

# 高反射比二氧化钛粉体的制备与表征\*

薛来奇<sup>1</sup>, 马向阳<sup>2</sup>, 陈秉辉<sup>1, 2</sup>

(1 昌吉学院化学与应用化学系, 新疆 昌吉 831100; 2 厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 通过分析颜料光学性质、形貌和粒径与热反射比的关系, 制备了一种对波长范围为 400 ~ 2500 nm 的光具有较高反射比的球形二氧化钛粉体材料。通过粉体的 X 射线衍射分析、扫描电镜成像、动态激光散射粒度分析等表征, 证实粉体晶型为金红石型, 粒径较好的分布在 200 ~ 1250 nm, 经紫外-可见-近红外分光光度计检测, 其反射比均优于市售钛白, 其中所制备的 1.228  $\mu\text{m}$  球形二氧化钛粉体具有最好的反射比。

**关键词:** 高反射比; 二氧化钛; 制备; 表征

中图分类号: TB302

文献标志码: B

文章编号: 1001-9677(2017)12-0036-04

## Preparation and Characterization of High Reflectance Titanium Powders\*

XUE Lai-qi<sup>1</sup>, MA Xiang-yang<sup>2</sup>, CHEN Bing-hui<sup>1, 2</sup>

(1 Department of Chemistry and Applied Chemistry, Changji University, Xinjiang Changji 831100; 2 College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Fujian Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Based on the analysis of the relationship between the light reflectance and pigment optical properties, morphology, particle size distribution, the spherical TiO<sub>2</sub> powders with high reflectance were prepared. Through the X-ray diffraction, scanning electron microscope imaging, and dynamic laser scattering particle size analysis, it was confirmed that the TiO<sub>2</sub> powders were all in the form of rutile type and sphere with 200 ~ 1250 nm in size. The test results using ultraviolet-visible-near infrared spectrophotometer revealed that all the as-prepared TiO<sub>2</sub> particles were superior to the commercial titanium white, and the one with 1.228  $\mu\text{m}$  size was the best among them.

**Key words:** high reflectance; titanium dioxide; preparation; characterization

太阳以辐射形式不断向周围空间释放热量, 每秒到达地球的太阳能为  $1.765 \times 10^{17} \text{ J}^{[1]}$ , 能量的供给为人类的生存和生活提供了必备条件。太阳能开发和利用受到了研究者的重视, 其替代传统能源的比重在不断提高, 以节约地球上有限的不可再生资源<sup>[2-3]</sup>。但强烈的太阳辐射也给工业生产和日常生活带来诸多问题和不便, 据统计, 在许多发达国家中, 空调、喷淋装置和冷气机等降温致冷设备所用的能量, 占全年总能耗的 20% 以上<sup>[4]</sup>, 在我国, 这些设备消耗的能量也在逐年上升, 因此, 在开发新型能源的同时, 绿色节能涂料的研制同样具有重要的意义。

太阳热反射涂料是最近几年研究较多、效果显著的隔热涂料, 它使物体表面对太阳光具有高的反射比, 主要是根据太阳光谱能量分布, 反射占太阳辐射能比重为 95% 的波长范围为 400 ~ 2500 nm 的光, 来降低物体表面温度, 达到节能降耗的目的。国外研究者对太阳热反射隔热涂料进行了大量的理论研究和实验工作<sup>[5-7]</sup>, 并广泛应用取得了较好的效果<sup>[8-9]</sup>; 国内对其研究也十分活跃<sup>[10-15]</sup>。

经研究, 涂层的太阳热反射能力与颜填料的光学性质、形貌和粒径有密切的关系。研究以理论分析为指导, 自主制备了分散性能优良, 存在一定粒径分布范围, 具有较高折射率的球形二氧化钛这一粉体材料。经测试, 此粉体颜料具有优异的热

反射比性能。

## 1 实验

### 1.1 理论分析

物质的折光指数主要是用反射太阳光的强弱来表征的, 折光指数越大, 对太阳光的反射就越强, 有机树脂的折光指数为 1.45 ~ 1.50, 可见不同的树脂对涂层的太阳热反射效果并无显著的改变, 只是要求树脂的透明度高, 对太阳光的吸收率低。那么太阳热反射涂料的反射率则主要取决于涂料中颜填料的光学属性, 涂料中的颜填料主要以散射为主, 其对白光的散射能力为<sup>[16]</sup>:

$$m = n_p / n_r \quad (1)$$

式中:  $n_p$  —— 分散质的折射率

$n_r$  —— 分散介质的折射率

分析可见, 颜填料的折光指数与树脂的折光指数相差越大, 对太阳光的反射就越强, 则金红石型二氧化钛是最好的白色颜料, 其折光指数为 2.8。

当反射材料与基料确定后, 材料的粒径和形貌是影响散射能力的重要因素。关于最佳粒径的计算公式很多, 最常用的经

\* 基金项目: 新疆维吾尔自治区自然科学基金项目(2015211A004)。

通讯作者: 薛来奇(1964-), 男, 学士, 高级实验师。

验公式为拉诺克公式<sup>[16]</sup>, 如下:

$$d = \frac{0.9\lambda(m^2+2)}{n_s\pi(m^2-1)} \quad (2)$$

式中:  $d$ ——散射效率最大的  $\text{TiO}_2$  颗粒粒径, nm  
 $\lambda$ ——入射光波长, nm

由计算可知若要较高散射波长为 400~2500 nm 范围的可见-近红外光, 则选用 200~1250 nm 范围粒径的颜填料为最佳; 且存在一定粒径分布的球形颗粒具有较高的堆积密度, 颗粒表面粗糙度越低对光的反射率越高<sup>[17]</sup>。同时考虑到粉体颗粒在基料中较好的流动性、分布状态以及涂层高的反射率, 制备粒径范围为 200~1250 nm 的球形貌的金红石型  $\text{TiO}_2$  颗粒为最佳。

## 1.2 实验试剂和仪器

试剂: 四氯化钛(化学纯), 国药集团化学试剂有限公司。

仪器: DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; DZF-6030A 型真空干燥箱, 上海一恒科技有限公司; SX2-4-13 型箱式电阻炉, 济南精密科学仪器有限公司; S-4800 冷场发射电子显微镜, 日本 Hitachi 公司; Panalytical X'pert PRO X-射线衍射仪, 荷兰帕纳科(PANalytical)公司; Microtrac Zetacrac 粒度仪, 美国麦奇克公司; CARY 5000 紫外-可见-近红外分光光度计, 美国瓦里安公司。

## 1.3 实验方法

分别配制不同浓度的  $\text{TiCl}_4$  溶液为前驱体, 其浓度分别为 1.2 M, 1.4 M, 1.6 M, 1.8 M, 对应的二氧化钛粉体材料标记为 A, B, C, D。实验时, 分别各取 35 mL 上述  $\text{TiCl}_4$  溶液, 加入 50 mL 带有聚四氟乙烯内衬的高压釜中, 150 °C 维持 1 h, 结束后取出反应釜自然冷却至室温, 离心并洗涤得到  $\text{TiO}_2$  粉体, 在真空干燥箱中以 70 °C 干燥 24 h, 再在 500 °C 条件下高温处理 3 h, 即得制备的二氧化钛粉体材料。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构分析

对制备得到的二氧化钛粉末进行了 X 射线衍射分析, 仪器型号为 Rigaku Ultima IV, 工作条件为: Cu 靶材( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ); 工作电流 30 mA; 工作电压 40 kV; 石墨单色器,  $K\alpha$  为辐射源; 使用步进扫描方式, 步长  $0.0167^\circ$ , 每步停留时间 10 s, 扫面角度( $2\theta$ )为  $20^\circ \sim 80^\circ$ 。将样品研磨为较细的粉末, 压制密实, 得到的 X 射线衍射图如图 1 所示。

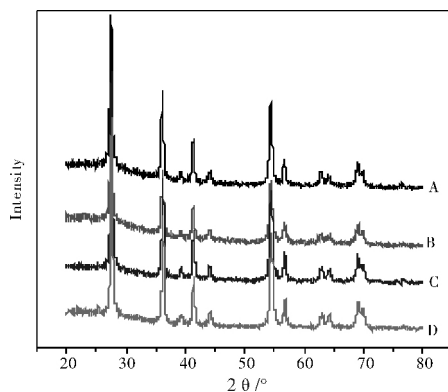


图 1 不同  $\text{TiCl}_4$  浓度制备得到的  $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱

Fig. 1  $\text{TiO}_2$  XRD spectrogram of the preparation of  $\text{TiCl}_4$  concentration

查看 JCPDS No. 21-1276 和 JCPDS No. 21-1272 得, 金红石相  $\text{TiO}_2$  特征峰的  $2\theta$  值分别为  $27.492^\circ$ 、 $36.149^\circ$ 、 $54.434^\circ$ , 而锐钛矿的分别为  $25.281^\circ$ 、 $37.800^\circ$ 、 $48.049^\circ$ 。由图 1 可见, 不同浓度的  $\text{TiCl}_4$  溶液制备得的二氧化钛为金红石型, 产物晶体各行射峰位置均与金红石型二氧化钛的标准卡片相吻合。我们得到的样品即具有较高的折射率, 无需再经过更高的温度处理来转晶型; 且峰型尖锐对称, 晶体具有较好的结晶度。

### 2.2 扫描电镜分析

扫描电镜测试在日本日立公司 HITACHZ S-4800 扫描电镜上进行, 图 2 分别是制备得到的  $\text{TiO}_2$  颗粒和市售钛白的 SEM 图片。其中 R902 为杜邦公司的钛白产品, JR1000 为日本帝国化工公司(Tayca Corporation)的钛白产品, 由图 2 可以看出, R902 为纳米级不规则钛白颗粒, JR1000 为微米级片形钛白; 我们制备的 A, B 和 C 样  $\text{TiO}_2$  均具有较好的球形度, D 样由于前驱体浓度较大, 水解速度过快而生成的球形有破裂, 而 A 和 B 样表面没有 C 和 D 样表面光滑。

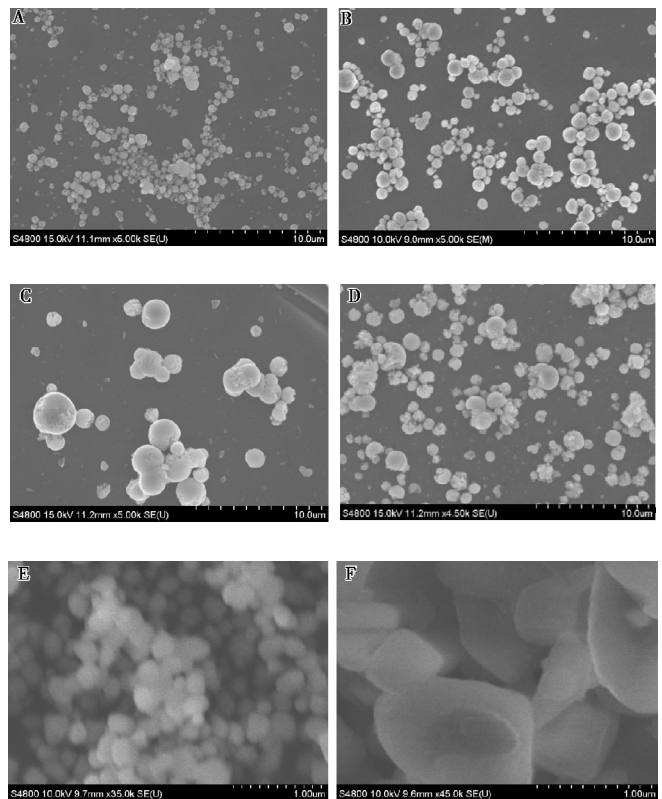


图 2  $\text{TiO}_2$  粉体(A~D) R902(E) 和 JR1000(F) 的 SEM 光谱图

Fig. 2 SEM spectrum of  $\text{TiO}_2$  powders (A~D), R902 (E) and JR1000 (F), respectively

### 2.3 粒度分布分析

图 3 是利用动态激光散射粒度仪, 得到不同浓度制备得的  $\text{TiO}_2$  粉体的粒径分布图。

从图 3 中可以看出, 随着前驱体浓度的增大, 制备得到的  $\text{TiO}_2$  的平均粒径不断增大, 分别为  $0.621 \mu\text{m}$ 、 $0.767 \mu\text{m}$ 、 $1.195 \mu\text{m}$ 、 $1.228 \mu\text{m}$ ; 样品在  $1 \mu\text{m}$  左右的体积分布不断增加, 而在较低粒径范围的体积分布略有下降。四个样品的颗粒粒径均在  $0.2 \sim 1.25 \mu\text{m}$  范围有较好的分布, 且以此得到的粒径分布和扫描电子显微镜观察到的干燥颗粒粒径分布基本一致。

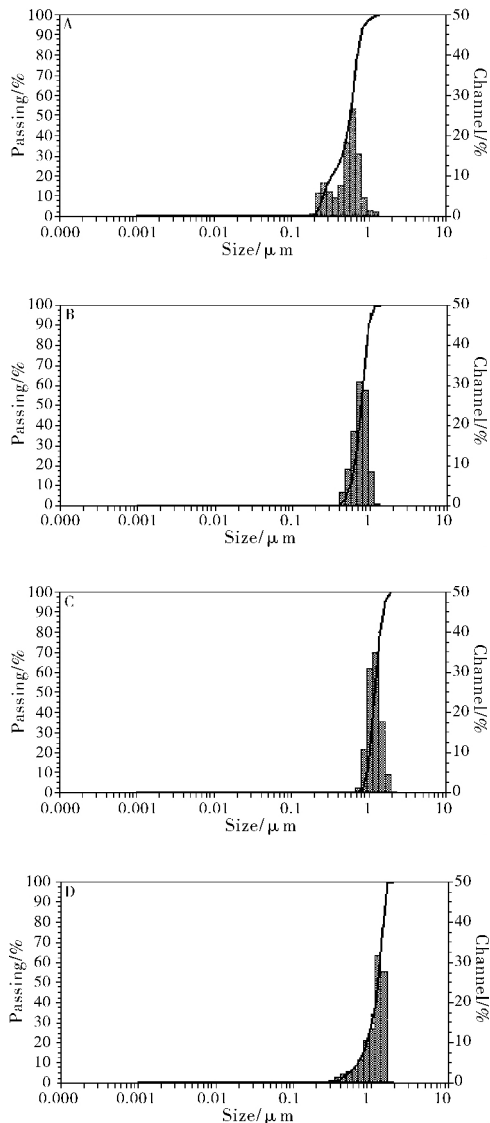


图3 不同  $\text{TiCl}_4$  浓度制备得到的  $\text{TiO}_2$  的粒径的分布图  
Fig. 3  $\text{TiO}_2$  particle size distribution map of the preparation of  $\text{TiCl}_4$  concentration

## 2.4 热反射比影响分析

采用 CARY 5000 紫外-可见-近红外分光光度计配套的螳螂爪式漫反射附件,以  $\text{BaSO}_4$  为参比样,测试了样品在波长为 400 ~ 2500 nm 范围的相对反射比。图 4 即为样品的漫反射光谱。

图 4 中 R902 和 JR1000 是热反射涂料配方中起关键反射性能的市售钛白。由图 4 中样品的反射比光谱可以看出制备的金红石型  $\text{TiO}_2$  粉体在可见光和近红外光波段的反射比均明显高于 R902 和 JR1000,这也证实了球形形貌的粉体材料对光具有更强的反射作用;随前驱体浓度的升高, $\text{TiO}_2$  颗粒粒径分布向大粒径范围移动,由光谱图可以看出随粒径的增大,粉体对近红外光波段的反射比有明显的增加,也由于大粒径颗粒对整个波段光反射比的贡献,样品在可见光波段的反射比也有略微的增加,这也和  $\text{TiO}_2$  颗粒表面光滑度的增加有一定的关系;同时,也可以看出,由于 R902 的平均粒径为 500 nm,而 JR1000 主要是微米级钛白,故在可见光波段 R902 的光反射比优于 JR1000。

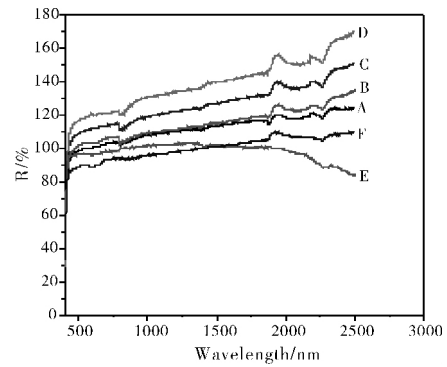


图4  $\text{TiO}_2$  粉体(A~D)、R902(E)和JR1000(F)的漫反射光谱  
Fig. 4 Diffuse reflection spectrum of  $\text{TiO}_2$  powders (A~D), R902 (E) and JR1000 (F), respectively

## 3 结论

(1) 二氧化钛粉体颜料的化学性质、形貌和粒径是影响涂层反射比的重要因素。

(2) 球形形貌的金红石型二氧化钛对光具有较高的反射比,且粉体表面粗糙度越小,粒径越大,粉体对可见-近红外波段光的反射比越大,以粒径主要分布在 200 ~ 1250 nm 为优。

## 参考文献

- [1] Robert F B, Lindsay V W. Principles and Formulations for Organic Coating with Tailored Infrared properties [J]. Progress in Organic Coating, 1992, 20(20): 1-25.
- [2] McFarland E W, Tang J. A photovoltaic device structure based on internal electron emission [J]. Nature, 2003, 421(6923): 616-618.
- [3] Chen H Y, Hou J, Zhang S, et al. Polymer solar cells with enhanced open-circuit voltage and efficiency [J]. Nature Photonics, 2009, 3(11): 649-653.
- [4] Paul B. Building energy efficiency and fire safety aspects of reflective coating [J]. Energy and buildings, 1995, 22(3): 187-191.
- [5] Levinson R, Berdahl P, Akbari H. Solar spectral optical properties of pigments - Part I: Model for deriving scattering and absorption coefficients from transmittance and reflectance measurements [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2005, 89(4): 319-349.
- [6] Levinson R, Berdahl P, Akbari H. Solar spectral optical properties of pigments - Part II: Model survey of common colorants [J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2005, 89(4): 351-389.
- [7] 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.
- [8] Hugo, G. Coating material with reflective properties in two wavelength ranges, and absorbent properties in a third wavelength range [P]. US: 6017981, 2000-01-25.
- [9] Santamouris M, Pavlou K, et al. Recent progress on passive cooling techniques: Advanced technological developments to improve survivability levels in low-income households [J]. Energy & Buildings, 2007, 39(7): 859-866.
- [10] 郭年华, 陈先, 陈绍平, 等. 太阳热反射涂料 [J]. 涂料工业, 1999(4): 37-39.
- [11] 郭清泉, 邓淑华, 黄惠民, 等. 涂层日光热反射能力与反射材料粒径及聚集状态的关系 [J]. 涂料工业, 2007, 37(1): 18-21.
- [12] 陆洪彬, 陈建华, 冯春霞, 等. 新型太阳热反射隔热涂料的研制 [J]. 太阳能学报, 2008, 29(12): 1522-1526.

(下转第 83 页)

间的评价, 以生物柴油的收率来评价催化剂的稳定性, 从图 8 可以看出, 催化剂在反应器中能够连续运行 120 h 后, 生物柴油的收率始终维持在 80% 左右, 并未发生明显的变化, 表明该催化剂仍具有良好的稳定性。

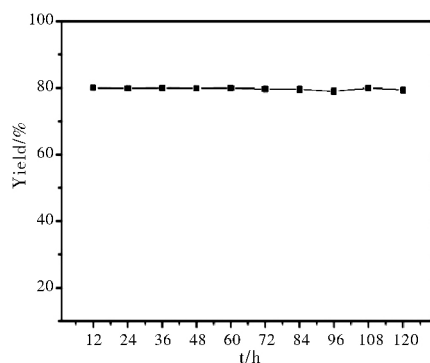


图 8 催化剂稳定性评价

Fig. 8 Evaluation of catalyst Stability

## 2.4 产品油物性分析

表 3 生物柴油的性质  
Table 3 Properties of biodiesel

油品类型	密度/ (g/cm <sup>3</sup> )	十六 烷值	粘度(40 °C) / (mm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup> )	溴价/ (mgBr · g <sup>-1</sup> )	酸值/ (mgKOH · g <sup>-1</sup> )
地沟油	0.91	-	76.00	1.07	1.50
产品油	0.76	>60	4.92	0.53	1.48

从表 3 可以看出反应生成的柴油具有较高的十六烷值, 可作为改善石化柴油十六烷值的添加组分。但是凝点、冷滤点较

大, 低温流动性较差。经过加氢反应得到的油品溴价明显降低; 酸值变化不大。

## 3 结 论

通过分部浸渍制备的催化剂 NiMoW/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 活性金属分散均匀, 具有较高的加氢脱氧活性。在反应温度 380 °C、压力 5.0 MPa、液时空速为 1.0 h<sup>-1</sup> 时, 地沟油在此催化剂上脱氧率较高, 反应氢耗低, 柴油收率达到了 84.63%, 接近理论范围。

### 参考文献

- [1] 赵光辉, 佟华芳, 李建忠, 等. 生物柴油产业开发现状及应用前景[J]. 化工中间体 2013(2): 6-10.
- [2] 钱伯章. 国外石油公司加快涉足生物燃料研发与生产[J]. 精细石油化工进展 2010, 11(04): 54-58.
- [3] 王红娜, 马晓建. 废油脂制备生物柴油的技术现状及前景展望[J]. 油脂工程与技术 2010(2): 29-32.
- [4] 段宝荣, 谭树志. 地沟油检测技术及应用进展[J]. 西部皮革 2011, 33(12): 51-54.
- [5] 张超, 聂红, 高晓冬, 等. 棕榈油加氢脱氧反应的规律[J]. 石油学报石油加工, 2014, 30(4): 587-594.
- [6] Hong-yan Wang, Tain-tian Jiao, Zeng-xi Li, Chun-shan Li. Study on palm oil hydrogenation for clear fuel over NiMoW/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZSM-5 catalyst[J]. Fuel Processing Technology 2015, 139: 91-99.
- [7] 杨骏, 陈满英, 任杰. Mo、W 对 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂加氢脱氧性能的影响[J]. 化工进展 2005(12): 1386-1389.
- [8] 朱洪法. 催化剂载体制备及应用技术[M]. 北京: 石油工业出版社, 2002: 195-210.
- [9] Majhi A, Pugazhenti G, Shukla A. Comparative Study of Ultrasound Stimulation and Conventional Heating Methods on the Preparation of Nanosized γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49(10): 4710-4719.

(上接第 38 页)

- [13] 殷燕子, 曹阳, 刘秀生, 等. 颜填料对太阳热反射涂料性能的影响[J]. 电镀与涂饰 2006, 25(3): 36-39.
- [14] 陈明凤, 彭红, 谢厚礼, 等. 外墙隔热涂料的功能填料掺量优化[J]. 涂料工业 2010, 40(8): 56-59.
- [15] 王夏夏, 王群英, 熊君山, 等. 外墙反射隔热涂料的研制[J]. 涂料工业 2011, 41(3): 49-52.
- [16] 陈国栋, 涂伟萍, 程江. 太阳热反射涂料的研究[J]. 涂料工业, 2002, 32(1): 3-5.
- [17] Xu W, Shen S. Infrared radiation and reflection in an inhomogeneous coating layer on a substrate[J]. Applied optics, 1992, 31(22): 4488-4496.