

水热法制备高反射率 TiO_2 壳层中空玻璃微球

杨威 周广伟 王琨 程珏 张军营

Preparation of TiO_2 shelled hollow glass microspheres with high reflectivity by hydrothermal method

YANG Wei, ZHOU Guangwei, WANG Kun, CHENG Jue, ZHANG Junying

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210105.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

TiO_2 -ZnO复合中空微球的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of TiO_2 -ZnO composite hollow microspheres

复合材料学报. 2019, 36(1): 200–206 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180420.001>

WO_3/TiO_2 复合薄膜的制备及其电致变色性能

Preparation and electrochromic properties of WO_3/TiO_2 composite films

复合材料学报. 2019, 36(4): 914–920 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20180530.001>

Fe-F/ TiO_2 复合微球的制备与光降解部分水解聚丙烯酰胺机制

Preparation of Fe-F/ TiO_2 microsphere and its photodegradation mechanism for partially hydrolyzed polyacrylamide

复合材料学报. 2017, 34(6): 1367–1373 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161114.002>

空心玻璃微珠/环氧树脂固体浮力材料模压成型工艺及性能

Compression molding process and performance of hollow glass microsphere/epoxy resin solid buoyancy materials

复合材料学报. 2020, 37(10): 2401–2408 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200106.001>

V-N共掺杂 TiO_2 /玻璃珠光催化复合材料的制备及光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of V-N co-doped TiO_2 /glass beads photocatalytic composite

复合材料学报. 2017, 34(5): 1062–1068 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160825.003>

一步水热合成 Sm^{3+} - $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ 复合纳米纤维及可见光催化性能

One-step hydrothermal synthesis and photocatalytic properties of Sm^{3+} - $\text{SrTiO}_3/\text{TiO}_2$ composite nanofibers

复合材料学报. 2019, 36(9): 2139–2146 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20181122.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

水热法制备高反射率 TiO_2 壳层中空玻璃微球



分享本文

杨威¹, 周广伟², 王琨¹, 程珏^{*2}, 张军营²

(1. 全球能源互联网研究院有限公司 先进输电技术国家重点实验室, 北京 102211;

2. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 以钛酸四丁酯、盐酸、去离子水、中空玻璃微球 (HGM) 为原料, 乙醇为溶剂, 采用水热合成法制备了高反射率的锐钛矿型 TiO_2 壳层 HGM($\text{HGM}@\text{TiO}_2$)。采用 SEM、EDS、FTIR、XRD、UV-VIS-NIR、导热系数仪研究了钛酸四丁酯用量对微球的表面形貌、表面化学成分、物相结构、反射性能、导热系数的影响。结果表明: 锐钛矿型 TiO_2 成功包覆于 HGM 表面, 包覆形貌完整且均匀, 并且包覆层厚度随着钛源用量的增加而变厚; 与原始 HGM 相比, $\text{HGM}@\text{TiO}_2$ 的导热系数有小幅上升, 最大上升幅度仅为 $0.007 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 证明 TiO_2 的包覆对 HGM 的隔热性能的影响不大; 包覆后的 HGM 的光谱反射率在可见光波段和近红外波段的反射率得到大幅提升, 最大提升幅度为 13%, $\text{HGM}@\text{TiO}_2$ 的最高反射率达到 90% 以上。

关键词: 中空玻璃微球; 水热法; TiO_2 包覆; 锐钛矿型; 反射率

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2021)10-3514-08

Preparation of TiO_2 shelled hollow glass microspheres with high reflectivity by hydrothermal method

YANG Wei¹, ZHOU Guangwei², WANG Kun¹, CHENG Jue^{*2}, ZHANG Junying²

(1. State Key Laboratory of Advanced Power Transmission Technology, State Grid Global Energy Interconnection

Research Institute, Beijing 102211, China; 2. School of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The high-reflectivity anatase TiO_2 shell HGM ($\text{HGM}@\text{TiO}_2$) was prepared by hydrothermal synthesis method, using tetrabutyl titanate, hydrochloric acid, deionized water, hollow glass microspheres (HGM) as raw materials and ethanol as solvent. SEM, EDS, FTIR, XRD, UV-VIS-NIR, thermal conductivity meter were used to study the effect of the amount of tetrabutyl titanate on the surface morphology, surface chemical composition, phase structure, reflection performance, and thermal conductivity of the microspheres. The results show that: The anatase TiO_2 is successfully coated on the surface of HGM, the coating morphology is complete and uniform, and the coating thickness becomes thicker with the increase of the amount of titanium source; Compared with the original HGM, the thermal conductivity of $\text{HGM}@\text{TiO}_2$ has a slight increase, and the maximum increase is only $0.007 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, which proves that the coating of TiO_2 has little effect on the thermal insulation performance of HGM. The spectral reflectance of the coated HGM has been greatly improved in the visible and near-infrared bands, with a maximum increase of 13%, and the highest reflectance of $\text{HGM}@\text{TiO}_2$ has reached more than 90%.

Keywords: hollow glass microsphere; hydrothermal synthesis method; TiO_2 coating; anatase type; reflectivity

收稿日期: 2020-10-26; 录用日期: 2020-12-25; 网络首发时间: 2021-01-05 14:27:34

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210105.001>

基金项目: 先进输电技术国家重点实验室开放基金项目 (GEIRI-SKL-2019-003)

通信作者: 程珏, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为高性能/功能热固性基体树脂结构设计/合成及其在胶粘剂和复合材料基体树脂中的应用

E-mail: chengjue@mail.buct.edu.cn

引用格式: 杨威, 周广伟, 王琨, 等. 水热法制备高反射率 TiO_2 壳层中空玻璃微球 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(10): 3514-3521.

YANG Wei, ZHOU Guangwei, WANG Kun, et al. Preparation of TiO_2 shelled hollow glass microspheres with high reflectivity by hydrothermal method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(10): 3514-3521(in Chinese).

中空玻璃微球 (HGM)^[1] 是一种直径 1~100 μm 的闭孔 HGM, 因其具有轻质、隔热、隔音、耐高温和绝缘等性能, 被广泛用于隔热材料^[2]、浮力材料^[3]、隔音材料^[4]、耐高温材料^[5] 及绝缘材料^[6] 等材料的制备。

隔热材料是能够阻隔热传导、热对流、热辐射等热量传递方式的材料。在常温下, 热量主要传递方式为热传导; 而在高温下, 其主要传递方式为热辐射 (尤其是在 300℃ 以上), 并且温度越高, 辐射出的总能量就愈大, 短波成分也愈多^[7]。HGM 的空心闭孔结构使热量在热传导和热对流的过程中被阻碍, 是一种常温下隔热性能优异的填料^[8], 但是其对热辐射的反射率较低, 这导致 HGM 在高温下的隔热性能会逐渐降低^[9]。因此, 为了减小高温条件下导热系数的升高幅度, 提高 HGM 对热辐射线的反射率成为一个热点问题。

材料的反射原理主要为菲涅尔公式和能带理论。根据菲涅尔公式可知: 材料的反射率与其内部不同介质界面层的折射率之差成正比^[10]; 能带理论指出: 为了避免红外射线的吸收, 材料的 E_g (禁带宽度) 应大于 1.8 eV 或小于 0.5 eV (即当 E_g 在 0.5~1.8 eV 之间时, 材料易发生对红外辐射的吸收)^[11]。

TiO₂ 是目前已知折射率最高的无机氧化物, 其中金红石晶型 TiO₂ (其烧结温度一般在 600℃ 以上, 此温度下 HGM 会融化变形) 和锐钛矿晶型 TiO₂ 的折射率较高分别为 2.7 和 2.5 左右, 并且 TiO₂ 的 E_g 值为 3.2 eV^[12-13]。因此, 将锐钛矿型 TiO₂ 包覆于 HGM 表面是提高 HGM 反射率的一种可行策略。

目前, TiO₂ 包覆 HGM 也逐渐成为一个研究热点, LONG 等^[14] 利用溶胶凝胶法经 600℃ 烧结后制备了 TiO₂ 包覆 HGM, 包覆形貌完整、均匀, HGM 的反射率提升了 8% 左右, 微球的导热系数略有上升。YUAN 等^[11] 利用化学沉淀法经 600℃ 烧结后制备了 TiO₂ 壳层 HGM, 将包覆 TiO₂ 壳层前后的 HGM 用于有机硅橡胶隔热性能改性, 研究发现: 包覆了 TiO₂ 的 HGM 明显降低了改性有

机硅橡胶的热辐射系数 (Emissivity)。不过, 研究中没有报道包覆层反射率的结果。因此, 尽管 TiO₂ 包覆 HGM 作为隔热材料是一种引起高度关注的材料, 但是, 目前可参考的研究结果还十分有限, 反射率提升的幅度也比较小, 这可能与包覆的工艺、包覆的均匀性等有关。因此, 制备形貌均匀可控、高温下隔热性能更加优异的 TiO₂ 包覆 HGM 仍具挑战性^[14]。

TiO₂ 薄膜层的制备方法主要有溶胶凝胶法^[15-16]、化学沉淀法^[17] 和水热合成法^[18-19]。溶胶凝胶法的优点是化学均匀性好、颗粒细、纯度高、反应活性高; 缺点是成本较高, 颗粒间烧结性差, 干燥时收缩性大, 易出现团聚问题。沉淀法的优点是反应时间短, 工艺过程简单、操作方便; 但缺点是纯度低, 颗粒半径大, 不易于均匀。水热合成法与另外两种方法相比有以下优势: 一、颗粒包覆均匀且纯度高; 二、水热法对颗粒的包覆形貌、尺寸、化学成分有着优异的可控性, 晶体结构生长完整; 三、在一个封闭的系统中完成, 系统中的化学品可以安全地回收利用, 是一种环保绿色的技术; 四、水热法相较于其他方法更容易实现工业化^[20-21]。

本文以钛酸四丁酯、盐酸、水、HGM 为原料, 乙醇为溶剂, 采用水热合成法制备了形貌和性能易于控制的高反射率锐钛矿型 TiO₂ 壳层 HGM (HGM@TiO₂), 探讨了钛酸四丁酯用量对 HGM@TiO₂ 包覆形貌和 HGM@TiO₂ 的反射率、导热系数等性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

钛酸四丁酯 (CP), 无水乙醇 (AR), KH550 硅烷偶联剂 (AR), 北京伊诺凯科技有限公司; K20 HGM, 美国 3M 公司, HGM 基础参数见表 1; 盐酸 (质量分数为 36%), 北京化工厂; 去离子水, 北京化工大学自制。

表 1 中空玻璃微球 (HGM) 的基础参数
Table 1 Basic parameters of hollow glass microsphere (HGM)

Paremeter	Median particle size/μm	True density/(g·cm ⁻³)	Compressive strength/psi	Wall thickness/μm
Value	55	0.2	500	0.69

1.2 HGM@TiO₂ 的制备

HGM@TiO₂ 的制备步骤包括:

第一步, 表面处理。按照质量比 15 : 15 : 1 : 0.03 的比例分别称取无水乙醇、去离子水、K20 HGM

及 KH550 硅烷偶联剂放入三口烧瓶中, 然后开启磁力搅拌器缓慢地搅拌均匀, 水浴条件下升温至 60℃, 反应 6 h 后完成 HGM 的表面处理, 得到表面改性的微球, 记作 KH550-HGM。完成反应后取出放入烧杯静置分层, 分层后取溶液中浮层洗涤, 干燥备用, 工艺流程图见图 1(a)。

第二步, 表面包覆 TiO₂。取 0.25 g 的表面处理后的 HGM, 0.19 g 的盐酸和 2.5 mL 去离子水加入 100 mL 聚四氟乙烯反应釜中, 混合均匀, 称为“溶液 a”; 再称取一定量的钛酸四丁酯和 19 mL 无水乙醇, 混合均匀, 称为“溶液 b”。将溶液 b 倒入溶液 a 中混合均匀, 超声 10 min。拧紧水热反应釜, 置于高温鼓风烘箱中, 于 180℃ 条件下反应 10 h; 之后, 抽滤、洗涤、干燥 (此时为淡黄色粉末), 备用。将干燥的粉末置于 500℃ 下烧结 2 h,

自然冷却后得到纯白色粉末, 为锐钛矿型 TiO₂@HGM。HGM@TiO₂ 的烧结温度不宜过高, 以避免 HGM 出现熔融变形 (550℃ 以上 HGM 开始变形)。HGM@TiO₂ 的制备工艺流程图见图 1(b)。

按照此工艺制备了 6 种 HGM@TiO₂, 具体配方见表 2。

本实验的机制与溶胶凝胶反应类似^[14]: 首先, 利用 KH550 对 HGM 表面引入大量的 Si—OH 进行活化处理; 然后, 钛酸四丁酯水解反应产生 Ti—OH, 并与 HGM 表面的 Si—OH 发生反应形成 Si—O—Ti 键, 从而 TiO₂ 层在 HGM 表面开始缓慢的生长, 形成核壳结构。

1.3 分析与表征

采用美国 Nicolet 公司的 nexus FTIR 670 型号红外光谱仪对 HGM@TiO₂ 进行红外 (FTIR) 表征,

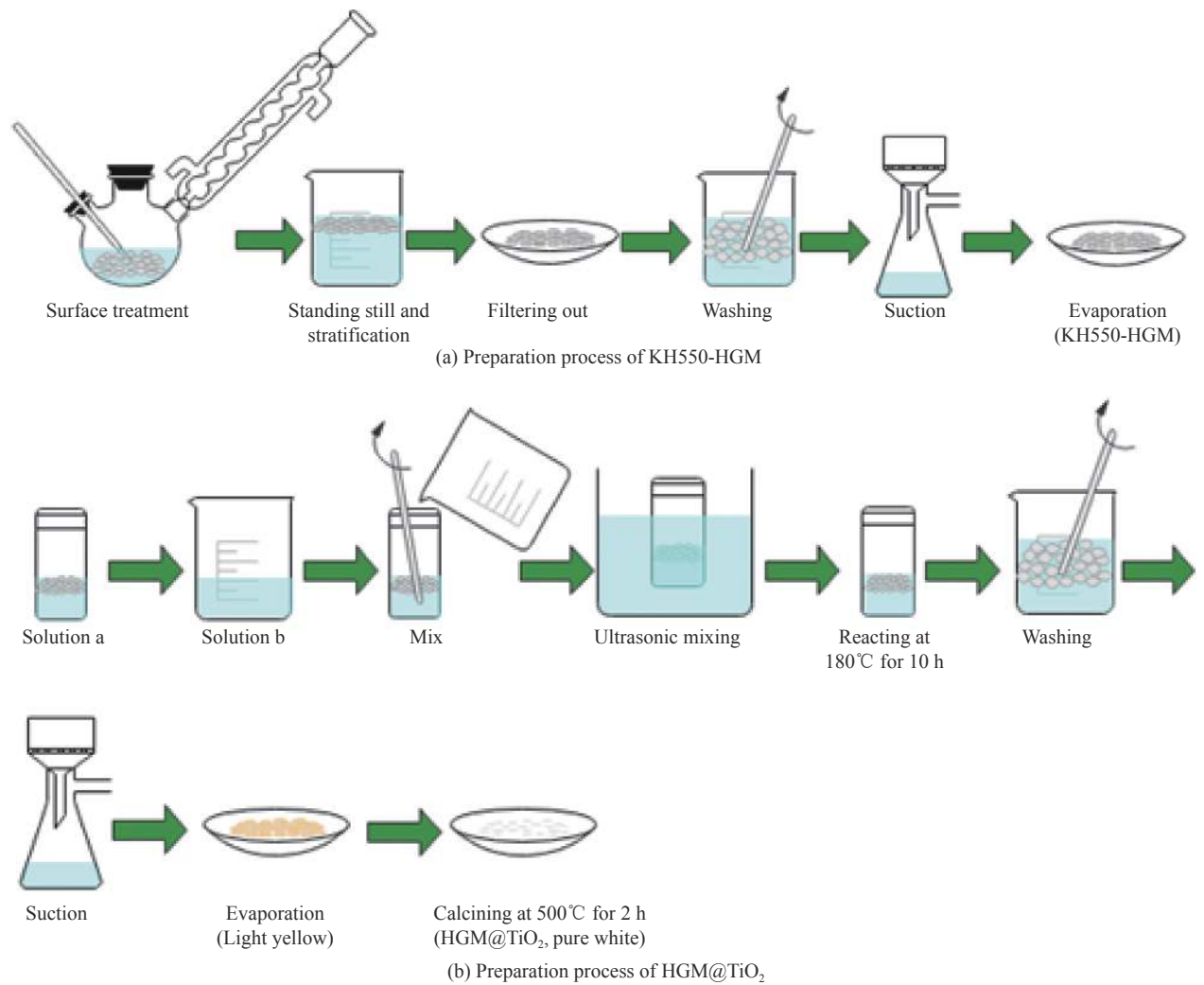


图 1 KH550-HGM 和 HGM@TiO₂ 的制备工艺流程图

Fig. 1 Preparation process of KH550-HGM and HGM@TiO₂

表 2 TiO₂ 壳层 HGM(HGM@TiO₂) 的配方
Table 2 Formula of TiO₂ shell HGM (HGM@TiO₂)

Sample	KH550-HGM/g	Tetrabutyl titanate/g	Mass ratio/%
HGM@TiO ₂ -1	0.25	0.125	50
HGM@TiO ₂ -2	0.25	0.25	100
HGM@TiO ₂ -3	0.25	0.375	150
HGM@TiO ₂ -4	0.25	0.5	200
HGM@TiO ₂ -5	0.25	0.625	250
HGM@TiO ₂ -6	0.25	0.75	300

利用 KBr 压片法制备样品进行分析表征, KBr 薄片的样品浓度皆为 1%, 测试波长为 4 000~400 cm⁻¹, 分辨率为 4 cm⁻¹; 采用日本日立公司的 Hitachi S-4700 扫描电子显微镜 (SEM) 观察 HGM@TiO₂ 的表面包覆形貌, 并对其进行 X 射线能谱 (EDS) 分析; 采用德国 Bruker 公司的 D8 Advance 型号的 X 射线衍射物相结构分析仪 (XRD) 对 HGM@TiO₂ 的 TiO₂ 壳层进行晶型分析测试, 扫描角度为 5~90°; 采用安捷伦科技有限公司的 Agilent cary 5000 型号的 UV-VIS-NIR 分光光度计对 0.4 g 的 HGM@TiO₂ 粉末进行积分球光谱反射率测试, 测量波长范围为 200~2 500 nm, 狭缝宽度设定为 4 nm, 测量步长是 5 nm; 采用加拿大 C-THERM 公司的 TCI 型号导热系数仪, 测试方法为将中空微球粉末在导热仪探头表面压成 2 cm×2 cm×0.3 cm 的方块状样品, 用模具固定好后在室温下连续测试 10 次, 测

试结果为重复测试 10 次数值的平均值。

2 结果与讨论

2.1 HGM 包覆前后结构

图 2(a) 为三种微球的 FTIR 图谱, 包括: 原始 HGM、KH550-HGM 及 HGM@TiO₂。可以发现五组明显的特征吸收峰, 其中, 460 cm⁻¹ 处吸收峰对应 Si—O—Si 的弯曲振动, 792 cm⁻¹ 处吸收峰对应 Si—O—Si 的对称伸缩振动, 1 080 cm⁻¹ 处吸收峰对应 Si—O—Si 的不对称伸缩振动, 1 635 cm⁻¹ 处吸收峰为物理吸附水的羟基变形振动, 3 440 cm⁻¹ 处吸收峰对应 Si—OH 的伸缩振动^[14]。从图 2(a) 中原始 HGM 与 KH550-HGM 的 FTIR 图谱对比发现: KH550-HGM 于 460cm⁻¹、1080cm⁻¹ 和 3440cm⁻¹ 处的吸收峰强度强于 HGM, 这表明 KH550-HGM 表面的 Si—OH 与 Si—O—Si 键的数量增加。

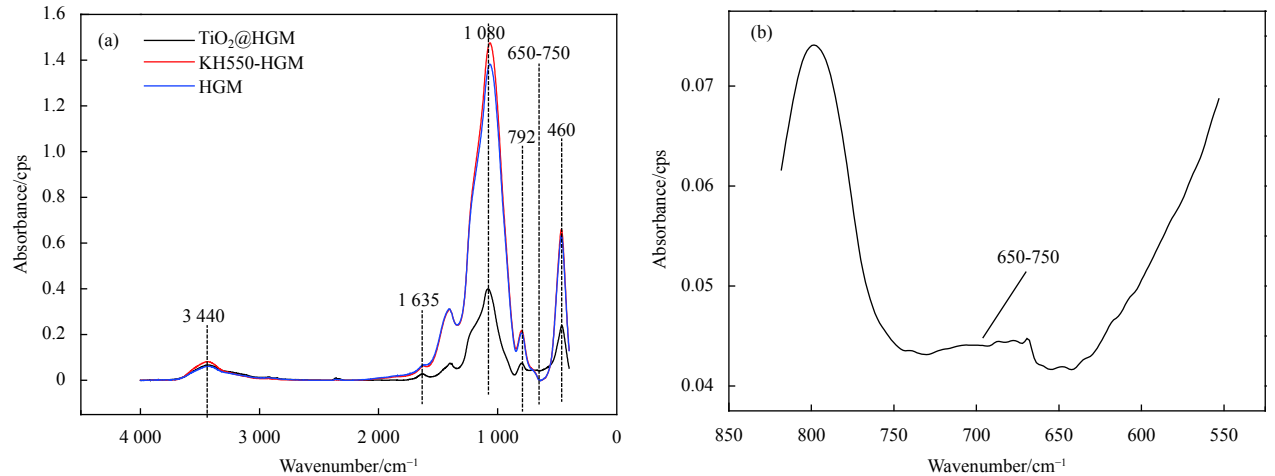


图 2 HGM、KH550-HGM、HGM@TiO₂ 的 FTIR 图谱 (a); 局部 HGM@TiO₂ 的 FTIR 图谱 (650~750 cm⁻¹ 波段) (b)

Fig. 2 FTIR spectra of original HGM, HGM after treatment with KH550 and HGM@TiO₂ (a); FTIR spectrum of partial HGM@TiO₂ (650~750 cm⁻¹ band) (b)

与原始 HGMFTIR 图谱相比, HGM@TiO₂ 在 650 cm⁻¹ 至 750 cm⁻¹ 波段出现的较弱吸收峰对应 Ti—O 键 (400~800 cm⁻¹) 的伸缩振动, 这表明 TiO₂

层成功包覆于 HGM 表面; 另外, 由于材料对红外光线的吸收率 A、透过率 T 与反射率 R 之和为 1, 而 HGM@TiO₂ 对红外光线的吸收强度远小于原始

HGM，因此 HGM@TiO₂ 对红外光线的吸收强度的急剧下降现象从侧面说明 HGM@TiO₂ 对红外光线的反射率会得到大幅度提高。

2.2 HGM 包覆微观形貌

钛酸四丁酯在高温下经过酸的抑制作用缓慢水解成 Ti(OH)_x，其中，x=1~4；而这种含钛的醇盐又会慢慢脱水缩合形成 Ti—O—Ti 结构，从而在 HGM 表面包覆上一层致密的 TiO₂ 层。

图 3 为 HGM 高倍放大图像。可以发现：原始 HGM 在 SEM 下的外观形貌比较光滑，表面没有任何杂质 (图 3(a))。当钛酸四丁酯的用量为 0.125 g 时，HGM@TiO₂-1 的表面变得不光滑，并且出现了白点 (钛酸四丁酯水解物)，某些区域也出现了薄薄的 TiO₂ 层，但包覆形貌尚不完全 (图 3(b))；当钛酸四丁酯的用量为 0.25 g 时，HGM@TiO₂-2 的表面明显出现了大面积的 TiO₂ 包覆层，并且与未包覆区域形成分界线，此时包覆依然不完全 (图 3(c))；当钛酸四丁酯的用量为 0.375 g 时，HGM@TiO₂-3 的表面形貌相较于 HGM@TiO₂-2 要完整的多，并且表面有致密的 TiO₂ 层，此时包覆层形貌完整 (图 3(d))；当钛酸四丁酯的用量为 0.5 g 时，HGM@TiO₂-4 的外观形貌依旧包覆完整，表面光滑 (图 3(e))；当钛酸四丁酯的用量为 0.675 g 时，HGM@TiO₂-5 的表面形貌由于表面包覆层的 TiO₂ 量较多，且明显出现多个成核点，并且因为包覆量较大，在煅烧后表面 TiO₂ 层出现龟裂，所以存在过包覆现象 (图 3(f))；当钛酸四丁酯的用量

为 0.75 g 时，HGM@TiO₂-6 的表面形貌与 HGM@TiO₂-5 一样也出现了多层包覆的现象，但与 HGM@TiO₂-5 不同的是，HGM@TiO₂-6 出现了团聚现象，即多个微球表面的 Ti—OH 之间出现了脱水缩合，形成了 Ti—O—Ti，说明钛酸四丁酯大大过量 (图 3(g))。

图 4 为 HGM 的低倍放大图像。可以看到随着钛酸四丁酯用量的提升，HGM 的分散较均匀，未出现表面过度包覆和团聚 (图 4(a)~4(e))，但是当钛酸四丁酯用量提升至 0.625 g 时，HGM@TiO₂-5 明显出现过包覆，多个 HGM 表面出现过多成核点，当钛酸四丁酯用量提升至 0.75 g 时，多个 HGM 表面出现大块包覆团，甚至微球之间发生团聚现象。

图 5 为 HGM 表面和 HGM@TiO₂-3 表面的 EDS 能谱。可以发现：原始 HGM 表面不含有 Ti 元素，HGM@TiO₂-3 表面含有 6.8wt% 的 Ti 元素，可以判定 TiO₂ 层成功包覆于 HGM 的表面。

另外，采用图 3(h) 的测试方法，将 HGM@TiO₂ 微球放置于两个玻璃试片中压碎，用 SEM 对碎片进行壁厚测量，每种样品选取 10 个包覆层厚度数据计算其平均值，结果见表 3。其中，HGM@TiO₂-1 因其包覆效果较差，忽略不计。从表 3 可以看出，随着钛酸四丁酯量的增加，包覆层的厚度在逐渐增加。

综上所述，TiO₂ 层成功被包覆于 HGM 的表面，当钛酸四丁酯的用量为 0.375~0.5 g (钛酸四丁

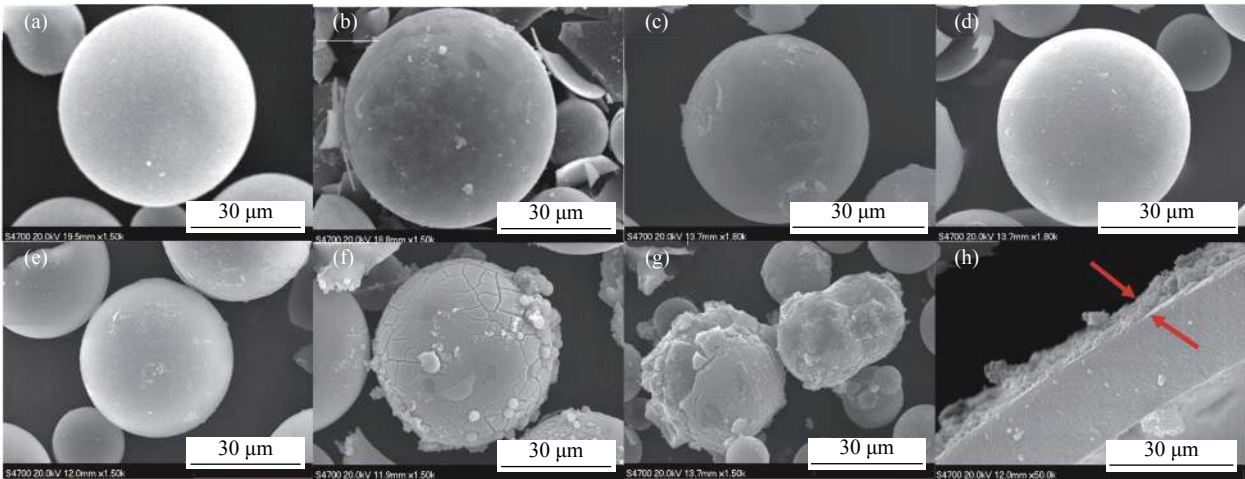


图 3 HGM@TiO₂ 微球的 SEM 图像 (高倍放大)

Fig. 3 SEM images of HGM@TiO₂ (High magnification)

((a) Original HGM; (b) HGM@TiO₂-1; (c) HGM@TiO₂-2; (d) HGM@TiO₂-3; (e) HGM@TiO₂-4; (f) HGM@TiO₂-5; (g) HGM@TiO₂-6; (h) Cross section of HGM@TiO₂-2 wall)

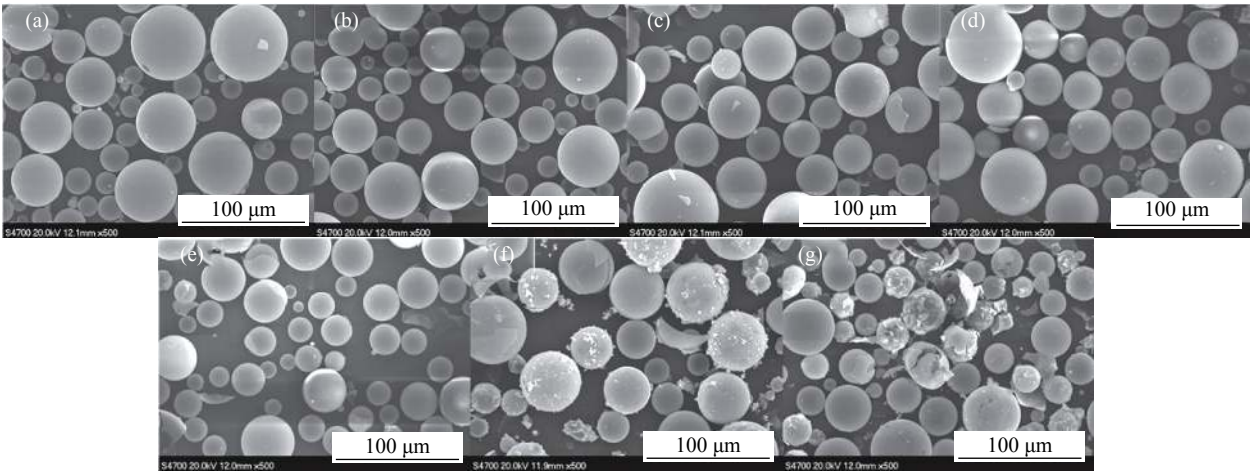


图4 HGM@TiO₂ 微球 SEM 图像 (低倍放大)

Fig. 4 SEM images of HGM@TiO₂ (Low magnification)

((a) Original HGM; (b) HGM@TiO₂-1; (c) HGM@TiO₂-2; (d) HGM@TiO₂-3; (e) HGM@TiO₂-4; (f) HGM@TiO₂-5; (g) HGM@TiO₂-6)

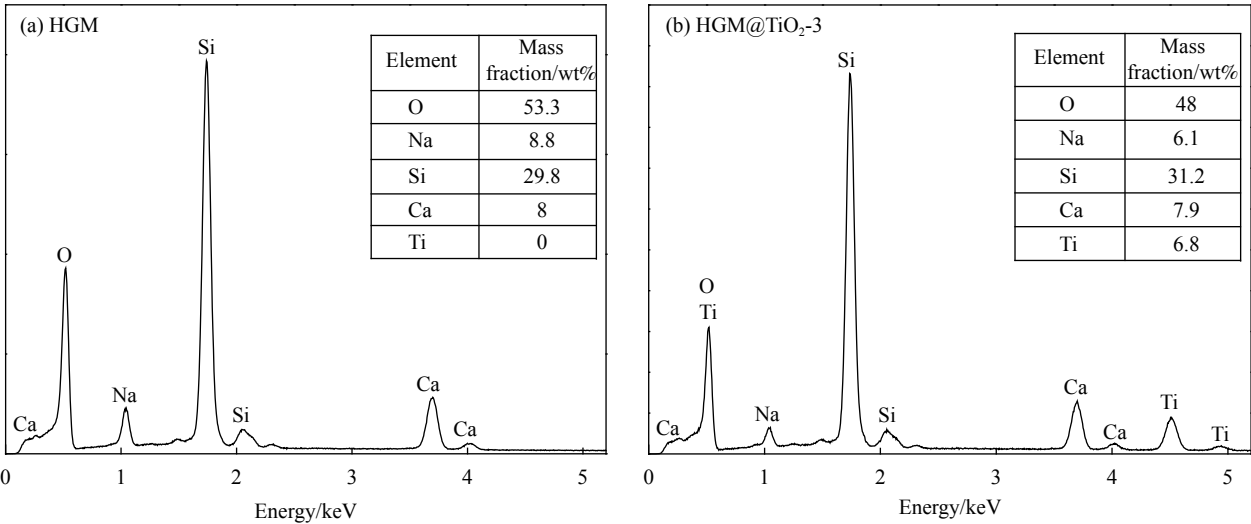


图5 HGM 和 HGM@TiO₂-3 的 EDS 图谱

Fig. 5 EDS spectra of HGM and HGM@TiO₂-3

酯 /HGM=150wt%~200wt%) 时， HGM@TiO₂ 的表面包覆形貌均匀完整；当钛酸四丁酯的用量小于 150wt% 时，出现表面包覆不完整现象，当钛酸四丁酯的用量大于 200wt% 时，会出现过包覆和

表 3 包覆层厚度与钛酸四丁酯用量的关系

Table 3 Relationship between the thickness of the coating layer and the amount of tetrabutyl titanate

Sample	TiO ₂ coating thickness/nm
HGM@TiO ₂ -1	—
HGM@TiO ₂ -2	83
HGM@TiO ₂ -3	194
HGM@TiO ₂ -4	210
HGM@TiO ₂ -5	223
HGM@TiO ₂ -6	238

微球团聚现象。

2.3 包覆层 TiO₂ 的晶型

为了探究 HGM@TiO₂ 表面是否形成锐钛矿晶型的二氧化钛层，对 HGM@TiO₂ 进行了 XRD 分析。从图 6 可以看出：经过 500℃ 烧结 2 h 后的 HGM@TiO₂ 的特征峰与标准图谱中的锐钛矿型 TiO₂(JCPDS No.21-1272) 的主要晶面 (101)、(004)、(200)、(105)、(211)、(204)、(116)、(215) 完全一致，因此从 XRD 结果可以判定锐钛矿型 TiO₂ 被成功包覆于 HGM 表面。另外，从图 6 可以发现：随着钛酸四丁酯用量的提升，HGM@TiO₂ 的 X 射线衍射峰越来越尖锐，说明 TiO₂ 包覆层的厚度增

加，包覆层均匀完整，晶体结构越来越规整，规整的晶体结构有利于提高材料的反射率。

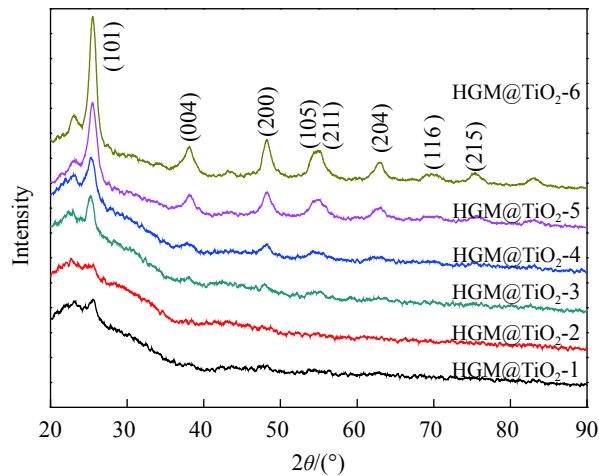


图6 HGM@TiO₂ 的XRD图谱
Fig. 6 XRD patterns of HGM@TiO₂

2.4 HGM@TiO₂ 光谱反射率

图7是HGM和HGM@TiO₂的光谱反射率曲线。可以看出：与HGM的全波段光谱反射率相比，HGM@TiO₂的反射率曲线明显高于HGM，这与HGM@TiO₂表层锐钛矿晶型的TiO₂的高折射率相一致。随着钛酸四丁酯用量从0.125 g增至0.75 g，在低于400 nm的紫外波段，HGM@TiO₂与HGM的反射率并未出现明显变化；在400~780 nm的可见光波段，HGM@TiO₂的反射率随着钛酸四丁酯用量的提升而升高，最大提升幅度为13% (HGM@TiO₂-6与HGM的差距)；在780~2 500 nm的近红外波段，HGM@TiO₂的反射率也随着钛酸四丁酯用量的提升而升高。其中，钛酸四丁酯用

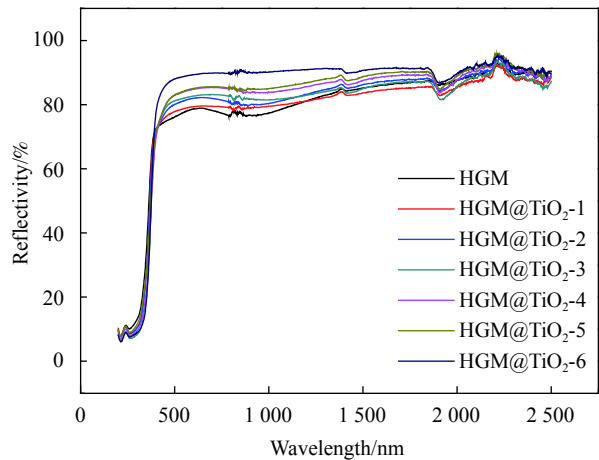


图7 HGM和HGM@TiO₂的光谱反射率曲线
Fig. 7 Spectral reflectance curve of HGM@TiO₂ and HGM

量最多的HGM@TiO₂-6的反射率在可见光和近红外波段都在90%以上，这说明TiO₂的包覆有利于HGM的反射率的提升。由上述可知，高温下热量传递的主要方式为热辐射，并且热辐射线的波长随着温度的提升由远红外波段向短波移动，因此HGM@TiO₂是一种高温条件下隔热性能优异的中空隔热填料。

2.5 HGM@TiO₂ 导热系数

HGM@TiO₂经过锐钛矿型TiO₂的包覆，导热系数会上升，钛酸四丁酯用量对HGM@TiO₂导热系数的影响见图8。可以发现：与HGM相比，HGM@TiO₂的导热系数略有上升，从0.0451 W/(m·K) (HGM的导热系数) 升至导热系数为0.0521 W/(m·K) (HGM@TiO₂-6的导热系数)，导热系数只上升了0.007 W/(m·K)。从导热系数和反射率表征结果来看，在经过锐钛矿型TiO₂包覆后，HGM反射率得到大幅提升的同时，其导热系数基本不受影响。

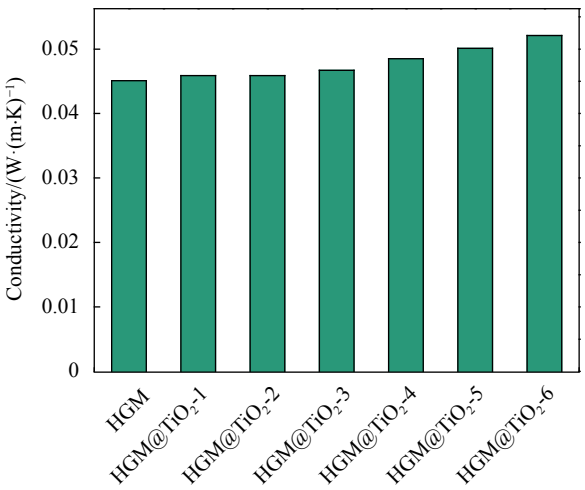


图8 HGM和HGM@TiO₂的导热系数
Fig. 8 Thermal conductivity of HGM and HGM@TiO₂

3 结论

(1) 采用水热合成法成功制备了表面形貌、晶型结构、反射性能易于控制的锐钛矿型TiO₂壳层中空玻璃微球(HGM@TiO₂)。随着钛酸四丁酯用量的提升，HGM@TiO₂的包覆形貌呈现包覆不完全到包覆完全均匀光滑再到过包覆、团聚现象，当钛酸四丁酯用量为0.375~0.5 g (钛酸四丁酯/HGM=150wt%~200wt%)时，HGM@TiO₂的包覆完全，且均匀光滑。

(2) 随着钛酸四丁酯用量的提升，TiO₂的结晶度越来越高，晶体结构越来越规整。

(3) HGM@TiO₂ 的光谱反射率在可见光波段和近红外波段得到大幅提升, 最大提升幅度为 13%, 最高反射率在 90% 以上; 其导热系数仅上升 0.007 W/(m·K), 说明 HGM@TiO₂ 的隔热性能基本没受影响。因此, HGM@TiO₂ 是一种反射率较高、高温下隔热性能优异的中空隔热填料。

参考文献:

[1] HU Y, MEI R, AN Z, et al. Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: Influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 79: 64-69.

[2] RUCKDESCHEL P, PHILIPP A, RETSCH M. Understanding thermal insulation in porous, particulate materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(38): 1702256-1702267.

[3] DONG X, WANG M, TAO X, et al. Properties of heat resistant hollow glass microsphere/phosphate buoyancy materials with different coatings[J]. *Ceramics International*, 2019, 46(1): 415-420.

[4] SUN C, PANG H, XUAN S, et al. Glass microspheres strengthened magnetorheological plastomers for sound insulation[J]. *Materials Letters*, 2019, 256: 126611-126615.

[5] REN S, LIU J, GUO A, et al. Mechanical properties and thermal conductivity of a temperature resistance hollow glass microspheres/borosilicate glass buoyance material[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2016, 674: 604-614.

[6] LI B, YUAN J, AN Z, et al. Effect of microstructure and physical parameters of hollow glass microsphere on insulation performance[J]. *Materials Letters*, 2011, 65(12): 1992-1994.

[7] CUEVAS J C, GARCIA V, FRANCISCO J. Radiative heat transfer[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(10): 3896-3915.

[8] HU F, WU S Y, SUN Y G. Hollow-structured materials for thermal insulation.[J]. *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, 2019, 31(38): 1801001-1801007.

[9] HU Y, ZHONG H, WANG Y H, et al. Development of an antimony doped tin oxide/TiO₂ double-layers coated HGM: A high reflectivity and low transmittance building thermal conservation material[J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 4128-4132.

[10] MORALES-LUNA G, CONTRERAS-TELLO H, GARXIA-VALENZUELA A, et al. Experimental test of reflectivity for-

mulas for turbid colloids: Beyond the fresnel reflection amplitudes[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(3): 583-595.

[11] YUAN J, AN Z, LI B, et al. Facile aqueous synthesis and thermal insulating properties of low-density glass/TiO₂ core/shell composite hollow spheres[J]. *Particuology*, 2012, 10(4): 475-479.

[12] LASKOVA B, ZUKALOYA M, ZUKAL A, et al. Capacitive contribution to Li-storage in TiO₂ (B) and TiO₂ (anatase)[J]. *Journal of Power Sources*, 2014, 246: 103-109.

[13] LIU J, LIN C Y, TZOU W C, et al. Reflection of blue light using Bi-layer Al₂O₃-TiO₂ E-beam coating films[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(9): 5426-5433.

[14] LONG J, JIANG C W, ZHU J D, et al. Controlled TiO₂ coating on hollow glass microspheres and their reflective thermal insulation properties[J]. *Particuology*, 2020, 49: 33-39.

[15] MANICKAM K, MUTHUSAMY V, MANICKAM S, et al. Effect of annealing temperature on structural, morphological and optical properties of nanocrystalline TiO₂ thin films synthesized by sol-gel dip coating method[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2019, 23(1): 68-72.

[16] WIRANWETCHAYAN O, PROMNOPAT S, THONGTEM T, et al. Effect of polymeric precursors on the properties of TiO₂ films prepared by sol-gel method[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 240: 122219-122227.

[17] JINYEONG S, MINSANG S, DESHMUKH P R, et al. Preparation of ultrathin TiO₂ coating on boron particles by thermal chemical vapor deposition and their oxidation-resistance performance[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, 767: 924-931.

[18] MA D, ZHU L, LIU B. Hydrothermally grown uniform TiO₂ coatings on ZrO₂ fibers and their infrared reflective and thermal conductive properties[J]. *Ceramics International*, 2019, 46(3): 3400-3405.

[19] NESHCHIMENKO V V, LI C D, MIKHAILOV M M. Radiation stability of TiO₂ hollow particles pigments and coatings synthesis by hydrothermal methods from TTIP[J]. *Dyes & Pigments*, 2017, 145: 354-358.

[20] SHANDILYA M, RAI R, SINGH J. Review: Hydrothermal technology for smart materials[J]. *Advances in Applied Ceramics*, 2016, 115(6): 1-23.

[21] PRATHAN A, SANGLAO J, WANG T, et al. Controlled structure and growth mechanism behind hydrothermal growth of TiO₂ nanorods[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 8065.