

TiO₂/白云母纳米复合材料的色度学研究*

宋功保^{1,2)} 彭同江¹⁾ 万 朴¹⁾ 李博文³⁾

¹⁾ 西南科技大学矿物材料及应用研究所, 绵阳 621002)

²⁾ 中国科学院物理研究所, 北京 100080)

³⁾ 中国地质大学材料与工程学院, 北京 100083)

(2001 年 12 月 26 日收到)

利用化学液相沉积法制备了系列 TiO₂/白云母纳米复合材料. 在利用扫描电子显微镜、X 射线衍射对其进行表面形貌、TiO₂ 纳米镀层物相组成研究的基础上, 仔细研究了 TiO₂/白云母纳米复合材料在可见光下的反射光谱特征, 并利用 Munsell 新坐标 (H V/C) 色度学系统对其可见光下的干涉色颜色进行了定量表征.

关键词: TiO₂/白云母纳米复合材料, 反射光谱, 色度学, Munsell 新坐标

PACC: 6146, 7865

1. 引 言

TiO₂/白云母纳米复合材料是在鳞片状白云母基片上均匀地包覆一层折射率高的纳米级 TiO₂ 金属氧化物薄膜而制备的. 在可见光的照射下, 将发生光的多层次反射与干涉作用, 产生强烈的珠光效应与视角闪光效应. 在诸如涂料、油墨、印染、化妆品, 尤其是汽车面漆等行业的应用中, 可见光下的反射光谱特征是评价其质量优劣的重要指标. 已有人^[1-4] 对纳米 TiO₂ 的光吸收性能, 特别是对紫外—近紫外光的吸收性能进行了研究, 有关 TiO₂/白云母纳米复合材料在可见光下反射光谱以及色度学特征的研究仅限于反射率结果的分析^[5,6], 缺少对可见光反射光谱的系统研究和色度学特征的定量表征. 因此, 系统研究 TiO₂/白云母纳米复合材料的可见光反射光谱特征并对其干涉色颜色进行色度学定量表征非常必要. 作者在对本文制备的 TiO₂/白云母纳米复合材料以及他人同类产品可见光反射光谱详细研究的基础上, 利用 Munsell 新坐标 (H V/C) 色度学系统对 TiO₂/白云母纳米复合材料在可见光照射下的干涉色颜色进行了定量表征, 并详细研究了 TiO₂/白云母纳米复合材料珠光效应特征及其差异.

2. TiO₂/白云母纳米复合材料的制备

2.1. 原料及仪器

化学原料为 TiCl₄, SnCl₄, NaOH, HCl. 以上试剂均为化学纯. 白云母原料为四川雅安云母公司湿法生产的 -600 目白云母粉, 白度、透明度和光泽度都较高, 质量纯、剥分性好. 使用前, 为了去除杂质, 对白云母原料进行了酸处理. 具体方法是: 首先用 37.5% 的浓盐酸与蒸馏水按 1:3 体积比配制稀盐酸溶液, 然后把白云母粉用配制的稀盐酸溶液浸泡, 在 50—70℃ 下不断搅拌 10—15min, 处理完后冷却、过滤, 105℃ 下烘干备用.

仪器为 78-1 型磁力加热搅拌机、PHS-25A 数字酸度计、温度计、SRJT-6-13 型箱式电阻炉以及烧杯、滴定管等.

2.2. 制备方法及工艺

TiO₂/白云母纳米复合材料的制备采用化学液相沉积法^[7-10]. 具体制备过程为: 将 TiCl₄ 溶液缓慢滴加到 85℃ 左右的白云母悬浮液中, 同时按比例滴加 NaOH, SnCl₄ 溶液. 反应过程中, 磁力加热搅拌机边搅拌边升温, 温度控制在 85℃ 左右, pH 值保持在

* 国家建材行业基金项目(批准号 99-J-01)及四川省教育厅基金(批准号 99-127)资助的课题.

2—2.5 之间, TiCl_4 溶液滴加完毕后, 保持恒温 85°C , 并继续缓慢滴加 NaOH 溶液, 直到 pH 值为 4—5 时为止, 然后, 自然冷却至室温, 过滤、洗涤, 除去 Cl^- ; 过滤、洗涤好的样品在 $120\text{—}130^\circ\text{C}$ 下烘干 2—4h, 最后在 SRJT-6-13 型箱式电阻炉中 870°C 下焙烧 2.5 h.

利用上述工艺, 制备了 TiO_2 /白云母纳米复合材料(DC1), 该样品具有强烈的珠光效应.

为了考察 TiO_2 纳米镀层厚度对珠光效应的影响, 作者采取与 DC1 样品相同的制备工艺及反应温度、pH 值、焙烧温度和焙烧时间, 改变 TiCl_4 用量, 滴定时间为制备 DC1 样品的两倍, 制备了双厚样品 SH; 采取与制备 DC1 样品完全相同的工艺条件, 在已制备的 DC1 样品上又镀了一层厚度相同的 TiO_2 纳米膜, 从而制备了双覆层样品 SC.

2.3. 扫描电子显微镜 (SEM) 分析

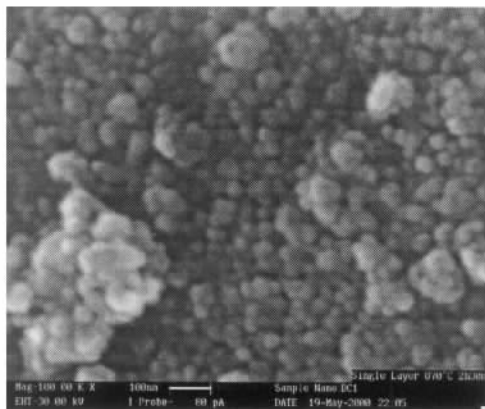
为了检测所制备的 TiO_2 /白云母纳米复合材料的粒度分布, 本文利用英国 S440 扫描电子显微镜对 DC1, SC 样品进行了表面形貌分析, 如图 1 所示. 从图 1 可以看出, DC1, SC 两个样品的颗粒界限清晰, 颗粒均匀, 颗粒直径均在 $20\text{—}40\text{nm}$ 之间.

2.4. 粉晶 X 射线衍射 (XRD) 分析

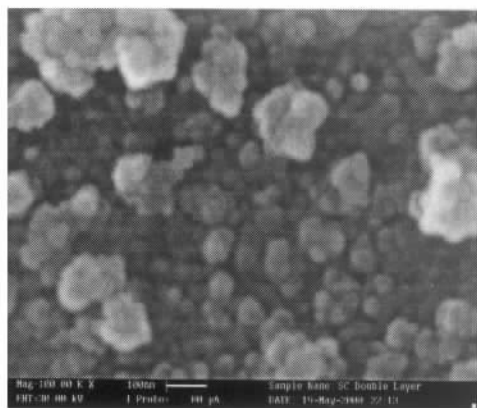
为了研究 DC1, SC, SH 三个样品 TiO_2 纳米镀层的物相组成, 利用 XRD 分析方法对 DC1, SC, SH 样品进行了物相分析. 为了与同类产品对比, 本文还对中国江苏某公司的银白色珠光颜料样品(2#)、俄罗斯圣彼得堡银白色云母钛珠光颜料样品(6#)进行了 XRD 分析. 分析仪器为 D/max-2500 型 X 射线衍射仪. 实验条件为 Cu 靶, $K\alpha$ 线, 连续扫描, 扫描范围为 $5^\circ\text{—}90^\circ$, 扫描速度为 $10^\circ/\text{min}$, 狭缝为 0.3mm , 电压为 50kV , 管流为 250mA . 分析结果见图 2.

图 2 表明: DC1, SC, SH 和 2#, 6# 样品的 XRD 谱不仅具有载体白云母的衍射线, 还同时出现了金红石(R)、锐钛矿(A)的特征衍射线, 说明 TiO_2 纳米镀层的物相组成是以金红石、锐钛矿共同存在为特征的, 其中 DC1, SC, SH 和 6# 样品以金红石为主, 为金红石型 TiO_2 /白云母纳米复合材料; 2# 样品以锐钛矿为主, 为锐钛矿型 TiO_2 /白云母纳米复合材料.

3. TiO_2 /白云母纳米复合材料的可见光反射谱特征



(a) DC1 样品



(b) SC 样品

图 1 TiO_2 /白云母纳米复合材料的 SEM 图

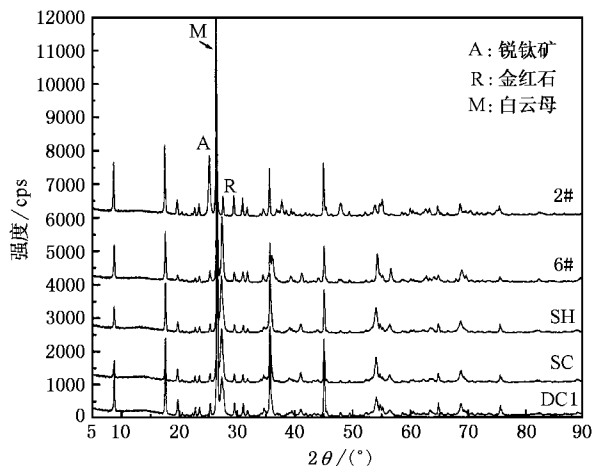


图 2 TiO_2 /白云母纳米复合材料的 XRD 图

3.1. 测试方法及结果

本文利用 Leitz 公司生产的 ORTHOPLAN MPV-

III型显微光度计进行了可见光反射率测试实验.测试方法为:将 TiO_2 /白云母纳米复合材料粉末样品约 500mg 置于载玻片上,用另一载玻片将粉末样品压制成表面平整、厚约 1mm 的薄膜,然后放置在专用载样台上备测.作者分别对本文制备的双厚样品 SH、双覆层样品 SC、DC1,以及俄罗斯 6# 样品、江苏 2# 样品进行了测试.

在测试过程中,通过显微镜接目镜观察发现,在可见光反射下, TiO_2 /白云母纳米复合材料镜下呈现出以黄褐色为主的色调(基底),其中分布有绿色、红色以及少量黄色色片,表现出强烈的珠光效应.据此,作者在测试黄褐(绿)色基底反射率的同时,还对不同样品中的绿色、红色色片进行了反射率测试,并绘出可见光反射光谱图(图 3).

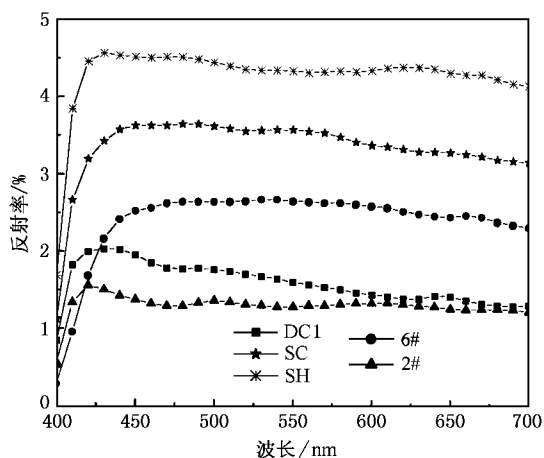
在分别测试各样品基底、红色、绿色干涉色色片反射率的基础上,计算了平均反射率,结果绿色色片的平均反射率为 13.076,最高为 DC1 样品的 17.47,最低为 SC 样品的 6.89;红色色片平均反射率为 16.482,最高为 6# 样品的 23.16,最低为 SC 样品的 9.64;基底平均反射率为 2.578,最高为 SH 样品的 4.27,最低为 2# 样品的 1.30.可见不同样品的反射率不同,亦即不同样品对可见光的反射能力不同.

3.2. 可见光反射谱特征

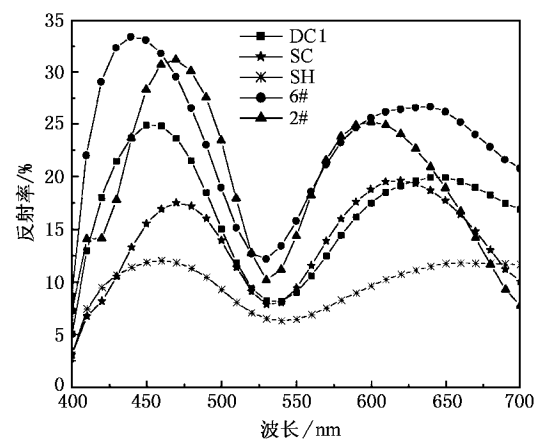
图 3(a)非常清晰地显示出 SC、SH 样品基底的反射率大于 DC1 样品.由样品的制备工艺可知,SC、SH 样品 TiO_2 纳米镀层的厚度均大于 DC1 样品,据此可得出结论:增大 TiO_2 纳米镀层厚度可提高基底的反射率,增大视觉亮度.

图 3(a)还表明:DC1、SC、SH 和 6# 样品基底的反射率大于 2# 样品.XRD 分析结果证实:DC1、SC、SH 和 6# 样品 TiO_2 纳米镀层的物相组成以金红石为主,只有少量锐钛矿,而 2# 样品则以锐钛矿为主,只有少量金红石.由于金红石对可见光的反射率(2.903)高于锐钛矿(2.488),所以 DC1、SC、SH 和 6# 样品基底的反射率均大于 2# 样品.

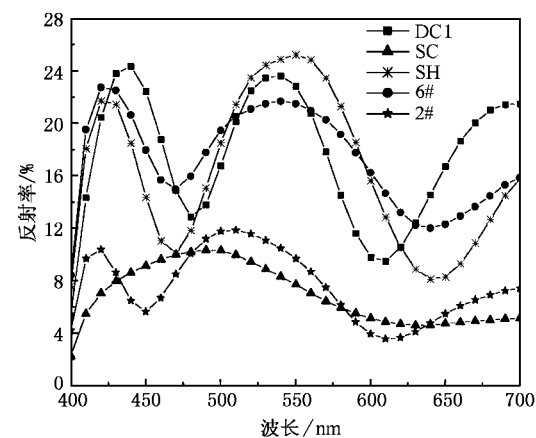
从图 3(b)和(c)还可以发现:2# 样品绿色微片的反射率较低,红色微片的反射率较高,但其平均反射率(19.33)仍低于 6# 样品(23.16),再次说明以锐钛矿为主的 TiO_2 纳米镀层的 TiO_2 /白云母纳米复合材料具有较低的反射率,金红石型 TiO_2 /白云母纳米复合材料具有更强的珠光效应.



(a) 黄褐(绿)色基底



(b) 红色



(c) 绿色

图 3 TiO_2 /白云母纳米复合材料的可见光反射谱

4. TiO_2 /白云母纳米复合材料的色度学研究

4.1. 色度学颜色指数的表征方法及结果

物体表面颜色的表征一般采用国际照明委员会

(CIE)规定的 CIE1931 标准色度学系统和 CIE1964 补充色度学系统来计算物体的三刺激值 (X, Y, Z) , 进而转换成色度坐标并求出颜色指数亮度 (R_{vis}) 、纯度 (P_e) 、色调 (Hue) , 其中色调是指颜色的种类, 它与光的波长有关, 一般以颜色指数中的主波长 λ_d 表示.

但同一色调的主波长随彩度变化, 恒定主波长并不等于恒定色调, 因此 CIE 标准色度学系统存在主波长不能准确地代表色调知觉的缺陷. 另外, 在色度图上, 不同颜色的纯度并不对应于相等的饱和度, 亦即一个在视觉上彩度固定的颜色, 亮度高时具有较低的纯度, 亮度低时具有较高的纯度, 因此 CIE 标准色度学系统还存在颜色的纯度不能准确表示颜色饱和度知觉特性的另一缺陷^[11]. 考虑到 Munsell 新坐标系统的色调 H 、明度值 V 和彩度 C 大致上反映了物体颜色的心理规律, 它们可分别代表颜色的色调、明亮度和饱和度的主观特性, 所以本文对 TiO_2 /白云母纳米复合材料微片在可见光照射下呈现出的干涉色颜色采取如下方法进行表征: 首先利用测得的可见光反射率和 CIE 标准色度学系统计算三刺激值、色度坐标以及亮度 R_{vis} , 然后通过 Munsell 明度值 V 与亮度 R_{vis} 的关系及 Munsell 色度图^[11] 得到干涉色的色调 (H) 、明度值 (V) 、彩度 (C) , 并由此得出 Munsell 新坐标 $(H V/C)$.

CIE 标准色度学系统利用可见光反射率计算三

刺激值的公式为

$$\begin{aligned} X &= k \int_{\lambda} \rho(\lambda) S(\lambda) \bar{x}(\lambda) \Delta\lambda, \\ Y &= k \int_{\lambda} \rho(\lambda) S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda, \\ Z &= k \int_{\lambda} \rho(\lambda) S(\lambda) \bar{z}(\lambda) \Delta\lambda, \end{aligned} \quad (1)$$

式中 X, Y, Z 为 CIE1931 标准色度学系统的三刺激值, $\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ 为 CIE1931 标准色度观察者光谱三刺激值, $\rho(\lambda)$ 为可见光反射率, $S(\lambda)$ 为光源的相对光谱功率分布, k 为调整因数, 即

$$k = \frac{100}{\int_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta\lambda}. \quad (2)$$

由 (1) 式计算出微片干涉色的三刺激值以后, 再按 (3) 式的形式将其转换为色度坐标, 即

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X + Y + Z}, \\ y &= \frac{Y}{X + Y + Z}, \\ z &= \frac{Z}{X + Y + Z}. \end{aligned} \quad (3)$$

当计算出三刺激值 (X, Y, Z) 和色度坐标 (x, y) 后, 通过 Munsell 明度值与亮度因数 R_{vis} ($Y = R_{vis}$) 的关系表查出 Munsell 明度值 V ; 根据明度值 V 的不同, 利用色度坐标 (x, y) 在不同的 Munsell 色度图上求出 Munsell 色调 (H) 和彩度 (C) , 最后得出 Munsell 新坐标 $(H V/C)$, 结果列于表 1.

表 1 TiO_2 /白云母纳米复合材料干涉色颜色表征

| 样品 | 色调 | 三刺激值 | | | 色度坐标 | | 颜色指数 |
|-----|----|---------|---------|---------|--------|--------|-----------------------|
| | | X | Y | Z | x | y | Munsell 新坐标 $(H V/C)$ |
| SH | 绿色 | 16.5851 | 20.2504 | 15.3587 | 0.3170 | 0.3880 | 7.5GY 5.05/3.28 |
| | 红色 | 9.5957 | 8.1193 | 11.0174 | 0.3340 | 0.2820 | 2.5RP 3.33/3.20 |
| | 基底 | 4.1096 | 4.0283 | 4.6315 | 0.3210 | 0.3150 | 5R 2.32/0.41 |
| SC | 绿色 | 6.2977 | 7.2103 | 9.0325 | 0.2790 | 0.3190 | 5BG 3.15/1.72 |
| | 红色 | 16.0222 | 13.4191 | 14.1961 | 0.3670 | 0.3070 | 2.5R 4.21/3.92 |
| | 基底 | 3.2609 | 3.5524 | 3.7591 | 0.3080 | 0.3360 | 10GY 2.16/0.91 |
| DC1 | 绿色 | 15.5293 | 17.9666 | 19.6464 | 0.2920 | 0.3380 | 7.5G 4.79/2.24 |
| | 红色 | 16.9316 | 13.1575 | 22.1197 | 0.3240 | 0.2520 | 10P 4.17/5.67 |
| | 基底 | 1.4667 | 1.7246 | 1.9876 | 0.2830 | 0.3330 | 10G 1.34/1.69 |
| 6 # | 绿色 | 18.9576 | 20.9282 | 20.7331 | 0.3120 | 0.3450 | 7.8GY 5.13/1.36 |
| | 红色 | 24.6846 | 19.8596 | 29.8411 | 0.3310 | 0.2670 | 2.5RP 5.01/5.62 |
| | 基底 | 2.7521 | 2.9334 | 2.5796 | 0.3330 | 0.3540 | 10Y 1.92/0.93 |
| 2 # | 绿色 | 6.0646 | 8.1171 | 7.9151 | 0.2740 | 0.3670 | 5G 3.33/3.53 |
| | 红色 | 22.2837 | 19.1999 | 25.1920 | 0.3340 | 0.2880 | 7.4RP 4.94/3.89 |
| | 基底 | 1.0378 | 1.0015 | 1.1872 | 0.3210 | 0.3100 | 10RP 0.85/0.39 |

4.2. 结果与讨论

从表 1 Munsell 新坐标 ($H V/C$) 看出, TiO₂/白云母纳米复合材料的干涉色色彩并不十分纯正, 而且不同样品表现出不同的特点.

4.2.1. 绿色干涉色

从 Munsell 色调值 H 可以得出绿色干涉色共有三种类型, 即 α (绿)、GY (黄绿)、BG (蓝绿); 在 G 类型中, 最大 H 值为 7.5G (DC1), 最小 H 值为 5G (2#); GY (黄绿) 类型在两个样品中出现, 即 6# 样品的 7.8GY、SH 样品的 7.5GY; BG (蓝绿) 类型只在一个样品中出现, 即 SC 样品的 5BG. 因此, 绿色干涉色不同程度带有黄色或蓝色相, 以带黄色相为主. 绿色干涉色的可见光反射谱 [图 3(c)] 也显示出, 虽然绿色干涉色主波长仍在 510—550nm, 但绿色主反射谱峰的跨度范围为 450—590nm, 所以 Munsell 色调值 H 与可见光反射谱特征以及显微镜下观察到的绿色干涉色带黄相或蓝相也非常符合.

另外, Munsell 新坐标显示绿色干涉色的明度值 V 在 3.15/—5.13/ 之间. 分析不同明度值的 Munsell 色度图可以看出^[11], 在明度值较高 (5/—9/) 的色度图中, 随明度值的降低, 各个恒定彩度轨迹圈只略有增大. 在明度值为 4/ 5/ 6/ 时, 彩度轨迹圈的数量最多, 比明度值 9/ 时占色度圈更大的面积. 这也意味着在中等明度值 4/—6/ 时 [亮度因数 $Y = (12—30)\%$], 有产生最大饱和度表面色的可能性, 而在明度值为 9/ 时, 不可能有非常饱和的表面色. 从明度值 5/—1/ 随明度值的降低, 每一恒定彩度轨迹圈急剧增大, 明度值为 1/ 或 2/ 时, 色度图黄、绿部分只剩下很少几个恒定彩度轨迹. 这表明在低明度值时, 黄、绿色也不可能有很大的饱和度. 据此可以判断, TiO₂/白云母纳米复合材料绿色干涉色有产生最大饱和度表面色的可能性. 表 1 也显示出绿色干涉色的彩度值在 1.36—/3.53, 亦即 TiO₂/白云母纳米复合材料可见光照射下的绿色干涉色比较艳丽.

4.2.2. 红色干涉色

表 1 Munsell 新坐标显示, 红色干涉色调共有三种类型: R (红)、RP (玫瑰红) 以及 P (紫). 其中只有 SC 样品为 2.5R 色调; 有三个样品为 RP 色调, H 值为 2.5RP—7.4RP; 另一个样品为 P 色调, 且为 10P. 可见红色干涉色不纯正, 或多或少地带紫相. 图 3(b) 也表明红色干涉色的可见光反射谱除在 590—700nm 有一主反射谱峰外, 在 400—460nm 还有一紫

色的反射谱峰相伴生; 另外显微镜下的视觉观察感觉红色干涉色并不是纯红色, 而是玫瑰红色. 因此红色干涉色的 Munsell 新坐标 ($H V/C$) 与可见光反射谱、显微镜下观察视觉特征三者非常一致.

Munsell 新坐标明度值 V 显示, 红色干涉色的明度值 V 均大于 3/, 最大值达 5.01 (6# 样品), 平均值为 4.332/, 高于绿色干涉色明度值平均值 (4.29/). Munsell 新坐标显示红色干涉色彩度值 C 在 3.20—/5.67 之间, 平均为 4.46, 高于绿色干涉色 (2.426). 因此, 红色干涉色也有产生最大饱和度表面色的可能性, 而且, 红色干涉色比绿色干涉色更明亮、更饱满、艳丽.

4.2.3. 基底黄褐 (绿) 色干涉色

表 1 Munsell 新坐标表明基底干涉色调类型较多, 但仍显示出色调以黄色为主, 带其他色相的特征, 如 SC 样品的 10GY、6# 样品的 10Y. 这与显微镜下观察基底为黄褐色、黄绿色视觉特征一致. 同时, 基底的色调值 H 绝大多数 (4 个样品) 为 10 级, 反映出基底干涉色不纯, 处于两种色调的递变区域.

基底的明度值 V 较低, 平均为 1.718/; 彩度值 C 更低, 多数小于 1/, 因此, 基底在显微镜下呈现出不亮、不艳的色调.

5. 结 论

通过以上讨论, 可以初步得出以下结论:

1. TiO₂/白云母纳米复合材料珠光效应的强弱与 TiO₂ 纳米镀层的厚度呈正相关关系, 增大 TiO₂ 纳米镀层的厚度可以提高整体反射率, 增大视觉亮度.
2. 金红石型较锐钛矿型 TiO₂/白云母纳米复合材料具有更强的珠光效应.
3. 对 TiO₂/白云母纳米复合材料在可见光照射下呈现出的干涉色颜色进行定量的表征, 有利于人们准确了解、把握不同 TiO₂/白云母纳米复合材料样品珠光效应强弱的准确内涵, 也使得珠光效应由抽象的概念和凭经验的色彩视觉感觉转化为人们可定量描述的、具体的色度学量. 利用 Munsell 新坐标 ($H V/C$) 系统表征的不同样品的珠光效应在干涉色调、明亮度以及色彩饱和度方面的差异一目了然; 因此, Munsell 新坐标 ($H V/C$) 系统是表征 TiO₂/白云母纳米复合材料珠光效应较完善的色度学系统.

员、陈景然工程师的大力支持,梁敬魁院士对本文提出了许多宝贵的修改意见.在此一并致谢.

- [1] Judith E , Wijnhoven G J and Willem L V 1998 *Science* **281** 802
- [2] Jellison G E Jr , Modine F A and Boatner L A 1997 *Opt. Lett.* **22** 1808
- [3] Deloach J D , Scarel G and Aita C R 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 2377
- [4] Oyoshi K *et al* 2000 *Nucl. Instru. Methods Phys. Research B* **168** 221
- [5] Chen X Z *et al* 1997 *Chem. Indus. Engineer.* **14** 1 (in Chinese) [陈秀增等 1997 化学工业与工程 **14** 1]
- [6] Zhang S H *et al* 1991 *Chem. World* (1) 9 (in Chinese) [张世华等 1991 化学世界 (1) 9]
- [7] Nam H D *et al* 1998 *Japan. J. Appl. Phys.* **34** 4603
- [8] Grunwaldt J D *et al* 1997 *J. Anal. Chem.* **358** 96
- [9] Li G L and Wang G H 1999 *J. Mater. Res.* **14** 3346
- [10] Li Y H *et al* 1999 *Mater. Sci. Technol.* **7** 60 (in Chinese) [林元华等 1999 材料科学与工程 **7** 60]
- [11] Xing Q C *et al* 1991 *Colorimetry* (Beijing Science and Technology Press) p193 (in Chinese) [荆其诚等 1991 色度学(北京 科学技术出版社)第 193 页]

Study on colorimetry of TiO₂-muscovite nanocomposite^{*}

Song Gong-Bao^{1,2)} Peng Tong-Jiang¹⁾ Wan Pu¹⁾ Li Bo-Wen³⁾

¹⁾ *Institute of Mineral Materials and Application, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621002, China*

²⁾ *Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*

³⁾ *School of Material and Engineering Academy, China University of Geosciences, Beijing 100083, China*

(Received 26 December 2001)

Abstract

Several kinds of TiO₂-muscovite nanocomposites were prepared from TiCl₄ aqueous liquid by chemical precipitation on the muscovite surface. On the basis of studying the surface topography and phase relation of TiO₂ nanometer smear layer, the visible light reflection spectra of TiO₂-muscovite nanocomposites were studied in detail. And their interference colors under the illumination of visible light were described quantitatively by Munsell color coordinates (*H V/C*).

Keywords: TiO₂-muscovite nanocomposites, reflection spectrum, colorimetry, Munsell color coordinate

PACC: 6146, 7865

* Project supported by the National Foundation of Building Materials Industry of China (Grant No. 99-J-01), and the Educational Foundation of Sichuan Province, China (Grant No. 99-127).