



硼掺杂 SiO₂ 纳米颗粒的制备及其红外辐射性能

张星星^{1,2},高相东²,董余兵¹,段 灯^{1,2}

(1.浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018;2.中国科学院上海硅酸盐研究所苏州研究院,上海 200050)

摘要:为提高二氧化硅(SiO₂)纳米颗粒在大气窗口波段的红外辐射性能,以正硅酸乙酯为硅源、硼酸为掺杂源,采用改进 Stöber 法制备了硼掺杂 SiO₂ 纳米颗粒,并分析硅源加入方式、硼摩尔掺量、烧结温度等对 SiO₂ 纳米颗粒的结晶性能、化学成分、微观结构和红外发射率的影响。结果表明:硅源加入方式显著影响纳米颗粒的尺寸和形貌,连续滴加法制备的纯 SiO₂ 和硼掺杂 SiO₂ 纳米颗粒粒径更大且形状更规则;硼掺杂可诱发 SiO₂ 在高温下生成石英晶体相,形成 B—O—Si 键,并导致 SiO₂ 纳米颗粒的尺寸、平均孔径、比表面积增大;硼掺杂可显著提高 SiO₂ 纳米颗粒的红外辐射性能,硼摩尔掺量为 0.40 且经过 550 °C 烧结的样品在 8~13 μm 波段的平均发射率高达 0.982。硼掺杂 SiO₂ 纳米颗粒具有耐高温和高红外辐射特性,在耐高温节能涂层、辐射制冷等领域具有广阔应用前景。

关键词: SiO₂ 纳米颗粒;硼掺杂;Stöber 法;大气窗口;红外辐射

中图分类号: TQ115

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2023)09-0541-09

引文格式:张星星,高相东,董余兵,等. 硼掺杂 SiO₂ 纳米颗粒的制备及其红外辐射性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(5):541-549.

Reference Format: ZHANG Xingxing, GAO Xiangdong, DONG Yubing, et al. Preparation and infrared radiation properties of boron-doped SiO₂ nanoparticles[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2023,49(5):541-549.

Preparation and infrared radiation properties of boron-doped SiO₂ nanoparticles

ZHANG Xingxing^{1,2}, GAO Xiangdong², DONG Yubing¹, DUAN Deng^{1,2}

(1.School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2.Suzhou Research Center, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Boron-doped SiO₂ nanoparticles were prepared by a modified Stöber method using ethyl orthosilicate as the silicon source and boric acid as the dopant source, with an aim to improve the infrared radiation performance of silicon dioxide (SiO₂) nanoparticles in the atmospheric window band. Effects of the silicon source addition methods, the boron molar doping, and the sintering temperature on the crystallinity, chemical composition, microstructure, and infrared emissivity of SiO₂ nanoparticles were investigated. Results show that the incorporation of silicon source affects the size and morphology of nanoparticles significantly, and the particle size of pure SiO₂ and boron-doped SiO₂ nanoparticles prepared by the continuous drop addition method is larger and more regular. The boron doping can induce the formation of cristobalite crystalline phase of SiO₂ at high temperature and form B—O—Si bonds, and lead to the increase of the particle size, the average pore size and the specific surface area of SiO₂ nanoparticles.

收稿日期:2022-12-13 网络出版日期:2023-05-05

基金项目:科技部重点研发计划(2016YFA0201103);山东泰山产业领军人才资助项目(2019TSCYCX-32)

作者简介:张星星(1997—),女,陕西咸阳人,硕士研究生,主要从事无机材料方面的研究。

通信作者:高相东,E-mail:xdgao@mail.sic.ac.cn

The boron doping can obviously improve the infrared radiation properties of SiO₂ nanoparticles. The average emissivity of the samples sintered at 550 °C with a boron molar doping of 0.40 in the band range of 8 and 13 μm can reach 0.982. The boron-doped SiO₂ nanoparticles with high temperature resistance and high infrared emissivity have promising applications in the fields of high-temperature resistant energy-saving coatings and radiation cooling.

Key words: SiO₂ nanoparticles; boron-doping; Stöber method; atmospheric window; infrared radiation

0 引言

二氧化硅(SiO₂)具有独特的光学特性,在太阳光谱波段对太阳辐射近乎“零”吸收,在大气窗口波段(8~13 μm)以红外辐射的形式向外太空辐射能量,可作为选择性辐射体用于辐射制冷器件制造^[1-3]。相较于钙钛矿(如 LaAlO₃^[4]、La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃^[5])、聚合物(如聚偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物^[6]、聚二甲基硅氧烷^[7])、金属氧化物(MgO^[8]、CuO^[9])和无机非金属氧^[10]/碳^[11]/氮^[12]化物等辐射制冷材料, SiO₂具有原料来源广泛、制备简单、耐老化、耐高温等优势,因此得到了广泛研究。目前较多采用特定尺寸的 SiO₂ 微/纳米颗粒与聚合物基体或纤维、高反射氧化物纳米颗粒等复合而构成超结构膜层,制备具有薄膜结构和随机粒子结构的超材料辐射冷却器,可通过 SiO₂ 固有的选择性红外辐射及米氏共振效应^[13]实现辐射制冷,如 SiO₂ 微球-聚甲基戊烯超结构膜^[13]、SiO₂ 纳米颗粒-聚酯布复合膜^[14]、SiO₂/TiO₂ 纳米颗粒复合涂层^[15]等。但 SiO₂ 在大气窗口波段的本征红外发射率(约 0.93)与理想选择辐射体(大气窗口波段红外发射率为 1.0)尚有一定差距。因此,探索如何提高 SiO₂ 在大气窗口波段的红外辐射性能具有重要意义。

红外吸收和发射的本质是分子偶极矩变化与光振荡电场之间的相互作用,辐射制冷材料的红外吸收和辐射性能与材料的化学组成与结构、结晶状态、晶格缺陷、杂质离子等多种因素有关^[16]。金属或杂质离子掺杂可增强基质材料的晶格不对称性及晶格极性振动的非简谐效应,从而提高材料的红外辐射性能^[17-18]。SiO₂ 结构中存在大量由 Si—O 正四面体构成的空隙,当掺杂离子的半径较小时容易进入空隙,从而实现间隙掺杂^[19]。目前关于掺杂提高红外辐射性能的研究主要集中于陶瓷领域。如 Shen 等^[5]通过 Cu 掺杂使 La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}Cu_xO₃ 在 8~13 μm 范围内的红外发射率从 0.693 增加到 0.894; Wang 等^[20]在 MgO-Al₂O₃-SiO₂ 玻璃中掺

入 Fe₂O₃,使其全红外波段的发射率从 0.82 提高到 0.91。然而关于对 SiO₂ 纳米颗粒掺杂以提升其红外辐射性能的研究鲜有报道。

本文选择硼离子(B³⁺; 2.7×10⁻¹¹ m)对 SiO₂ 纳米颗粒(Si⁴⁺; 4.0×10⁻¹¹ m)进行掺杂,采用改进 Stöber 法,通过高温烧结制备了硼掺杂 SiO₂ 纳米颗粒(Boron-doped SiO₂ nanoparticles, BSNs);研究硼摩尔掺量、硅源加入方式、烧结温度等参数对 SiO₂ 纳米颗粒的结晶性能、化学成分、微观结构和红外辐射性能的影响规律,以探究不同形貌纳米颗粒的生长机制;并从元素掺杂的角度探究了影响 SiO₂ 本征红外辐射性能的影响因素,从而促进掺杂技术在 SiO₂ 微/纳米材料微结构与红外辐射性能调控中的应用,以推动相关掺杂元素体系及其他氧化物基红外材料与器件的研究。

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

1.1.1 实验材料

正硅酸乙酯(TEOS, AR, 28.4%)和盐酸(HCl, AR, 36.0%~38.0%)购自中国国药化学试剂股份有限公司;硼酸(H₃BO₃, AR, ≥99.5%)购自于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲醇(MeOH, AR)、无水乙醇(EtOH, AR)和氨水(NH₃·H₂O, AR)购自上海凌峰化学试剂有限公司。

1.1.2 实验仪器

电子天平(BSA124S-CW, 赛多利科学仪器有限公司);恒温加热磁力搅拌器(DF-101 S, 上海力辰邦西仪器科技有限公司);磁力搅拌器(S10-3 型恒温, 上海司乐仪器有限公司);蠕动泵(NKCP-C-S04B 型, 上海卡默尔流体科技有限公司);台式离心机(800B, 上海安亭科学仪器厂制造);电热恒温鼓风干燥箱(DGG-9023AD, 上海森信实验仪器有限公司);马弗炉(KSL-1700X, 合肥科晶技术有限公司);X射线衍射光谱仪(XRD, D/max 2550V, 日本);场发射扫描电子显微镜(SEM, SU8200, 日

本);孔结构分析仪(BET, Tristar 3000, 美国);傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Bruker Tensor 27, 德国)和傅里叶变换红外光谱(带积分球, Nicolet iS50, 美国)。

1.2 实验方法

采用改进 Stöber 法^[21], 通过高温烧结制备 BSNs。将 1.928 g H₃BO₃ 和 18 mL TEOS 溶于 182 mL MeOH, 加入 0.012 mol/L HCl, 调节溶液 pH 值至 2~3, 并于 60 °C 下搅拌 3 h, 得到前驱体 A; 将 36 mL NH₃·H₂O、99 mL MeOH 和 65 mL H₂O 混合, 室温下搅拌 30 min, 得到前驱体 B; 将前驱体 A 冷却至室温, 分别采用快速倒入(倒入速度约 40 mL/s)和连续滴加(滴加速度 6 mL/min)两种

方式加入到前驱体 B, 室温下搅拌 3 h, 静置老化 2~4 h, 以去离子水和乙醇交替离心洗涤 3~4 次, 经 100 °C 干燥、高温烧结后得到 BSNs 粉体。以硼掺杂量-BSNs-烧结温度-加入方式(快速倒入记为 P, 连续滴加记为 D)的格式标记粉体样品, 如 0.40-BSNs-550 °C-P 表示硼摩尔掺量为 0.40, 烧结温度为 550 °C, 硅源加入方式为快速倒入。本文中掺杂量为掺杂硼原子占硅原子的摩尔分数($n_B:n_{Si}$), 取值范围为 0.05~0.40。H₃BO₃ 可与 MeOH 反应生成 B(OCH₃)₃, 其热分解温度为 470 °C, 因此设定粉体烧结温度为 550、700 °C 和 1000 °C, 升温速度为 10 °C/min, 保温时间 2 h。具体制备流程见图 1。

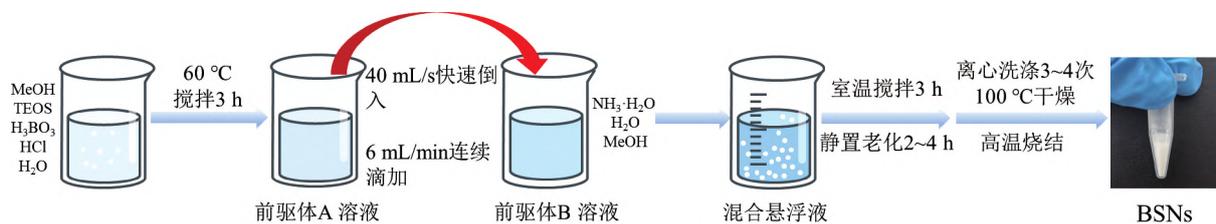


图 1 BSNs 的制备流程示意图

1.3 测试与表征

采用 XRD 分析 BSNs 粉体结晶性能, 采用 SEM 观察 BSNs 的微观形貌, 采用 BET 测试氮气吸附脱附曲线并分析孔结构, 采用傅里叶变换红外光谱仪测试 4000~400 cm⁻¹ 波段的红外透过光谱并分析分子结构。

样品的红外发射率采用两种方式测试: a) 粉体直接测量。测试仪器为带积分球的傅里叶变换红外光谱仪, 测试样品即纯纳米颗粒粉体需装入直径 8 mm、厚 2 mm 模具并振实, 所得结果为特定波长范围的红外发射率曲线, 红外发射率数值为该曲线某一波段的发射率平均值。b) 压片测量。测试仪器为便携式红外发射率测试仪, 测试样品为纳米颗粒粉体与光谱级溴化钾复合压片, $m_{KBr}:m_{\text{纳米颗粒}}=95:5$ 、直径 30 mm、厚 1 mm, 所得结果为某一波段的发射率数值, 最终测试结果为 3 次测量所得红外发射率的平均值。这两种测试方法分别反映了粉体在振实堆积及在介质中均匀分散两种不同状态条件下的红外辐射性能。

样品在 2.5~25.0 μm 波段的发射率由式(1)~(3)^[2]计算:

$$\epsilon_{\lambda} = \alpha_{\lambda} \quad (1)$$

$$\alpha_{\lambda} + \rho_{\lambda} + \tau_{\lambda} = 1 \quad (2)$$

其中: ϵ_{λ} 表示发射率, α_{λ} 表示吸收率, ρ_{λ} 表示反射

率, τ_{λ} 表示透过率。根据式(1)和式(2), ϵ_{λ} 可用式(3)计算:

$$\epsilon_{\lambda} = 1 - \rho_{\lambda} - \tau_{\lambda} \quad (3)$$

2 结果与讨论

2.1 结晶性能与化学组成

经不同烧结温度制备的 BSNs 的 XRD 图谱如图 2 所示。从图 2 可以看出: 纯 SiO₂ 纳米颗粒具有典型的无定形结构, 而硼摩尔掺量为 0.40 的 BSNs 样品在非晶主体结构中出现了结晶特征, 且随烧结温度提高, 其结晶趋势逐渐增加; 经 1000 °C 烧结的 BSNs 样品在 21.9° 和 35.9° 处出现明显衍射峰, 与高温石英的特征峰相匹配 (# PDF: 27-0605), 表明硼掺杂可在一定程度上促进非晶 SiO₂ 颗粒向结晶态转变。SiO₂ 的常规结晶温度高于 1470 °C^[22], 硼掺杂引发其结晶温度降低, 可能是因为掺杂 B³⁺ 占据了 SiO₂ 结构中的间隙位点, 使 Si—O—Si 键发生折叠, 导致其在高温下更容易向结晶相过渡^[23]。硼掺杂可降低 SiO₂ 结晶温度, 有利于其低温烧结过程, 但从提高 SiO₂ 本征红外发射率角度考虑, 结晶将导致 SiO₂ 在微观尺度的对称性增强, 不利于红外辐射性能的提升^[24]。基于此, 本文选择 550 °C 作为 BSNs 的最佳烧结温度, 进一步分析硼摩尔掺量对化学成分、微观结构和红外辐射性能的影响。

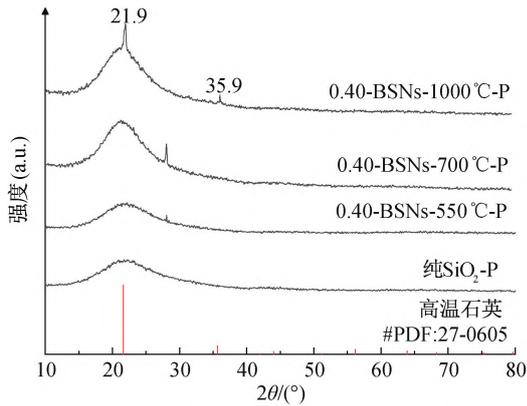


图2 BSNs在不同烧结温度下的XRD图谱

550 °C 烧结不同硼摩尔掺量 BSNs 样品的傅里叶变化红外透过光谱如图 3 所示。从图 3 可以看出:1380 cm^{-1} 波段对应 B—O 键伸缩振动吸收峰^[25], 1100、800 cm^{-1} 和 480 cm^{-1} 波段分别对应 Si—O—Si 键不对称拉伸振动、Si—O 键对称拉伸振动、Si—O—Si 键弯曲振动吸收峰, 920 cm^{-1} (10.9 μm)、670 cm^{-1} (14.9 μm) 波段分别对应 B—O—Si 键的伸缩振动和变形振动吸收峰^[26-28]; 纯 SiO_2 中没有 B—O—Si 键的吸收峰, 0.05-BSNs-550 °C-P 样品在 920 cm^{-1} 和 670 cm^{-1} 处的吸收峰也并不明显, 随着硼摩尔掺量逐渐增加, B—O 键伸缩振动吸收峰和 B—O—Si 键伸缩振动、变形振动吸收峰逐渐增强, 表明硼成功掺杂进入了 SiO_2 晶格, 并打破了 SiO_2 原有的晶格对称性, 形成了新的 B—O—Si 键。从提高 SiO_2 本征红外辐射性能角度考虑, 新生成的位于 10.9 μm 附近的 B—O—Si 键吸收峰, 处于大气窗口 (8~13 μm) 范围, 有利于增强 SiO_2 在 8~13 μm 范围的红外辐射性能。因此, $n_{\text{B}}:n_{\text{Si}}=0.40$ 为最佳硼摩尔掺量。

2.2 微观形貌与孔结构

Stöber 法通常被用于制备规则 SiO_2 微球, 本文采用改进 Stöber 法制备 BSNs, 将硅源加入方式由传统的连续滴加改为快速倒入。为考察硅源加入方式对 SiO_2 及 BSNs 形貌的影响, 分别对两种硅源加入方式制得的纯 SiO_2 及 BSNs 微观形貌进行了分析。纯 SiO_2 及 BSNs 微观形貌如图 4 所示。硅源通过蠕动泵以连续滴加方式制得的纯 SiO_2 为均匀、规则、直径约为 160 nm 的纳米球(图 4(a)); 硼掺杂导致 SiO_2 纳米颗粒粒径增大, 大部分颗粒直径约为 300 nm, 且球体表面变得更为粗糙; 另外, 在球边缘出现了少量平均粒径约为 80 nm 的小颗粒(图 4(b))。采用快速倒入法制备的纯 SiO_2 样品, 呈不规则颗粒堆积状态, 颗粒大小不一, 平均粒约为 40 nm

(图 4(c)), 明显小于连续滴加法制备的 SiO_2 球; 硼掺杂导致 SiO_2 纳米颗粒尺寸增大, 平均粒径约 90 nm, 仍呈大小不一状态, 但球形度有所增加(图 4(d))。

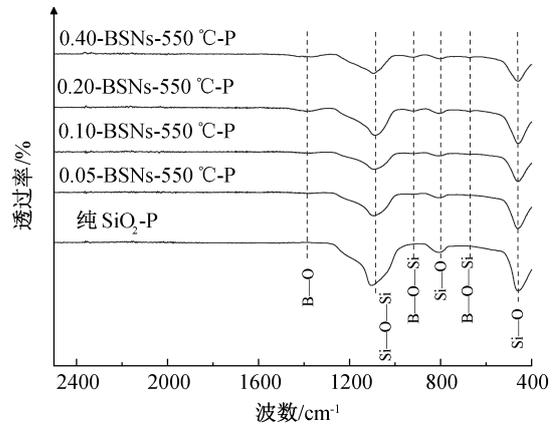


图3 不同硼摩尔掺量 BSNs 样品

(550 °C 烧结)的傅里叶变换红外透过光谱

对 0.40-BSNs-550 °C-P 样品进行了 EDS 分析, 结果如图 5 所示。从图 5(a)可以看出, 在放大 30000 倍的分辨率下, BSNs 颗粒尺寸基本在 100 nm 左右, 呈多孔结构; 从图 5(b)可以看出, 样品中硼、硅的原子百分比分别为 18.32% 和 24.04%, 对应硼的摩尔掺量为 0.76, 明显高于前驱体中的硼摩尔掺量, 表明硅在制备过程中流失较大。

0.40-BSNs-550 °C-P 的元素分布如图 6 所示, 从图 6(b)~(d)可以看出, 硼元素在 SiO_2 纳米颗粒中分布均匀, 无明显团聚现象。

连续滴加和快速倒入条件下 BSNs 的反应机理如图 7 所示。酸性 SiO_2 或硼掺杂 SiO_2 溶胶连续滴加情况下, 由于前驱体供应连续不断, 初始加入的溶胶经聚合胶凝形成的微晶核有充足的时间进行聚合生长, 且由于滴速恒定, 原始纳米颗粒可以均匀生长, 因此最终生成尺寸较大且粒径均匀的纳米球。此外, 前驱体中的硼酸可与甲醇反应生成 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$, 在硅源连续滴加情况下, $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 作为溶液中的高疏水液相杂质, 可以诱发 SiO_2 前驱体成核, 进而在已生成的 BSNs 大颗粒周围生成小颗粒^[29](图 4(b))。在硅源快速倒入情况下, 酸性硅溶胶在碱性环境中快速胶凝, 短时间内形成大量微晶核; 由于没有连续的前驱体供应, 微晶核大多保持初始颗粒形貌, 其生长只能依靠自身的溶解-再结晶过程及相互间的电吸附过程, 因此形成的颗粒大小不一, 平均粒径也较小。

硼掺杂导致 SiO_2 粒径增大的原因, 可能是由于

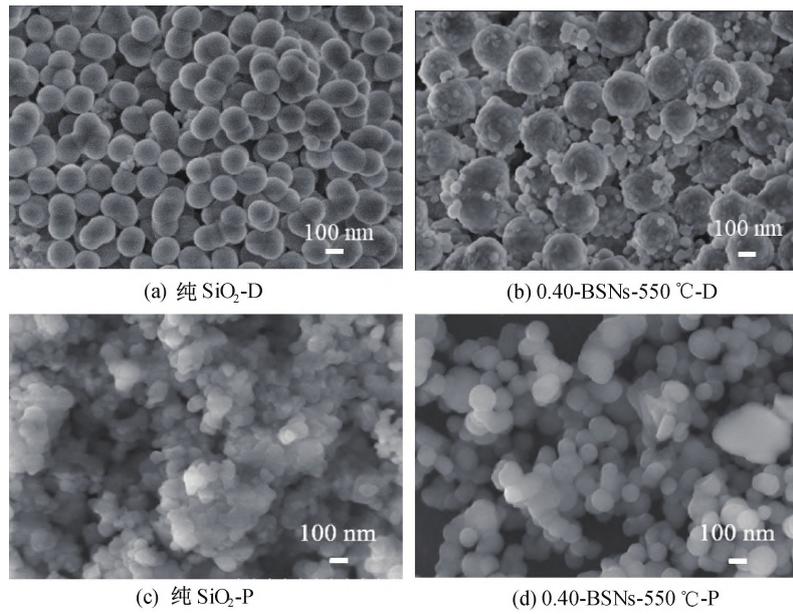


图 4 连续滴加和快速倒入法制备的纯 SiO₂ 和 BSNs 的 SEM 照片

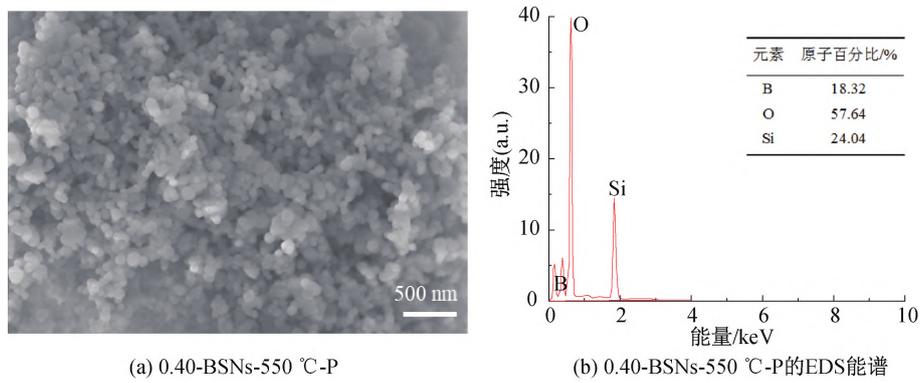


图 5 0.40-BSNs-550 °C-P 的 EDS 能谱

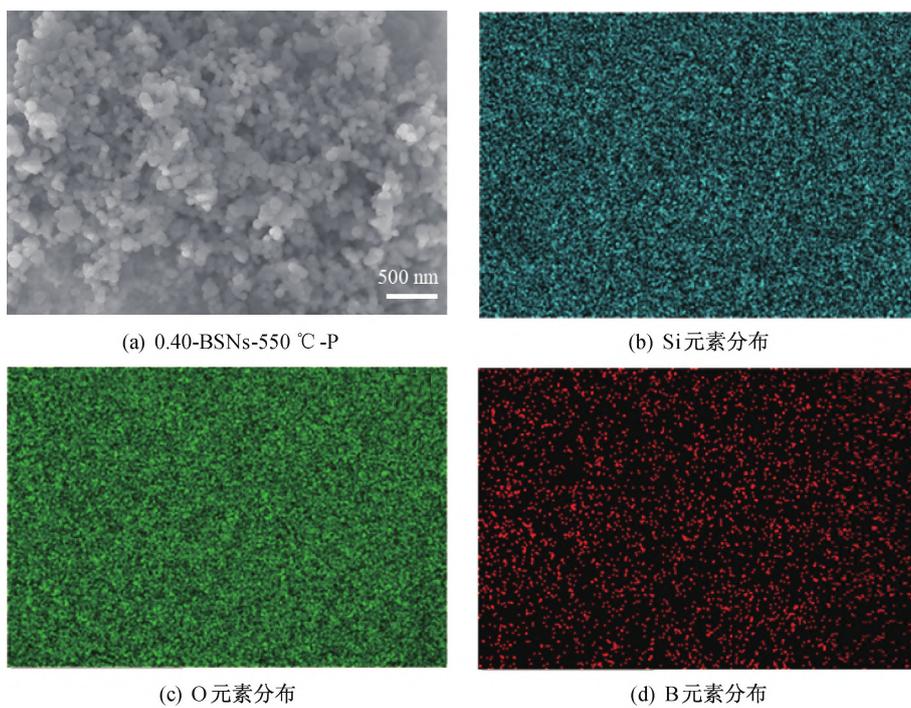


图 6 0.40-BSNs-550 °C-P 中元素分布

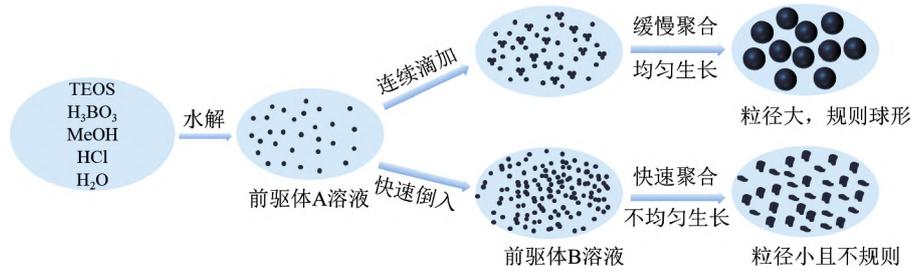
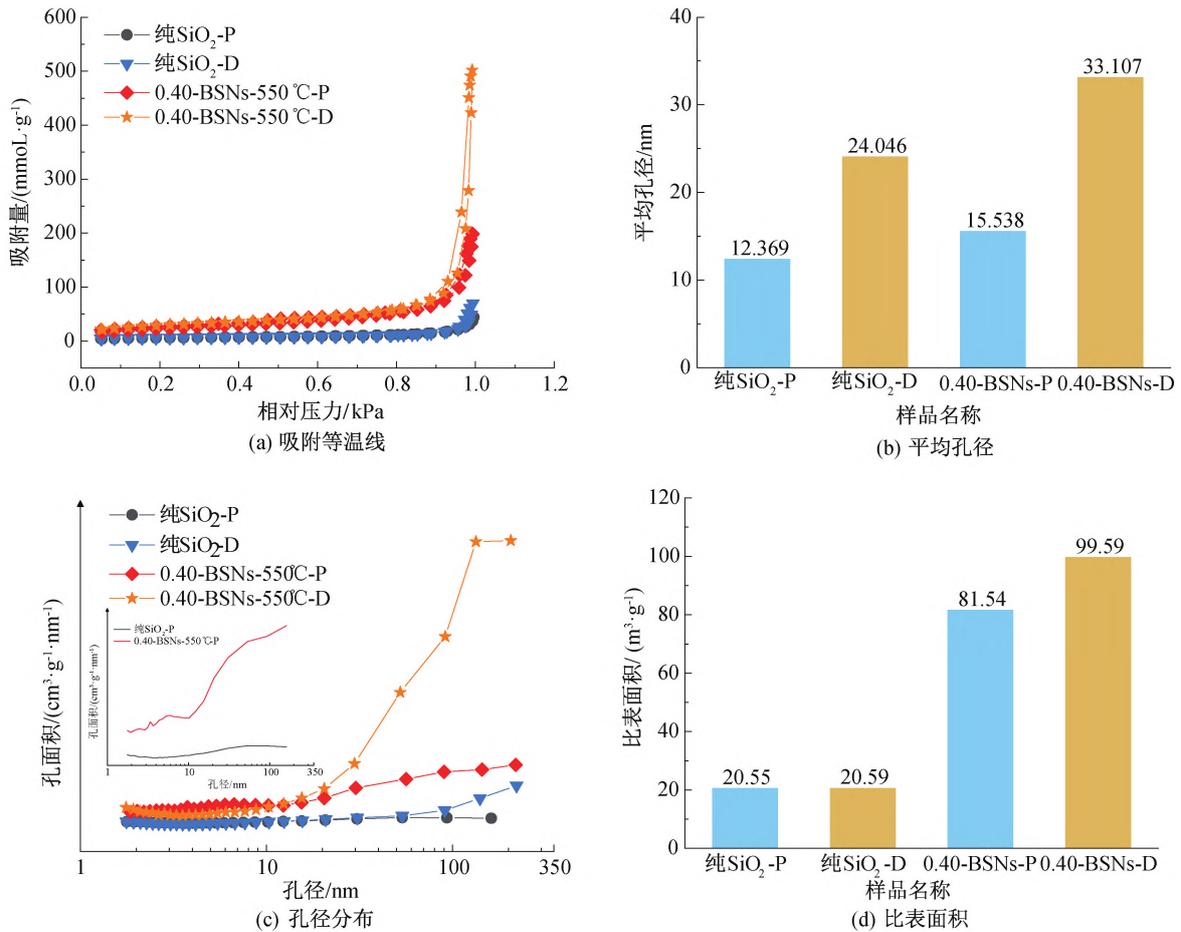


图7 连续滴加和快速倒入方法制备 BSNs 的反应机理示意图

前驱体中 B^{3+} 的加入形成了 B—O—Si 键,在一定程度上抑制了 TEOS 水解,导致水解过程中形成的微晶核数量较少,因此在微晶核生长后期导致 BSNs 的粒径增大^[21]。

进一步采用氮气吸附-解吸法分析纯 SiO_2 和典型 BSNs 样品的孔结构,结果如图 8 所示。从图 8 可以看出,两种硅源加入方式制备的纯 SiO_2 和 BSNs 的平均孔径大致分布在 10~35 nm,属于介孔范畴,BSNs 的平均孔径均大于纯 SiO_2 ,连续滴加法制备的纯 SiO_2 和 BSNs 的平均孔径大于快速倒入法制备的样品;BSNs 样品中除介孔外可能还存在

一定数量的大孔,因此,在较高的相对压力下没有发生饱和吸附,表现出 II 型等温线特征;在相对压力较低时吸附量上升缓慢,对应单层-多层吸附;相对压力较高时,吸附量快速上升,说明样品内存在毛细孔凝聚现象,因为毛细管凝聚和毛细管蒸发一般不在同一压力下发生,因此导致了迟滞环的产生;迟滞回线接近 H5 型,说明有部分的孔道被堵塞,形成了颈窄底宽的墨水瓶孔^[30];两种硅源加入方式制备的纯 SiO_2 均表现出较小的比表面积,硼掺杂导致 SiO_2 比表面积增大,其中通过连续滴加法制备的 0.40 硼掺杂 SiO_2 纳米颗粒的比表面积高达 $99.59 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

图8 连续滴加和快速倒入法制备 SiO_2 及 BSNs 的孔结构

2.3 红外辐射性能

中红外波段的发射率主要取决于材料的化学成

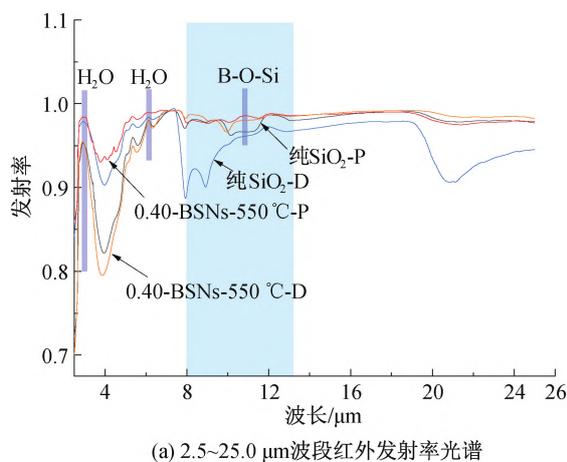
分、晶体结构、晶格缺陷等因素^[16]。鉴于辐射制冷应用主要涉及 8~13 μm 大气窗口波段的红外辐射

性能,因此本文主要针对该波段的红外辐射性能进行分析。图 9 为采用粉体直接测量法得到的不同粉体在 2.5~25.0 μm 波段的发射率曲线及在 8~13 μm 波段的平均发射率。从图 9 可以看出:纯 SiO₂-P 样品在 8~13 μm 波段的发射率高于纯 SiO₂-D,表明硅源快速倒入法有利于提高 SiO₂ 的红外辐射性能,其原因可能与快速倒入制备得到的 SiO₂ 中更多的结构缺陷和更高的晶格畸变程度有关;样品 0.40-BSNs-550 °C-D (0.981) 与 0.40-BSNs-550 °C-P (0.982) 的发射率相近,但均比纯 SiO₂ 高,表明硼掺杂可在一定程度上提高 SiO₂ 在 8~13 μm 波段的发射率,这与 BSNs 中形成 B—O—Si 键(10.8 μm 附近)、B³⁺ 取代 Si⁴⁺ 产生的电荷不均匀分布引发晶格结构畸变等因素有关^[31]。BSNs 粉体在 8~13 μm 内的发射率高于 Ce/Mn 双掺杂 LaAlO₃ 陶瓷(0.932)^[4]、Ce³⁺ 掺杂 CoFe₂O₄ 陶瓷(0.920)^[17]、纯 SiO₂ 涂层(0.94)^[10] 以及 Mg²⁺ 掺杂 SiO₂ 粉体(0.96)^[32]。此外,在 3.0 μm 和 6.3 μm 附近,纯 SiO₂ 和 BSNs 的发射率也较高,该波段对应水的红外吸收峰,表明采用改进 Stöber 法

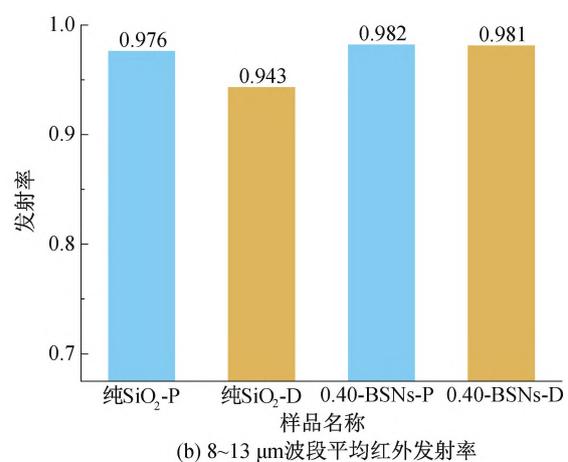
制备的 SiO₂ 纳米颗粒可吸附较多水分子,有助于较短波段红外辐射性能的增强^[33]。

基于溴化钾压片法测得的 BSNs 样品在 8~13 μm 波段的红外发射率数值低于粉体直接测量法,纯 SiO₂-P 在 8~13 μm 波段的发射率为 0.90,0.40-BSNs-550 °C-P 的发射率为 0.91,表明硼掺杂可在一定程度上提高 SiO₂ 纳米颗粒的红外辐射性能;其红外发射率数值较小的原因,主要与所用的粉体样品数量较少(样品质量仅为溴化钾基质的 2%)及光谱级溴化钾在红外光波段的微量散射/反射等因素有关。

此外,硼掺杂虽然明显提高了 SiO₂ 纳米颗粒在 9.5~11.5 μm 范围的红外发射率,但对 8~13 μm 更宽范围的发射率提高幅度较小,这主要与本文中纯 SiO₂ 纳米颗粒的基础发射率较高有关。如将硼掺杂方法用于其他方法制备的基础发射率较低的 SiO₂ 材料,由硼掺杂引起的发射率提升效果可能会更明显。另一方面,本文也为通过元素掺杂精细调控 SiO₂ 材料的红外辐射性能研究提供了一定参考。



(a) 2.5~25.0 μm 波段红外发射率光谱



(b) 8~13 μm 波段平均红外发射率

图 9 纯 SiO₂ 与 BSNs 的红外发射率

3 结 论

本文采用改进 Stöber 法结合高温烧结制备了纯 SiO₂ 及硼掺杂 SiO₂ 纳米颗粒,探究了硅源加入方式、硼摩尔掺量和烧结温度对 SiO₂ 的结晶性能、化学成分、微观结构和红外辐射性能的影响,所得主要结论如下:

a) 硼掺杂可在 SiO₂ 纳米颗粒的主体非晶结构中生成高温结晶相,且随热处理温度提高,结晶趋势增强。

b) 硼掺杂可在 SiO₂ 纳米颗粒中形成 B—O—Si

键,同时使 SiO₂ 纳米颗粒的粒子尺寸增大,平均孔径及比表面积提高。

c) 硅源加入方式对 SiO₂ 及 BSNs 颗粒形貌及孔结构影响显著,连续滴加法制备的样品粒子尺寸更大,呈均匀规则球形形貌,平均孔径与比表面积较大;快速倒入法制备的样品粒子尺寸较小,形状不规则,平均孔径与比表面积较小。

d) 硼掺杂可有效增强 SiO₂ 在中红外波段的辐射性能,其大气窗口波段(8~13 μm)平均发射率最高达 0.982。

本文展示了元素掺杂技术在 SiO₂ 纳米颗粒微

观形貌、高温结晶特性、红外辐射性能调控方面的前景,其掺杂方法与材料本征红外辐射性能调控原理有望扩展到其他掺杂元素体系及其他氧化物基红外器件,在一定程度上促进红外材料与器件的发展。

参考文献:

- [1] Praweerawat K, Muangphat C, Luangchaisri C. The preparation and characterization of SiO₂ films by spray coating technique for radiative cooling glass application [J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 23: 696-702.
- [2] Zou C J, Ren G H, Hossain M M, et al. Metal-loaded dielectric resonator metasurfaces for radiative cooling[J]. *Advanced Optical Materials*, 2017, 5(20): 1700460.
- [3] 袁帅霞, 张佳文, 蔡英, 等. 竹纤维基日间被动辐射制冷膜的制备与性能[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2022, 47(6): 893-899.
- [4] Deng Y, Zhang K W, Yang Y Y, et al. Ce/Mn dual-doped LaAlO₃ ceramics with enhanced far-infrared emission capability synthesized via a facile microwave sintering method[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 774: 434-442.
- [5] Shen X M, Xu G Y, Shao C M. The effect of B site doping on infrared emissivity of lanthanum manganites La_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{1-x}B_xO₃ (B = Ti or Cu) [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, 499(2): 212-214.
- [6] Mandal J, Fu Y K, Overvig A C, et al. Hierarchically porous polymer coatings for highly efficient passive daytime radiative cooling[J]. *Science*, 2018, 362(6412): 315-319.
- [7] Fierro J L G. *Infrared Spectroscopy* [M]. Spain: Elsevier, 1990: B67-B143.
- [8] Berdahl P. Radiative cooling with MgO and/or LiF layers[J]. *Applied Optics*, 1984, 23(3): 370-372.
- [9] Gonome H, Baneshi M, Okajima J, et al. Controlling the radiative properties of cool black-color coatings pigmented with CuO submicron particles[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2014, 132: 90-98.
- [10] Atigyanun S, Plumley J B, Han S J, et al. Effective radiative cooling by paint-format microsphere-based photonic random media[J]. *ACS Photonics*, 2018, 5(4): 1181-1187.
- [11] Hervé A, Drévilion J, Ezzahri Y, et al. Radiative cooling by tailoring surfaces with microstructures: Association of a grating and a multi-layer structure[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 221: 155-163.
- [12] Liang Z C, Shen H, Li J H, et al. Microstructure and optical properties of silicon nitride thin films as radiative cooling materials[J]. *Solar Energy*, 2002, 72(6): 505-510.
- [13] Zhai Y, Ma Y G, David S N, et al. Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling[J]. *Science*, 2017, 355(6329): 1062-1066.
- [14] Zhang Y L, Yu J. In Situ Formation of SiO₂ Nanospheres on Common Fabrics for Broadband Radiative Cooling[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(10): 11260-11268.
- [15] Cheng Z M, Shuai Y, Gong D Y, et al. Optical properties and cooling performance analyses of single-layer radiative cooling coating with mixture of TiO₂ particles and SiO₂ particles [J]. *Science China-Technological Sciences*, 2021, 64(5): 1017-1029.
- [16] Wilson E B, Decius J C, Cross P C. *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra* [M]. New York: Dover Publications, 1980: 1518-1519.
- [17] Huang X, Liu D F, Li N, et al. Single novel Ca_{0.5}Mg_{10.5}(HPO₃)₈(OH)₃F₃ coating for efficient passive cooling in the natural environment[J]. *Solar Energy*, 2020, 202: 164-170.
- [18] Wu X Y, Yu H B, Dong H, et al. Enhanced infrared radiation properties of CoFe₂O₄ by single Ce³⁺-doping with energy-efficient preparation [J]. *Ceramics International*, 2014, 40(4): 5905-5911.
- [19] Tang Y M, Deng M X, Zhou Z Z, et al. A multicolor-emitted phosphor for temperature sensing and multimode dynamic anti-counterfeiting[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2022, 105(10): 6241-6251.
- [20] Wang S M, Kuang F H, Yan Q Z, et al. Crystallization and infrared radiation properties of iron ion doped cordierite glass-ceramics [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, 509(6): 2819-2823.
- [21] Ren Y P, Zhou X Y, Tang J J, et al. Boron-doped spherical hollow-porous silicon local lattice expansion toward a high-performance lithium-ion-battery anode [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(7): 4592-4599.
- [22] Shi T Q, Gao X D, Wu Y Q, et al. Ba/Sn induced high temperature phase and microstructure evolution of silica aerogel via co-precursor sol-gel method [J]. *Chemical Physics*, 2021, 545: 111161.
- [23] Venezia A M, La Parola V, Longo A, et al. Effect of alkali ions on the amorphous to crystalline phase transition of silica [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2001, 161(2): 373-378.

- [24] Ma Y, Chen Y, Wang Z F, et al. Controllable near-infrared reflectivity and infrared emissivity with substitutional iron-doped orthorhombic YMnO₃ coatings [J]. *Solar Energy*, 2020, 206: 778-786.
- [25] Kamitsos E I, Patsis A P, Karakassides M A, et al. Infrared reflectance spectra of lithium borate glasses [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1990, 126(1/2): 52-67.
- [26] Zhang Q H, Gu J L, Chen G Q, et al. Durable flame retardant finish for silk fabric using boron hybrid silica Sol[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 446-453.
- [27] Yun F, Hinds B J, Hatatani S, et al. Study of structural and optical properties of nanocrystalline silicon embedded in SiO₂ [J]. *Thin Solid Films*, 2000, 375(1/2): 137-141.
- [28] 朱雪松, 董再再. UCNP@mSiO₂ 纳米载体及其近红外光触发的药物可控释放研究 [J]. *浙江理工大学学报 (自然科学版)*, 2022, 47(6): 900-907.
- [29] Ghimire P P, Jaroniec M. Renaissance of Stöber method for synthesis of colloidal particles: New developments and opportunities [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 584: 838-865.
- [30] Yao J Q, Gao X D, Wu Y Q, et al. High-temperature resistant ambient pressure-dried aluminum doped silica aerogel from inorganic silicon and aluminum sources [J]. *Ceramics International*, 2022, 48(11): 15006-15016.
- [31] Liu G S, Guo T C, Xu G Y, et al. Effect of Mg doping on the infrared emissivity of ZnO powders at high temperature [J]. *Optical Materials*, 2019, 95: 109213.
- [32] Zhang X X, Gao X D, Dong Y B, et al. Nanoporous Mg-doped SiO₂ nanoparticles with tunable infrared emissivity toward effective radiative cooling coatings [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, 940: 168905.
- [33] Li N, Huang X, Wang D, et al. Al_{0.97}Y_{0.03}PO₄ thermal radiation material with enhanced infrared emissivity [J]. *Ceramics International*, 2020, 46(2): 2010-2015.

(责任编辑:张会巍)