

# 多元金属硫化物的近红外吸收性能

徐 磊 夏海平

(宁波大学光电子功能材料重点实验室, 浙江 宁波 315211)

**摘要** 采用新型超声喷雾共沉淀技术,以  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Na}_2\text{S}$  为原料制备  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ 、 $\text{BaCu}_2\text{S}_2$ 、 $\text{CuGd}_2\text{S}_4$ 、 $\text{CuAlS}_2$  4 种金属硫化物纳米粉体,用 X 射线粉末衍射仪表征了多元金属硫化物纳米粒子的晶相结构;采用扫描电镜观察了多元金属硫化物的晶相形貌,并测定了纳米粒子从可见到近红外的胶体状吸收和透过光谱。研究表明不同化学组成的纳米硫化铜对近红外光都具有显著的吸收增强效应,同时对可见光波段具有很高的透过率,这种具有特殊光学吸收特性的纳米金属硫化物有望成为新型太阳能热屏蔽器件的新材料。

**关键词** 材料;多元金属硫化物;超声喷雾法;近红外吸收;太阳能热屏蔽

**中图分类号** TB321 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0606001

## Multi-Metal Sulfide for Absorbing Near Infrared Light

Xu Lei Xia Haiping

(Key Laboratory of Photo-Electronic Materials, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

**Abstract** The four multi-metal sulfides  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ,  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{CuGd}_2\text{S}_4$ , and  $\text{CuAlS}_2$  are prepared by ultrasonic atomization and coprecipitation with  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Na}_2\text{S}$  as raw materials. The phases of multi-metal sulfides are investigated by X-ray powder diffraction. The morphology of the multi-metal sulfides are observed by scanning electron microscope. The absorption and transmittance of the multi-metal sulfides in state of sol from visible light to near infrared wavelength are recorded. The results indicate that the four multi-metal sulfides are of high absorbance for near infrared light, while high transmittance for visible light. It suggests that the nano multi-metal sulfides with such special absorbing characteristics is proposed to be applied in design for novel solar heat shielding.

**Key words** materials; multi-metal sulfide; ultrasonic atomization; near infrared absorbance; solar heat shielding

**OCIS codes** 160.6000; 260.3910; 300.1030; 350.6050

## 1 引 言

近几十年来由于汽车工业、建筑业、运输业等行业的高速发展,急需大量高效、经济的透明太阳能热隔离材料和器件以降低在强太阳光辐射下仪器的环境与运行温度,从而达到节约能源、保护环境的目的。普通玻璃对太阳光不能选择性透过,因而在可见光透过的同时,位于近红外光区的热量也随之大量地透过,引起室内温度升高,使空调等降温设备的负担明显加重,带来能源浪费。因此寻找一种能够降低室内温度,同时保持足够亮度的太阳能热屏蔽器件显得十

分迫切,并具有很高的应用与经济价值。

硫属化合物具有非常复杂的结构及丰富的物理和化学性质,是近年来研究较多的无机多功能材料之一。它们的合成研究已成为目前无机合成化学的热门研究领域<sup>[1~4]</sup>。在该研究领域,关于硫元素的研究大部分集中在金属单元硫化物上。而多元金属硫化物,由于具有多变的组成和丰富的空间结构<sup>[5,6]</sup>,以及独特的光、电、磁等性质引起了科学家的广泛关注,成为硫化学研究中不可或缺的一个分枝<sup>[7~10]</sup>。目前在电催化、光催化及新型光电材料如

收稿日期: 2013-01-06; 收到修改稿日期: 2013-01-30

基金项目: 国家自然科学基金(51272109, 50972061), 浙江省自然科学基金(R4100364), 宁波市自然基金(2012A610115)和宁波大学王宽诚幸福基金资助课题。

作者简介: 徐 磊(1987—),男,硕士研究生,主要从事光学纳米材料方面的研究。E-mail: xxxlapple@126.com

导师简介: 夏海平(1967—),男,博士,研究员,主要从事光电子功能材料方面的研究。

E-mail: hpxcm@nbu.edu.cn(通信联系人)

量子点和反量子点材料方面有着广泛的应用<sup>[11~13]</sup>。尽管上述性能已被广泛研究,但有关多元金属硫化物纳米粒子的特殊红外吸收光学性能还鲜有报道。在纳米硫化铜<sup>[14]</sup>研究基础上引入第二种金属离子形成多元金属硫化物纳米粉体,由于纳米硫化铜本身能带跃迁能产生对近红外光特殊波段的吸收<sup>[15,16]</sup>,当引入第二种金属后通常能形成立方尖晶石结构( $AB_2X_4$ )或黄铜矿( $ABX_2$ )等结构,具有较好的稳定性<sup>[13]</sup>,因此具有很好的实用性。当研制成的金属硫化物颗粒尺寸远小于可见光波长,可望获得较高的可见光透光率。把纳米粉体掺杂到凝胶或高聚物中,可制备成具有独特吸收特性的光学薄膜而应用于太阳能热屏蔽器件中。

有关多元金属硫化物的制备方法见诸报道的主要有水热合成法<sup>[17]</sup>、共沉淀法<sup>[18]</sup>、微乳液法<sup>[19]</sup>等。这些方法都具有各自的优缺点。超声喷雾技术是本实验室在传统超声化学技术基础上所改进的一种制备纳米粉体的新方法<sup>[20]</sup>。其制备设备简单,产量大,粉末细,粒径分布范围窄,反应时间短,合成效率与结晶度高,能有效克服过去工艺方法所普遍存在的制备条件复杂、能耗高、耗时长、制备成本大等缺陷。本文采用超声喷雾共沉淀技术,以 $Fe(NO_3)_3$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Cu(NO_3)_2$ 和 $Na_2S$ 等原料来制备多元金属硫化物纳米粉体,研究纳米颗粒的晶相结构、形貌以及光学吸收性能。

## 2 实 验

实验所用硝酸铁 $[Fe(NO_3)_3, 99.9\%]$ 、硝酸铝 $[Al(NO_3)_3, 99.9\%]$ 、硝酸钡 $[Ba(NO_3)_2, 99.9\%]$ 、硝酸铜 $[Cu(NO_3)_2, 99.9\%]$ 、三氧化二钆( $Gd_2O_3, 99.9\%$ )、硫化钠( $Na_2S, 99.9\%$ )、浓硝酸( $HNO_3, 65\%$ )、无水乙醇( $C_2H_5OH, 99.7\%$ )和聚乙烯醇(PVA, 99.99%)均为分析纯,实验用水均为去离子水。

$Fe$ 、 $Al$ 、 $Ba$ 、 $Cu$ 与 $Gd$ 金属通过其相应可溶性的硝酸盐引入。其中 $Gd(NO_3)_3$ 按照以下过程从 $Gd_2O_3$ 反应获得。把浓 $HNO_3$ 移入到装有回流装置的反应玻璃器中,然后将称量好的 $Gd_2O_3$ 粉末加入反应器中,其中浓 $HNO_3$ 的物质的量要比 $Gd_2O_3$ 稍过量以确保 $Gd_2O_3$ 反应完全性。在 $120^\circ C$ 恒温油浴中加热回流 $1\sim 2$  h,反应完成后烤干过量的硝酸,制备实验所需的 $Gd(NO_3)_3$ 粉末,待用。

采用超声喷雾共沉淀技术制备纳米粉体<sup>[21]</sup>,以硫化钠为共沉淀剂,分别称取 $0.01$  mol的 $Fe(NO_3)_3$ 、 $Al(NO_3)_3$ 、 $Ba(NO_3)_2$ 和 $Gd(NO_3)_3$ ,溶于

去离子水配成摩尔分数为 $0.1\%$ 的水溶液。同时配成4等份摩尔分数为 $0.1\%$   $Cu(NO_3)_2$ 溶液,分别与上述4种溶液混合。随后,称取 $0.02$  mol的 $Na_2S$ ,配成摩尔分数为 $0.2\%$ 的水溶液,将上述溶液分别放于磁力搅拌机上搅拌 $10\sim 20$  min,确保溶液充分溶解且混合均匀。将 $Fe(NO_3)_3$ 和 $Cu(NO_3)_2$ (以这两种混合物为例)作为母盐溶液放入超声雾化装置的喷雾容器中,所述喷雾容器连接有超声喷雾头。将硫化钠溶液放入超声雾化装置的反应桶中,所述反应桶中的硫化钠溶液表面积为 $20$   $cm^2$ ,所述母盐溶液与所述硫化钠的体积比为 $1:1$ 。在超声功率为 $50$  W,频率为 $50$  kHz,超声喷雾头内液体流速为 $100$  mL/h下,将所述母盐溶液喷雾雾化至所述反应桶内的硫化钠溶液中,并进行搅拌接触反应,搅拌接触反应的搅拌速率为 $80$  r/min。搅拌接触反应完毕静置陈化 $12\sim 14$  h,然后将得到的沉淀物中先加入 $3\sim 5$ 倍沉淀体积的去离子水洗涤,过滤,再加入 $3\sim 5$ 倍沉淀体积的无水乙醇洗涤过滤,最后放入温度为 $80^\circ C$ 的干燥箱进行干燥,干燥时间为 $6\sim 8$  h。干燥完毕后放入马弗炉中以 $400^\circ C$ 的温度煅烧 $3$  h,最后取出块状物放入球磨机球磨 $1\sim 2$  h,得到 $Cu_5FeS_3$ 纳米粉体。用同样的制备方法,分别制备出 $CuAlS_2$ 、 $BaCu_2S_2$ 、 $CuGd_2S_4$ 三种金属硫化物纳米粉体。

为了便于性能的测试,需要制备含有该粉末的分散液。用表面活性剂十六烷甲基溴化铵(CTAB)溶于 $40^\circ C\sim 60^\circ C$ 的水温中,配成 $0.005$  mol/L的溶液待用,将颗粒状的 $99.99\%$ 的聚乙烯醇溶于 $80^\circ C\sim 100^\circ C$ 的水温中,配成质量分数为 $60\%$ 的溶液,搅拌 $6\sim 8$  h得到无色透明的粘稠状液体,将上述制备的纳米粉末放入含有表面活性剂CTAB的溶液中进行轻微搅拌,搅拌速率为 $30$  r/min,随后放入配好的聚乙烯醇溶液中,在 $80^\circ C\sim 100^\circ C$ 温度下搅拌 $4\sim 6$  h,得到半透明粘稠状的液体。最后在石英玻璃片上镀膜,烘干后进行光学吸收与透过性能的测试。

纳米粉体X射线衍射图由XD-3型多晶X射线衍射仪(XRD)测得;粉体的形貌由日立公司SU-70扫描电子显微镜观察;样品的吸收和透过由日立公司U-4100紫外/可见/近红外分光光度计测得。

## 3 结果与讨论

### 3.1 XRD 分析

图1是4种复合金属硫化物纳米粉末的XRD图谱,图中将a,b,c和d4条曲线数据导入Jade软件数据库,经物象拟合,并比对标准卡片库,曲线与

JCPDS42-1405, JCPDS42-1179, JCPDS86-2124 和 JCPDS25-0014 相匹配, 分别对应  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ,  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{CuGd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuAlS}_2$  4 种晶相。曲线 a 的  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  晶格尺寸为  $a=c=1.0948\text{ nm}$ ,  $b=2.1896\text{ nm}$ ; 为正交晶系; 曲线 b 的  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$  晶格尺寸  $a=b=0.3909\text{ nm}$ ,  $c=1.265\text{ nm}$  为立方晶系; 曲线 c 的  $\text{CuGd}_2\text{S}_4$  晶格尺寸为  $a=0.3992\text{ nm}$ ,  $b=1.352\text{ nm}$ ,  $c=1.380\text{ nm}$ , 为尖晶石结构; 曲线 d 的  $\text{CuAlS}_2$  晶格尺寸为  $a=b=0.5325\text{ nm}$ ,  $c=1.039\text{ nm}$ , 为立方晶系。由于纳米材料颗粒的尺寸大小与性能有着显著的关系, 因此就需要控制纳米半导体微晶粒径和比表面积<sup>[22]</sup>, 设纳米半导体粉体粒径为  $r$ , 密度为  $\rho$  时, 纳米半导体粉体一定质量  $m$  的总遮断面积  $A$  可用表示为

$$A = \pi r^2 \frac{m/\rho}{4\pi r^3/3} = \frac{3}{4r} \frac{m}{\rho}, \quad (1)$$

可见一般粒径  $r$  越小, 比表面积越大, 总遮断面积  $A$  越大。但粒径太小时, 粒子的电子密度的变化等会使其对阳光屏蔽功能降低<sup>[23]</sup>。因此, 粒径  $r$  即比表面积应有最佳范围, 这样才能保证在可见光区具有高的透过率, 同时在近红外区呈现较强的吸收。通过谢乐公式  $D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta$  初步估算出这 4 种纳米晶粒的直径分别为 48, 20, 83, 42 nm, 具体颗粒的尺寸需要进一步通过下面的扫描电镜 (SEM) 加以分析。

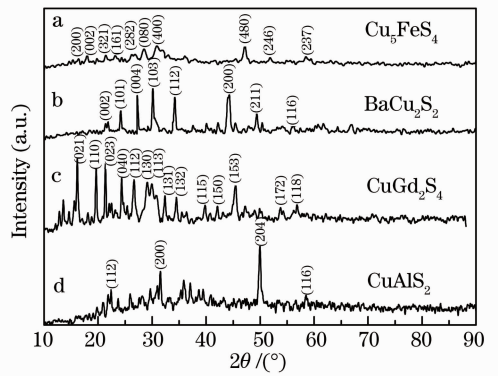


图 1 多元金属硫化物的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of multi-metal sulfide

### 3.2 SEM 分析

图 2 为  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ,  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{CuGd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuAlS}_2$  扫描电镜照片对比图。从图中可以看出在同样  $400\text{ }^\circ\text{C}$  处理条件下  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$  和  $\text{CuGd}_2\text{S}_4$  比  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$  和  $\text{CuAlS}_2$  的分散性好, 呈颗粒状, 且团聚现象不明显, 纳米粒子的平均直径为  $50\sim 80\text{ nm}$ , 同上述 XRD 分析基本相符合; 而  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$  和  $\text{CuAlS}_2$  中, 粒子的聚合较严重, 这可能和处理温度过高有关。由于化学成分与晶相结构的不同, 导致结晶性能的不同, 每种物质应采取优化的制备与热处理过程以获得改善的纳米粉体, 具体流程还有待进一步研究。

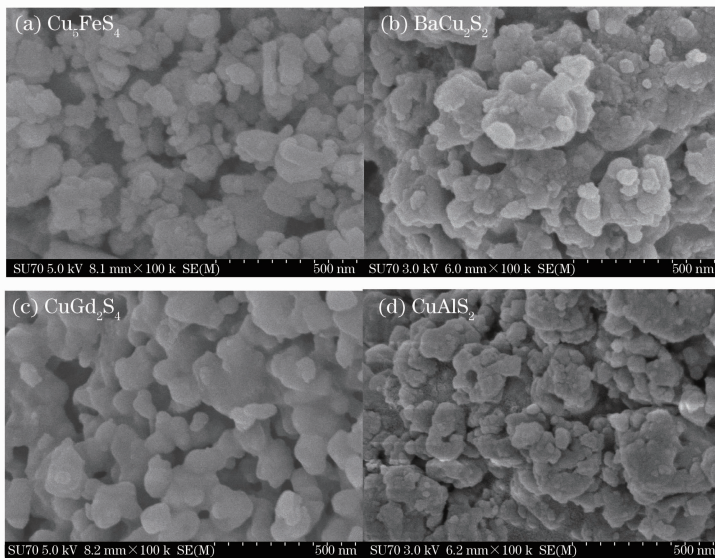


图 2 多元金属硫化物 SEM 照片

Fig. 2 SEM photographs of multi-metal sulfide

### 3.3 吸收和透过分析

图 3 和图 4 分别为多元金属硫化物纳米粉体与纳米硫化铜粉体的透过和吸收光谱对比图。图 3 和图 4 中  $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ,  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{CuGd}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuAlS}_2$  均是和

质量分数为 60% 的聚乙烯醇溶液按照质量比 1:9 进行混合。从图 3 可以看到 4 种多元金属硫化物纳米粒子的胶状体在可见光波段 ( $380\sim 780\text{ nm}$ ) 保持了较高的透过率, 而在近红外波段  $900\text{ nm}$  处开始出

现吸收增强效应,同时其透过率大幅度下降,特别是在 1500~2500 nm 波段对红外光保持了较低的透过率。从图 4 可发现  $BaCu_2S_2$  和  $CuAlS_2$  两种金属硫化物在可见光的透过率比  $Cu_5FeS_4$  和  $CuGd_2S_4$  相对低,这可能和两种物质的聚合所引起的对光的散射有一定相关,同时也可能与其化学组成有联系。但可以看出 4 种金属硫化物在可见光波段(400~700 nm)的透过率比先前所研究的硫化铜纳米粒子<sup>[14]</sup>高,而在近红外波段(1500~2500 nm)的透过率低。从图 3 的吸收图谱可见,4 种多元金属硫化物纳米粒子特别在 1500~2500 nm 波段附近具有持续的强烈吸收,这与图 4 的结果相符合。对于该红外波段的吸收可认为是由于纳米硫化铜本身能带跃迁能产生对近红外光特殊波段的吸收。当引入第二种金属后,复合形成的多元金属硫化物具有多变的组成和丰富的空间结构<sup>[5,6]</sup>,并可以在一定程度上引入多变的能级,进一步完善过渡金属硫化物的半导体性能,因此形成具有特定能级结构的微晶粒而产生对近红外光的强力吸收。过去研究表明,多元金属硫化物有形成立方尖晶石结构( $AB_2X_4$ )或黄铜矿( $ABX_2$ )等结构<sup>[13,15,16]</sup>。 $CuAlS_2$  和  $CuGd_2S_4$  分别属于黄铜矿结构和尖晶石结构, $Cu_5FeS_4$  和  $BaCu_2S_2$  属于四方结构,在保持红外光吸收的同时,使得稳定性较硫化铜材料<sup>[14]</sup>更好。由于金属硫化物属于半导体材料,能够吸收特定波长的光,其纳米级颗粒远小于可见光波长,能保持较高的可见光透过率;同时其纳米粒子能够产生能带跃迁,使其具有非常好的近红外光吸收特性,起到了有效阻隔热量的作用。

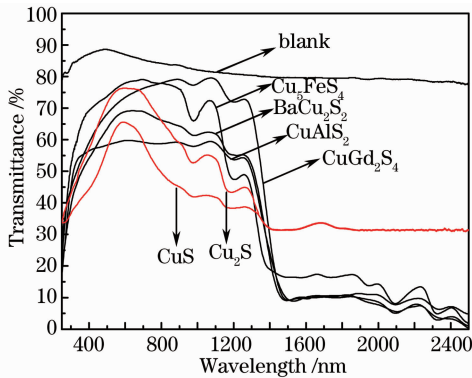


图 3 多元金属硫化物纳米粒子的透过光谱  
Fig. 3 Transmittance spectra of multi-metal sulfide nanoparticles

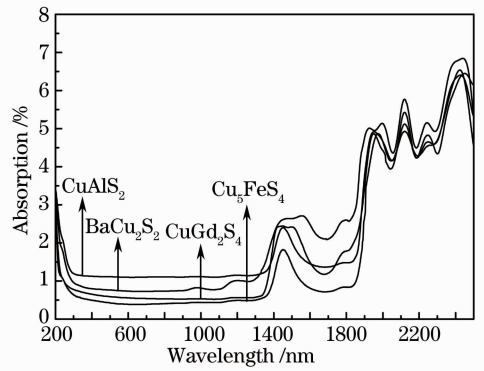


图 4 多元金属硫化物纳米粒子的吸收光谱  
Fig. 4 Absorption spectra of multi-metal sulfide nanoparticles

## 4 结 论

利用超声喷雾共沉淀技术能获得粒径小于 100 nm 的 4 种多元金属硫化物纳米粒子  $Cu_5FeS_4$ ,  $BaCu_2S_2$ ,  $CuGd_2S_4$  和  $CuAlS_2$ 。由于金属硫化物能带间的跃迁且结构稳定,产生了对 1500~2500 nm 近红外波段光的强吸收,将其红外透过降低在 10% 以下,同时在可见光区保有较高的透过率,与先前的纳米硫化铜相比,其整体效果更好。

## 参 考 文 献

- 1 W. S. Sheldrick, M. Wachhold. Chalcogenido metalates of the Heavier Group 14 and 15 elements[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, **176**(1): 211~322
- 2 W. S. Sheldrick, M. Wachhold. Solvothermal synthesis of solid-state chalcogenido metalates[J]. *Angew Chem. Int. Ed.*, 1997, **36**(3): 206~224
- 3 M. G. Kanatzidis. Molten alkali-metal polychalcogenides as reagents and solvents for the synthesis of new chalcogenide materials[J]. *Chem Mater*, 1990, **2**(4): 353~363
- 4 J. B. Parise, Y. Ko. Materials consisting of two interwoven 4-connected networks: Hydrothermal synthesis and structure of  $[Sn_5S_5O_2] [HN(CH_3)_3]_2$  [J]. *Chem. Mater.*, 1994, **6**(6): 718~720
- 5 E. Makovicky. Crystal structures of sulfides and other chalcogenides[J]. *Sulfide Mineralogy and Geochemistry*, 2006, **61**(1): 7~125
- 6 K. Mitchell, J. A. Ibers. Rare-earth transition-metal chalcogenides[J]. *Chem. Rev.*, 2002, **102**(6): 1929~1952
- 7 U. Chandra, G. Parthasarathy, P. Sharma. Synthetic cubanite  $CuFe_2S_3$ : pressure-induced transformation to isocubanite [J]. *Canadian Mineralogist*, 2010, **48**(5): 1137~1147
- 8 P. Vaqueiro, I. Szkoda, R. D. Sanze *et al.*. Ternary erbium chromium sulfides: structural relationships magnetic properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**(4): 1284~1292
- 9 M. Kockerling, E. Canadell. Electronic structures of  $M_{21}S_8$  ( $M=Nb, Zr$ ) and  $(M, M')_{21}S_8$  ( $M, M'=Hf, Ti; Nb, Ta$ ) phases and reasons for variations in the rental site occupations [J]. *Inorganic Chemistry*, 2000, **39**(26): 6145~6145
- 10 S. Nagat, T. Atake. Survey of chalcogenide superconductors [J]. *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, 1999, **57**(3):

807~821

- 11 G. Ferey. Supertetrahedra in sulfides: matter against mathematical series[J]. *Angew Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**(23): 2576~2579
- 12 N. Zheng, X. Bu, B. Wang *et al.*. Microporous and photoluminescent chalcogenide zeolite analogs[J]. *Science*, 2002, **298**(5602): 2366~2369
- 13 Bai Xuefeng, Shan Wenyan. Preparation and application of multi-metal sulfide photocatalysts[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2009, **31**(5): 35~38  
白雪峰, 单雯妍. 多元金属硫化物光催化剂的制备及应用[J]. *化学与黏合*, 2009, **31**(5): 35~38
- 14 Xu Lei, Xia Haiping, Hu Minjie. Nano-copper sulfide for absorbing near infrared light [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, **33**(1): 0116001  
徐磊, 夏海平, 胡敏杰. 纳米硫化铜近红外吸收性能的研究[J]. *光学学报*, 2013, **33**(1): 0116001
- 15 Zhang Yongcai, Hu Xiaoya, Qiao Tao. Shape controlled synthesis of CuS nanocrystallites via facile hydrothermal route [J]. *Solid State Commun.*, 2004, **132**: 779~782
- 16 Ga Lei, Wang Enbo, Lian Suoyuan *et al.*. Microemulsion-directed synthesis of different CuS nanocrystals [J]. *Solid State Commun.*, 2004, **130**: 309~312
- 17 X. H. Zhang, D. W. Jing, M. C. Liu *et al.*. Efficient photocatalytic H<sub>2</sub> production under visible light irradiation over Ni doped Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S microsphere photocatalysts [J]. *Catal Commun.*, 2008, **9**(8): 1720~1724
- 18 C. J. Xing, Y. J. Zhang, W. Yan *et al.*. Band structure-controlled solution of Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S photocatalyst for hydrogen production by water splitting[J]. *Int. J. hydrogen Energy*, 2006, **31**(14): 2018~2024
- 19 A. R. Loukanov, C. D. Dushkin, P. I. Papazova *et al.*. Photoluminescence depending on the ZnS shell thickness of CdS/ZnS core-shell semiconductor nanoparticles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physico chemical and Engineering Aspects*, 2004, **245**: 9~14
- 20 Qiu Yang, Xia Haiping. Preparation of nano-hydroxyapatite by novel ultrasonic atomization precipitation method [J]. *Journal Material Engineering*, 2008, **10**: 324~327  
邱杨, 夏海平. 纳米羟基磷灰石的新型超声喷雾法制备技术研究[J]. *材料工程*, 2008, **10**: 324~327
- 21 Hu Yuan, Xia Haiping, Zhang Li. Emission properties of eu-doped nano-Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> powders by ultrasonic atomization and co-precipitation method[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2011, **40**(11): 1646~1651  
胡元, 夏海平, 张丽. 超声喷雾共沉淀法制备的 Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Eu<sup>3+</sup> 纳米粉体发光特性研究[J]. *光子学报*, 2011, **40**(11): 1646~1651
- 22 Yu Zhaonian. Anti-corrosion Coating and Coating[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. 190~202  
虞兆年. 防腐涂料和涂装[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 190~202
- 23 Yao Chen, Zhao Shilin, Miu Guoyuan. Characteristics of transparent heat insulation nanocomposite coatings and its application[J]. *Paint & Coatings Ind.*, 2007, **37**(1): 29~32  
姚晨, 赵石林, 缪国元. 纳米透明隔热涂料的特性与应用[J]. *涂料工业*, 2007, **37**(1): 29~32

栏目编辑: 韩峰