

# Preparation and Characterization of Titanium Black by Solvothermal Method

Dong-bo Guan, Jian Mao

College of Material Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, China

Email: dongpo19861008@126.com, maojian@scu.edu.cn

**Abstract:** Titanium black was prepared by solvothermal method in this paper, using sub-micron  $\text{TiO}_2$  as raw materials, ethylenediamine as solvent and reducing agent, and sodium borohydride and potassium borohydride as assistant reducing agent. XRD results showed that the reaction product was  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . UV/Vis diffuse reflectance absorption spectra showed that it had a strong light absorption ability in both UV and visible light. The results of colorimeter analysis displayed its chrominance was darker than specpure carbon powder slightly. Malvern ZS90 assessment showed that its average particle size was 600nm, the distribution range was 450nm~850nm. In addition, its isoelectric point of water-phase system appeared at pH: 8.9, and when the pH of its water-phase system was less than 5.7, its absolute value of Zeta potential was greater than 30mv, and this showed that its dispersion was better.

**Keywords:** Solvothermal method; Titanium black; Light absorption ability; Particle Size

## 溶剂热法制备钛黑及其性能表征

管东波, 毛健

四川大学材料科学与工程学院, 成都, 中国, 610064

Email: dongpo19861008@126.com, maojian@scu.edu.cn

**摘要:** 本文利用溶剂热法, 以亚微米级  $\text{TiO}_2$  为原料, 以乙二胺为溶剂和还原剂, 硼氢化钠和硼氢化钾做辅助还原剂来制备亚微米级钛黑。X 射线粉末衍射 (XRD) 表明反应生成了  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ 。紫外-可见漫反射吸收光谱表明其在紫外及可见光波段均有较强的光吸收能力。色差计分析色度的结果显示其颜色比光谱纯碳粉稍深。Malvern ZS90 测试表明其平均粒径为 600nm, 分布范围为 450nm~850nm, 其水相体系等电点出现在 pH=8.9, 并且当 pH<5.7 时, 其水相体系 Zeta 电位绝对值大于 30mv, 分散性较好。

**关键词:** 溶剂热法; 钛黑; 光吸收能力; 粒度

钛黑常被写作  $\text{TiO}_{2-x}$ <sup>[1]</sup> (也写作  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-x}$ ,  $1 \leq x \leq 20$ <sup>[2]</sup>)。钛黑与  $\text{TiO}_2$  最大的不同表现在颜色上,  $\text{TiO}_2$  俗称钛白粉, 几乎是自然界中白度最高的物质, 而钛黑则表现为深色甚至是黑色, 所以钛黑可以作为新型的黑色染料, 用于高级涂料、油漆、精细陶瓷、高级化妆品、印刷油墨、橡胶、食品业等<sup>[2]</sup>。相对于传统黑色染料炭黑和氧化铁黑, 钛黑以其良好的分散性克服了炭黑在水中难以分散, 与树脂的混溶性差的问题, 同时其良好的热稳定性和无磁性也解决了氧化铁黑热稳定性差和易团聚的缺点<sup>[3]</sup>。另外据有关文献介绍钛黑可以作为优良的导电材料和抗静电材料<sup>[4]</sup>。

传统制备钛黑的方法有金属钛还原法<sup>[5]</sup>、钛的氢氧化物还原法、氢气还原法<sup>[6]</sup>、氨气还原法、甲胺还原法<sup>[4]</sup>、氧化钛烧结法<sup>[7]</sup>等方法, 这些方法都需要 700℃

甚至 1000℃ 以上的高温, 并且还需要通保护气体, 对实验条件要求较苛刻, 其中有一些方法还要采用氢气、氨气等易爆、有毒气态物质为还原剂, 危险性较大。而本文采用溶剂热法制备钛黑仅仅需要 180° 的低温, 不需要通保护气体, 采用液态和固态的物质作为还原剂, 危险性较小, 同时通过各方面性能检测, 溶剂热法制备出的钛黑吸光能力强、颜色好、颗粒均匀、分散性好, 是一种性能优异的钛黑产品。

## 1 实验部分

### 1.1 试样制备

称取 0.1~0.3g 金红石型  $\text{TiO}_2$  (平均粒径 550nm) 和相应比例的硼氢化钠 (分析纯) 和硼氢化钾 (分析纯) 于烧杯中, 再用量筒量取 55mL 乙二胺 (分析纯) 于上述烧杯中。用 JY88-II 超声波细胞粉碎机超声烧杯

资助信息: 中国国家 863 计划支持项目, 计划代码: 2007AA021801

中的固液混合物，将超声好的浑浊液转移至100 mL的带聚四氟乙烯内衬的高压釜内。然后将反应釜放入电热恒温干燥箱中180°下加热48小时。反应釜冷却后，取上层悬浮液离心并用乙醇和去离子水充分洗净离心产物，得黑色粉体以备下面的结构分析及性能测试。

### 1.2 结构表征及性能测试

采用日本理学Rigaku DMAX2000 X射线衍射粉末射仪 (XRD) 测试样品的相结构 (测试参数: Cu K $\alpha$ 1 = 1.54056Å, 工作电压40kV, 工作电流250mA, 2 $\theta$  范围10° ~90° 扫描速度0.02° /s)。采用Malvern ZS90 纳米粒度及Zeta电位仪测试样品的粒径分布及其在水相体系中的Zeta电位。采用SPECORD 200 PC型紫外-可见分光光度计测试样品的紫外可见漫反射吸收光谱。采用X-Rite 8200型台式色彩色差计表征所制备试样色度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样的相结构分析

图1是制备试样的XRD图谱,从图上可见有Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (PDF No.23-0606) 的衍射峰,没有发现有金红石型TiO<sub>2</sub>的衍射峰。另外,整个衍射谱有非晶衍射峰存在。以上 XRD 测试结果说明在反应中有钛黑生成。有文献<sup>[2]</sup>提到在标准状态下,以H<sub>2</sub>作还原剂时,在1500℃以上,可将TiO<sub>2</sub>还原成Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>;以碳作还原剂时,在1100℃时可将TiO<sub>2</sub>还原成Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>;以NH<sub>3</sub>作还原剂时,在780℃可将TiO<sub>2</sub>还原成Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>。而本文所用的溶剂热法在180℃条件下就可将TiO<sub>2</sub>还原成Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>。

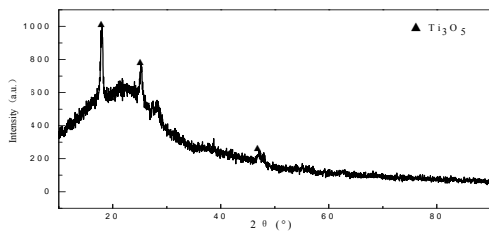


Fig.1 XRD patterns of samples  
图 1 试样的 XRD 图谱

### 2.2 紫外-可见漫反射吸收性能分析

图2是制备的钛黑试样和原料金红石型TiO<sub>2</sub>的紫

外-可见漫反射吸收光谱,从图中可以看出钛黑试样在紫外光区内吸收紫外线的能力与金红石型TiO<sub>2</sub>相当;在可见光区,钛黑试样有很强的光吸收能力,而相比之下,金红石TiO<sub>2</sub>的可见光吸收能力较弱。图3是钛黑试样与光谱纯碳粉紫外漫反射吸收光谱对比图谱,从图中可以看出,钛黑试样无论是在紫外光区还是在可见光区,其吸光性能都与光谱纯碳粉相当。

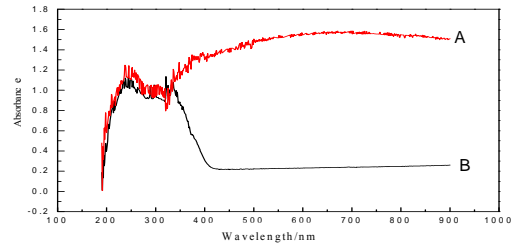


Fig.2 The UV/Vis absorbance spectra of samples;A Titanium black; B TiO<sub>2</sub> (Rutile)

图 2 紫外-可见漫反射吸收光谱: A 钛黑; B 金红石型 TiO<sub>2</sub>

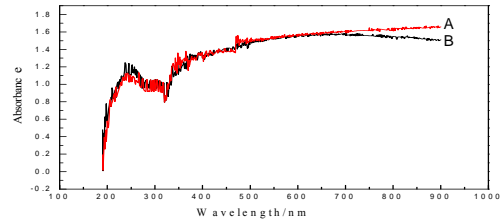


Fig.3. The UV/Vis absorbance spectra of samples:A specture carbon powder; B Titanium black

图 3. 紫外-可见漫反射吸收光谱: A 光谱纯碳粉; B 钛黑

### 2.3 试样的色度分析

以光谱纯碳粉为对比标准,用色差计来测试钛黑试样的白度、色差和明亮度。其中,色差值是试样与标准作对比后得出的试样颜色方面的综合值,它的大小代表试样与标准物质颜色的差异大小;明亮度值若为负说明试样比标样颜色要深,为正则比标样颜色浅;另外白度越低说明颜色越深。

Table 1 The chrominance of titanium black  
表 1 钛黑试样的色度

	碳粉	钛黑试样
色差	标准	3.374

明亮度	标准	-3.207
白度	-1.786	-16.104

表 1 是以光谱纯碳粉做标准, 测试制备出的钛黑试样的色差值、明亮度值和白度值, 从表中的测试结果可以看出钛黑试样的明亮度值比光谱纯碳粉的负, 白度值也比光谱纯碳粉的更负, 说明所制备钛黑的颜色比光谱纯碳粉稍深。

## 2.4 试样的粒度及 Zeta 电位分析

原料是平均粒径为 550nm 的亚微米级金红石型 TiO<sub>2</sub>。图 4 是钛黑试样在水相体系中测出的粒度分布图, 从图中可以看出溶剂热法制备出的钛黑试样的粒径分布在 450nm~850nm 之间, 平均粒径为: 600nm。从测试结果来看, 采用溶剂热法还原亚微米级金红石型 TiO<sub>2</sub> 制备钛黑, 反应前后试样的粒径变化不大。

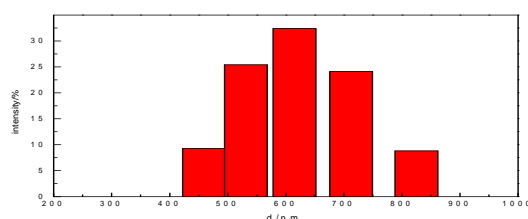


Fig.4 Particle size distribution of titanium black

图 4 钛黑试样的粒度分布

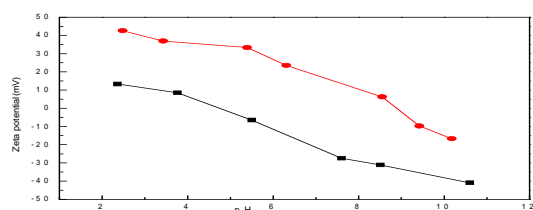


Fig.5 Zeta potential of TiO<sub>2</sub>(Rutile) water-phase system and titanium black water-phase system

图 5 金红石型 TiO<sub>2</sub>水相体系和钛黑试样水相体系的 Zeta 电位

图 5 是原料金红石型 TiO<sub>2</sub> 水相体系和钛黑试样水相体系在不同 pH 值下的 Zeta 电位, 从图中可以看出钛黑试样水相体系的等电点出现在 pH=8.9 左右, 而原

料金红石型 TiO<sub>2</sub> 水相体系的等电点出现在 pH=4.75 左右, 其原因可能在于试样制备时吸附有氨基, 导致其表面吸附较多的正离子集团, 因此使得等电点向高 pH 值偏移。从图上还可以看出, 当钛黑试样水相体系 pH 值小于 5.7 时, 体系的 Zeta 电位的绝对值大于 30 mV, 此时认为钛黑试样在水相中的分散是较稳定的。

## 3. 结论

1. 以亚微米级 TiO<sub>2</sub> 为原料, 乙二胺为溶剂和还原剂, 硼氢化钠和硼氢化钾为辅助还原剂, 采用溶剂热法在 180℃ 条件下加热 48 小时制备出了亚微米级的 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> 钛黑。

2. 溶剂热法制备出的钛黑在紫外及可见光波段均有较强的光吸收能力, 其颜色比光谱纯碳粉稍深。钛黑试样的粒径分布在 450nm~850nm, 平均粒径为 600nm。钛黑试样水相体系等电点出现在 pH=8.9 左右, 并且当 pH<5.7 时, 其水相体系的 Zeta 电位的绝对值大于 30 mV, 分散性较好。

## References (参考文献)

- [1] Pinjie Hong, Wei Liu, Aiming Yang, etc. Study on Infrared Spectra for Titanium Black [J]. *Journal of Yunnan Institute of Technology*, 1992, 8(1. 2): 79-82  
洪品杰, 刘 玫, 杨爱明, 等. 钛黑红外光谱的研究[J]. 云南工学院学报, 1992, 8 (1.2): 79-82.
- [2] Qian Ji, Dacheng Li, Yanyao Song, etc. Preparation of Titanium Black[J]. *Journal of Sichuan Union University(Engineering Science Edition)*, 1998, 2(3): 48-53.  
季 茜, 李大成, 宋廷耀, 等. 钛黑的制备[J]. 四川联和大学学报 (工程科学版), 1998, 2 (3): 48-53.
- [3] Yuji He, Linna Hu. The Research Progress of Black Powder Paint[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 1991, (5): 13-15  
何豫基, 胡琳娜. 黑色粉末颜料的研究进展[J]. 无机盐工业, 1991, (5): 13-15.
- [4] Qian Ji, Dacheng Li, etc. New Inorganic Materials—Titanium Black[J]. *Sichuan Non-ferrous Metals*, 1997,(4): 20-23  
季 茜, 李大成, 等. 新型无机材料—钛黑[J]. 四川有色金属, 1997, (4): 20-23.
- [5] Asachi Tatsuhiko, Sakai Kazuhiko, Kimata Mitsumasa. Black fine particles and their manufacture. [P]. *Japan Patent*: 5257150 [93257150], 1993-10-08.
- [6] Tao Zhang, Jieda Wu. The Research Progress and Preparation of Mixed Valence Titanium Oxides Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub>[J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2002, 34(6): 17-18  
张涛, 吴介达. 混合价氧化钛的制备和研究进展[J]. 无机盐工业, 2002, 34 (6): 17-18.
- [7] Ning Pang, Sichong Li. Preparation of a New Black Pigment of Titanium Dioxide[J]. *Jiangsu Metallurgy*, 1998, (3):9-10, 19  
庞宁, 李思聪. 新型氧化钛黑色颜料的制备[J]. 江苏冶金, 1998, (3): 9-10, 19.