

# 高反射比纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备

李国栋 陈秉辉 黄佳龙 肖宗源\*

(厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

**摘要** 采用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub>, 利用紫外-可见-近红外分光光度计测定样品在 400~2500 nm 的反射率。系统研究了制备条件对样品反射率的影响, 并确定了最佳制备条件。所制备的纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的平均反射率大于 110%, 明显高于市售的太阳热反射粉, 该粉体能够作为良好的太阳热反射涂料颜填料。

**关键词** 纳米 TiO<sub>2</sub>, 测定, 反射比, 溶胶-凝胶法, 太阳热反射涂料

## Preparation of nano-TiO<sub>2</sub> with high reflectance

Li Guodong Chen Binghui Huang Jialong Xiao Zongyuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** Nano-TiO<sub>2</sub> were prepared with sol-gel method, and the reflectance of nano-TiO<sub>2</sub> in the range of 400–2500 nm was determined by UV-VIS-NIR spectrophotometer. The effects of preparing conditions on reflectance were systematically investigated, and the optimum preparing conditions were obtained. The average reflectance of nano-TiO<sub>2</sub> was larger than 110%, apparently higher than that of the marketable solar reflective powders. This powder can be used as good fillers in solar reflective coatings.

**Key words** nano-TiO<sub>2</sub>, determination, reflectance, sol-gel method, solar reflective coating

太阳热反射涂料是一种功能性涂料, 目前, 国内外对这种涂料进行了大量研究。

太阳热反射涂料中, 起到热反射作用的主要有两部分: 成膜物质和颜料。用于太阳热反射涂料的树脂, 必须对可见光和近红外光有较低的吸收率, 而涂料常用的树脂基本上都可以满足, 所以颜料对涂料热反射性能的影响是主要的<sup>[1]</sup>。因此, 要求选用的颜料对可见光和红外光的吸收率要小; 对太阳光的散射能力要大。颜料的散射能力取决于颜料与树脂的折光指数的差值, 因为合成树脂乳液的折光指数很低, 在这里可以忽略, 所以折光指数越高的颜料其散射率越大。金红石型钛白粉的折光指数达 2.8, 反射系数不小于 80%, 位居颜料之首, 而纳米 TiO<sub>2</sub> 因其易得、耐腐蚀、对光稳定等优点而备受关注<sup>[2]</sup>, 同时纳米复合涂料的各项性能也均高于原涂料<sup>[3]</sup>。因此, 金红石型纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体成为我们制备颜料的首选<sup>[4]</sup>。

本实验以钛酸丁酯为原料, 利用溶胶-凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体, 通过 Varian Cary 5000 紫外-可见-近红外分光光度计测试样品在 400~2500nm 的漫反射率, 通过改变实验条件, 研究和讨论滴加条件、反应温度、pH 值、反应物的体积比、溶胶的分散方式、煅烧温度等对纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体漫反射率的影响, 获取制备高漫反射率纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体的最佳条件。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

钛酸丁酯(化学纯), 冰乙酸(分析纯), 硫酸铵(分析纯),

无水乙醇(分析纯), 浓盐酸(分析纯), 均为国药集团化学试剂有限公司

### 1.2 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; KQ 50E 型超声波清洗器, 昆山市超声仪器有限公司; DZF-6020 型真空干燥箱, 巩义市予华仪器有限责任公司; SXL-1002 型程控箱式电阻炉, 上海精宏实验设备有限公司; CARY 5000 紫外-可见-近红外分光光度计, 美国瓦里安公司; Panalytical Xpert PRO X 射线衍射仪, 荷兰帕纳科(PANalytical)公司; S-4800 冷场发射电子显微镜, 日本 Hitachi 公司。

### 1.3 实验工艺流程

实验工艺流程如图 1 所示。

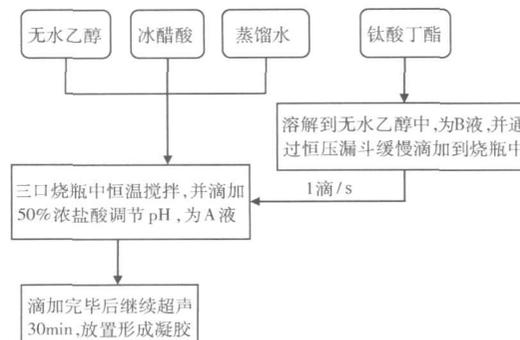


图 1 TiO<sub>2</sub> 粉体制备工艺流程

基金项目: 福建省自然科学基金(2009J05036)资助

作者简介: 李国栋(1981-), 男, 硕士研究生, 目前主要从事太阳热反射和红外隐形涂料颜填料方面的研究工作。

联系人: 肖宗源(1974-), 男, 副教授, 目前主要从事太阳热反射涂料方面的研究工作。

## 2 结果与讨论

### 2.1 滴加顺序对 TiO<sub>2</sub> 粉体漫反射率的影响

实验中控制温度在 40 °C、pH 值为 3 左右,取钛酸丁酯 5 mL、反应物的体积比 V(钛酸丁酯): V(乙醇): V(冰乙酸): V(水) = 1: 6: 2: 0.3,滴加速率为 1 滴/s,采用不同的滴加顺序,滴加完毕后磁力搅拌 30 min,放置形成凝胶后于 60 °C 真空干燥 24h,研磨后于 600 °C 煅烧,按不同滴加顺序所得 TiO<sub>2</sub> 粉体的漫反射光谱见图 1。

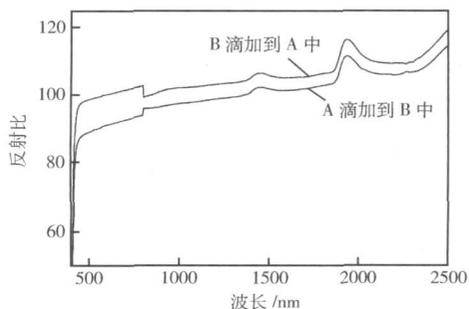


图 1 不同滴加顺序制得的 TiO<sub>2</sub> 的漫反射光谱

实验过程中,滴加顺序对其凝胶时间改变不大,但对样品的漫反射率有较大的影响。从图 1 可得,将钛酸丁酯醇溶液(B液)滴加到水的乙醇溶液(A液)中所制得的样品的凝胶时间较长,具有较高的漫反射率。这是因为两种滴加方式的反应体系不同: B液滴加到 A液中,由于 A液中有大量的冰醋酸存在,醋酸在该体系中不仅作为负催化剂作用,还起到分散作用,能够使水解缩聚物更快更均匀地分散在乙醇溶剂中,因而使 Ti(OH)<sub>n</sub> 和 Ti-O-Ti 金属氧桥聚合物分布更加均匀,同时促使 TiO<sub>2</sub> 具有更好的结晶度。

### 2.2 滴加速率对 TiO<sub>2</sub> 粉体漫反射率的影响

在上述实验其它条件保持不变的情况下,仅改变滴加速率所得的 TiO<sub>2</sub> 粉体的漫反射光谱如图 2 所示。

实验过程中,滴加速率越快,其形成凝胶的时间越短,漫反射率越低。钛酸丁酯水解是一个反应速率很快的反应,因此需要加入负催化剂(冰醋酸)来抑制其过快的反应速率。滴加速率越慢,所制得的溶液胶会更加均匀、稳定,水解反应控制得更好,胶凝时间也会得以延长,所得 TiO<sub>2</sub> 粉体晶粒生长得更加均匀、完好,也就具有更高的漫反射率。

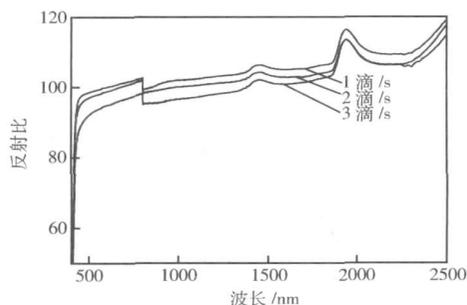


图 2 不同滴加速率下制得的 TiO<sub>2</sub> 的漫反射光谱

### 2.3 反应 pH 值对 TiO<sub>2</sub> 粉体漫反射率的影响

保持 2.1 中其它实验条件不变,仅改变反应的 pH 值所得的 TiO<sub>2</sub> 粉体的漫反射光谱如图 3 所示。

实验结果显示,随着 pH 值的减小,凝胶时间逐渐延长。这可能是溶液中的 [Ti(OH)<sub>n</sub>]<sup>(4-n)+</sup> 水合离子部分电离出的 OH<sup>-</sup> 与溶液中的 H<sup>+</sup> 反应,在一定时间内生成了相对稳定的 Ti<sup>4+</sup>,因而延长了胶凝时间。此外,溶液较强的酸性能较大幅度地抑制了水分子的电离,从而可抑制钛酸丁酯的进一步水解。

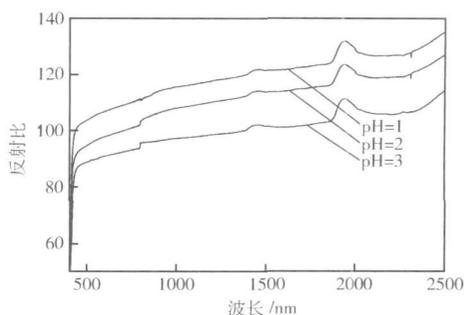


图 3 不同 pH 值条件下制得的 TiO<sub>2</sub> 的漫反射光谱

由图 3 可知, pH 值越低,所制得样品的漫反射率越高。正如大多数的文献报道的盐酸起负催化作用, pH 值越低,钛酸丁酯水解反应速率越慢。同时,加入的盐酸能使胶体颗粒表面带有一定量的正电荷,在胶粒周围形成双电层结构,阻止颗粒间的相互团聚,能够减缓缩聚反应的反应速率,形成凝胶的时间越长,晶型也更加完美,因此具有更高的漫反射率。

### 2.4 反应温度对 TiO<sub>2</sub> 粉体漫反射率的影响

保持 2.1 中其它实验条件不变,仅改变反应的温度,所得的 TiO<sub>2</sub> 粉体的漫反射光谱如图 4 所示。

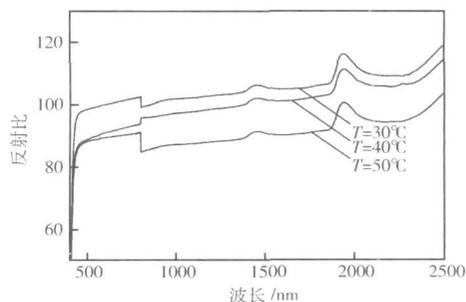


图 4 不同反应温度下制得的 TiO<sub>2</sub> 的漫反射光谱

实验过程中,反应温度越高,胶凝时间大大缩短,溶胶越不稳定。此外,温度升高时,有机溶剂和水均会有部分挥发,使得水解缩聚反应物的浓度增大,聚合物的浓度也增大,加速了缩聚反应的进程,从而使凝胶时间缩短。因此,导致了最后得到的 TiO<sub>2</sub> 粒径越大,结晶程度不均一,反射率也随之降低。

### 2.5 溶胶分散方式对 TiO<sub>2</sub> 粉体漫反射率的影响

保持 2.1 中其它实验条件不变,仅改变反应的分散方式(磁力搅拌和超声分散),所得的 TiO<sub>2</sub> 粉体的漫反射光谱如图 5 所示。

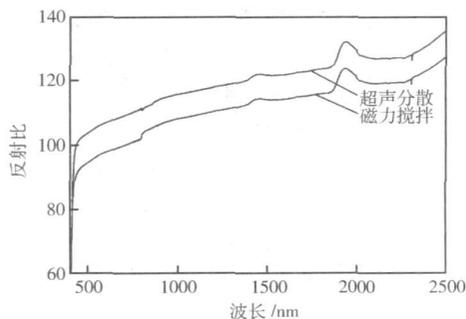


图 5 不同溶胶分散方式下制得的 TiO<sub>2</sub> 的漫反射光谱

实验过程中, 两种分散方法形成凝胶的时间无明显差异, 但是超声分散法所得的样品却具有更高的漫反射率。这可能是在钛酸丁酯醇溶液(B液)滴加过程中, 水解和缩聚反应同时进行, 滴加完毕后, 已有部分的 Ti(OH)<sub>n</sub> 进行了缩合反应, 形成了缩合程度不均一的金属-氧桥聚合物, 在超声分散的过程中, 聚合物的金属-氧桥键断裂, 形成均一的 Ti(OH)<sub>n</sub> 溶胶, 继而形成聚合程度较为均一的聚合物, 使得粒径、结晶度分布较为均匀, 同时也具有较高的漫反射率。

### 2.6 反应物的体积比对 TiO<sub>2</sub> 粉体漫反射率的影响

实验结果显示, 无水乙醇、冰醋酸的体积量越多、水的体积越少, 所得样品的漫反射率越高, 同时其凝胶时间越长。在该反应中: (1) 水作为钛酸丁酯水解的反应物, 钛酸丁酯与水反应的理论摩尔比为 1:4, 体积比为 1:0.2, 因此随着水量的增加, 钛酸丁酯水解速率加快。(2) 乙醇作为溶剂, 能够抑制钛酸丁酯的水解反应, 随着乙醇量增加, 胶凝时间明显增加, 这是因为随着乙醇量增加, 钛酸丁酯的浓度减小, 水解单体 [Ti(OH)<sub>n</sub>]<sup>(+)</sup> 不容易接触碰撞, 交联成链的可能性较小, 聚合反应速度较小, 凝胶时间较长; 反之, 凝胶时间较短。(3) 冰醋酸作为抑制剂(负催化剂)和稳定剂, 由于冰醋酸的加入, 醋酸根离子配体对钛醇盐的络合稳定作用, 在一定程度上抑制了上述水解反应进程, 使水解反应速度趋于缓慢。随着抑制剂量的增加, 凝胶时间有所增长; 但当达到一定量时, 抑制剂对反应的影响就不是很大, 这是因为多余的抑制剂对体系起到了稀释作用。

在经过一系列实验后, 考虑到凝胶时间不能太长, 选定了在较高漫反射率基础上、凝胶时间适宜的反应物体积比, 即反应物的体积比为 V(钛酸丁酯): V(乙醇): V(冰乙酸): V(水) = 1:6:2:0.3, 其对应的摩尔比为 1:90:12:6。

### 2.7 煅烧温度对 TiO<sub>2</sub> 粉体反射率和晶型的影响

#### 2.7.1 煅烧温度对 TiO<sub>2</sub> 粉体漫反射率的影响

实验中发现, 制得的凝胶经真空干燥、研磨后的粉体呈淡黄色。将该粉体置于 400℃ 煅烧 3h 后, 颜色加深, 得到的不是白色粉体; 置于 600℃ 煅烧 3h 后得到的为白色粉体; 置于 800℃ 煅烧 3h 后得到的粉体比 600℃ 的白皙。不同煅烧温度下 TiO<sub>2</sub> 粉体的漫反射光谱如图 6 所示。

从图 6 可知, 随着煅烧温度的升高, 凝胶颗粒之间烧结性差, 产物干燥时收缩大<sup>[5]</sup>, 样品的漫反射率有较大的提高。800℃ 煅烧条件下所得的样品漫反射率比 600℃ 时高, 可能是样品中的杂质被进一步除去, 也可能是 TiO<sub>2</sub> 的晶型由锐钛矿

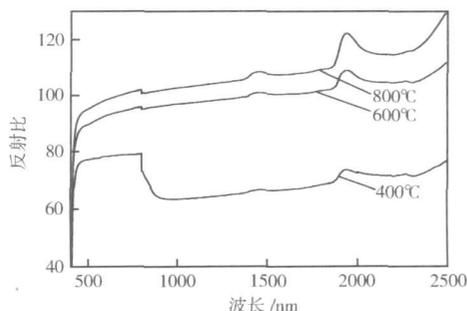


图 6 不同煅烧温度下制得的 TiO<sub>2</sub> 的漫反射光谱

型向金红石型转变, 因此我们对样品进行 X 射线衍射分析。

#### 2.7.2 煅烧温度对 TiO<sub>2</sub> 粉体晶型的影响

采用荷兰帕纳科(PANalytical)公司的 Panalytical X'pert PRO X 射线衍射仪分别对不同温度下(600℃、700℃和 800℃)焙烧的 TiO<sub>2</sub> 粉体进行 XRD 分析, 结果如图 7 所示。

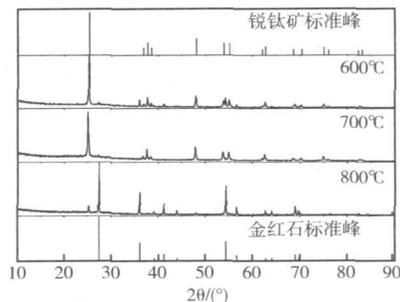
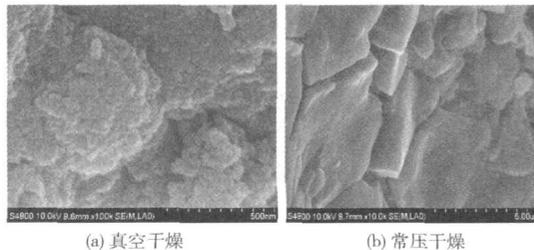


图 7 不同煅烧温度下 TiO<sub>2</sub> 的 XRD 图谱

从图 7 可看出, 经 600℃ 煅烧的 TiO<sub>2</sub> 具有很强的衍射峰强度, 且峰宽度窄小, 说明此时 TiO<sub>2</sub> 晶体已经完全形成; 与锐钛矿标准峰对比, 从峰的位置可以判断出生成的晶型完全为锐钛矿型。从图 7 还可看出, 经 700℃ 煅烧后, 仍为锐钛矿型, 但晶型的结晶度更加完好。经 800℃ 煅烧的 TiO<sub>2</sub> 的衍射峰中原有锐钛矿型晶体的衍射峰几乎完全消失, 但还有少量锐钛矿型存在(2θ=25.4 处仍有一个强度很弱的衍射峰), 与金红石标准峰对比, 可以断定锐钛矿型晶体已经几乎完全转变为金红石型晶体, 并且生成的金红石型 TiO<sub>2</sub> 的结晶度很好。由此可知, 溶胶-凝胶法制得的 TiO<sub>2</sub> 粉体晶型的转变温度在 700~800℃, 并且金红石晶型 TiO<sub>2</sub> 粉体的漫反射率比锐钛矿型高。

### 2.8 TiO<sub>2</sub> 凝胶的形貌分析

采用日本 Hitachi 公司的 S4800 冷场发射电子显微镜观察 TiO<sub>2</sub> 干凝胶的表面形态, 见图 8。



(a) 真空干燥 (b) 常压干燥

图 8 TiO<sub>2</sub> 凝胶干燥后的扫描电镜图

由图 8 可知,溶胶-凝胶法制备所得的 TiO<sub>2</sub> 凝胶在干燥过程中聚集在一起,但真空干燥所得的干凝胶比较松散,而常压干燥所得的干凝胶比较密实。从图 8(a) 可看到 TiO<sub>2</sub> 凝胶的原始颗粒,其粒径在 20nm 左右,而且分布较均匀。在实验中还发现,常压干燥所得的干凝胶的硬度比真空干燥的大,且不容易研磨,在同一温度煅烧后所得的样品的漫反射率比真空干燥的低。这可能是常压干燥所得的干凝胶中 TiO<sub>2</sub> 团聚比较严重,因此导致漫反射率的降低。

### 3 结语

通过改变实验条件,研究和讨论了不同因素对 TiO<sub>2</sub> 粉体漫反射率的影响。当钛酸丁酯醇溶液滴加到水的乙醇溶液时,滴加速度越慢、反应温度越低、pH 值越小和乙醇用量越多,则形成凝胶的时间越长,TiO<sub>2</sub> 粉体的漫反射率越高。同时,采用超声分散法和提高粉体的煅烧温度也能提高 TiO<sub>2</sub> 粉体的漫反射率。最终获得了制备高漫反射率 TiO<sub>2</sub> 粉体较为合适的条件,即:温度  $T = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 1$ ,滴加速度为 1 滴/s,反应物的体积比  $V(\text{钛酸丁酯}):V(\text{乙醇}):V(\text{冰乙酸}):V(\text{水}) = 1:6:2:0.3$ ,采用超声分散法,60 $^{\circ}\text{C}$  真空干燥 24h,

煅烧条件为 800 $^{\circ}\text{C}$  (3h)。所得样品的平均漫反射率在 110% 以上(以硫酸钡作为测试基线),优于国内现有同种产品的水平。如能处理好该粉体在热反射涂料中添加时的团聚等问题,相信该纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体在未来将有广阔的市场前景。

### 参考文献

- [ 1 ] 殷燕子,曹阳,刘秀生,龚玲玲. 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.
  - [ 2 ] Chen Chunyun, Yao Yao, Wu Yongwei, et al. Preparation and antibacterial properties of negative ion coatings [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni, 2007, 46(增刊): 171-172.
  - [ 3 ] 才红. 纳米二氧化钛的制备及其在涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2009, 28(10): 63-66.
  - [ 4 ] 刘成楼. 耐沾污弹性太阳热反射隔热外墙乳胶漆的研制[J]. 现代涂料与涂装, 2007, 10(6): 21-24.
  - [ 5 ] 牛海丽,周仕学,杨敏建. 纳米二氧化钛的制备方法与半工业化生产[J]. 无机盐工业, 2010, 42(8): 41-43.
- 收稿日期: 2010-09-16  
修稿日期: 2010-11-01
- 
- (上接第 61 页)
- [ 4 ] Dilgin Y, Dursun Z, Nisli G, Gorton L. Photoelectrochemical investigation of methylene blue immobilised on zirconium phosphate modified carbon paste electrode in flow injection system [J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 542(2): 162-168.
  - [ 5 ] Feng J, Xu J, Chen H. Synergistic effect of zirconium phosphate and Au nanoparticles on direct electron transfer of hemoglobin on glassy carbon electrode [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005, 585(1): 44-50.
  - [ 6 ] 孔泳,穆绍林. 硫堇的电化学聚合及聚硫堇的性质[J]. 物理化学学报, 2001, 17(4): 295-299.
  - [ 7 ] 杨辉,李长志,陆天虹,等. 甲醇在铂微粒修饰的聚硫堇电极上的电催化氧化[J]. 物理化学学报, 1997, 13(6): 542-547.
  - [ 8 ] Li W, Liang C, Qiu J, et al. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell [J]. Carbon, 2002, 40(5): 791-794.
  - [ 9 ] Wang M Y, Chen J H, Fan Z, et al. Ethanol electro oxidation with Pt and Pt/Ru catalysts supported on carbon nanotubes [J]. Carbon, 2004, 42(15): 3257-3260.
  - [ 10 ] Tang H, Chen J H, Huang Z P, et al. High dispersion and electrocatalytic properties of platinum on well aligned carbon nanotube arrays [J]. Carbon, 2004, 42(1): 191-197.
  - [ 11 ] Li W Z, Liang C H, Zhou W J, et al. Homogeneous and controllable Pt particles deposited on multi wall carbon nanotubes as cathode catalyst for direct methanol fuel cells [J]. Carbon, 2004, 42(2): 436-439.
  - [ 12 ] Rajesh B, Ravindranathan Thampi K, Bonard J M, et al. Carbon nanotubes generated from template carbonization of polyphenyl acetylene as the support for electrooxidation of methanol [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(12): 2701-2708.
  - [ 13 ] Niu L, Li Q, Wei F, et al. Electrochemical impedance and morphological characterization of platinum modified polyaniline film electrodes and their electrocatalytic activity for methanol oxidation [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 544: 121-128.
  - [ 14 ] 欧朝凤,袁若,柴雅琴,等. 基于硫堇/碳纳米管修饰金电极的过氧化氢生物传感器[J]. 分析化学, 2007, 35(7): 1011-1014.
  - [ 15 ] He Zhibin, Chen Jinhua, Liu Dengyou, et al. Electrodeposition of Pt/Ru nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic properties for methanol electrooxidation [J]. Diamond and Related Materials, 2004, 13(12): 1764-1772.
- 收稿日期: 2010-09-21  
修稿日期: 2011-02-25