

金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的制备及其隔热性能

肖珺颖¹, 潘志东¹, 陆有军², 王燕民^{1,2}

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 北方民族大学材料科学与工程学院, 银川 750021)

摘 要: 采用固相法合成了高近红外(NIR)反射金红石型钛镍黄色料, 并以 SiO₂ 气凝胶为基体, 制备一种网络状 NIR 反射金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料, 测定了其结构特征和呈色性能, 并分析其 NIR 反射效应和隔热性能。结果表明, 添加 1% (质量分数) 助烧剂 NaF 所固相合成的金红石型钛镍黄色料呈色性能($b^*=54.24$)和 NIR 反射性能优异; 所制备的网络状金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料具有良好呈色性能、低透过率、高 NIR 反射率(96.60%)和低导热系数[0.068 54 W/(m·K)], 表明其具有优异的隔热性能。此外, 还探讨了该复合色料的制备机制和隔热机理。

关键词: 色料; 近红外反射; 气凝胶; 隔热

中图分类号: TQ 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)12-3177-12
网络出版时间: 2023-09-11



Preparation and Thermal Insulation Performance of High Near-Infrared Reflectance (Ni, Sb)-Co-Doped Rutile Yellow/Silica Aerogel Hybrid Pigment

XIAO Junying¹, PAN Zhidong¹, LU Youjun², WANG Yanmin^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. School of Material Science and Engineering, North Minzu University, Yinchuan, 750021, China)

Abstract: (Ni, Sb)-codoped rutile yellow (NiSb-RTi) pigment with a high near-infrared (Near infrared, NIR) reflectance was prepared by a solid-phase method, and then (Ni, Sb)-codoped rutile/silica aerogel (NiSb-RTi/silica aerogel) hybrid pigment with a high NIR reflectance and a network structure was prepared with SiO₂ aerogel substrate. The structural characteristics, color rendering performance, NIR reflectance, and thermal insulation performance of the hybrid pigment were characterized. The results show that NiSb-RTi pigment synthesized at 1% (in mass fraction) NaF as a sintering aid has superior color rendering performance ($b^*=54.24$) and NIR reflectance. NiSb-RTi/silica aerogel hybrid pigment with a network structure has a good color rendering performance, a low transmittance, a high NIR reflectance (i.e., 96.60%) and a low thermal conductivity (i.e., 0.068 54 W/(m·K)), indicating a superior thermal insulation performance. In addition, the preparation process and thermal insulation mechanism of the hybrid pigment with a network structure were also discussed.

Keywords: pigment; near infrared reflectance; silica aerogel; thermal insulation

采用高近红外(NIR)反射率材料涂覆城市墙面和房屋表面等可减少其吸收太阳辐射能量^[1], 降低其表面温度和热量积累^[2-3], 是提高建筑物的隔热性能、缓解城市热岛效应和实现“双碳”目标的当前热点研究之一。

金红石型钛镍黄色料是一种环境友好型无机色

料, 具有优异的颜色($L^*=87.10$ 、 $a^*=-4.26$ 、 $b^*=60.05$)^[4]和近红外反射特性(反射比为 85.79)^[5], 其漫反射系数在太阳光的高能量密度波段(即, 580~900 nm 波段)呈现波谷($R<75\%$)^[6], 因此, 当作为 NIR 日光反射色料时, 需要提高其在此波段的反射率。另外, 相对于可作为 NIR 反射复合色料基体材料的云母或空

收稿日期: 2023-06-26。 修订日期: 2023-07-27。

基金项目: 国家自然科学基金(52072125); 佛山市科技创新项目(FS0AA-KJ419-4401-0098); 佛山市重大科技项目(2016AG101415)。

第一作者: 肖珺颖(1998—), 女, 硕士研究生。

通信作者: 潘志东(1977—), 男, 博士, 副教授;

王燕民(1956—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2023-06-26. Revised date: 2023-07-27.

First author: XIAO Junying (1998—), female, Master candidate.

E-mail: 947925960@qq.com

Correspondent author: PAN Zhidong (1977—), male, Ph.D., Associate Professor.

WANG Yanmin (1956—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: panzd@scut.edu.cn; wangym@scut.edu.cn

心玻璃微珠^[6-8], 硅气凝胶是一种三维纳米多孔网络结构材料, 具有低密度、较高孔隙率, 低导热率(室温下为 13.0 W/K)、低折射率和隔热特性^[9]。硅气凝胶虽具有好的隔绝对流传热特性, 但其透光率较高、抗辐射传热能力较差, 尤其在高温条件下, 热辐射几乎全部被气凝胶吸收和透射。为抑制气凝胶材料对红外热辐射的传导作用, 人们通常在气凝胶中混掺高散射性能的无机遮光剂(如碳黑、TiO₂ 等), 以提高其隔热性能^[10], 降低其热导率^[11-12]。当硅气凝胶用于保温或隔热材料时, 存在与掺杂材料的相容性和颗粒分层问题^[13]。目前, 有关研究人员主要采用硅烷偶联剂改进基体与遮光剂的相容性, 从而制得复合隔热材料^[14]。此类改性剂有利于增强色料颗粒与硅气凝胶骨架的分散与结合, 增强两者润湿性, 抑制不均匀颗粒分层和沉积, 且有利于复合色料与树脂等溶剂的结合性能^[15]。

采用固相法合成以金红石型钛镍黄色料作为无机遮光剂, 并以硅气凝胶作为基材, 制备一种网络状金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料, 激发 2 种材料间的协同效应, 增强复合色料的 NIR 反射性能。根据其结构特点和太阳光能量分布特征, 研究了硅气凝胶骨架对所制备复合色料的晶相组成、表面形貌、呈色性能、光学特性、NIR 反射率和隔热性能的影响, 探讨了所制备复合色料光学反射特性的协同效应及隔热机理。

1 实验

1.1 原料

原料为分析纯的锐钛矿型二氧化钛(TiO₂, 天津福晨化学试剂有限公司)、三氧化二锑(Sb₂O₃, 天津福晨化学试剂有限公司)、碳酸镍(NiCO₃, 天津福晨化学试剂有限公司)、氟化钠(NaF, 广州化学试剂厂)、硅气凝胶(SiO₂, 上海阿拉丁生化科技有限公司)、WF-211 型有机分散剂(宁乡新阳化工有限公司)、KH-550 型硅烷偶联剂(上海阿拉丁生

化科技有限公司)、醇酸树脂(深圳华日特种树脂有限公司)、铝板(深圳鸿年金属材料有限公司)、无水乙醇(上海阿拉丁生化科技有限公司), 以及去离子水。

1.2 金红石型钛镍黄色料的合成

以二氧化钛、三氧化二锑、碳酸镍为原料, 按照 Ni 掺杂量为 3% (摩尔分数), Sb 和 Ni 的摩尔比 $[n(\text{Sb}):n(\text{Ni})]$ 为 2:1 称取原料粉末进行混合, 并加入适量去离子水, 配成固含量为 25% (质量分数) 的悬浮液, 随后加入 1% 的 WF-211 型有机分散剂。采用 WS-0.3L 型介质搅拌磨(深圳市叁星飞荣机械有限公司)对悬浮液进行机械力化学处理 1 h [条件为搅拌器转速为 2451 r/min, 磨介氧化锆珠径为 0.6~0.8 mm, 体积填充率为 75% (体积分数)], 而后再分别加入不同用量的 NaF 助烧剂(即, 0.5% (质量分数)、1.0%、3.0% 和 5.0%) 得到前驱体浆料。将前驱体浆料在 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 待粉碎后, 放置于 SK-G08163-2 型双区气氛管式炉(天津中环电炉股份有限公司)内, 以 10 °C/min 的升温速率在 800 °C 煅烧 2 h, 获得钛镍黄(NiSb-Ti)色料。

1.3 金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的制备

称取 10 g 所合成的 NiSb-RTi 色料和 5 mL 去离子水混合, 加入 1% 的 WF-211, 采用磁力搅拌 10 min (转速为 1 000 r/min), 制得 NiSb-RTi 色料分散悬浮液。再以称取 10 g 气凝胶原料粉末与适量无水乙醇配制成湿硅气凝胶, 加入 5% KH-550 硅烷改性剂, 磁力搅拌 10 min (转速为 1 000 r/min), 制得经改性湿硅气凝胶。以固含量 1:1 将经改性湿硅气凝胶与 NiSb-RTi 色料分散悬浮液在磁力搅拌器搅拌作用下混合 3 h, 以促进溶剂挥发, 以利于湿硅气凝胶网络骨架结构的生长, 增强硅气凝胶与金红石型钛镍黄色料颗粒之间的结合, 得到湿气凝胶状复合色料。将湿气凝胶状复合色料在液氮中快速冷冻干燥, 获得金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料。图 1 为金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料制备流程。

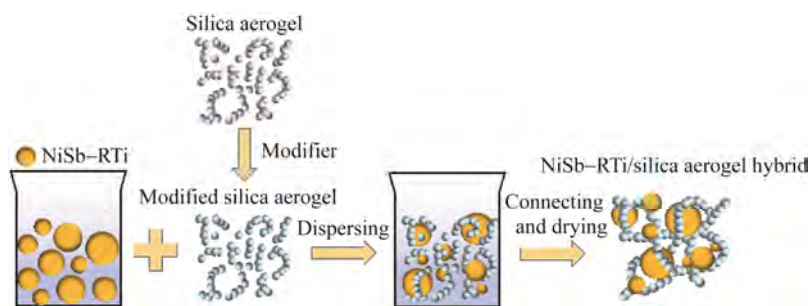


图 1 金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料制备流程

Fig. 1 Schematic illustration of a preparation process of NiSb-RTi/silica aerogel hybrid pigment

1.4 样品表征

采用 PW-1710 型 X 射线衍射仪(荷兰 Philips 有限公司)测定粉末的物相组成, 测定条件为: Cu K_{α} 辐射源($\lambda=0.154\ 18\text{ nm}$)。采用 SU8220 型扫描电子显微镜(日本日立公司)表征粉体颗粒尺寸、表面形貌和复合结构等, 并通过附加 X 射线能量色散光谱仪(EDS)检测元素组成。采用 VERTEX 33 型 Fourier 变换红外光谱仪(德国 Bruker 有限公司)表征样品的功能团和化学结构等。采用 Color Premier 8200 型反射微分色度计(美国 X-Rite 有限公司)测定样品色度值, 按照国际照明委员会提出的 $L^*a^*b^*$ 色度坐标, 测试光源为 D65/10°, 其中: L^* 为色料的明度, a^* 和 b^* 的取值在 -100 和 100 之间, $a^*>0$ 时表示红色; $a^*<0$ 时表示绿色; $b^*>0$ 时表示黄色; $b^*<0$ 时表示蓝色。采用 LAMBDA 950 型 UV-Vis-NIR 分光光度计(美国 PerkinElmer 有限公司)测定样品 UV-Vis-NIR 透光率和漫反射光谱, 测定条件为: 300~2 500 nm, 步长为 5 nm, 以硫酸钡与聚四氟乙烯分别用作粉末和涂层的校正样品。NIR 反射率按式(1)计算:

$$R(780-2500) = \frac{\int_{780}^{2500} r(\lambda) i(\lambda) d\lambda}{\int_{780}^{2500} i(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

式中: R 为反射率; λ 为波长; $r(\lambda)$ 为从实验中所测得的光谱反射率($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$); $i(\lambda)$ 为 ASTM 标准 G159-98^[16] 规定的太阳光谱辐照度($\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{nm}^{-1}$)。太阳辐射中可见光辐射占总能量的 45%, 近红外辐射占总能量的 50%^[17]。可见光和近红外光区间的太阳辐照能量反射率 $R(\text{TSR})$ 由式(2)确定:

$$R(\text{TSR}) = R(\text{VIS}) \times 45\% + R(\text{NIR}) \times 50\% \quad (2)$$

根据 Tauc 关系^[18]计算样品的吸收边缘和相应的禁带宽度(E_g):

$$F(R)hv = A(hv - E_g)^n \quad (3)$$

式中: hv 为入射光子能量; A 为由 Kubelka-Munk (K-M)函数^[19]所得的吸收系数; R 为样品的漫反射系数。金红石结构为直接带隙半导体^[20]。绘制函数 $(F(R)hv)^{1/n}$ 与光子能量的关系时, $(F(R)hv)^{1/n}$ 曲线在横坐标接近带隙值时明显增大, 在曲线拐点处作与其相切的直线, 该直线与 x 轴的交点即为样品的能量带隙。

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (4)$$

采用 TPS 500(S)型导热系数测试仪, 通过瞬态平面热板法(TPS)测定样品的导热系数, 测试条件为: 加热功率为 10 W, 测试时间 10 s, 室温 24 °C。

我根据国家标准 GB/T 25261—2018《建筑用反射隔热涂料》^[21], 模拟实际应用时涂层对热辐射的反应。将样品与醇酸树脂按 1:1 比例混合, 并使用 PVC 刮刀将其涂覆在铝板(8 cm×10 cm)上。自然干燥后, 色料涂层的厚度约为 60~70 μm 。使用 BR125 IR Red 型红外线灯模拟太阳近红外辐射(荷兰 Philips 公司), 以 0.5 m 的垂直距离照射铝板。采用 C2 型红外热像仪(美国 FLIR 公司)和 JK804 型热电偶测温仪(中国博斯特电子仪器有限公司)记录未涂覆和涂覆涂层铝板表面温度随时间的变化。

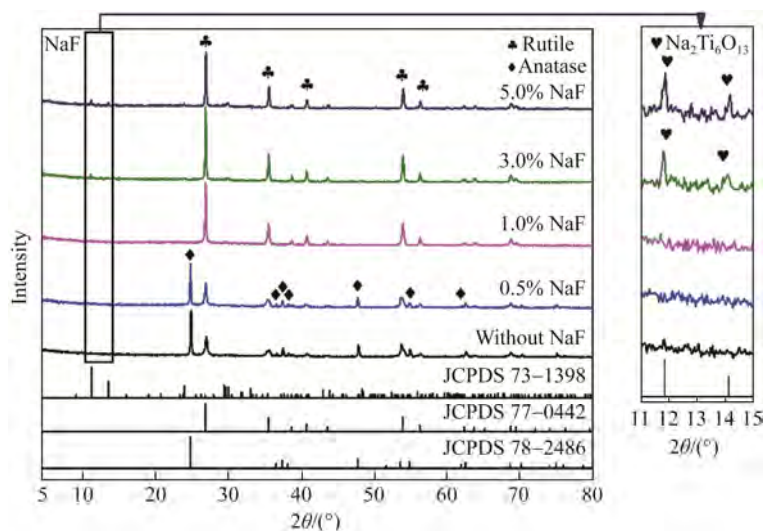
2 结果与讨论

2.1 金红石型钛镍黄色料

图 2 为未添加和添加不同含量 NaF 助烧剂经 800 °C 煅烧 2 h 所合成钛镍黄色料的 X 射线衍射图谱。由图 2 可见, 未添加和添加 0.5% NaF 所合成色料样品的主晶相衍射峰均与锐钛矿相 TiO_2 的标准卡片(JCPDS 78-2486)相吻合。其中, 含 0.5% NaF 所合成色料中与金红石相标准卡片(JCPDS 77-0442)相吻合的衍射峰强度有所增加, 而锐钛矿相衍射峰相对地减弱。当 NaF 的添加量为 1.0% 时, 所合成色料为纯金红石相, 这表明 NaF 可影响在固相反应过程中 A-R 晶型转变。随着 NaF 含量进一步增至 3.0% 和 5.0% 时, 色料中会出现 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 杂相(JCPDS 73-1398), 且其衍射峰强度随 NaF 含量增加而增大, 同时金红石相特征峰强度降低。这可能是由于过量 Na^+ 进入二氧化钛晶格, 造成晶体畸变, 且峰强变化。

表 1、表 2 和图 3 为未添加及添加不同含量 NaF 助烧剂所合成色料特征颗粒尺寸、平均晶粒尺寸、比表面积及扫描电子显微镜照片。由表 1 和图 3 可见, 与未添加助烧剂所合成的色料相比, 含助烧剂所合成的色料颗粒的特征颗粒尺寸及平均晶粒尺寸较大, 且随着助烧剂含量增加而增大。当 NaF 含量为 1.0% 时, 色料颗粒呈立方形态且具有清晰的晶体边缘, 特征颗粒 d_{50} 和 d_{90} 尺寸明显增大, 具有更大的平均晶粒尺寸和比表面积(6.55 m^2/g)。

由图 3 可见, 当 NaF 含量增至 5% 时, 所形成的长晶须状颗粒长度明显超过 100 nm。通常助烧剂和反应物可形成共晶混合物, 且与反应物产生活化中间体, 通过扩散加速固相溶解从而促进反应发生。而助烧剂 NaF 可通过离子的极化促进晶格畸变和活化, 从而降低 A-R 相转变温度, 促进金红石相晶粒的生长。



(a) XRD patterns of NiSb–Ti pigments

(b) Enlarged XRD patterns of Fig. 2(a)

图2 未添加和添加不同含量 NaF 助烧剂经 800 °C 煅烧 2 h 所合成钛镍黄色料的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of NiSb–Ti pigments synthesized without and with different contents of NaF at 800 °C for 2 h

表1 未添加和添加不同含量 NaF 助烧剂经 800 °C 煅烧 2 h 所合成钛镍黄色料的特征颗粒尺寸、平均晶粒尺寸及比表面积

Table 1 Particle sizes, average crystallite sizes and specific surface areas of NiSb–Ti pigments synthesized without and with different contents of NaF at 800 °C for 2 h

NiSb–Ti pigments	$d_{10}/\mu\text{m}$	$d_{50}/\mu\text{m}$	$d_{90}/\mu\text{m}$	Average crystallite size/nm	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
Without NaF	1.286	5.288	19.59	46.8±2.3	8.52
With 0.5% NaF	2.043	6.282	21.88	55.7±4.7	7.98
With 1.0% NaF	2.485	8.504	41.05	87.6±7.6	6.55
With 3.0% NaF	1.915	11.560	49.99	112.1±8.6	4.67
With 5.0% NaF	3.027	20.840	54.53		3.48

当 NaF 含量增至 3.0% 或 5.0% 时, 样品中出现立方和长柱状的晶粒, 且 d_{50} 和 d_{90} 急剧增大, 这表明色料颗粒中出现异常部分晶粒长大, 以致粒度分布不均匀。Mo 等^[22]探究了 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 的制备工艺, 发现经 700 °C 煅烧合成的 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 为由立方形状粗颗粒组成的团聚体; 当煅烧温度升至 900 °C 时, 形成了具有规则表面的 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶须。Zhang 等^[23]在其研究中亦发现类似现象。因此, 若适当添加 NaF 助烧剂可利于相转变, 促进金红石型钛镍黄色料的结晶完整和晶粒生长^[24]; 但若过量添加 NaF 使 Na^+ 更多地参与反应, 而易形成 $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 杂相。

图 4 为金红石型钛镍黄色料的漫反射光谱和太阳辐射反射光谱。由图 4 可见, 金红石型钛镍黄色料在可见光波段表现出光学选择性, 反射系数曲线在 300 nm 波长处开始剧增, 并在 580 nm 波长处呈现强反射峰。通常, 物质的颜色与其选择吸收的可见光成互补色, 钛镍黄色料对蓝光波段(即, 380~505 nm)吸收较多, 对黄光波段的反射较强, 从而呈亮黄色^[25]。

金红石型钛镍黄色料在波长小于黄光的可见光波段反射率较低, 在 NIR 波段反射率较高。显然, 由于金红石型结构的强 NIR 背散射和弱 NIR 吸收特性^[26], 钛镍黄色料机的 NIR 反射率可达 94.46%。根据 Rayleigh 散射理论和光的 Fresnel 公式, 粉末材料的折射率越大, 对光的散射性能越强, 则反射率越高。金红石的折射率为 4.21^[27], 因此, 金红石具有紫外线屏蔽能力和较高的 NIR 反射率^[28]及 TSR 反射率。在太阳辐射中可见光辐射占总能量的 45%, 近红外辐射占总能量的 50%^[17], 在波长为 300~2 500 nm 范围内, 金红石型钛镍黄色料作为反射率高的色料具有较强隔绝太阳热辐射的能力, 从而, 具有可

表2 样品的比表面积

Table 2 Specific surface area of samples

Sample	Specific surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
NiSb–RTi pigment	6.55
Silica aerogel	230.00
NiSb–RTi/silica aerogel hybrid	56.56

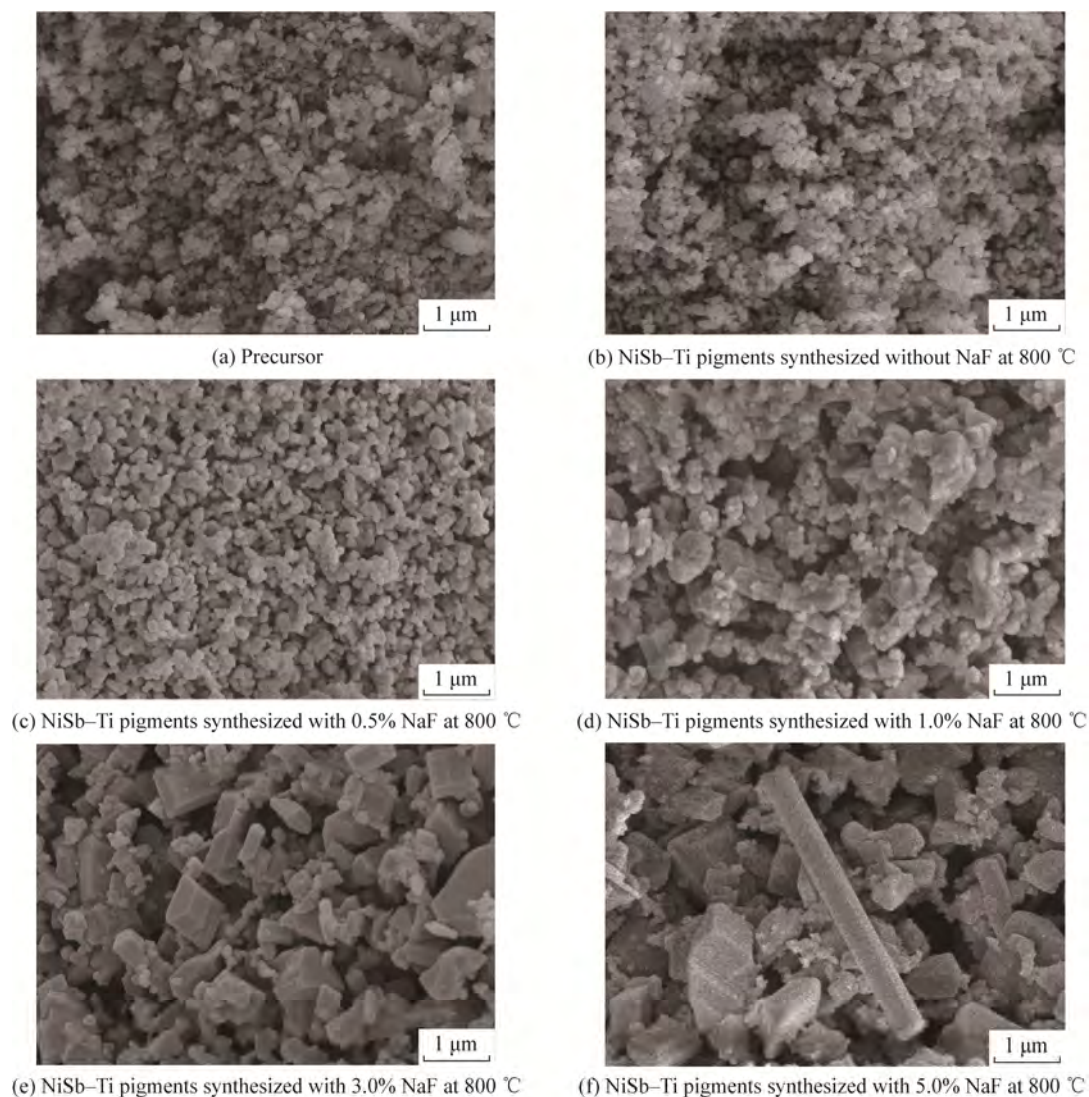


图 3 前驱体、未添加和添加不同含量 NaF 助烧剂经 800 °C 煅烧 2 h 所合成钛镍黄色料的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of precursor, NiSb-Ti pigments synthesized without and with different contents of NaF at 800 °C for 2 h

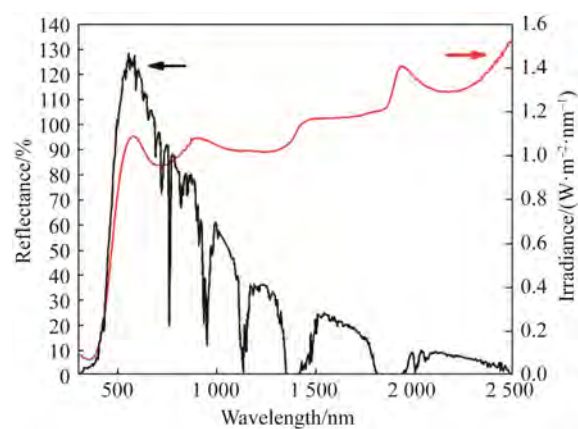


图 4 金红石型钛镍黄色料的漫反射光谱和太阳辐射反射光谱

Fig. 4 Diffuse reflectance spectra and solar reflectance spectra of NiSb-Ti pigment

2.2 金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料

图 5 为硅气凝胶、钛镍黄色料和金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的 XRD 谱。由图 5 可见, 硅气凝胶在低角度的衍射峰呈微弱弥散的馒头峰, 表明气凝胶颗粒为无定形态的非晶相, NiSb–RTi 色料的主峰位置与峰强和金红石相(JCPDS 77–0442)标准数据吻合。对于 NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料, 主峰位置与 SiO_2 (JCPDS 99–0038) 和金红石相(JCPDS 77–0442)标准数据一致; 且由于硅气凝胶基体增加, 复合色料中 NiSb–RTi 相的衍射峰强度减小。根据固相热传导原理, 复合色料中固体热传导与声子间相互作用、温度、杂质和晶体边界相关。通常, 多晶态或玻璃态材料中声子自由程较小, 热传导受阻, 使固体导热性较晶体材料低^[29]。

图 6 为硅气凝胶、钛镍黄色料和金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的 SEM 照片及 NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料的 EDS 能谱。由图 6 可见, 对于 NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料, 硅气凝胶颗粒可附着于 NiSb–RTi 色料颗粒表面, 并填充色料颗粒之间的空隙, 色料颗粒分布于硅气凝胶网络状结构内, 因此, 形成一种“三维多孔网络”复合结构, 有利于抑制固相热传导。NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料表现为具有不同孔隙率的多孔结构。网络状 NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料中, Si、Ti、和 O 元素分布较为均匀。

图 7 为硅气凝胶、钛镍黄色料和金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的 FTIR 光谱。NiSb–RTi 色料和 NiSb–RTi/aerogel 复合色料位于波数为 $900\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 的宽吸收峰对应于 O–Ti–O 键的弯曲振动和 Ti–O 键的拉伸振动^[30–31]。气凝胶和 NiSb–RTi/aerogel 复合色料在波数为 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,437\text{ cm}^{-1}$ 处的—OH 基团宽吸收峰较强是因为孔隙吸水以及硅烷偶联剂水解含有大量羟基基团所致。相比于硅气凝胶, 复合色料在 $1\,105\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,220\text{ cm}^{-1}$ 处的 Si–O–Si 特征峰峰强增大, 这可能是由于硅气凝胶表面的羟基与 KH50 水解生成的硅醇发生缩合反应生成 Si–O–Si 键, 从而增强了 Si–O–Si 键的特征峰。由于制备过程中的疏水改性处理, 复合色料存在 $1\,460\text{ cm}^{-1}$ 处的 C–H 基团的吸收带^[32], 且硅气凝胶和复合色料在波数为 757 、 851 cm^{-1} 和 $2\,965\text{ cm}^{-1}$ 处的存在 Si–(CH₃)₃ 中的—CH₃ 疏水基团^[33–34]。

制备气凝胶复合隔热色料的关键在于 NiSb–RTi 色料颗粒与 SiO_2 气凝胶混合均匀, 使 SiO_2 气凝胶

颗粒填充色料颗粒间隙中, 提高气凝胶在复合色料中的分散性, 减少色料颗粒接触时的固相热传导, 进而可提高复合材料的隔热性能。由图 6 和图 7 可知, 硅气凝胶颗粒经添加硅烷改性剂 KH550 改性后, 有利于与 NiSb–RTi 颗粒在液相中混合并均匀分散, 且增加颗粒间的润湿接触性, 促进与气凝胶颗粒网络交联, 在一定程度上提高 NiSb–RTi 颗粒在气凝胶骨架颗粒表面的结合程度。

色料颗粒密度明显大于硅气凝胶颗粒, 若采用常压干燥易造成硅气凝胶网络结构塌陷, 色料与硅气凝胶颗粒分层。采用冷冻干燥法, 保留硅气凝胶典型的骨架结构和分散性, 且硅气凝胶颗粒填充色料颗粒间空隙, 形成 NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料。在冷冻干燥过程中, 所制备的复合色料中冰晶生长^[35], 冰晶进而在真空中转变为气体除去, 保留孔隙。表 2 表明, NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料的比表面积高于 NiSb–RTi 色料。

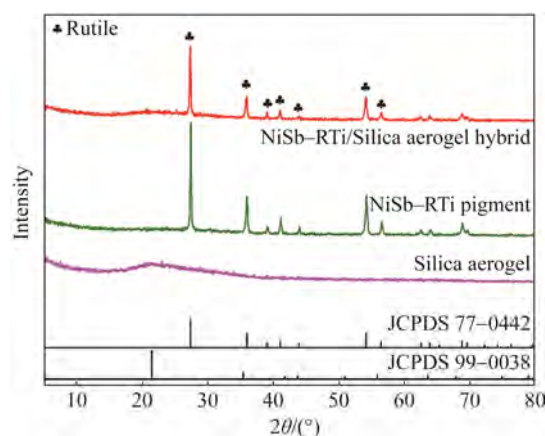


图 5 硅气凝胶、钛镍黄色料和金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的 XRD 谱

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of silica aerogel, NiSb–RTi pigment and NiSb–RTi/silica aerogel hybrid

2.3 隔热效果及机理

图 8 为硅气凝胶和金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的透光率谱。由图 8 可见, 硅气凝胶在可见光波段具有较为平缓的光学特性, 其透光率可超过 80%; 在 NIR 波段, 硅气凝胶的透光率逐渐地降低。硅气凝胶中光以颗粒之间的传播为主, 根据 Rayleigh 散射理论, 硅气凝胶对光散射强度在短波范围较强, 且由 Mi 散射理论可知, 硅气凝胶颗粒对短波光的前向散射较强, 使测试仪器所接收的光路方向的

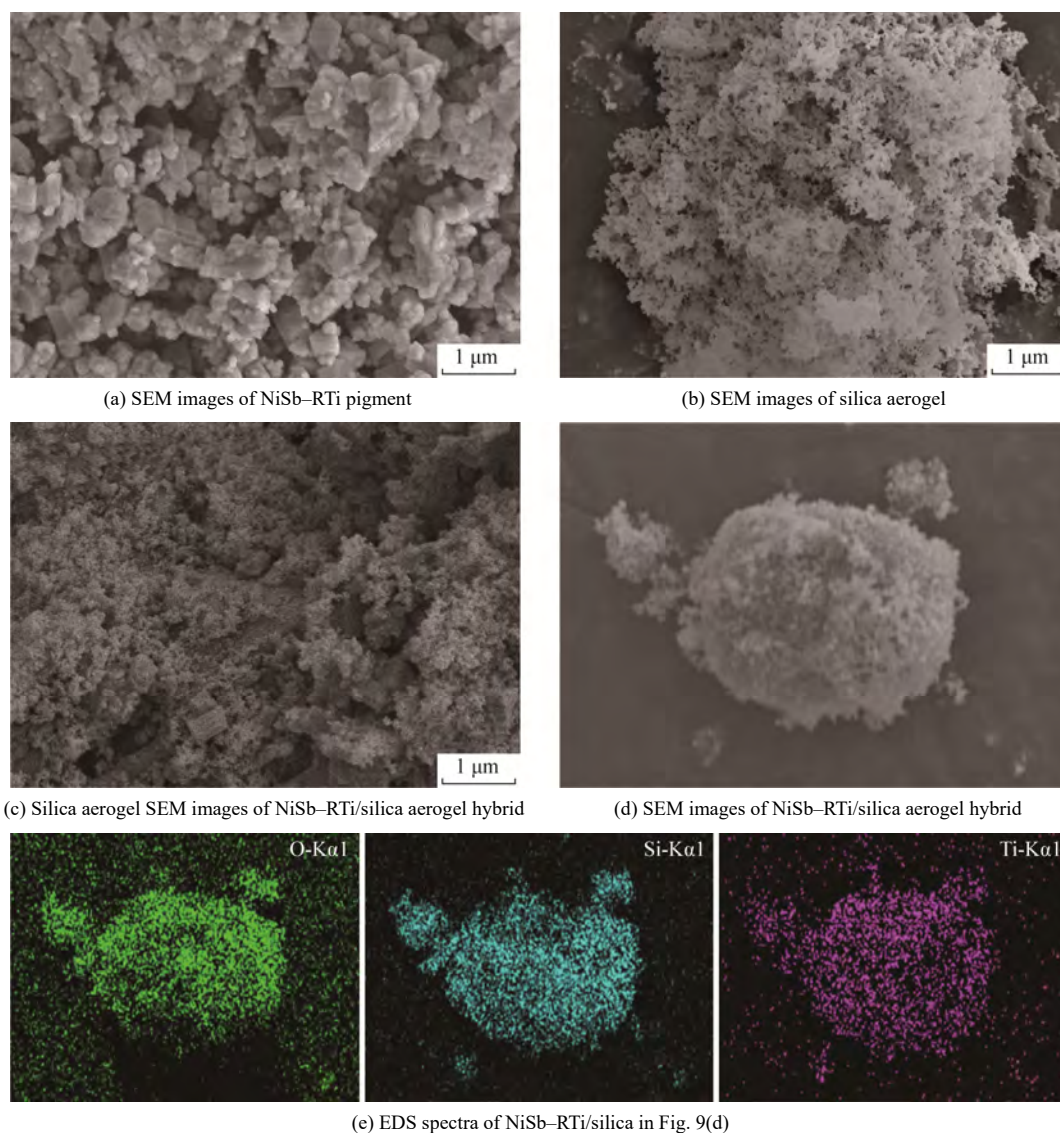


图 6 硅气凝胶、钛镍黄色料和金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的 SEM 照片及 NiSb-RTi/silica aerogel 复合色料的 EDS 元素谱
Fig. 6 SEM images and EDS elemental mapping profiles of silica aerogel, NiSb-RTi pigment and NiSb-RTi/silica aerogel hybrid
NiSb-RTi/silica aerogel hybrid, O, Si, Ti

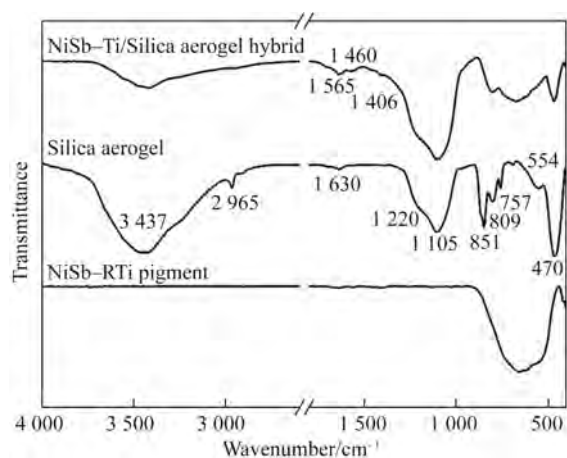


图 7 硅气凝胶、钛镍黄色料和金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的 FTIR 光谱

Fig. 7 FTIR spectra of silica aerogel, NiSb-RTi pigment and NiSb-RTi/silica aerogel hybrid

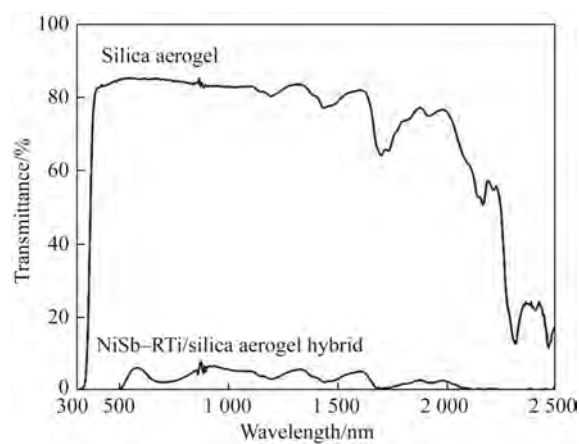


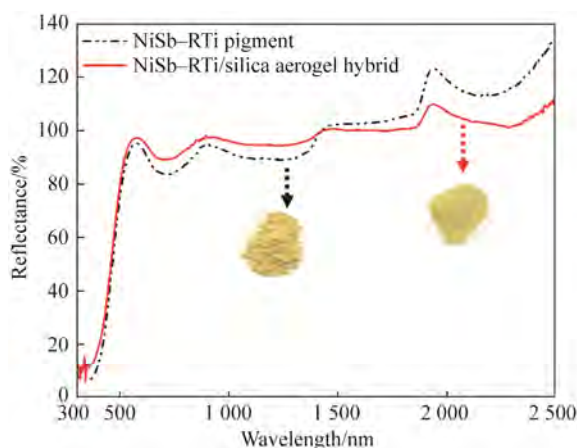
图 8 硅气凝胶和金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的透光率谱

Fig. 8 Transmittance spectra of silica aerogel and NiSb-RTi/silica aerogel hybrid

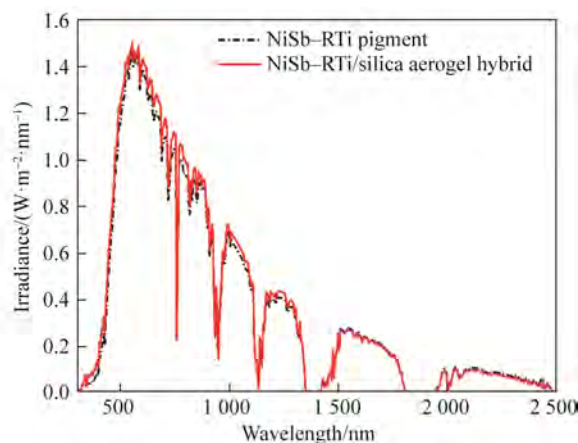
透过光增加。钛镍黄色料颗粒具有抗热辐射性能, 可作为无机遮光剂, 以提高 NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料的遮光性^[10], 增强散射, 降低透光率, 复合色料在 500~2 050 nm 波长范围内具有较低透光率 (小于 6%), 可有效地阻隔 NIR 波段的光, 从而具有好的隔热性能。王卫等^[36]将 TiO₂ 颗粒与硅气凝胶混合可将透光率降低至 45%, 增加其反射特性且较为有效地抑制红外辐射和增强隔热特性。

图 9 为钛镍黄色料和金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的漫反射光谱和太阳反射光谱。由图 9 可见, NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料在可见光波段表现出光学选择性, 在 580 nm 波长处存在强反射峰, 使其呈亮黄色^[25] (见表 3)。且相比于 NiSb–RTi 色料, NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料在可见光区

域的反射率增加, 尤其在太阳光的高能量密度波段 (即, 580~900 nm 波段) 的反射率曲线波谷最低处从 83.60% 升至 89.18%。在 1 500~2 500 nm 波段范围内, NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料表现出显著的反射, 保持了金红石型晶体颗粒具有强近红外背散射和弱近红外吸收特性^[26], 且 NiSb–RTi 色料可降低 SiO₂ 气凝胶的透光率, 提高其反射率^[37]。根据 GB/T 25261—2018《建筑用反射隔热涂料》^[21]的要求, L^* 值大于 80 的反射隔热涂料需满足 NIR 反射比大于 80%。由式(1)与式(2)可知, NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料的 NIR 反射率和 TSR 反射率分别为 96.60% 和 84.06%, 比钛镍黄色料高 2.14% 和 3.07%, 这表明其可隔绝 84.06% 的太阳辐照能量, 具有好的热反射性能。



(a) Diffuse reflectance spectra of NiSb–RTi pigment and NiSb–RTi/silica aerogel hybrid



(b) Solar reflectance spectra of NiSb–RTi pigment and NiSb–RTi/silica aerogel hybrid

图 9 钛镍黄色料和金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的漫反射光谱和太阳辐射反射光谱

Fig. 9 Diffuse reflectance spectra and solar reflectance spectra of NiSb–RTi pigment and NiSb–RTi/silica aerogel hybrid

表 3 为硅气凝胶、金红石型钛镍黄色料和金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料及涂覆不同涂层铝板的 L^* 、 a^* 和 b^* 值。由表 3 可知, 金红石型钛镍黄色料是 Ni²⁺ 掺杂进入金红石二氧化钛晶格中形成的一种有限固溶体^[38]。在金红石的八面体结构中, 部分 Ti⁴⁺ 被发色 Ni²⁺ 所取代^[39], 颜色随之由白色转变为黄色。经过复合, 金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的黄度值仍然有 41.42, 具有好的呈色效果。随后将样品与有机溶剂混合涂覆在铝板形成涂层膜, 模拟在实际应用时涂层的性能。与样品粉末相比, 所制备的涂层表面呈色性能变化较小 (见表 3), 随后进一步探究其漫反射特性和隔热性能。

图 10 为未涂覆和涂覆不同涂层铝板的漫反射

光谱和太阳辐射反射光谱。由图 10 可见, 未涂覆铝板在波长为 300~2 500 nm 范围内反射率较低, 且集中在可见光部分; 涂覆复合色料涂层可显著提高铝板的反射率, 在波长为 580 nm 处具有强反射, 在波长为 1 500~2 500 nm 处可有效地反射 NIR 辐射, 与复合色料一致 (见图 9)。

采用红外灯模拟太阳辐射, 经红外热像仪和热电偶测温仪分别测定未涂覆和涂覆不同涂层铝板的表面温度 (图 11)。对于涂覆了涂层的铝板, 红外热像仪和热电偶测温仪所合成结果类似, 当红外灯照射 10 min 后, NiSb–RTi/silica aerogel 复合色料表面温度为 40.5 °C, 比涂覆 NiSb–RTi 色料的铝板低 6.8 °C。杨光^[5]等将黄色色料涂覆在石棉水泥板上,

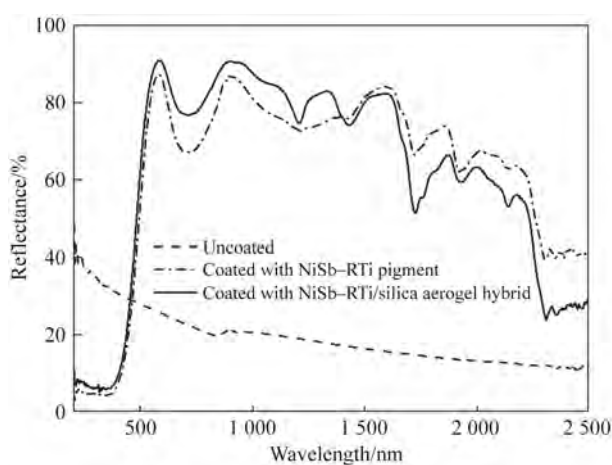
表 3 硅气凝胶、金红石型钛镍黄色料、金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料及涂覆不同涂层铝板的 L^* 、 a^* 、 b^* 值

Table 3 Average L^* , a^* , b^* values of silica aerogel, NiSb-RTi pigment, NiSb-RTi/silica aerogel hybrid and aluminum plates with different coatings

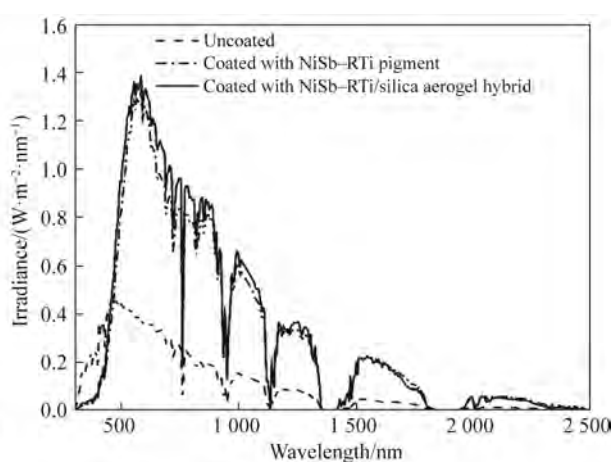
Sample	L^*	a^*	b^*
Silica aerogel	77.22	-1.26	-6.20
NiSb-RTi pigment	89.77	-6.01	54.24
NiSb-RTi/silica aerogel hybrid	93.64	-7.04	41.42
NiSb-RTi pigment (coating)	86.73	-3.13	55.76
NiSb-RTi/silica aerogel hybrid (coating)	92.80	-6.50	42.65

当以红外灯照射 10 min 时, 其涂层温度均超过 50 °C。对于未涂覆图层铝板, 不同测试方法得到的表面温度最终稳定在(57.7±0.3) °C (红外热像仪测定)和(73.6±0.3) °C (热电偶测温仪测定), 这种差异是由于铝板表面低发射率导致信号微弱, 直接影响红外热像仪的测温效果^[40]。

气凝胶复合材料内的传热通常由固相热传导 $\lambda(s)$ 、气体热对流 $\lambda(g)$ 和红外辐射 $\lambda(r)$ 3 种方式组成, NiSb-RTi/Silica aerogel 复合色料的有效总热导率 $\lambda(t)$ 可由式(5)计算^[41]。



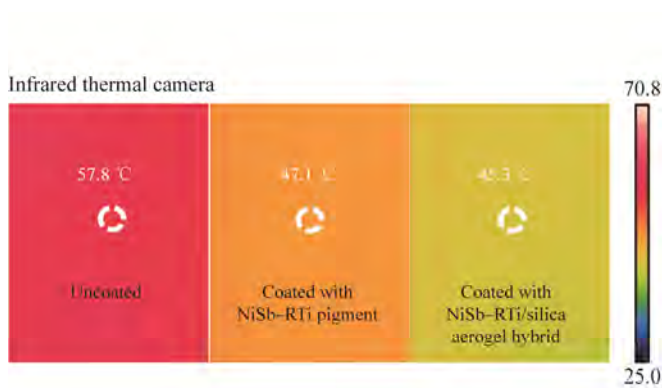
(a) Diffuse reflectance spectra of aluminum plates without and with different coatings



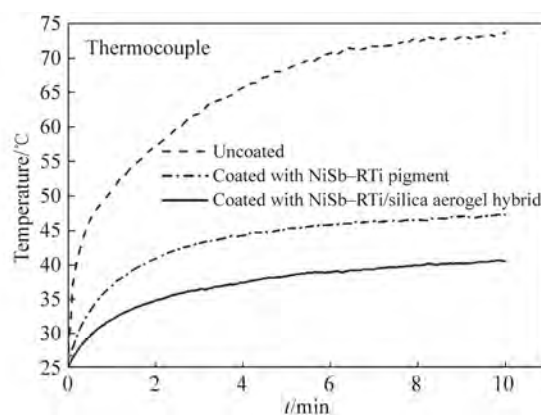
(b) Solar reflectance spectra of aluminum plates without and with different coatings

图 10 未涂覆和涂覆不同涂层铝板的漫反射光谱和太阳辐射反射光谱

Fig. 10 Diffuse reflectance spectra and solar reflectance spectra of aluminum plates without and with different coatings



(a) Surface temperature of aluminum plates uncoated and coated with different coatings by infrared thermal camera



(b) Surface temperature of aluminum plates uncoated and coated with different coatings by thermocouple thermometer

图 11 未涂覆和涂覆不同涂层铝板受红外灯照射时随时间的变化的表面温度

Fig. 11 Surface temperature of aluminum plates uncoated and coated with different coatings as a function of exposed duration under infrared lamp irradiation

$$\lambda(t) = \lambda(s) + \lambda(g) + \lambda(r)13 \int C(v) \rho V(p) l(p) + \lambda(0) + \frac{\alpha l(\text{mfp})}{l(\text{cl})} + 163 \sigma n 2 T 3 K \quad (5)$$

式中： $C(v)$ 为比热容； ρ 为密度； $V(p)$ 为声子的平均速度； $l(p)$ 为声子的平均自由程； $\lambda(0)$ 为非对流自由气体的热导率； α 为气体常数； $l(\text{mfp})$ 为气体分子的平均自由程； $l(\text{cl})$ 为复合材料的平均孔径； σ 为 Stefan–Boltzmann 常数； n 为有效折射率； T 为温度； K 为 Rosseland 平均消光系数。

图 12 为金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的传热示意图。由图 12 可见，对于红外辐射 $\lambda(r)$ ，通常热反射涂料的反射率取决于热反射粉体和成膜物质，且两者之间折射率的差值越大，对太阳辐射的反射效果越好^[3]。目前，工业上热反射涂料的成膜

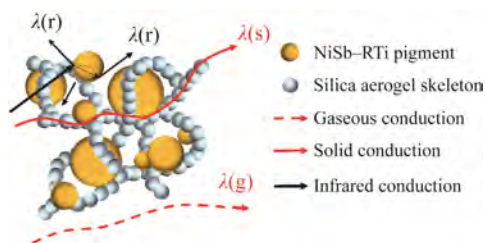


图 12 金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的传热示意图
Fig. 12 Schematic diagram of heat transfer for NiSb–RTi/silica aerogel hybrid

物质多为高分子树脂，而高分子树脂的折射率通常为 1.5 左右，金红石可达 4.21^[27]，且对太阳辐射集中的可见光和近红外范围透明，因此，热反射涂料的隔热性能主要源于热反射粉体的光学性质。而金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料纳米颗粒之间的微空隙内壁可散射和透过热辐射，且入射光受到 NiSb–RTi 颗粒表面晶界散射，在气凝胶骨架与色料颗粒之间逐步衰减。由于硅气凝胶本身抗辐射传热（尤其高温热辐射）能力较差，以 NiSb–RTi 色料颗粒为固体遮光剂可提高气凝胶抗辐射热导的能力

从几何光学角度分析，由于涂料的流平性使涂层呈现光滑无针孔的表面，因此，可假设涂料漫反射表面的每一小块均是光学光滑的，则 Fresnel 折射关系式对涂层每一小块表面适用，见式(6)：

$$n(1) \sin i(1) = n(1) \sin i(1) \quad (6)$$

式中： $n(1)$ 为介质 1 的折射率； $n(2)$ 为介质 2 的折射率； $i(1)$ 为入射角； $i(2)$ 为折射角。由于反射角和入射角大小一致，随着入射角的增大，折射角和反射角均增大，而折射角增大更显著；在入射光强度一

定的情况下，折射光越来越弱，反射光越来越强；若发生全发射时，折射光消失，反射光的强度等于入射光的强度。光产生全反射的条件为：1) 光从光密介质射向光疏介质；2) 入射角等于或大于临界角。产生全反射现象时，折射角 $i(2)$ 可视为 90° ，即沿水平方向射出。

NiSb–RTi/silica aerogel 复合色料中，NiSb–RTi 颗粒仍保留原有的光学散射特性。光遇到晶界表面时，晶界相的辐射物性和光学性能与晶体内部差异较大，折射率不同，入射光二次波的相干性被破坏，产生与主波方向不同的次级波，与主波合成出现干涉现象，并向其他方向散射光，减弱光的强度^[42–43]，使复合色料保持了较高反射率。

金红石的折射率为 4.21^[27]，硅气凝胶的折射率通常接近 1。NiSb–RTi/Silica aerogel 复合色料存在基体与色料晶粒的界面，不同材料之间具有不同折射率和厚度，可能引起反射和光学全反射，增强了复合色料的反射性能^[44]。由式(6)可知，金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的全反射临界角约为 13.74° ，即当入射光线与法线的夹角在 $13.74^\circ \sim 90.00^\circ$ 之间时，发生全反射现象，即折射光完全消失，仅存在反射光。

对于固相热传导 $\lambda(s)$ ，通常，与无定形态固体的低热导率相比，热量倾向于通过导热性更强的晶体通道传输。硅气凝胶由非晶态物质组成。因此，由于复合色料具有气凝胶基体的网络骨架结构，且硅气凝胶颗粒填充了色料颗粒之间的空隙，则阻隔色料颗粒固相传热通道，形成“位隔”效应^[15]。另外，密度相对较低的气凝胶基体骨架由纳米级孔隙和无定形颗粒的团聚体组成。NiSb–RTi/silica aerogel 复合色料以组成气凝胶骨架的非晶相颗粒之间的热传递为主，晶格振动的传热路径减少，其结构对声子振动和分子自由运动具有强抑制作用，色料晶格振动的传热路径减少，使 NiSb–RTi/silica aerogel 复合色料的 $\lambda(s)$ 受到限制，从而使导热系数相对较低，进而提高复合色料的隔热性能^[45]（见表 4）。金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的导热系数为 $0.068\,54\, \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，明显低于纯色料。

表 4 样品的导热系数

Table 4 Thermal conductivities of samples	
Sample	Thermal conductivity/($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
Silica aerogel	0.031 81
NiSb–RTi pigment	0.107 00
NiSb–RTi/silica aerogel hybrid	0.068 54

对于气相热传导 $\lambda(g)$, NiSb-RTi/Silica aerogel 复合色料是由固相(晶体和非晶体)和气相(孔隙)组成的多孔隔热材料。虽然钛镍黄色料的抗辐射传热能力较好,然而,颗粒相互接触,且颗粒之间的空隙较大,存在大量的空气分子,因此,固相热传导和气相热传导较强。对于硅气凝胶,其低堆积密度减缓了气流和声子振动在材料中的传播,高表面积多孔结构使气流流动的曲折度增加^[46],降低了空气分子的平均运动路径和平均声子自由程,气体的宏观运动被抑制,气相热传导可忽略不计。

金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料的导热系数为 $0.068\ 54\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,明显低于金红石型钛镍黄色料,而高于硅气凝胶。由于空气分子的平均自由程大于气凝胶骨架中大多数孔径,因此,复合色料中空气分子受限于介孔结构,气体热运动减弱,气相热传导 $\lambda(g)$ 降低。

金红石型钛镍黄/硅气凝胶复合色料结合了气凝胶的低固相热传导和气相热传导特性以及金红石型钛镍黄色料的抗辐射遮光性能,使其具有低导热系数和高 NIR 反射率,表现出好的隔热性能。

3 结论

以 NiSb-RTi 色料和 SiO_2 气凝胶基体,制备了 NiSb-RTi/Silica aerogel 复合色料。研究了 NiSb-RTi/Silica aerogel 复合色料的光学特性、 $L^*a^*b^*$ 值和隔热性能,并探讨了对网络状 NiSb-RTi/Silica aerogel 复合色料结构设计及多孔材料内的传热效应及其隔热机理。

NiSb-RTi/silica aerogel 复合色料的 NIR 反射率和 TSR 反射率分别为 96.60%和 84.06%,热导率为 $0.068\ 54\ \text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$,具有好的热反射和隔热性能。NiSb-RTi 色料的晶界散射及基体与 NiSb-RTi 界面散射的协同效应,增强了复合色料的 NIR 反射性能、抗辐射传热性能和隔热效果。同时,硅气凝胶骨架为非晶相 SiO_2 颗粒组成,硅气凝胶颗粒填充色料颗粒周边孔隙使晶格振动的传热路径减少,削弱了色料颗粒之间固相热传导;且硅气凝胶网络结构减小 NiSb-RTi 颗粒间孔径,增大了气体流动路径的曲折度,空气分子传热受阻,降低了对流传热效率;从而有助于提高复合色料的隔热性能。

经测试表明,受红外灯照射 10 min 后,涂覆 NiSb-RTi/silica aerogel 复合色料的铝板表面温度为 $40.5\ ^\circ\text{C}$,比涂覆 NiSb-RTi 色料的铝板低 $6.8\ ^\circ\text{C}$,比未涂覆涂层铝板的表面温度低 $33.1\ ^\circ\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 张缙. 硫硒化锌基近红外反射色料及其复合涂层材料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2019.
ZHANG Ti. Synthesis and properties of zinc selenosulfide-based color pigments and coating composites with high near-infrared reflectance (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2019.
- [2] BERDAHL P. Pigments to reflect the infrared radiation from fire[J]. J Heat Transf, 1995, 117(2): 355–358.
- [3] 杨富民. 红外热反射涂料的研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2002.
YANG Fumin. Study on IR heat reflecting coatings (in Chinese, dissertation). Beijing: Beijing University of Technology, 2002.
- [4] 张时. 金红石型钛镍黄陶瓷色料的合成与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2018.
ZHANG Shi. Synthesis and characterization of (Ni, Sb)-co-doped rutile ceramic pigment (in Chinese, dissertation). Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [5] 杨光, 邓安仲. 3 种黄色颜料对太阳热反射隔热涂层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(14): 731–735.
YANG Guang, DENG Anzhong. Electroplating Finish (in Chinese), 2017, 36(14): 731–735.
- [6] ZENG G X, YANG J K, HONG R P, et al. Preparation and thermal reflectivity of nickel antimony titanium yellow rutile coated hollow glass microspheres composite pigment[J]. Ceram Int, 2018, 44(8): 8788–8794.
- [7] XIAO J Y, PAN Z D, ZHANG T, et al. Preparation of high near-infrared reflectance mica/(Ni, Sb)-co-doped rutile yellow composite pigment via mechanochemical pretreatment and sintering[J]. Ceram Int, 2023, 49(4): 6015–6029.
- [8] ZHANG T, WANG Y M, PAN Z D. Preparation of hollow glass[emailed protected]_xSe_{1-x} or copper-/indium-co-doped ZnS_xSe_{1-x} composite color pigments with enhanced near-infrared reflectance[J]. Sol Energy, 2019, 184: 570–583.
- [9] SOLEIMANI DORCHEH A, ABBASI M H. Silica aerogel: synthesis, properties and characterization[J]. J Mater Process Technol, 2008, 199(1–3): 10–26.
- [10] LIU H, LIU J A, TIAN Y, et al. Thermal insulation performance of silica aerogel composites doped with hollow opacifiers: Theoretical approach[J]. Gels, 2022, 8(5): 295.
- [11] CUCE E, CUCE P M, WOOD C J, et al. Toward aerogel based thermal superinsulation in buildings: A comprehensive review[J]. Renew Sustain Energy Rev, 2014, 34: 273–299.
- [12] ZHANG H X, HE X D, HE F. Microstructural characterization and properties of ambient-dried SiO_2 matrix aerogel doped with opacified TiO_2 powder[J]. J Alloys Compd, 2009, 469(1–2): 366–369.
- [13] 刘朝辉, 丁逸栋, 王飞, 等. KH550 改性 SiO_2 气凝胶及其掺杂对砂浆性能的研究[J]. 装备环境工程, 2017, 14(1): 71–77.
LIU Zhaohui, DING Yidong, WANG Fei, et al. Equip Environ Eng (in Chinese), 2017, 14(1): 71–77.
- [14] 赵洪凯, 刘明, 刘一甫, 等. 硅烷偶联剂改性玻璃纤维增强硅气凝胶的研究[J]. 无机盐工业, 2020, 52(8): 46–50.
ZHAO Hongkai, LIU Ming, LIU Yifu, et al. Inorg Chem Ind (in Chinese), 2020, 52(8): 46–50.
- [15] 张学舟. 硅气凝胶掺杂 TiO_2 与硅酸铝纤维毡复合制备工艺研究[D]. 西安: 长安大学, 2013.
ZHANG Xuezhou. Study on preparation process of silica aerogels doped TiO_2 and aluminum silicate fiber felt (in Chinese, dissertation).

- Xi'an: Changan University, 2013.
- [16] Standard Tables for References Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5: Direct Normal and Hemispherical for a 37°/176° Tilted Surface: ASTM G159-98[S]. ASTM International [astm], .
- [17] JEEVANANDAM P, MULUKUTLA R S, PHILLIPS M, et al. Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles[J]. J Phys Chem C, 2007, 111(5): 1912–1918.
- [18] TAUC J, GRIGOROVICI R, VANCU A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium[J]. Phys Stat Sol (b), 1966, 15(2): 627–637.
- [19] KUBELKA P. Ein beitrag zur optik der farban striche[J]. Zeitschrift Für Technische Phys, 1931, 12: 593–601.
- [20] LI X, XIE Q, TIAN Z A. A DFT study of electronic structures and optical properties of nickel, nitrogen doped rutile TiO_2 [J]. Chem Phys Lett, 2018, 710: 143–146.
- [21] GB/T. 25261–2018 25261–2018 Solar heat reflecting insulation coatings for buildings[S]. Beijing, China: Standardization Administration of the People's Republic of China, 2018.
- [22] MO W Q, WANG Z F, WANG X T, et al. Controllable preparation of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whiskers and their high reflectivity in UV–VIS–NIR[J]. Solid State Sci, 2020, 102: 106154.
- [23] ZHANG Y, HOU H S, YANG X M, et al. Sodium titanate cuboid as advanced anode material for sodium ion batteries[J]. J Power Sources, 2016, 305: 200–208.
- [24] LI X Y, WANG Y M, PAN Z D. Effects of solution pH value and mineralizer on formation and color property of holmium molybdate pigment via co-precipitation and sintering[J]. Ceram Int, 2021, 47(4): 5677–5689.
- [25] MOGHATA A, SHAHROUZIANFAR A, ASHIRI R. Facile synthesis of NiTiO_3 yellow nano-pigments with enhanced solar radiation reflection efficiency by an innovative one-step method at low temperature[J]. Dyes Pig 嗯 m, 2017, 139: 388–396.
- [26] LEVINSON R, BERDAHL P, AKBARI H, et al. Methods of creating solar-reflective nonwhite surfaces and their application to residential roofing materials[J]. Sol Energy Mater Sol Cells, 2007, 91(4): 304–314.
- [27] NELSON K, DENG Y L. Effect of polycrystalline structure of TiO_2 particles on the light scattering efficiency[J]. J Colloid Interface Sci, 2008, 319(1): 130–139.
- [28] GAO Q, WU X M, FAN Y M. Solar spectral optical properties of rutile TiO_2 coated mica-titania pigments[J]. Dyes Pigm, 2014, 109: 90–95.
- [29] 高庆福. 纳米多孔 SiO_2 、 Al_2O_3 气凝胶及其高效隔热复合材料研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2009.
- GAO Qingfu. Nano-porous silica, alumina aerogels and thermal super-insulation composites (in Chinese, dissertation). Changsha: National University of Defense Technology, 2009.
- [30] PAMBUDI A B, KURNIAWATI R, IRYANI A, et al. Effect of calcination temperature in the synthesis of carbon doped TiO_2 without external carbon source[C]//AIP Conference Proceedings. Surabaya, Indonesia. Author(s), 2018.
- [31] LOPEZ T, SANCHEZ E, BOSCH P, et al. FTIR and UV-Vis (diffuse reflectance) spectroscopic characterization of TiO_2 sol–gel[J]. Mater Chem Phys, 1992, 32(2): 141–152.
- [32] YOUN H J, SOO H P, SEOK J H, et al. Alcohol rinsing and crystallization behavior of precipitated titanium oxide[J]. J Colloid Interface Sci, 1999, 211(2): 321–325.
- [33] LI G A, ZHU T L, et al. Hydrophobic silica aerogel prepared *In-situ* by ambient pressure drying and its thermal stability[J]. Acta Phys Chim Sin, 2009, 25(9): 1811–1815.
- [34] LI J J, CAO J G, HUO L, et al. One-step synthesis of hydrophobic silica aerogel via *in situ* surface modification[J]. Mater Lett, 2012, 87: 146–149.
- [35] FU Y J, CHENG Y, WEI Q F, et al. Multifunctional biomass composite aerogel co-modified by MXene and Ag nanowires for health monitoring and synergistic antibacterial applications[J]. Appl Surf Sci, 2022, 598: 153783.
- [36] 王卫, 费阳, 汪涛. 红外遮光剂对硅酸盐隔热保温涂料性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2017, 36(6): 2079–2082.
- WANG Wei, FEI Yang, WANG Tao. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2017, 36(6): 2079–2082.
- [37] ZHANG H X, QIAO Y J, ZHANG X H, et al. Structural and thermal study of highly porous nanocomposite SiO_2 -based aerogels[J]. J Non Cryst Solids, 2010, 356(18–19): 879–883.
- [38] SORLÍ S, TENA M A, BADENES J A, et al. Structure and color of $\text{Nix}_{1-3x}\text{B}_2\text{xO}_2$ (A=Ti, Sn; B=Sb, Nb) solid solutions[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(8): 2425–2432.
- [39] MATTEUCCI F, CRUCIANI G, DONDI M, et al. The role of counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped rutile ceramic pigments[J]. Ceram Int, 2006, 32(4): 385–392.
- [40] WEN C D, MUDAWAR I. Emissivity characteristics of polished aluminum alloy surfaces and assessment of multispectral radiation thermometry (MRT) emissivity models[J]. Int J Heat Mass Transf, 2005, 48(7): 1316–1329.
- [41] TANG G H, BI C, ZHAO Y, et al. Thermal transport in nano-porous insulation of aerogel: factors, models and outlook[J]. Energy, 2015, 90: 701–721.
- [42] CAO M, WANG B, LI Q, et al. Towards an intelligent CAD system for multilayer electromagnetic absorber design[J]. Mater Des, 1998, 19(3): 113–120.
- [43] 谈和平, 易红亮. 多层介质红外热辐射传输[M]. 北京: 科学出版社, 2012.
- [44] MANZUR A. Light scattering from core-shell spherical particles[J]. J Colloid Interface Sci, 1994, 162(1): 197–202.
- [45] SHI J J, LU L B, GUO W T, et al. Heat insulation performance, mechanics and hydrophobic modification of cellulose- SiO_2 composite aerogels[J]. Carbohydr Polym, 2013, 98(1): 282–289.
- [46] TALEBI Z, SOLTANI P, HABIBI N, et al. Silica aerogel/polyester blankets for efficient sound absorption in buildings[J]. Constr Build Mater, 2019, 220: 76–89.