabricating highly durable and robust superhydrophobic polydimethylsiloxane@silica surface on polyester textile for oil-water separation[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9: 28089-28099.

[18] Lin D M, Zeng X R, Li H Q, *et al*. One-pot fabrication of superhydrophobic and flame-retardant coatings on cotton fabrics via sol-gel reaction[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 533: 198-206.

[19] Cui C F, Lu J, Zhang S Q, *et al*. Hierarchical-porous coating coupled with textile for passive daytime radiative cooling and self-cleaning[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 247: 111954.

[20] Zhong H M, Li Y N, Zhang P, *et al*. Hierarchically hollow microfibers as a scalable and effective thermal insulating cooler for buildings[J]. ACS Nano, 2021, 15: 10076-10083.

[21] Xue C H, Wu Y, Guo X J, *et al*. Superhydrophobic, flame-retardant and conductive cotton fabrics via layer-by-layer assembly of carbon nanotubes for flexible sensing electronics[J]. Cellulose, 2020, 27: 3455-3468.

Fabrication of Superhydrophobic Porous Poly(ethylene-vinyl acetate)/SiO_2 Film for Daytime Radiative Cooling

Huidi Wang[1,2], Chaohua Xue[1,2], Chaoqun Ma[1], Zihao Jiang[1], Yonggang Wu[1], Zhongyang Shao[1], Xiaojing Guo[1,2]

(*1. College of Bioresources Chemical and Materials Engineering, Shaanxi University of Science and Technology; 2. College of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China*)

ABSTRACT: Passive daytime radiative cooling technology offers a sustainable way to cool objects by reflecting sunlight and radiating heat through atmospheric transparency window simultaneously. However, the cooling performance of materials might be impacted by water droplet and dust accumulation in longtime outdoor application. Herein, a solvent exchange method was demonstrated for fabricating a superhydrophobic radiative cooling film that consists of microporous poly(ethylene-vinyl acetate) (EVA) matrix with hydrophobic SiO_2 microspheres randomly distributed. The obtained EVA/SiO_2 film exhibits a water contact angle of 160.4° and sliding angle of 2.6°. The hybrid film reflects 96% solar irradiance and has an average emissivity of 94%, which could achieve 7 ℃ in open air below ambient temperature during daytime under direct sunlight and 12 ℃ with isolating heat convection and conduction. In addition, the self-cleaning properties help prevent the film from contamination, and make the surface maintains stable cooling performance. The film is suitable for outdoor fields requiring cooling, which has a broad application prospect.

Keywords: passive daytime radiative cooling; superhydrophobicity; poly(ethylene-vinyl acetate)/SiO_2 film; self-cleaning property