低温固化热致变色涂层辐射特性

郭丽, 范德松*, 李强, 宣益民

南京理工大学能源与动力工程学院, 南京 210094

* 联系人, E-mail: dsfan@njust.edu.cn

2016-02-29 收稿, 2016-04-06 修回, 2016-04-11 接受, 2016-09-12 网络版发表

国家自然科学基金(51406086, 51225602)、江苏省自然科学基金(BK20140783)和南京理工大学 2014“紫金之星”计划基金资助

摘要 以溶胶凝胶法制备的高纯 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.125, 0.175, 0.2$) 纳米粉末为填料, 分别以热塑性丙烯酸树脂和松油醇@乙基纤维素为基料制备成涂层浆料, 并涂覆于铝基底表面, 再分别以低温 120 °C 和 180 °C 固化 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 热致变色涂层. 实验表征了纳米粉末的物相, 表面形貌, 观察了涂层的微观形貌. 并利用稳态卡计法测量了热致变色涂层在 173~370 K 温度范围内全半球发射率随温度的变化. 研究表明: 两种不同树脂为基料的涂层都表现出热致变色特性, 其发射率增幅达 0.45. 由于低温固化涂层制备工艺简单, 能够适用于复杂表面的涂覆应用, 在航天热控中具有潜在的应用前景.

关键词 热致变色涂层, 可变发射率, 低温固化, 稳态卡计法

近年来, 基于热致变色原理的热控器件由于能够自主控制航天器组件温度而备受关注. 其中, 钙钛矿锰氧化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 热致变色材料在合适的掺杂份额下呈现出铁磁金属态-顺磁绝缘态的转变^[1,2]. 当温度低于相转变温度 T_p 时, 呈现低发射率的金属特性; 当温度高于相转变温度 T_p 时, 则呈现高发射率的绝缘态, 呈现热致改变辐射特性的特征^[3-5]. 与传统的百叶窗热控器件相比, 热致变色材料应用于热辐射表面, 可以根据被控温设备的温度水平, 自主调节自身热辐射率, 控制设备和外界环境之间的辐射能量交换, 实现对设备温度的自主控制与管理, 具有简单、可靠、无活动部件、零电耗和良好的自适应反馈调节等优点, 在航天热控领域具有良好的应用前景.

目前对钙钛矿锰氧化物热致变色器件的研究也取得了一定的成果, 比如日本空间与航天研究中心(JAXA)和日本电气股份有限公司(NEC)的研究人员^[3-5]采用传统的陶瓷加工工艺制备出 $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}$ -

MnO_3 和 $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ 两种热致变色材料的热控器件, 在 173~370 K 温度范围内的发射率变化分别是 0.37 和 0.41. 南京理工大学研究人员^[6-8]通过固相反应法制备了不同掺杂比例的热致变色热控器件, 发射率变化幅度大于 0.4, 太阳吸收率低于 0.28, 并且器件辐射特性表现出良好的空间耐辐照性能. 进一步通过射频磁控溅射法分别在氧化锆和硅基片上制备了掺杂锰酸镧热致变色薄膜^[9,10], 在溅射压力为 0.8 Pa, $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{Ar})$ 比为 20%, 厚度为 0.9 μm 时, 制备的 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{YSZ}$ 热致变色薄膜, 其发射率在相转变温度点附近发生明显变化, 从 173 K 时的 0.34 增加到 370 K 时的 0.62, 变化了 0.28. 以上所述贴片式热控器件需要对块体材料进行磨削、抛光、切割等机械加工, 制作繁琐、成品率低, 质量较大且无法在形状复杂的航天器表面进行安装. 采用磁控溅射、电子束蒸发等微加工工艺将热致变色块体材料制备成薄膜, 虽然能够满足微小航天器对器件轻量化的要求, 具备实验室制样方面的优势, 但是成本较高, 且热致变

引用格式: 郭丽, 范德松, 李强, 等. 低温固化热致变色涂层辐射特性. 科学通报, 2017, 62: 432-438

Guo L, Fan D S, Li Q, et al. Total hemispherical emittance of low temperature curing thermochromic coatings (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 432-438, doi: 10.1360/N972016-00266

色材料自身的磁性会影响靶源磁场分布,降低了成膜质量而使其应用受到限制. Shen等人^[11]曾以固相反应法制备的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 粉末为填料,以环氧改性聚氨酯为颜料制备涂料型热致变色涂层,但涂层的热致变色性能较弱. 涂料型热致变色涂层则采用简便的涂覆工艺,将热致变色前驱体粉末填料和基料树脂充分研磨混合均匀,制备成浆料后利用匀胶机旋涂在Al基底表面,室温下流平、一定温度下固化得到热致变色涂层,成本低廉,固化温度低、操作简便,能够适用于复杂表面的涂覆应用.

本文采用溶胶凝胶法制备 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.125, 0.175, 0.2$)热致变色前驱体纳米粉末为填料,分别以热塑性丙烯酸和松油醇@乙基纤维素两种有机树脂为基料,充分混合制备涂料型热致变色涂层. 对不同掺杂份额的热致变色前驱体纳米粉末填料物相结构、微观形貌进行表征,观察热致变色涂层表面形貌. 利用稳态卡计法测试不同基料树脂、不同掺杂份额条件下热致变色涂层的全半球发射率,研究其发射率可调特性.

1 实验

1.1 LSMO热致变色前驱体纳米粉末制备

按化学式 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.125, 0.175, 0.2$)称取硝酸镧晶体(AR, 99.99%, 阿拉丁), 硝酸铈粉末(AR, 99.5%, 国药股份有限公司), 硝酸锰溶液(AR, 50wt% in H_2O , 阿拉丁), 混合溶于浓度为20wt%的硝酸(AR, 65%~68%, 阿拉丁)水溶液中, 置于60℃水浴中搅拌得到LSMO前驱体溶液. 取柠檬酸(CP, 95%, 国药股份有限公司)作为络合剂, 加入前驱体溶液中搅拌至透明棕黄色. 加入适量乙二醇促进前驱体溶液进行缩聚反应得棕色湿凝胶. 将湿凝胶置于管式炉中470℃低温煅烧2 h使有机物挥发, 在玛瑙研钵中研磨至粉末状. 将上述预烧粉末置于管式炉中, 调节升温速率, 高温退火5 h获得如图1所示热致变色前驱体粉末.

1.2 LSMO热致变色涂料型涂层制备

图2给出了LSMO热致变色涂料型涂层制备工艺流程图. 以溶胶凝胶法制备的LSMO热致变色前驱体粉末为填料, 有机树脂为基料, 无水乙醇为稀释剂, 填料与基料按质量比(1:1)制备成热致变色涂层涂覆

图1 $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ 热致变色前驱体粉末填料照片
Figure 1 Photograph of $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ nanoparticles

图2 LSMO热致变色涂料型涂层制备工艺流程图
Figure 2 Preparation process of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ thermochromic coating

液, 通过控制匀胶机转速, 利用旋涂的方法将浆料涂覆在清洁的基底上, 室温下流平一定时间后, 在合适的温度下固化得到热致变色可变发射率涂层, 对于以松油醇@乙基纤维素为基料的涂层, 固化温度为180℃, 以热塑性丙烯酸为基料的涂层, 固化温度为120℃, 低温固化得到热致变色可变发射率涂层如图3所示.

图3 (网络版彩色)热致变色涂料型涂层照片
Figure 3 (Color online) Photograph of thermochromic coating

1.3 LSMO前驱体粉末、涂料型涂层样品表征及分析

采用X射线衍射仪(XRD, D8 Advance, 德国Bruker, X射线源为Cu-K α , 最大输出功率为18 KW, 测角精度为0.0001°)对制备的热致变色前驱体粉末进行物相分析.

利用扫描电子显微镜(SEM, S-4800, 日本日立, 其放大倍数为80万倍, 分辨率可达到1 nm), 观察热致变色前驱体粉末的表面形貌和微观结构, 来了解其结晶情况, 晶粒生长大小. 利用该扫描电子显微镜配套的能量色散能谱仪(EDS)定量分析前驱体粉末中各组分所占比例.

利用课题组自主搭建的稳态卡计法实验装置测试涂料型涂层半球发射率, 测试温区为173~370 K. 该装置总误差小于4.2%.

2 结果与讨论

2.1 LSMO热致变色前驱体粉末及涂层表征

如图4所示, 经高温900℃退火煅烧后, 样品特征峰尖锐, 已经形成单一的钙钛矿相, 没有其他杂相存在. 当Sr掺杂浓度 $x \leq 0.2$ 时, 样品呈现出尖锐且强度高的特征峰, 说明样品经900℃退火煅烧后已经完全晶化. 样品特征峰有分裂现象, 特别是在40°, 58°, 68°和78°附近. 随着Sr掺杂浓度(x 值)增大, 衍射峰的分裂减弱. 当 $x=0.2$ 时, 两衍射峰重叠部分较多, 分裂已不太明显; 这表明当Sr掺杂浓度较低时, 样品的

图4 (网络版彩色)不同掺杂浓度下 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 前驱体粉末XRD图谱

Figure 4 (Color online) XRD pattern of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanoparticles

结构改变较小. 增加掺杂浓度后, 由于Sr离子半径较大, 样品晶格参数发生变化, 导致晶体结构改变.

取上述溶胶凝胶法制备的LSMO热致变色前驱体粉末观察其微观结构并做能谱(EDS)分析. 测试之前, 对待测粉末样品进行乙醇、丙酮清洗处理. 为提高成像质量, 在其表面喷镀薄层金膜. 图5给出了不同掺杂浓度下 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 前驱体粉末的形貌特征, 其中图5(a)为 $x=0.2$, 图5(b)为 $x=0.125$ 时样品放大1000倍的微观形貌. 从图中标出的尺寸来看, 粉末粒子大小为50~300 nm, 满足热致变色涂层浆料对粉体粒度的要求.

将900℃烧结后的 $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ 前驱体粉末进行能谱分析, 加速电压为20 kV, 放大倍数为1000倍, 其能谱分布如图6所示. 粉末中La: Sr: Mn=0.885:0.151:1, 与样品的理论化学计量配比La: Sr: Mn=0.875:0.125:1比较接近, 这说明溶胶凝胶法能相对较好的对样品组分进行控制. 在能谱中能看到的Au

图5 不同掺杂浓度下 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 前驱体粉末的形貌特征. (a) $x=0.2$; (b) $x=0.125$

Figure 5 SEM Micrographs of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ nanoparticles. (a) $x=0.2$; (b) $x=0.125$

图6 (网络版彩色) $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ 粉体能谱分析

Figure 6 (Color online) EDS patterns of $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ nanoparticles

能谱分布, 这是由测试样品表面喷镀金膜引起的。

图7(a)和(b)分别给出了以松油醇@乙基纤维素为基料和以热塑性丙烯酸树脂为基料的热致变色涂层表面扫描电子显微镜图像。从图7(a)中可以看到以松油醇@乙基纤维素为基料的涂层表面有少量微孔, 较多的呈现为粉末的堆积, 这是因为烘烤固化过后, 涂层中有机树脂几乎全部挥发。从图7(b)中可以看出热致变色前驱体粉末均匀的分布在树脂中, 涂层表面平整。

2.2 稳态卡计法测试原理

采用稳态卡计法装置测试 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 涂料型涂层样品半球发射率, 研究其热辐射特性。该装置基本原理是将待测样品放入一个等温的黑体真空冷环境中。样品被电加热并达到稳态后, 测量其表面温度和输入电功率, 再根据能量守恒定律写出热平衡方程, 从而算出样品的半球发射率, 装置原理图如图8所示。处于真空黑体腔中的样品与腔表面之间的热交换通过热辐射进行, 达到热平衡时, 其热辐射换热量为^[12]

$$Q = \frac{\sigma A_s \left(\frac{\varepsilon}{\alpha} T_s^4 - \frac{\varepsilon_w}{\alpha_w} T_w^4 \right)}{\frac{1}{\alpha} + \frac{A_s}{A_w} \left(\frac{1}{\alpha_w} - 1 \right)}, \quad (1)$$

式中 A_s 为样品的表面积, $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ K}^4$ 为玻尔兹曼常量, T_s 为样品的温度, T_w 为真空腔内表面的温度, ε 为样品随温度的半球发射率, α 为样品对真空腔内壁辐射吸收率, ε_w 为真空腔内表面的发射率, α_w 为真空腔内表面对样品的辐射吸收率, A_w 为真空腔壁的面积。

式(1)成立的条件是真空腔内表面为灰体漫反射面, 为此在真空腔内表面涂刷3M公司生产的NEXTEL

图7 热致变色涂层表面形貌。(a) 松油醇@乙基纤维素为基料; (b) 丙烯酸树脂为基料

Figure 7 Micrographs of thermochromic coating for terpineol@ethocel (a) and acrylic resin (b)

Thinner 8061 黑漆 ($\varepsilon_w = 0.97$) 使之近似为黑体, 则 $\varepsilon_w = \alpha_w$; 此外, $A_w/A_s \rightarrow 0$, 则(1)式可简化为

$$Q = \sigma A_s (\varepsilon T_s^4 - \alpha T_w^4). \quad (2)$$

可以看出, 式(2)中还有一个未确定参量 α , 将测试样品看作灰体, 则 $\alpha = \varepsilon$, 故由式(2)可导出样品发射率为

$$\varepsilon = \frac{Q}{\sigma A_s (T_s^4 - T_w^4)}. \quad (3)$$

式中的辐射换热量 Q 为输入电功率 IV 与热损 Q_L 之差, 即 $Q = IV - Q_L$ 。因此, 只要确定输入电功率、热损、冷环境温度以及样品温度, 则可由式(3)算出待测样品的发射率。

根据式(3), 由误差传递公式得到系统的相对误差为

$$\frac{\Delta \varepsilon}{\varepsilon} = \sqrt{\left(\frac{\Delta \sigma}{\sigma} \right)^2 + \left(\frac{\Delta Q}{Q} \right)^2 + \left(\frac{\Delta A_s}{A_s} \right)^2 + \left(\frac{\Delta (T_s^4 - T_w^4)}{T_s^4 - T_w^4} \right)^2}, \quad (4)$$

其中玻尔兹曼常数相对误差为0, 辐射换热量 Q 引起的相对误差小于4%, 样品测量的相对误差为0.1%, 温度测量引起的误差小于1%, 按式(4)计算得装置总误差小于4.2%。

2.3 低温固化LSMO涂层辐射性能

涂料型热致变色涂层的热辐射性能由基料与功能粉体的性能共同决定, 针对同种料基质量比(1:1)下填料 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 与不同基料混合制作的涂层在173~370 K的发射率进行测试。

图9(a)给出了以热塑性丙烯酸树脂为基料的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x = 0.125, 0.175, 0.2$) 涂层发射率测试结果, 可以看出涂层均表现出热致变色性能, 即在低温时发射率较低, 随着温度的升高, 发射率也随之增加。根据双交换理论: 锰氧化物中锰离子在低温下自旋有序排列, Mn^{4+} 和 Mn^{3+} 之间的跃迁电子 e_g 能够利用 O^{2-} 进行迁移。具体而言就是: e_g 从 Mn^{3+} 转移到 O^{2-} 的同时, O^{2-} 的2P电子也转移到 Mn^{4+} 上, 这样就使涂层样品在低温下呈现较强金属性质, 发射率较低。伴随温度的升高, 锰离子有序化被涂层样品中的热运动逐渐破坏, 跃迁电子的迁移被阻碍, 导致在高温区样品呈现出非金属性增强, 发射率升高。在173~370 K温度区间内, 涂层样品的发射率增幅分别为0.44($x = 0.125$), 0.45($x = 0.175$)和0.42($x = 0.2$), 与固相反应法制备的陶瓷贴片^[3,6]的发射率变化相近, 但低温固化涂

图8 (网络版彩色)稳态热平衡法测量系统图

Figure 8 (Color online) Calorimetric measurements of the total hemispherical emittance

图9 (网络版彩色)基料为热塑性丙烯酸树脂(a), 松油醇@乙基纤维素(b)的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.125, 0.175, 0.2$)涂层辐射特性Figure 9 (Color online) Thermal emittance of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.125, 0.175, 0.2$) thermochromic coating with acrylic resin (a) and terpineol@ethocel (b)

层在不同温度下的发射率都略高于固相法陶瓷薄片。比如, 相同理论化学计量比 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.175$), 温度为370 K时, 涂层的全半球发射率为0.86, 而相应陶瓷薄片的发射率为0.65^[3,6]。两者发射率的差异不仅与样品中各元素的实际比例有关, 也与样品的致密性有关。低温固化涂层样品致密性低于相应陶瓷薄片, 表现为LSMO纳米粒子的堆积, 粒子间由树脂互连。因此, 相同温度下涂层发射率总体高于陶瓷薄片。

以松油醇@乙基纤维素为基料的 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.125, 0.175, 0.2$)涂层辐射特性测试结果如图9(b)。不同掺杂浓度的涂层都随温度变化呈现出可变发射率特性。在温度区间173~370 K内, $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$

涂层样品的发射率变化区间为0.41~0.86, 发射率增加了0.45。 $\text{La}_{0.825}\text{Sr}_{0.175}\text{MnO}_3$ 涂层样品的发射率从0.39增加到0.83, 增加了0.44。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 涂层的发射率从0.37增加到0.78, 增幅为0.41。

对于松油醇@乙基纤维素为基料的热控涂层, 由于低温固化后, 基料有机物挥发, 只残留极少量在涂层中, 涂层的热辐射特性主要表现为粉末的热致变色性能。以丙烯酸树脂为基料的热控涂层, 基料的红外吸收性能严重影响涂层的热辐射性能, 由于其在红外波段强烈的吸收特性, 丙烯酸树脂具有很高的发射率。当LSMO重量比为50%时, 粉末粒子均匀的分布在丙烯酸树脂中, 树脂增强了涂层的热辐射, 导致涂料的发射率偏高。因此, 以热塑性丙烯酸树脂

为基料的热控涂层相对松油醇@乙基纤维素为基料的热控涂层发射率略高。

3 讨论和结论

(1) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 热致变色前驱体粉末都呈现单相的钙钛矿结构,并随 x 值增大,峰的分裂减弱。溶胶凝胶法制备的粉末粒径为50~300 nm,为了提高纳米粒子在基料树脂中的分散性,有必要采用乙醇或 γ -氨丙基三乙基硅烷(APS)对粉末进行表面改性;采取不同分级粒度的纳米粒子与基料树脂充分混合,能制备出表面平整的涂层。

(2) 低温固化热致变色涂层使用高纯、高结晶的

纳米粉体有利于形成稳定的涂层涂覆液,提升热致变色涂层的性能,降低涂层制备成本,拓宽了热致变色可变发射率涂层的应用范围。

(3) 低温固化 $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$ 涂层在173~370 K温度区间内的发射率增幅为0.45,与固相法制备的陶瓷薄片性能相当,但低温固化涂层在不同温度下的发射率都略高于固相法陶瓷薄片。

(4) 以丙烯酸树脂为基料时,涂层和基底结合较好,不会脱落,而以松油醇@乙基纤维素为基料的涂层,由于低温固化后,涂层中有机物几乎全部挥发,涂层主要表现为堆积纳米粒子的辐射特性,涂层与基底的黏附性相对较差,给涂层的除污清洗带来困难。

参考文献

- 1 Phan M H, Yu S C. Review of the magnetocaloric effect in manganite materials. *J Magn Magn Mater*, 2007, 308: 325–340
- 2 Urushibara A, Moritomo Y, Arima T, et al. Insulator-Metal transition and giant magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Phys Rev B*, 1995, 51: 14103–14109
- 3 Tachikawa S, Ohnishi A, Shimakawa K, et al. Development of a variable emittance radiator based on a Perovskite Manganeseoxide. *J Thermphys Heat Transfer*, 2003, 17: 264–268
- 4 Tachikawa S, Shimakawa K, Ohnishi A, et al. Temperature dependence of total hemispherical emittance device in Perovskite-type Manganeseoxide Oxides $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *High Temperature-High Pressures*, 2001, 33: 525–531
- 5 Ochi A, Mori T, Shimakawa Y, et al. Variable thermal emittance radiator using metal-insulator phase transition in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Thin Jpn J Appl Phys*, 2002, 41: 7263–7265
- 6 Fan D S, Li Q, Xuan Y M, et al. Temperature-dependent infrared properties of Ca doped (La, Sr) MnO_3 compositions with potential thermal control application. *Appl Therm Eng*, 2013, 51: 255–261
- 7 Fan D S, Li Q, Xuan Y M, et al. Radiative properties of thermochromic material with solar reflection films. *Sol Energy Mat Sol C*, 2013, 112: 52–56
- 8 Fan D, Li Q, Xuan Y, et al. Degradation of thermal radiative properties of variable emissivity device based on manganese oxides in simulated space environment. *Int J Therm Sci*, 2013, 71: 258–263
- 9 Fan D, Li Q, Xuan Y, et al. Thermal radiation from silicon microcavity coated with thermochromic film. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2016, 144: 331–338
- 10 Fan D, Li Q, Xuan Y, et al. Variable emissivity property of magnetron sputtering thermochromic film. *Thin Solid Films*, 2014, 570: 123–128
- 11 Shen X M, Li L, Wu X, et al. Infrared emissivity of Sr doped lanthanum manganites in coating form. *J Alloys Compd*, 2011, 509: 8116–8119
- 12 Min G R. Satellite Thermal Control Technology (in Chinese). Beijing: China Aerospace Press, 1991 [闵桂荣. 卫星热控制技术. 北京: 中国宇航出版社, 1991]

Summary for “低温固化热致变色涂层辐射特性”

Total hemispherical emittance of low temperature curing thermochromic coatings

GUO Li, FAN DeSong^{*}, LI Qiang & XUAN YiMin*School of Energy and Power Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*^{*} Corresponding author, E-mail: dsfan@njust.edu.cn

Thermal control device based on thermochromis plays an important role in spacecrafts thermal management by automatically adjusting its radiative properties in response to large temperature gradients. The thermal management ability was determined by the device surface radiation performance. During the sun shadow, it is required to dissipate heat as little as possible from spacecraft, which is a low emittance device. While, it desired the device emittance is large enough to meet the heat dissipation requirement facing with the direct sunlight. As a type thermochromic material, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSMO) has obtained broad attention because it showed a considerable superiority in saving energy consumption in space thermal management. It can hold the heat at low temperature due to its low emittance behavior, whereas dissipate the excess heat at high temperature for its high emittance properties. In this work, we prepared the $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x=0.125, 0.175, \text{ and } 0.2$) nanoparticles by sol-gel method from the precursors such as lanthanum nitrate hexahydrate, strontium nitrate and manganese nitrate solution (50%). LSMO nanoparticles were dispersed homogeneously in a solution of resins. The mixture then was spin-coated on the clean Al substrates. After standing for 10 h, the coating was cured at 120°C. The structure, morphology, and composition analysis of LSMO nanoparticles or coatings were investigated by X-ray diffraction technique, scanning electron microscopy, and the energy dispersive X-ray spectroscopy, respectively. The total hemispherical emittance of coating was measured by calorimetric method, which test sample was suspended in the center of a liquid nitrogen thermostat. According to the input power, sample temperature, and thermostat temperature, the emittance can be indirectly obtained. Two resins, which is the acrylic resin and the solution of terpeneol and ethyl cellulose respectively, was considered to investigate the effect of resin type on the emittance of coatings. The result of X-ray diffraction shows a single perovskite structure for LSMO nanoparticles at different Sr doped level. A fined LSMO nanoparticle with 50–300 nm, which is detected using scanning electron microscopy, can be obtained by control sol-gel process. The composition analysis results show a comparable stoichiometric ratio. The two resins coating show a different surface morphology, which is more compact in acrylic resin than in the terpeneol. Experimental results show that the variation amplitude of coating emittance is 0.45 within the temperature range of 173–370 K. For the acrylic resin coating, the emittance changes from 0.42 at 173 K to 0.85 at 370 K, and it rises from 0.39 at 173 K to 0.83 at 370 K in terpeneol resin coating.

thermochromic coating, variable emittance, low temperature curing, calorimetric method

doi: 10.1360/N972016-00266