

反射隔热涂层用颜料的改性技术及研究进展

杨光, 邓安仲

(中国人民解放军陆军勤务学院, 重庆 401331)

摘 要: 暴露在太阳光下的物体表面温度较高, 影响了其正常的工作状态。在物体表面涂覆反射隔热涂料, 因其施工方便、成本较低、隔热性能明显等优点而获得广泛应用。反射隔热涂料中颜料的性能是影响反射隔热涂层隔热性能的关键。然而已经应用的颜料颜色种类单一, 反射性能也不够理想, 为此需要对其进行表面改性。将常用反射隔热涂层用颜料的改性技术概括为两大类, 即表面包覆改性和离子掺杂改性。对表面包覆改性中的液相沉积法、机械球磨法和单体聚合法进行了介绍和国内外研究现状分析, 并指出了适用情形。结合离子掺杂改性中的固相反应法和溶胶凝胶法特点, 对各自的优缺点进行了分析和比较, 着重介绍了固相反应法和溶胶凝胶法的主要适用情形和近年来国内外研究进展。从颜料的晶体结构出发, 阐述了离子掺杂改性增强颜料近红外反射率的机理。最后, 结合社会和经济的发展背景, 对反射隔热涂层用颜料的改性技术发展趋势作出了展望。

关键词: 反射隔热; 颜料, 改性, 表面包覆; 掺杂; 溶胶-凝胶

中图分类号: TQ630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)11-0260-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.11.036

Progress and Modification Technology of Pigments Used for Reflective Thermal Insulation Coating

YANG Guang, DENG An-zhong

(Army Logistics University of PLA, Chongqing 401331, China)

ABSTRACT: Objects are susceptible to high temperature when being exposed in sunlight, which will affect their working condition. As a widely used heat insulation technology, depositing reflective insulation coatings features in easy construction, low cost and excellent insulation properties. Properties of pigments in reflective thermal insulation coating are key factors determining insulation properties of reflective thermal insulation coating. Pigments already being applied should be modified due to single color and poor reflection properties. Common pigment modification technologies were classified into surface cladding modification and ion doping modification. Liquid deposition, mechanical ball-milling, monomer polymerization in surface cladding modification were introduced, recent research progress at home and abroad was analyzed. What's more, applicable circumstances were also indicated. Merits and demerits of solid reaction method and sol-gel method in ion doping modification were analyzed and compared by referring to features of both methods. Major applicable circumstances and recent research progress at home and abroad of the two methods were introduced emphatically. Near-infrared reflectance mechanism of ion-doped, modified and enhanced pigments was expounded from crystal structure of pigments. Finally, development trend of modification

收稿日期: 2017-04-19; 修订日期: 2017-08-29

Received: 2017-04-19; **Revised:** 2017-08-29

基金项目: 杨光 (1990—), 男, 硕士生, 研究方向为建筑节能材料。

Fund: YANG Guang (1990—), Male, Master, Research focus: building energy saving materials.

作者简介: 邓安仲 (1974—), 男, 博士, 教授, 主要从事功能材料方面的研究。

Biography: DENG An-zhong (1974—), Male, Ph. D., Professor, Research focus: functional materials.

technology for pigments applied to reflective insulation coating was expected by referring to social and economic development background.

KEY WORDS: reflective insulation; pigment; modification; surface coating technology; doping; sol-gel

太阳拥有着巨大的能量，每分钟约有 1.06×10^{19} J 的能量传递给地球^[1]，如此多的能量为人类生活提供了最基本的条件，但强烈的热辐射也给人们的生活带来很多弊端^[2]，调节建筑室温的能耗很大程度上受太阳照射的影响^[3-4]。现如今，节能降耗是提高社会能源利用效率的关键^[5]。为此，科研工作者纷纷投入到隔热保温材料方面的研究中^[6-8]。然而已较为常用的隔热保温材料，如保温砂浆和墙体保温隔热泡沫板等，存在较多缺陷^[9]，降低了隔热保温的效果。反射隔热涂层是一种薄层的功能型涂层，由于涂覆方便、应用简单、不受基底材料类型的限制而逐渐成为人们关注的焦点^[10-11]。

反射隔热涂层主要由成膜基料和颜/填料组成，颜料是决定反射隔热涂层隔热性能的关键，要求其具有高近红外反射率、高红外发射率及低导热系数等性能。金红石型二氧化钛虽然近红外反射率较高，但白色涂层不符合现代应用背景的需求，并且涂层由于是白色，存在耐沾污性差等缺点。有机或无机彩色颜料虽然颜色鲜艳，却存在耐候性、耐化学性及近红外反射性不佳等缺陷，应用于反射隔热涂层中的颜料性能已不能满足目前的需求，颜料的改性技术逐渐成为科研工作者关注的焦点。本文就反射隔热涂层用无机颜料的改性制备进行了介绍，并对其发展作出了展望。

1 反射隔热涂层的隔热机理

反射隔热涂层的隔热机理可概括为两种：导热学机理和光学机理^[12-16]。

1.1 反射隔热涂层的导热学机理

热能传递有 3 种：传导、对流、辐射。涂层向物体传递热能通过传导的方式，热对流和热辐射可忽略

不计，故可掺入导热系数较低的颜料和成膜基料来减少传导^[17-18]。涂层通过热辐射的形式向外界辐射热能，因此添加具有高半球发射率的颜料可提高涂层的半球发射率，进而增强隔热效果，将此涂层称为辐射隔热涂层。此外，近年来报道的相变材料隔热涂层^[19-20]利用相变材料贮存热量，也可达到一定的隔热保温效果。

综上所述，为提高反射隔热涂层的隔热性能，应提高涂层的半球反射率或降低涂层的导热系数。

1.2 反射隔热涂层的光学机理

太阳光按波长可分为三个光谱区，如表 1 所示^[21]。入射光在物体表面存在 3 种途径：吸收 σ 、反射 α 和透射 τ ，则 $\sigma+\alpha+\tau=1$ ^[22]，由于涂层基材基本不透明，故可近似认为 $\tau=0$ 。因此，可通过降低吸收率和提高反射率来实现隔热效果，将此涂层称为反射型隔热涂层^[23-24]。

表 1 太阳光光谱区
Tab.1 Spectral region of sunlight

Spectrum	Ultraviolet	Visable	Near infrared
Wavelength range/nm	300~380	380~780	780~2500
Energy of total solar/%	5	45	50

禁带宽度 E_g 较高的颜料，其近红外反射率相对较高。根据颜料在 300~700 nm 的反射率可算出吸收限，由 Kubulka-Munk 公式^[25-26]： $K-M=(1-R)^2/(2R)$ （波长为 λ 时，颜料的反射率为 R ），将 K-M 值和波长作图，切线与横轴交点的横坐标为颜料的吸收限，带入 $E_g=1236/\lambda$ ，即可算出颜料的禁带宽度。几种常见颜料的禁带宽度如表 2 所示^[27-29]。

表 2 常见颜料的禁带宽度
Tab.2 Energy gap of common pigments

Pigment	TiO ₂ (rutile)	ZnO	Cr ₂ O ₃	FeO(OH)	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄
E_g /eV	3.2	3.3	3.5	2.6	2.2	0.1

综上所述，为提高反射隔热涂层的隔热性能，应尽可能地提高涂层的近红外反射率。

2 反射隔热涂层用颜料

反射隔热涂层主要由成膜基料和颜填料组成，成

膜基料是涂层的成膜物质，满足涂层应有的物理机械等性能，并且成膜基料应在红外波段具有较高的透过性，减少对红外辐射的吸收。颜料是决定反射隔热涂层隔热性能的关键因素，要求其具有高近红外反射率、高红外发射率及低导热系数等。

传统的颜料以钛白粉（金红石型二氧化钛）、氧化锌、立德粉（锌钡白）、镉白、空心微珠、粉煤灰、漂珠、炭黑、陶瓷微粉以及多色系的氧化铁颜料等为主^[28]。但是，白色涂层耐沾污性及装饰性不强，易产生光污染；黑色系涂层隔热性能较差，不利于使用；空心微珠易破碎，且涂层较厚，光泽度较差；陶瓷微粉提升涂层的半球发射率有限。诸多原因导致传统颜料在反射隔热涂层中逐渐被新兴颜料所取代，为此，采用颜料改性技术来开发新型颜料成为今后反射隔热涂层研究的热点。

3 颜料的改性技术

人们通常会采用物理或化学的方法对颜料进行有目的的修饰改性，改变颜料的物理或化学性质，进而增大颜料的近红外反射率、化学稳定性和耐候性等性能。颜料的改性技术可分为表面包覆改性和离子掺杂改性。

3.1 表面包覆改性

表面包覆改性也称表面修饰，是指利用物理或化学法，通过吸附、附着和沉积等方式制备包覆微粒，综合多种材料的优势，达到提升性能的目的。包覆微粒由被包覆微粒（核）和包覆层（壳）组成。包覆层材料多以金属、金属氧化物、半导体及有机物为主。表面包覆改性主要包括以下三种方式。

1) 液相沉积法。液相沉积法是指原料在液相中通过化学反应形成微粒，并在其表面经过成核、生长过程，沉积而形成包覆式的复合微粒。Estibaliz 等^[30]采用液相沉积法将二氧化钛包覆在群青颜料表面，结果表明，相比于群青颜料，改性后的复合颜料的太阳光反射率最高增加了 6%，可达 59.63%。

用物质 A 包覆改性物质 B，形成 A-B 型核-壳结构的复合颜料，进而提高颜料的隔热性能，是近年来较常用的包覆改性方式^[31]，制备方法可概括于图 1。徐长伟^[32]使用此法对空心微珠进行 TiO_2 外层- Fe_2O_3

内层双层包覆，实验结果表明，此新型空心微珠掺量为 10%~15% 时，对应涂层的太阳光反射比未改性的空心微珠涂层提高近 17%，并且涂层的耐老化性和耐沾污性也有提高。曾国勋^[33]使用此法将镍钛黄包覆在空心微珠表面，结果表明，复合颜料的近红外反射率比简单共混颜料高 12% 左右，且红外发射率高于 0.9。

2) 机械球磨法。机械球磨法是将不同颜料微粒混合，在高速机械搅拌或球磨等力的作用下，微粒的晶体缺陷等在微粒内部不断产生，再通过物理化学变化将其他微粒吸附在微粒表面，来增强表面活性。一般采用此法来增强颜料和溶剂型反射隔热涂层的相容性。李长洁等^[34]以乙醇为溶剂，采用机械球磨法对群青颜料进行表面亲油化改性，最佳制备条件为：群青颜料色浆质量分数为 10%，分散剂用量为颜料质量的 1/4，球料比（质量比）为 300:1，磨球级配 1:4（大小球数量比），球磨时间为 3 h。结果表明，群青颜料粒径越小，其分散稳定性越好，改性后群青颜料的亲油性、耐酸性和涂层附着力显著提高。马思睿^[35]采用机械球磨法对钛白粉进行改性，改性后的粉体和有机树脂的相容性明显增强，涂层的耐腐蚀性也有所提高。

3) 单体聚合法。单体聚合法是在颜料表面包覆一层或多层的有机物，不仅可以增强其在溶剂型涂层中的分散性，也可提高其耐光性、耐候性。单体在中心粒子表面成核、核生长，最后交联聚合形成包覆式复合微粒。通过在颜料表面包覆一层有机物，可增强其与成膜基料的相容性。张明俊等^[36]利用乳液聚合法将苯乙烯（St）包覆在酞青蓝表面，最佳制备条件为：St 占颜料质量的 20%，过硫酸铵占丙烯氧基壬基苯氧基丙醇聚氧乙烯磺酸氨总质量的 1%，在 70~80 °C 下反应 2 h。结果表明，改性后的酞青蓝的耐热稳定性、耐酸碱性和离心稳定性均明显提高。刘兰^[37]采用乳液聚合法在铁黄表面包覆聚合物进行改性，改性后的铁黄涂层的附着力和耐酸碱性能均有所提高，最佳的制备条件为：硅烷偶联剂 KH570 改性后的铁黄与 1.6 g 甲基丙烯酸甲酯单体在 70 °C 下反应 5~6 h。

表面包覆改性是一种较常用的颜料表面改性技术，通过表面包覆改性制备的颜料，在装饰色彩性、耐久性等方面的性能得到了较大提升，并且能够使其红外发射率仍旧维持在一个较高的水平。但是，表面包覆改性制备的颜料的产量一般较低，要投入市场应用必须改进制备工艺和设备等条件，真正的大规模市场化应用还十分困难。

3.2 离子掺杂改性

由于传统颜料的近红外反射率有限，色彩装饰性较为单一，因此科研工作者开始转入传统颜料的改性开发中去。目前新兴的复合无机颜料由于具有出色的近红外反射率和耐久性能而逐渐备受瞩目，其制备工

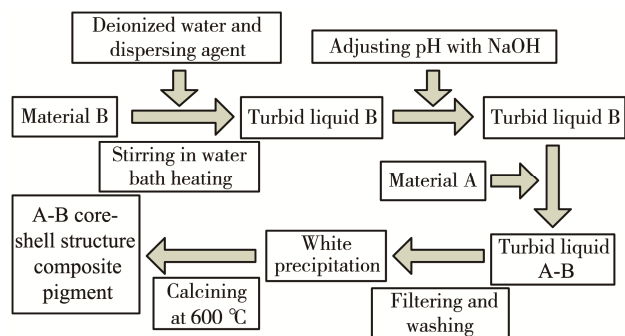


图 1 二氧化钛包覆空心微珠流程

Fig.1 Flow diagram of hollow microsphere coated with titanium dioxide

艺多采用离子掺杂改性,通常情况下是将其他离子掺入颜料中取代部分原有离子,进而增大颜料的晶粒尺寸来增强近红外反射性能。根据反应相的不同可将离子掺杂改性分为两类,即固相反应法和溶胶-凝胶法。

3.2.1 固相反应法

固相反应法是指通过高温(800~1400℃)固相反应,金属离子扩散至其他晶体,取代了部分原有的金属离子,形成新物质的过程。

Cr₂O₃是一种深绿色无机颜料,具有出色的耐候性和稳定性,常用于建筑反射隔热涂料或红外伪装涂

料中。但由于其近红外反射率(43%左右)不够理想且颜色较深,不能完全满足应用需求,科研工作者常用固相反应法对其进行离子掺杂改性,改变其晶体结构,进而改变颜色和光谱特性,如紫色(掺Sn)、蓝绿色(掺Co)、绿色(掺Al/Ti/Fe)、红色(掺Y)等^[38]。表3^[39-44]列举了采用固相反应法制备的离子掺杂改性后的Cr₂O₃的近红外反射率,可见采用固相反应法离子掺杂后,颜料拥有十分优异的近红外反射性能。其中,梁书婷^[40]课题组制备的Ti²⁺掺杂铬绿颜料的近红外反射率高达91.25%。

表 3 固相反应法掺杂改性 Cr₂O₃ 的应用
Tab.3 Application of doping modifiedCr₂O₃ in solid reaction method

Doped phase	NIR/%	Optical condition	Ref.
Fe ³⁺	85.00	Cr _{2-x} Fe _x O ₃ , x=1.5, 1000℃, 6 h	[39]
V ⁵⁺	86.00	V ⁵⁺ :Cr ³⁺ =0.004, 1250℃, 0.5 h	[40]
Ti ²⁺	91.25	Cr _{2-x} Ti _x O _{3+σ} , x=0.013, 1150℃, 1.5 h	[41]
Ti ²⁺ /Co ²⁺	75.00	Cr _{2-x} Co _x Ti _{0.02} O ₄ , x=0.4, 1000℃, 3 h	[42]
Al ³⁺ /Ti ²⁺	87.00	4wt% Al(OH) ₃ , 1.07wt% TiO ₂ , 1200℃, 3 h	[43]
V ⁵⁺ /Ti ²⁺ /Al ³⁺	82.80	4wt% TiO ₂ , 14wt% Al ₂ O ₃ , 2wt% V ₂ O ₅ , 1100℃, 2 h	[44]

近年来,过渡金属元素和稀土金属元素常用来进行固相离子掺杂,在颜料中掺杂过渡金属元素作为活化剂,可提高颜料的近红外反射性能,其中可供选择的金属元素有 Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、La、Ce、Mo 等^[45-47]。国外科研工作者在过渡金属和稀土金属元素掺杂方面的研究要早于国内。Sandhya^[48]曾报道过一种由过渡金属氧化物和稀土氧化物组成的固溶体颜料,其通式为(Re_xTm)O_y,其中 Re 是稀土元素中的一种或多种组合,以 Y、Ce、Pr、La、Nd、Pm 和 Sm 为佳,Tm 为 Ti、V、Fe、Mn、Cr、Co、Ni、Cu 和 Zn 中的一种或多种过渡族金属元素的组合,x 的范围为 0.08~12,y 的范围为(x+1)~(x+2)。Sreeram 等^[49]曾报道过红棕色 Ce-Pr-Mo 和橙红色 Ce-Pr-Fe 两个具有较高近红外反射率的颜料系列,在 1000~2200 nm 范围内,颜料的平均红外反射

率都在 70%~80%之间,高于同时期的相似颜料。近年来,国内科研工作者在此方面也有了一定的成果。朱洪立等^[50]采用固相法制备了 Si⁴⁺掺杂的土黄色颜料 Y_{6-x}Si_xMoO_{12+σ},不同 Si⁴⁺掺量的颜料微观形貌如图 2 所示,可知增加 Si⁴⁺掺量并未改变颜料的微观形态。颜料的最佳制备条件为:Si⁴⁺掺量 x=0.6,球磨时间 30 min,1400℃反应 1 h。所制备的颜料的近红外平均反射率可达 79.75%,耐酸、碱、水后,颜料的近红外反射性能几乎没有降低。

由于稀土元素独特的光电子和电磁性能,目前复合无机颜料的发展趋势是用稀土元素离子掺杂替换颜料中的部分元素,对颜料进行改性。但是稀土元素的物化性质类似,其离子化合价的相似性又使得稀土元素的分离成为一难题。此外,稀土元素由于成本较高,若能降低成本,则发展前景十分广阔。

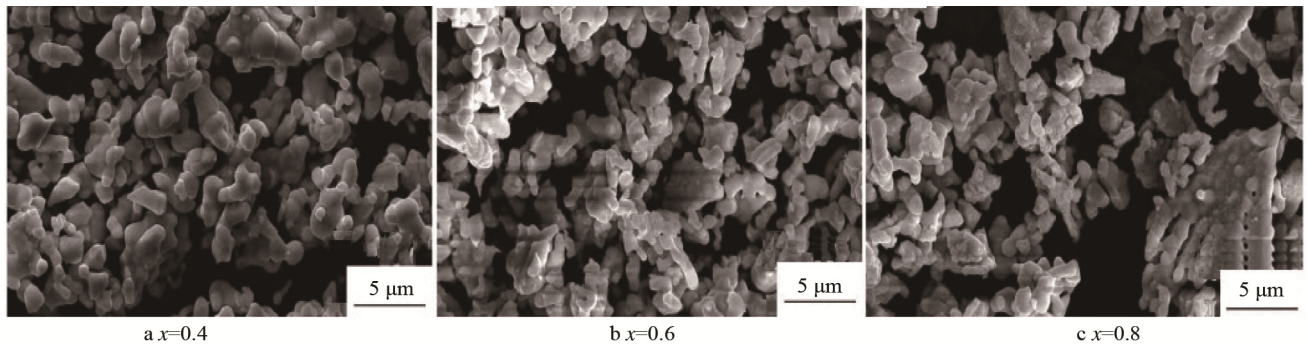


图 2 Y_{6-x}Si_xMoO_{12+σ} 颜料的 SEM 图^[50]
Fig.2 SEM images of Y_{6-x}Si_xMoO_{12+σ} pigments

固相反应法由于反应原料不易混合充分,高温反应时,颜料因此受热不均匀,导致固溶体反应不完全,因此制备颜料的过程中易带入杂质且产率较低,产物的近红外反射率也不够理想。同时,反应所需温度高,能源消耗大,限制了固相法大规模的市场化应用。

3.2.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是指将一些金属盐加入溶剂中形成均匀溶液,溶质与溶剂产生水解或醇解反应生成溶胶,将溶胶蒸发干燥后转变为凝胶并得到最终产物的过程。

近年来,科研工作者常将金属离子通过溶胶-凝胶法对复合无机颜料进行离子掺杂改性,从而制备出新型高红外反射率的颜料,既提高了颜料的反射性能,也丰富了颜料的色彩。Yang 等^[51]采用溶胶-凝胶法分别制备了 Fe^{3+} (0.064 nm)、N (0.171 nm) 单掺杂取代 Mg^{2+} (0.065 nm)、 O^{2-} (0.140 nm) 以及 Fe/N 共掺杂改性 MgTiO_3 颜料,通过系统对比单掺和共掺颜料的性能,发现共掺杂颜料的近红外反射率更高,随着 Fe^{3+} 掺量的增大,颜料逐渐由白色变为橙黄色,如图 3 所示。通过模拟计算得出,使用此种颜料每年可降低碳排放量约 1379.35 t,节能降耗效果十分可观。Han 等^[52]采用溶胶-凝胶法使用 Fe^{3+} 掺杂替换 $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ 颜料中的 Mo^{6+} ,制备了 $\text{La}_2\text{Mo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ 系列颜料,探究了 $x=0.0$ 、0.03、0.05 和 0.10 时颜料的性能,结果表明,随着 x 的增加,颜料由白色变为亮黄色,近红外反射率为 70%~93%,禁带宽度由 3.25 eV

逐渐降低至 2.95 eV。姜峻等^[53]采用溶胶-凝胶法制备了 Cu^{2+} 掺杂改性的 $\text{Y}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_5$ 颜料,随着 Cu^{2+} 掺杂量的增大,颜料由白色逐渐变为绿色,但并未对颜料的微观形态产生较大影响,如图 4 所示,当 $x=0.5$ 时,绿色颜料的近红外反射率为 68.8%,反射性能优异。张潇予^[54]采用溶胶-凝胶法制备了新型黑色颜料,最佳制备条件为: Fe/Cr 摩尔比 0.5,反应温度 70 °C,溶液金属离子浓度 2.5~3.5 mol/L, pH 值 3~4 左右,蒸发温度 900 °C,恒温 60 min。所制备颜料的主晶相为 $\text{Cr}_{1.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_3$,近红外波段范围内的平均反射率可达 77.58%,晶粒尺寸分布均匀,在 50~200 nm 之间。赵敏春^[55]采用溶胶-凝胶法将 Fe^{3+} 掺杂替换 $\text{Y}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 颜料中的 Ce,制备了 $\text{Y}_2\text{Ce}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{7+\sigma}$ 系列颜料, $x=0.0$ 、0.05、0.10 和 0.15,随着 x 的增大,颜料的近红外反射率由 96%降低至 80%,但仍高于铁黄等颜料。

采用溶胶-凝胶法进行离子掺杂制备复合无机颜料通常包括溶剂化、水解、缩聚等反应过程。相比于固相反应法,溶胶凝胶法可在更温和的条件下进行反应,制备产物的粒径分布也更均匀,纯度也相对较高,更适于原料为多组分材料的制备。但是溶胶凝胶法也有明显的不足:原料成本较高,反应时间较长,同时挥发的大量有机溶剂对人体健康也存在一定的危害。综上所述,将离子掺杂增强颜料近红外反射率的机理概括于图 5,离子掺杂改性的实质就是将半径较大的外部金属/非金属离子,通过一定的化学反应替换取代颜料晶胞中某种离子的位置,进而增大颜料的晶粒

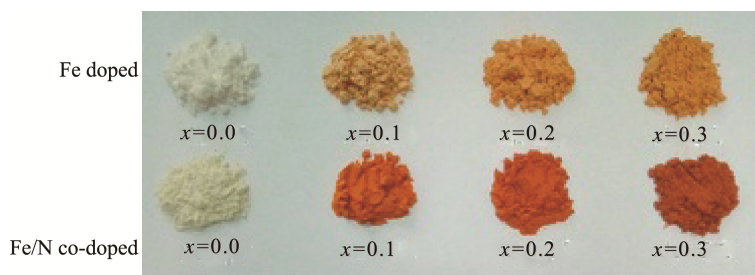


图 3 Fe 掺杂和 Fe/N 共掺杂 MgTiO_3 颜料
Fig.3 Photographs of Fe/N co-doped MgTiO_3 pigments

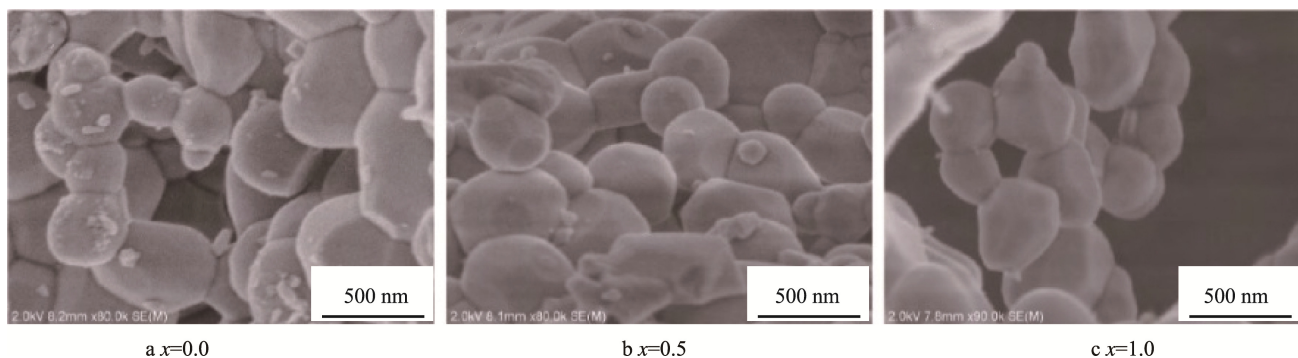


图 4 $\text{Y}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_5$ 颜料的 SEM 图
Fig.4 SEM images of $\text{Y}_2\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_5$ pigments

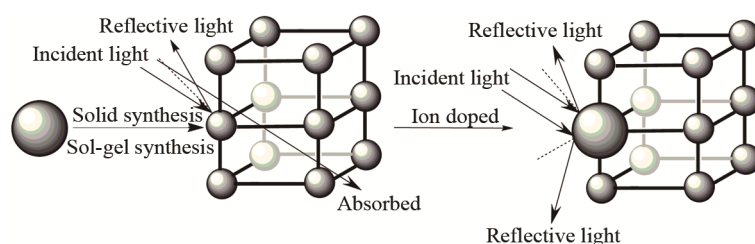


图 5 离子掺杂增加颜料近红外反射率的机理

Fig.5 Mechanism of ion-doping increasing near-infrared reflectance of pigments

尺寸, 增大散射减少吸收, 增加其近红外反射率。由于被掺入的离子具有一定的颜色, 此方法也可改变颜料的颜色。

4 结语

全球每年燃烧大量的化石燃料, 造成气候变暖, 逐年增加的能源消耗使地球的生活环境以及可持续发展受到威胁和制约, 因此, 具有隔热节能降耗功能的反射隔热涂层的开发应用逐渐受到各国重视。反射隔热涂层中的颜料决定了隔热降温的主要效果和性能。目前, 常规铁系颜料以及已经开发出的近红外反射颜料, 已经不能完全满足反射隔热涂层性能的高要求, 颜料的改性研究及开发应用为反射隔热涂层的进一步发展和深化推广, 开辟了新的思路和研究方向。颜料改性技术制备新型复合无机颜料能够综合多种材料的特性, 有利于提高颜料的近红外反射性能和提高其耐久耐候性。随着研究的深入和发展, 颜料改性技术在反射隔热涂层中的应用有以下发展方向:

1) 颜料改性技术的研究仍处在实验室研究阶段并不断向纵深发展, 但就实际应用方面, 尚未达到在建筑表面、军事装备、石油天然气工程上大规模应用的程度, 距离工业化生产及应用还有很大一段距离。

2) 探究颜料改性技术的新工艺、新方法和新设备, 加强颜料改性的深加工, 加快粉体材料制备及颜料改性的成果转化, 提升颜料改性技术在功能化领域的应用, 改善颜料的综合性能。

3) 现阶段颜料的制备及改性过程工序较复杂, 离子掺杂颜料的制备是将两种或以上颜料相互包覆进而对其进行改性, 精简反射隔热涂层用颜料的制备过程。

4) 朝着复合无机颜料开发与制备方面发展, 制备多种金属元素掺杂的金属氧化物复合颜料。

参考文献:

[1] 闫云飞, 张智恩, 张力, 等. 太阳能利用技术及其应用[J]. 太阳能学报, 2012, 33(S1): 47-56.
YAN Yun-fei, ZHANG Zhi-en, ZHANG Li, et al. Ap-

plication and Utilization Technology of Solar Energy[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2012, 33(S1): 47-56.

- [2] MICHELE F, VERIDIANA A S, VINICIUS C C L, et al. Building Energy Efficiency: An Overview of The Brazilian Residential Labeling Scheme[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 65: 1216-1231.
- [3] 张昭, 陈宇, 刘姣, 等. 一种有机硅改性丙烯酸防水涂料的研究[J]. 装备环境工程, 2016(4): 1-7.
ZHANG Zhao, CHEN Yu, LIU Jiao, et al. Antifouling Coating Made of Organic Silicon Modified Acrylic Resin[J]. Equipment Environment Engineering, 2016 (4): 1-7.
- [4] 万畅. 节能建筑围护结构设计与仿真应用研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
WAN Chang. Research on Building Envelop Design and Simulation Application of Energy-efficient Building[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- [5] 黄德中, 沈吉宝. 建筑节能技术综述[J]. 太阳能学报, 2007, 28(6): 682-688.
HUANG De-zhong, SHEN Ji-bao. The Energy Saving of Building[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2007, 28(6): 682-688.
- [6] 杨辉, 杨闯, 郭兴忠, 等. 建筑节能门窗及技术研究现状[J]. 新型建筑材料, 2012(9): 84-89.
YANG Hui, YANG Chuang, GUO Xing-zhong, et al. Energy-saving Doors and Windows and Current Technology Research Status[J]. New Building Materials, 2012(9): 84-89.
- [7] 王雅丽, 田静, 李会宁, 等. 纳米ATO水性透明隔热涂层的制备与性能研究[J]. 涂料工业, 2014, 44(12): 12-18.
WANG Ya-li, TIAN Jing, LI Hui-ning, et al. Preparation and Properties of Nano-ATO Transparent Heat-insulation Baking Varnish[J]. Paint & Coatings Technology, 2014, 44(12): 12-18.
- [8] 沈凡, 徐慢, 王树林, 等. 磷石膏基保温砂浆的制备与性能研究[J]. 安全与环境学报, 2015, 15(1): 277-279.

- SHEN Fan, XU Man, WANG Shu-lin, et al. On the Preparation and Performance of the Phosphogypsum Based on the Study of the Thermal Insulation Mortar[J]. Journal of Safety and Environment, 2015, 15(1): 277-279.
- [9] 何燕, 张雄, 管建. 金属氧化物颜料对隔热涂层发射率和反射率的影响[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(5): 784-789.
- HE Yan, ZHANG Xiong, GUAN Jian. Influence of Metallic Oxide Pigment on Emissivity and Solar Reflectance of Insulation Coating[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(5): 784-789.
- [10] 徐斌, 龙林爽, 孟宪春, 等. 不同典型气候区内建筑屋面及外墙使用隔热涂层后节能作用的分析与评价[J]. 太阳能学报, 2012, 33(4): 670-676.
- XU Bin, LONG Lin-shuang, MENG Xian-chun, et al. Analyzing and Evaluating the Effect of Thermal Insulation Coating Used in Building Roof and Exterior Walls on Building Energy-saving in Various Typical Climates[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2012, 33(4): 670-676.
- [11] 沈航. 反射隔热多彩涂层的制备及性能探讨[J]. 涂料工业, 2016, 46(2): 6-12.
- SHEN Hang. Preparation and Property of Waterborn Multicolor Decorative Thermal Reflective Coatings[J]. Paint & Coatings Technology, 2016, 46(2): 6-12.
- [12] SYNNEFA A, SANTAMOURIS M, APOSTOLAKIS K. On the Development, Optical Properties and Thermal Performance of Cool Colored Coatings for the Urban Environment[J]. Solar Energy, 2007, 81(4): 488-497.
- [13] LEVINSON R, BERDAHL P, AKBARI H. Solar Spectral Optical Properties of Pigments—Part One: Model for Deriving Scattering and Absorption Coefficients From Transmittance and Reflectance Measurements[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 89(4): 319-349.
- [14] LEVINSON R, BERDAHL P, AKBARI H. Solar Spectral Optical Properties of Pigments—Part Two: Survey of Common Colorants[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 89(4): 351-389.
- [15] 张波, 张建新, 蔡伟. 建筑节能涂层的研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(11): 65-68.
- ZHANG Bo, ZHANG Jian-xin, CAI Wei. Development of Energy Conservation Coatings[J]. Paint & Coatings Technology, 2008, 38(11): 65-68.
- [16] PAUL B, SARAH B. Preliminary Survey of the Solar Reflectance of Cool Roofing Materials[J]. Energy and Buildings, 1997, 25: 149-158.
- [17] 吕霞, 俞成丙, 张云, 等. 保温涂料的研究现状及其展望[J]. 涂料工业, 2011, 41(3): 45-48.
- LV Xia, YU Cheng-bing, ZHANG Yun, et al. Present and Future of Heat Insulation Coatings[J]. Paint & Coatings Technology, 2011, 41(3): 45-48.
- [18] 徐永祥, 李运德, 师华, 等. 太阳热反射隔热涂料研究进展[J]. 涂料工业, 2010, 40(1): 70-74.
- XU Yong-xiang, LI Yun-de, SHI Hua, et al. Present Situation and Progress of Solar Heat Reflective Thermal Insulation Coatings[J]. Paint & Coatings Technology, 2010, 40(1): 70-74.
- [19] 万义玲, 张琪, 麦东彬, 等. 新型保温建筑涂料用微胶囊仿瓷乳液的制备[J]. 涂料工业, 2011, 41(6): 39-45.
- WAN Yi-ling, ZHANG Qi, MAI Dong-bin, et al. Preparation of Microcapsule Ceramic-like Emulsion Used for Noval Heat Insulation Architectural Coatings[J]. Paint & Coatings Technology, 2011, 41(6): 39-45.
- [20] 刘成楼, 隗功祥. 相变储能柔性保温隔热外墙涂层的研制[J]. 中国涂料, 2011, 26(11): 35-39.
- LIU Cheng-lou, KUI Gong-xiang. Preparation of Phase-change Energy-storage Flexible Thermal Insulation Exterior Coatings[J]. China Coatings, 2011, 26(11): 35-39.
- [21] 马鹏军, 耿庆芬, 刘刚. 太阳能光谱选择性吸收涂层研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 48-53.
- MA Peng-jun, GENG Qing-fen, LIU Gang. Recent Investigation in Solar Spectrally Selective Coating[J]. Materials Review, 2015, 29(1): 48-53.
- [22] 王文弟, 徐国跃, 谭淑娟, 等. 光谱选择性散热涂层的制备及性能研究[J]. 红外技术, 2015, 37(12): 1063-1067.
- WANG Wen-di, XU Guo-yue, TAN Shu-juan, et al. Preparation and Properties of Solar Spectral Optical Cool Coatings[J]. Infrared Technology, 2015, 37(12): 1063-1067.
- [23] 刘登良. 涂料工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- LIU Deng-liang. Paint Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [24] 邱丽媛. 深色系反射型外墙隔热涂层的制备及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳建筑大学, 2011.
- QUE Li-yuan. Preparation and Performance Study of Brunet Reflective Exterior Insulation Coating[D]. Shenyang: Shenyang Jianzhu University. 2011.
- [25] WENDLANDT W W, HECHT H G. Reflectance Spectroscopy[M]. [s. l.]: Interscience Publishers, 1966.
- [26] TANDON S P, GUPTA J P. Measurement of Forbidden Energy Gap of Semiconductors by Diffuse Reflectance Technique[J]. Physics of State Solide, 1970, 38: 363-367.
- [27] 徐峰, 邹侯招, 储健. 环保型无机涂料[M]. 北京:

- 化学工业出版社, 2004: 40-62.
- XU Feng, ZOU Hou-zhao, CHU Jian. Environmental Inorganic Paint[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 40-62.
- [28] 鲁钢, 徐翠香, 宋艳, 等. 涂料化学与涂装技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 38-49.
- LU Gang, XU Cui-xiang, SONG Yan, et al. Paint Chemical and Coating Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 38-49.
- [29] 官仕龙, 胡登华, 陈协. 涂料化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2013.
- GUAN Shi-long, HU Deng-hua, CHEN Xie. Paint Chemical and Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2013.
- [30] ESTIBALIZ A, PEDRO M V. Preparation and Characterization of High NIR Reflective Pigments Based in Ultramarine blue[J]. Energy and Buildings, 2016, 126: 170-176.
- [31] JIAN Zou, WEI Zheng. $\text{TiO}_2@\text{CoTiO}_3$ Complex Green Pigments with Low Cobalt Content and Tunable Color Properties[J]. Ceramics International, 2016, 42: 8198-8205.
- [32] 徐长伟, 田静, 赵苏. 双包覆空心玻璃微珠制备金色隔热涂层[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2012, 28(2): 291-297.
- XU Chang-wei, TIAN Jing, ZHAO Su. The Gold Insulation Coating Prepared by Double-coated Glass Bead[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2012, 28(2): 291-297.
- [33] 曾国勋, 杨建坤, 李风, 等. 钛镍黄包覆空心玻璃微珠复合颜料的制备及其热反射性能[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(18): 968-972.
- ZENG Guo-xun, YANG Jian-kun, LI Feng, et al. Preparation and Heat Reflective Property of Nickel Titanium Yellow Clad Hollow Glass Microsphere Composite Pigment[J]. Electroplating & Finishing, 2016, 35(18): 968-972.
- [34] 李长洁, 孙国瑞, 闵洁, 等. 群青颜料的球磨及改性研究[J]. 染料与染色, 2011, 48(1): 7-11.
- LI Chang-jie, SUN Guo-rui, MIN Jie, et al. A Study of Milling and Modification of Ultramarine Pigment[J]. Dyestuffs and Coloration, 2011, 48(1): 7-11.
- [35] 马思睿. 利用高温球磨法对微米钛粉表面改性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2013.
- MA Si-rui. The Study of Superficial Modification of Titanium by High-temperature Ball Milling Treatment[D]. Harbin: Harbin Engineering University, 2013.
- [36] 张明俊, 杜长森, 田安丽, 等. 乳液聚合法包覆酞青蓝的制备及性能[J]. 精细化工, 2011, 28(6): 589-593.
- ZHANG Ming-jun, DU Chang-sen, TIAN An-li, et al. Preparation and Properties of Encapsulated Phthalocyanine Blue Pigments by Emulsion Polymerization[J]. Fine Chemicals, 2011, 28(6): 589-593.
- [37] 刘兰. 工业无机颜料的改性技术及应用研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- LIU Lan. Modification of Industrial Pigment and Its Application[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2010.
- [38] LI Ping, XU Hong-Bin, ZHANG Yi, et al. The Effects of Al and Ba on the Colour Performance of Chromic Oxide Green Pigment[J]. Dyes and Pigments, 2009, 80: 287-291.
- [39] 包维维, 张少丹, 邓志峰, 等. Fe^{3+} 掺杂 Cr_2O_3 黑色颜料的制备及其近红外反射性能研究[J]. 陕西理工学院学报(自然科学版): 2016, 32(4): 1-5.
- BAO Wei-wei, ZHANG Shao-dan, DENG Zhi-feng, et al. Preparation and Infrared Reflection Performance of Fe^{3+} Doped Cr_2O_3 Black Pigments[J]. Journal of Shaanxi University of Technology(Natural Science Edition), 2016, 32(4): 1-5.
- [40] 周祯, 李平, 张红玲, 等. 铬酸酐掺杂 V_2O_5 制备高红外反射率氧化铬绿颜[J]. 化工学报, 2012, 63(10): 3316-3323.
- ZHOU Zhen, LI Ping, ZHANG Hong-ling, et al. High Infrared Reflective Chromic Oxide Green Pigment Prepared by Thermal Decomposition of Cr_2O_3 Doped with V_2O_5 [J]. CIESC Journal, 2012, 63(10): 3316-3323.
- [41] LIANG Shu-ting, ZHANG Hong-ling, LUO Min-ting, et al. Preparation of Cr_2O_3 -based Pigments with High NIR Reflectance via Thermal Decomposition of CrOOH [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 25: 2646-2652.
- [42] 陈亮. 掺杂 Cr_2O_3 颜料的制备和光谱性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2015.
- CHEN Liang. The Prepared of Doped Chromium Oxide Pigments and the Research on Its Spectral Properties[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2015.
- [43] 张捷, 魏子栋, 王春晖, 等. 掺杂氧化铬颜料的红外反射特性研究[J]. 无机材料学报, 2010, 25(12): 1303-1306.
- ZHANG Jie, WEI Zi-dong, WANG Chun-hui, et al. Near Infrared Reflectance of the Doped Cr_2O_3 Pigment[J]. Journal of Inorganic Materials, 2010, 25(12): 1303-1306.
- [44] 周元勋. M掺杂绿色 Cr_2O_3 ($\text{M}=\text{Ti}, \text{V}$) 颜料的可见—近红外光谱特性的研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2014.
- ZHOU Yuan-xun. Influence of Composition on Visual and Near Infrared Spectroscopic Properties of M-doped

- $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{M}=\text{Ti}, \text{V})$ Green Pigments[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2014.
- [45] FEDERICA B, TIZIANO M, CRISSTINA S, et al. A New Glass—Ceramic Red Pigment[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2004, 24: 3593-3601.
- [46] TROJAN M, ŠULCOVÁ P. Binary $\text{Cu}(\text{II})$ - $\text{Mn}(\text{II})$ Cyclo-tetraphosphates[J]. Dyes and Pigments, 2000, 47: 291-294.
- [47] THONGKANLUANG T, LIMSUWAN P, RAKKW-AMSUK P. Preparation and Using of High Near-infrared Reflective Green Pigments on Ceramic Glaze[J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010, 118: 349-352.
- [48] SANDHYA K L, GIABLE G, PRABHAKAR R P, et al. The Synthesis and Characterization of Environmentally Benign Praseodymium-doped TiCeO_4 Pigments[J]. Dyes and Pigments, 2008, 77: 427-431.
- [49] SREERAM K J, KUMERESAN S, RADHIKA S, et al. Use of Mixed Rare Earth Oxides as Environmentally Benign Pigments[J]. Dyes and Pigments, 2008, 76: 243-248.
- [50] 朱洪立, 于名讯, 张玉军, 等. 高近红外反射颜料 $\text{Y}_{6-x}\text{Si}_x\text{MoO}_{12+\sigma}$ 的制备及其性能研究[J]. 稀有金属, 2014, 38(4): 660-665.
- ZHU Hong-li, YU Ming-xun, ZHANG Yu-jun, et al. Preparation and Characterization of $\text{Y}_{6-x}\text{Si}_x\text{MoO}_{12+\sigma}$ Composite Pigments with High Near-infrared Reflectance[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2014, 38(4): 660-665.
- [51] YANG Rui, HAN Ai-jun, YE Ming-quan, et al. Synthesis, Characterization and Thermal Performance of Fe/N Co-doped MgTiO_3 as a Novel High Near-infrared Reflective Pigment[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2017, 160: 307-318.
- [52] HAN Ai-jun, YE Ming-quan, LIU Li-li, et al. Estimating Thermal Performance of Cool Coatings Colored with High Near-infrared Reflective Inorganic Pigments: Iron Doped $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ Compounds[J]. Energy and Buildings, 2014, 84: 698-703.
- [53] 姜峻, 姚伯龙, 高旭瑞, 等. 铜离子掺杂 $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ 高近红外反射颜料的制备和光学性能研究[J]. 无机材料学报, 2016, 31(6): 641-646.
- JIANG Jun, YAO Bo-long, GAO Xu-rui, et al. Synthesis and Optical Properties of Copper Doped $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ Pigments with High Near-infrared Reflectance[J]. Journal of Inorganic Materials, 2016, 31(6): 641-646.
- [54] 张潇予, 张玉军, 龚红宇, 等. 纳米高近红外反射颜料制备工艺研究[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(3): 482-486.
- ZHANG Xiao-yu, ZHANG Yu-jun, GONG Hong-yu, et al. Preparation of High Near-infrared Reflective Nano Pigments[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2013, 42(3): 482-486.
- [55] 赵敏春. 高近红外反射率无机颜料的制备及其性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- ZHAO Min-chun. The Synthesis and Characterization of Inorganic Pigments with High Near-infrared Reflectance[D]. Nanjing: Nanjing University of Science & Technology, 2014.