



氧化锆-氧化钛复合粉体的制备与性能

周 坤^{1 a, b, 2 a, b}, 王晓琦^{1 a, b, 2 a, b}, 宋国林^{1 a, b}, 唐国翌^{1 a, b, 2 a, b}

(1. 清华大学深圳研究生院 a. 新材料研究所; b. 深圳市清洁生产重点实验室, 广东 深圳 518055;

2. 清华大学 a. 先进材料教育部重点实验室; b. 材料科学与工程系, 北京 100084)

摘要:为了制备具有高反射、高红外辐射性能的粉体,采用溶胶-凝胶法,在氧化锆基体表面沉积一层氧化钛前驱体,煅烧后得到氧化锆-氧化钛复合粉体;对制备的复合粉体进行热重、物相及形貌分析,并测试其反射、红外辐射性能。结果表明,氧化锆-氧化钛复合粉体在 0.41~2.5 μm 波段反射率提高约 10%,红外辐射率在 2.5~20 μm 波段有所下降,但是在大气窗口(波长为 8~13 μm)变化不大,仍具有较高值;当氧化钛包覆量(质量分数)为 4.8%时,复合粉体具有最佳性能。

关键词:氧化锆;氧化钛;反射率;辐射率

中图分类号:TB34

文献标志码:A

文章编号:1008-5548(2013)04-0010-05

Preparation and Properties of Zirconia-Titania Composite Powders

ZHOU Kun^{1 a, b, 2 a, b}, WANG Xiaoqi^{1 a, b, 2 a, b},
SONG Guolin^{1 a, b}, TANG Guoyi^{1 a, b, 2 a, b}

(1. a. Advanced Materials Institute; b. Shenzhen Key Laboratory of Clean Production, Graduate School at Shenzhen, Tsinghua University, Shenzhen 518055; 2. a. Laboratory of Advanced Materials;

b. Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: To obtain the powders with high reflectance and emissivity, zirconia particles were coated with titania precursor by sol-gel method. After calcination, zirconia-titania composite powders were synthesized. The prepared powders were studied through thermal, phase and morphological analysis, and their reflectance and emissivity were tested. The results show that the reflectance of the composite powders is about 10% higher than that of the uncoated powders in wavelength range from 0.41 to 2.5 μm . The emissivity decreases in wavelength range from 2.5 to 20 μm . But it shows little change and keeps high value in the wavelength range from 8 to 13 μm . The composite powders with mass fraction of 4.8% titania possess the optimum optical properties.

Key words: zirconia; titania; reflectance; emissivity

隔热涂料可有效降低涂覆表面与内部环境的温度,起到阻碍热量传递、降低能耗的作用,因而被广泛应用于建筑外墙、油罐外壁、汽车外壳、军事航天等领域^[1-3]。地球大气上界的太阳辐射能量分布为紫外光谱区 5%,可见光谱区 50%,近红外光谱区 45%^[1]。如果涂料能完全反射太阳光总能量约 95%的可见-近红外光,将获得极佳的隔热效果。R. Levinson 等^[4]将近红外反射屋瓦与普通瓦进行比较,可以使表面温度下降幅度高达 14 $^{\circ}\text{C}$ 。在大气窗口(波长范围为 8~13 μm),物体向外辐射的能量大于从周围大气中吸收的能量,从而产生表面降温的现象,被称为辐射致冷^[5]。如果涂料能将基体吸收的能量以红外辐射的方式通过大气窗口辐射到大气中,将进一步提高其隔热性能。理想的隔热材料应同时具备较高的可见-近红外反射率和红外辐射率。通常,单一的材料很难在可见-近红外波段、大气窗口兼具高的反射率及辐射率,因此考虑利用包覆工艺实现这 2 种性能的复合。

TiO_2 有非常高的折射系数,因而具备很高的可见及近红外光反射能力,常被用作反射颜料^[6]。钇稳定氧化锆以其较高的热稳定性和优异的红外辐射性能等被广泛应用于热障涂层、红外辐射涂料中^[7]。将二者进行复合,可使其在可见-近红外波段具备高反射率,在大气窗口具备高红外辐射率。本文中以钛酸丁酯为钛源,采用溶胶-凝胶法对钇稳定氧化锆进行包覆,得到氧化钛前驱体包覆氧化锆的粉体,经高温煅烧后制得氧化锆-氧化钛复合粉体;通过热重分析、X 射线衍射分析和扫描电镜对其进行表征,并用紫外-可见-近红外分光光度计和傅里叶红外光谱仪对复合粉体的反射、红外辐射性能进行研究。

1 试验

1.1 原料

原料包括:钇稳定氧化锆,平均粒径为 1 μm ,纯度为 99.9%(质量分数);柠檬酸、氨水、钛酸丁酯、聚乙烯吡咯烷酮,均为分析纯试剂;试验用水为去离子水。

1.2 复合粉体的制备

配置 200 mL 浓度为 1 mol/L 的柠檬酸溶液,将其

收稿日期:2013-02-02,修回日期:2013-02-25。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:50572045。

第一作者简介:周坤(1987—),男,硕士研究生,研究方向为无机纳米材料。

E-mail:zhouk1988@qq.com。

通信作者简介:唐国翌(1954—),男,博士,教授,研究方向为金属材料电致塑性加工技术及相变储能材料等。E-mail: tanggy@sztsinghua.edu.cn。

置于冰水中,然后缓慢滴入 51 mL 钛酸丁酯,同时滴入适量氨水,持续搅拌至溶液澄清,记为 A。将 5 g 钇稳定氧化锆粉末和 0.06 g 聚乙烯吡咯烷酮分散于 50 mL 去离子水中,记为 B。在 90 ℃水浴的条件下,将不同体积的 A 加入 B 中,搅拌直至液体挥发完全。根据 A 加入体积量的不同,将样品记为 S1—S4,S0 为空白样。试验参数如表 1 所示。最后,将样品放入管式炉,在空气氛下高温煅烧 2 h。

表 1 试验参数	
Tab. 1 Experiment parameters	
样品号	溶液 A 的体积/mL
S0	0
S1	5.5
S2	11.0
S3	22.0
S4	44.0

1.3 表征方法

采用 METTLER TGA/DSC 1 型热分析仪进行热重(TG)分析,预先将样品在 80 ℃条件下干燥 12 h,升温区间为 50~1 000 ℃,升温速率为 10 ℃/min。采用 X 射线衍射仪 (XRD,RIGAKU D/MAX 2500 型,Cu 靶,K α 射线,波长 λ 为 0.154 06 nm,扫描速率为 2 (°)/min)进行物相分析。将样品在 80 ℃下干燥 24 h 后喷金,采用 HITACHI S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM)进行形貌分析,采用 HORIBA EX-250 型能谱仪 (EDS)对样品进行元素分析。采用 Lambda 750 型紫外-可见-近红外分光光度计和 Tensor 27 型傅里叶红外光谱仪对复合粉体反射、红外辐射性能进行研究。红外辐射率通过测量样品相应波段的反射率换算得到,各波段测量方法如表 2 所示。测试时填入样品槽的粉体厚度一致且足够厚,以消除厚度对反射率的影响。

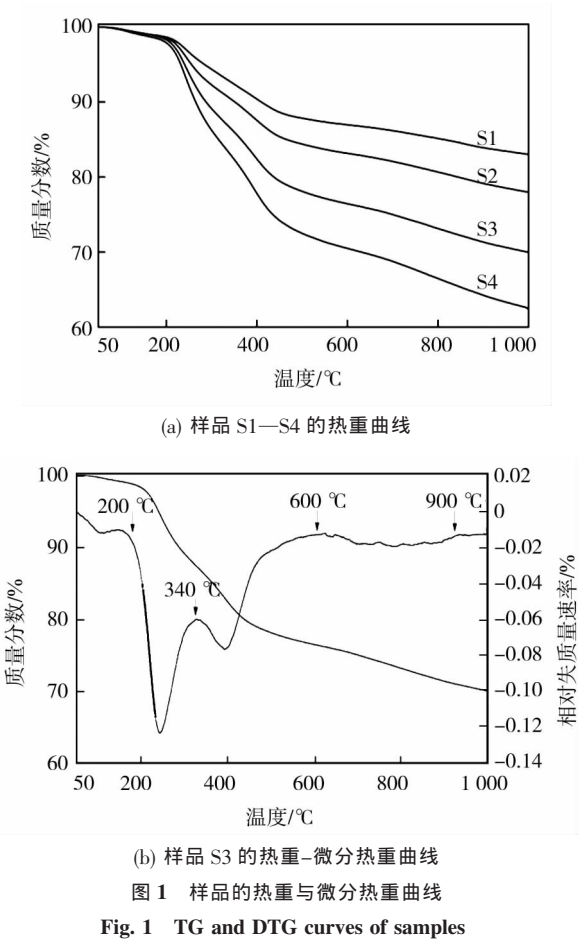
表 2 光学性能测试方法			
Tab. 2 Test methods of optical properties			
测量范围/ μm	光谱仪型号	附件类型	标准反射板
0.2~2.5	Lambda 750 UV-VIS-NIR	积分球附件	标准反射率白板
2.5~20.0	Tensor 27 IR	积分球附件	红外用镀金 标准反射板

2 结果与讨论

2.1 热重分析

图 1 所示为样品热重曲线及热重-微分热重 (DTG)曲线。由图可知,在 50~1 000 ℃范围内,各曲线均存在 4 个失质量台阶:50~200、200~340、340~600、600~1 000 ℃。第 1 个失质量台阶主要为物理吸附水脱去所致,第 2、3 个失质量台阶则分别对应丁酯链、

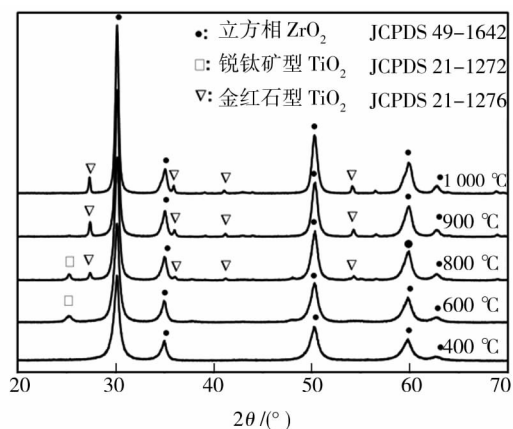
柠檬酸络合物的分解^[8-9],最后 1 个失质量台阶对应残留物的进一步碳化和羟基的缩合^[10]。样品 S1—S4 的总失质量分数分别为 17%、22%、30%、38%,这是由各样品中 TiO₂ 前驱体含量不同造成的。通过热重分析,确定了氧化钛前驱体的分解温度约为 600 ℃。为了进一步研究大气氛下煅烧温度对 TiO₂ 晶型转变的影响,对其进行了进一步热处理,以确定煅烧温度。



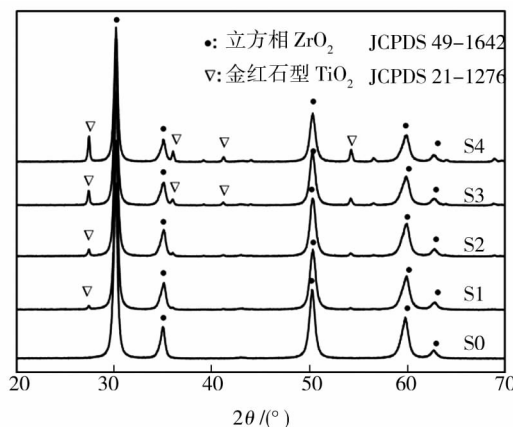
2.2 物相分析

将样品 S3 分别在 400、600、800、900、1 000 ℃煅烧 2 h,X 射线衍射谱图如图 2(a)所示。由图可知,所有谱线在衍射角 2θ 为 30.14、50.28、59.90°处均出现立方相 ZrO₂ 的衍射峰(JCPDS 49-1642),对应于包覆基体氧化锆。400 ℃以下,只观测到立方相 ZrO₂ 的衍射峰,说明该温度下氧化钛前驱体未产生晶型转变;600 ℃煅烧后, 2θ 为 25.36°处出现锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰(JCPDS 21-1272);800 ℃煅烧后, 2θ 为 27.34°处出现金红石型 TiO₂ 的衍射峰 (JCPDS 21-1276);900 ℃以后锐钛矿型 TiO₂ 的衍射峰完全消失。由此可见,氧化钛前驱体→锐钛矿型、锐钛矿型→金红石型转变温度分别在 400~600、600~800 ℃之间,900 ℃时锐钛矿型→金红石型转变完成。TiO₂ 的金红石型比锐钛矿型有更大的折射系数和更低的催化活性,因此表面包覆层为金红石型 TiO₂ 的复合粉体将具有更高的反射

能力和稳定性^[11]。据此,选定样品的煅烧温度为 900 ℃。图 2(b)为样品 S0—S4 经 900 ℃煅烧后的 X 射线衍射谱图。由图可知,样品 S1—S4 的谱线中只观测到金红石型 TiO₂ 的衍射峰,表明该温度下锐钛矿型 TiO₂ 已转变为金红石型。



(a) 样品 S3 在不同温度下煅烧



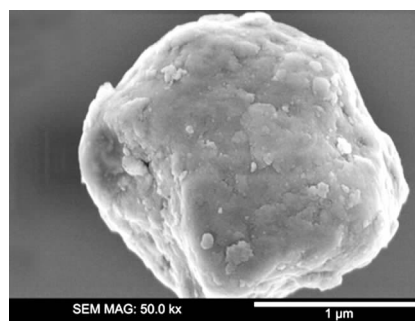
(b) 样品 S0—S4 在 900 ℃煅烧

图 2 不同温度下煅烧样品的 X 射线衍射谱图

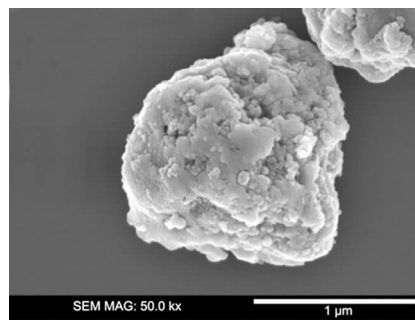
Fig. 2 XRD patterns of samples calcined at different temperatures

2.3 形貌分析

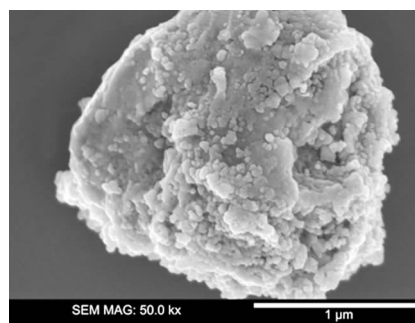
图 3(a)所示为钇稳定氧化锆包覆前的形貌。由图可知,包覆前颗粒表面光滑。图 3(b)、(c)所示为样品 S2、S3 经 900 ℃煅烧后相同放大倍数下的形貌。由图可知,钇稳定氧化锆表面有一层致密的尺寸约为 100 nm 的纳米级颗粒,并且这些纳米颗粒分散性较好,未出现明显的自团聚现象。图 3(d)为样品 S3 的低倍放大图像。可以看出,图中有均匀分散的粒径约为 1 μm 的复合颗粒,各颗粒表面包覆均匀。对样品 S1—S4 进行 EDS 分析,显示粉体中主要元素为 Zr、Ti、O,结合 XRD 分析,可以确定包覆在钇稳定氧化锆表面的即为金红石型 TiO₂。根据 EDS 测得的各元素含量,估算样品 S1—S4 中 TiO₂ 的含量,结果如表 3 所示。由表可知,通过增大初始反应物的体积,可以控制 TiO₂ 包覆量。



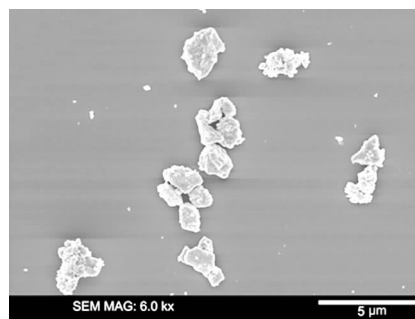
(a) 钇稳定氧化锆颗粒



(b) 900 ℃煅烧后的样品 S2



(c) 900 ℃煅烧后样品 S3 的高倍图像



(d) 900 ℃煅烧后样品 S3 的低倍图像

图 3 样品的扫描电镜图像

Fig. 3 SEM images of samples

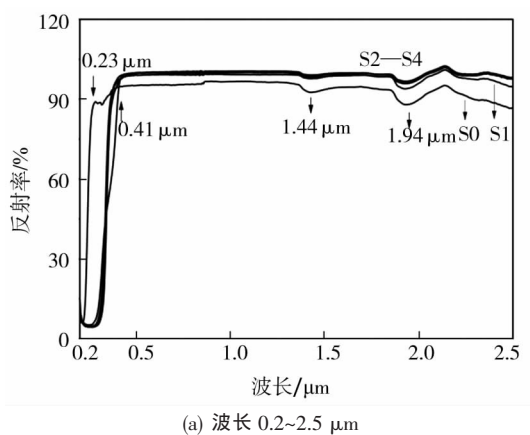
表 3 样品的 TiO₂ 含量及其红外辐射率

Tab. 3 TiO₂ contents of samples and infrared emissivities

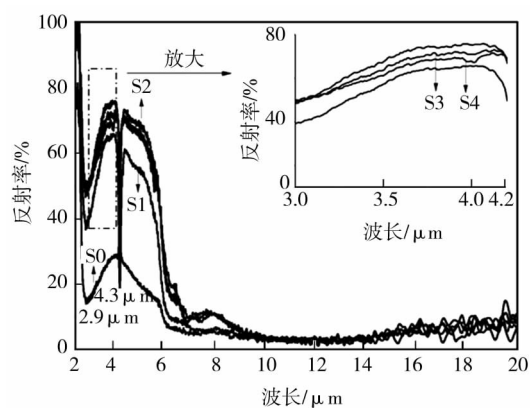
样品号	$w(\text{TiO}_2)/\%$	红外辐射率		
		2.5~8.0 μm	8.0~13.0 μm	2.5~20.0 μm
S0	0	0.906	0.970	0.950
S1	4.8	0.809	0.966	0.931
S2	9.1	0.739	0.959	0.919
S3	16.7	0.738	0.963	0.915
S4	28.6	0.730	0.960	0.912

2.4 反射及辐射性能分析

图4(a)所示为样品在紫外-近红外波段的反射率。由图可知,在0.41~2.5 μm 波段,包覆后各样品反射率均比包覆前提高了约10%,并且样品之间反射率相差不大。同时,光谱吸收带边从原来的0.23 μm 拓展至0.41 μm ,它们分别对应包覆前表面钇稳定氧化锆和包覆后表面 TiO_2 的吸收波长阈值,波长小于该值的紫外线均会被粉体吸收^[12];在近红外波段(0.78~2.5 μm)有2个小而宽的吸收峰(1.44, 1.94 μm),对应粉体表面羟基的吸收^[13-14],说明颗粒表面有少许吸附,且吸附状态对样品在红外波段的反射率有轻微影响。图4(b)所示为样品在中红外波段(2.5~20 μm)的反射率。由图可知,钇稳定氧化锆粉体表面包覆氧化钛后,2.5~8 μm 波段反射率变化最大,8~13 μm 波段次之,其余波段变化最小。在中红外波段,有2个相对窄而尖的吸收峰:2.9、4.3 μm ,分别对应粉体表面羟基和碳酸根的吸收^[15-16]。



(a) 波长 0.2~2.5 μm



(b) 2.5~20 μm

图4 900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后样品S0—S4在室温下的反射光谱

Fig. 4 Reflectance spectra of samples from S0 to S4 calcinated at 900 $^{\circ}\text{C}$ and measured at room temperature

辐射率表征的是实际物体辐射与黑体辐射的接近程度,计算公式^[17]如下:

$$e = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [1 - R(\lambda)] P(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} P(\lambda, T) d\lambda}, \quad (1)$$

式中: λ_1, λ_2 为积分区间的下限、上限波长, μm ; e 为红外辐射率; $R(\lambda)$ 为实物的光谱反射率; $P(\lambda, T)$ 为温度 T ($T=298\text{ K}$)条件下黑体的光谱辐射度, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot \mu\text{m})$ 。据此,计算粉体各波段的红外辐射率,结果如表3所示。由表可知,未包覆的钇稳定氧化锆颗粒辐射率最高;随着包覆量的提高,样品辐射率在各个波段都有所降低,其中2.5~8 μm 波段辐射率降低幅度最大,下降幅度最大约为19.4%,大气窗口(8~13 μm)辐射率下降最小,仅为1.1%,整个中红外波段(2.5~20 μm)下降约4%。

辐射致冷效果最明显的波段是大气窗口,而氧化锆-氧化钛复合粉体在该波段辐射率下降几乎可以忽略,同时其在可见-近红外波段的反射率大大提高,因此,该复合粉体是优秀的隔热颜填料。与其他样品相比,S1拥有最优的可见-近红外反射率和红外辐射率,即 TiO_2 的最佳包覆量(质量分数)为4.8%时,可以获得性能最佳的氧化锆-氧化钛复合粉体。

3 结论

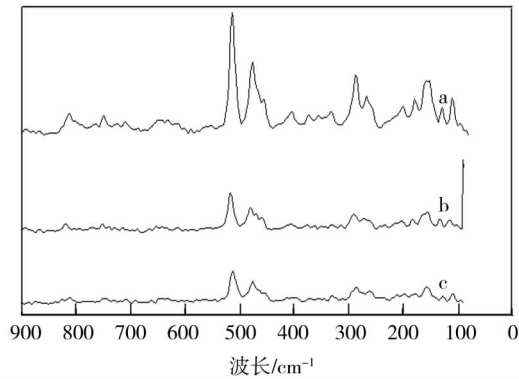
1)采用溶胶-凝胶法,在氧化锆表面沉积氧化钛的前驱体,经900 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后得到氧化锆-氧化钛的微纳米复合粉体,氧化钛的最佳包覆量(质量分数)为4.8%。

2)氧化锆-氧化钛复合粉体在0.41~2.5 μm 波段的反射率比包覆前的提高约10%,在2.5~20 μm 波段的辐射率低于包覆前的,而在大气窗口辐射率的下降几乎可以忽略。复合粉体辐射率随着包覆量的增加呈下降趋势。

参考文献(References):

- [1] BENDIGANVALE A K, MALSHE C V. Infrared reflective inorganic pigments[J]. Recent Patents on Chemical Engineering, 2008, 1 (1): 67-79.
- [2] WIJEWARDANE S, GOSWAMI D Y. A review on surface control of thermal radiation by paints and coatings for new energy applications[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16: 1863-1873.
- [3] 邹战军. 建筑隔热涂料综述[J]. 广东化工, 2010 (8): 49-51.
- [4] LEVINSON R, AKBARI H, REILLY J C. Cooler tile-roofed buildings with near-infrared-reflective non-white coatings[J]. Building and Environment, 2007, 42 (7): 2591-2605.
- [5] MASTAI Y, DIAMANT Y, ARUNA S T, et al. TiO_2 nanocrystalline pigmented polyethylene foils for radiative cooling applications: synthesis and characterization[J]. Langmuir, 2001, 17: 7118-7123.
- [6] 苏莹, 盖国胜, 杨玉芬, 等. 粉煤灰微珠- TiO_2 复合颗粒制备与性能表征[J]. 中国粉体技术, 2009, 15 (6): 45-48.
- [7] 欧阳德刚, 周明石, 张奇光, 等. 红外辐射涂料的组成与性能[J]. 钢铁研究, 1999, 1 (1): 30-33.
- [8] van de VELDE N, ARIN M, LOMMENS P, et al. Characterization of the aqueous peroxomethod for synthesis of transparent TiO_2 thin films[J]. Thin Solid Films, 2011, 519 (11): 3475-3479.

(下转第17页)



a—长石原矿; b—硅烷偶联剂 KH570 湿改性长石粉体;
c—硅烷偶联剂 KH570 微波辅助改性长石粉体。

图 4 长石粉体改性前、后的拉曼光谱图

Fig. 4 Raman spectra of feldspar powders before and after modification

和微波辅助法改性长石的拉曼谱图。由谱线 a 可知,长石原矿在 476、512 cm⁻¹ 附近出现其拉曼特征峰;476、512 cm⁻¹ 为 Si—O 的伸缩振动。样品谱线 a、b、c 的峰强度与峰积分面积(归一化值)如表 5 所示。由表可知,相对于谱线 a,谱线 b、c 在 476、512 cm⁻¹ 处峰的积分面积均减小,峰强度均明显减弱,且峰形变得钝而平。谱线 b、c 在 150、270、285 cm⁻¹ 处的吸收峰强度减弱至几乎消失,这主要是由于硅烷偶联剂中化学官能团与长石表面的 OH 基团发生反应,形成了氢键,并在一定的条件下发生缩合、脱水和固化,形成了共价键,并在长石表面形成包覆层,影响长石表面微观结构,从而导致长石骨架拉曼特征峰的强度降低、峰面积减小,进一步说明长石表面实现改性。结果表明,由于 KH570 在长石表面发生化学吸附和化学键合作用,产生了化学键,因此使得长石表面结构产生变化,这与 FTIR 分析结果相一致。

3 结论

1)界面接触角测试表明,采用硅烷偶联剂 KH570 及微波辅助法改性后,改性长石粉体的界面接触角明

表 5 长石粉体改性前后的拉曼光谱特征峰分析

Tab. 5 Analysis of Raman spectra characteristic peak for feldspar powders before and after modification

样品谱线	拉曼位移 512 cm ⁻¹ 处		拉曼位移 476 cm ⁻¹ 处	
	相对峰强度	峰积分面积 *	相对峰强度	峰积分面积 *
a	0.011 67	0.064	0.007 14	0.056
b	0.004 04	0.046	0.002 56	0.045
c	0.003 37	0.036	0.002 31	0.038

注: * 峰积分面积是归一化值。

显增大;微波辅助湿法改性能够明显提高长石粉体的疏水性。

2)傅里叶红外光谱及表面拉曼分析均表明,硅烷偶联剂 KH570 在长石粉体表面产生了化学吸附和化学键合作用,已经实现长石表面的有机改性,这与界面接触角的分析结果相一致。

致谢:感谢北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室开放课题项目(编号:CRE-2011-C-203)对本研究的大力支持!

参考文献(References):

[1] 王会云, 李小静. 超纯长石粉磁选工艺及设备研究[J]. 矿产保护与利用, 2004, 24(3): 37-38.
[2] 李小静, 张福存, 方大文. 长石精加工现状及发展趋势[J]. 金属矿山, 2003, 38(2): 64-75.
[3] 万冰华, 费敬银, 高文娟. 纳米粒子表面改性研究[J]. 材料开发与应用, 2010, 25(4): 98-104.
[4] 薛茹君, 吴玉程. 硅烷偶联剂修饰改性的机理及改性绢云母的性能[J]. 硅酸盐学报, 2007, 35(3): 373-376.
[5] ADAM D. Microwave chemistry: out of the kitchen[J]. Nature, 2003, 421(6923): 571-572.
[6] 韩卫, 甄卫军, 李进, 等. 聚丙烯-改性长石复合材料的制备、性能及结构表征[J]. 中国塑料, 2012, 26(7): 51-56.
[7] 陈育良. 微波辅助硅灰石粉体表面改性[D]. 长春: 吉林大学, 2009.
[8] 池波, 沈上越, 李珍, 等. 硅灰石表面改性实验研究[J]. 岩矿测试, 2001, 20(1): 57-59.

(上接第 13 页)

[9] WANG Z, JIANG S L, LI G X, et al. Synthesis and characterization of Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ nanopowders by citric acid gel method[J]. Ceramics International, 2007, 33: 1105-1109.
[10] LIU G, LIU Y, WANG Z L, et al. Direct synthesis of porous carbon via carbonizing precursors of aluminum phosphate containing citric acid[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2008, 16: 439-444.
[11] NELSON K, DENG Y L. Effect of polycrystalline structure of TiO₂ particles on the light scattering efficiency[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2008, 319: 130-139.
[12] 闫鹏飞, 王建强, 江欣, 等. 掺铁 TiO₂ 纳米晶的制备及光催化性能研究[J]. 材料科学与工艺, 2002, 10(1): 28-31.
[13] JEEVANANDAM P, MULUKUTLA R S, PHILLIPS M, et al. Near infrared reflectance properties of metal oxide nanoparticles[J]. The

Journal of Physical Chemistry: C, 2007, 111(5): 1912-1918.
[14] BEN-DORE, GOLDSHLEGER N, BENYAMINI Y, et al. The spectral reflectance properties of soil structural crusts in the 1.2 to 2.5 μm spectral region[J]. Soil Science Society of America Journal, 2003, 67(1): 289-299.
[15] DU X Z, DONG L, LI C, et al. Diffuse reflectance infrared Fourier transform and Raman spectroscopic studies of MoO₃ dispersed on CeO₂ support[J]. Langmuir, 1999, 15: 1693-1697.
[16] HEIDBERG J, MEINE D. Polarized infrared spectra of CeO₂ adsorbed on the MgO(100) single crystal surface[J]. Surface Science, 1992, 279: 175-179.
[17] OREL Z C, GUNDE M K. Spectrally selective paint coatings: preparation and characterization[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2001, 68(3/4): 227-353.

· 粉体加工与处理 ·