



(21) 申请号 202011260801.3

(22) 申请日 2020.11.12

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112850785 A

(43) 申请公布日 2021.05.28

(30) 优先权数据

62/934,307 2019.11.12 US

17/093,737 2020.11.10 US

(73) 专利权人 丰田自动车工程及制造北美公司

地址 美国得克萨斯

(72) 发明人 吴松涛 D·班纳吉 黄侃

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

专利代理师 王海宁

(51) Int.Cl.

G01G 23/047 (2006.01)

G09D 5/33 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 107138161 A, 2017.09.08

CN 107497413 A, 2017.12.22

CN 108787370 A, 2018.11.13

CN 109655947 A, 2019.04.19

CN 110240791 A, 2019.09.17

JP 2012158664 A, 2012.08.23

KR 20120084438 A, 2012.07.30

US 2012118723 A1, 2012.05.17

US 2019169440 A1, 2019.06.06

审查员 龚智慧

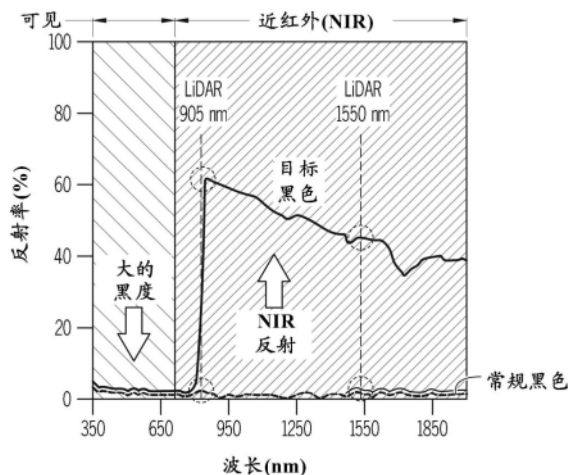
权利要求书2页 说明书13页 附图10页

(54) 发明名称

黑色二氧化钛LiDAR反射颗粒以及包含其的车辆

(57) 摘要

本发明涉及黑色二氧化钛LiDAR反射颗粒以及包含其的车辆。黑色二氧化钛具有晶态二氧化钛芯和无定形二氧化钛壳,所述无定形二氧化钛壳包围所述晶态二氧化钛芯。所述黑色二氧化钛对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于15%,并且对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于10%。所述黑色二氧化钛具有从大于或等于1.0eV到小于或等于2.0eV的带隙。



1. 黑色二氧化钛,其包含:
晶态二氧化钛芯;和
无定形二氧化钛壳,所述无定形二氧化钛壳包围所述晶态二氧化钛芯,其中
所述黑色二氧化钛对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于15%,并且对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于10%。
2. 根据权利要求1所述的黑色二氧化钛,其中所述黑色二氧化钛对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于5%。
3. 根据权利要求1所述的黑色二氧化钛,其中所述黑色二氧化钛对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于20%。
4. 根据权利要求1所述的黑色二氧化钛,其中所述黑色二氧化钛对可见光谱中的电磁辐射的反射率是从大于或等于0.5%到小于或等于5%。
5. 根据权利要求1所述的黑色二氧化钛,其中所述黑色二氧化钛对于近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是从大于或等于15%到小于或等于65%。
6. 根据权利要求1所述的黑色二氧化钛,其中所述黑色二氧化钛具有从大于或等于1.0 eV到小于或等于2.0 eV的带隙。
7. 根据权利要求1所述的黑色二氧化钛,其中所述黑色二氧化钛具有从大于或等于1.2 eV到小于或等于1.8 eV的带隙。
8. 黑色二氧化钛颗粒,其包含:
晶态二氧化钛芯;和
无定形二氧化钛壳,所述无定形二氧化钛壳包围所述晶态二氧化钛芯,其中
其中所述黑色二氧化钛颗粒具有从大于或等于1.0 eV到小于或等于2.0 eV的带隙;和
所述黑色二氧化钛颗粒对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于15%,并且对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于10%。
9. 根据权利要求8所述的黑色二氧化钛颗粒,其中所述黑色二氧化钛颗粒具有从大于或等于1.2 eV到小于或等于1.8 eV的带隙。
10. 根据权利要求8所述的黑色二氧化钛颗粒,其中所述无定形二氧化钛壳的厚度小于或等于5.0 nm。
11. 根据权利要求8所述的黑色二氧化钛颗粒,其中所述无定形二氧化钛壳的厚度小于或等于2.5nm。
12. 根据权利要求8所述的黑色二氧化钛颗粒,其中所述无定形二氧化钛壳的厚度是从大于或等于0.1 nm到小于或等于5.0 nm。
13. 根据权利要求8所述的黑色二氧化钛颗粒,其中所述黑色二氧化钛颗粒的平均颗粒尺寸 D_{50} 是从大于或等于5 nm到小于或等于200 nm。
14. 根据权利要求8所述的黑色二氧化钛颗粒,其中所述黑色二氧化钛颗粒对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于5%,并且对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于20%。
15. 一种LiDAR反射性深色涂料,其包含:
涂料粘合剂;
黑色二氧化钛,该黑色二氧化钛包含:

- 晶态二氧化钛芯;和
无定形二氧化钛壳,所述无定形二氧化钛壳包围所述晶态二氧化钛芯,其中
所述黑色二氧化钛对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于15%,并且对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于10%,其中
所述LiDAR反射性深色涂料的颜色在CIELAB颜色空间中的亮度是小于或等于40。
16. 根据权利要求15所述的LiDAR反射性深色涂料,其中所述黑色二氧化钛具有从大于或等于1.0 eV到小于或等于2.0 eV的带隙。
17. 根据权利要求15所述的LiDAR反射性深色涂料,其中所述无定形二氧化钛壳的厚度小于或等于5 nm。
18. 一种车辆,其包含:
车身板件,该车身板件涂覆有LiDAR反射性深色涂料,所述LiDAR反射性深色涂料包含:
涂料粘合剂;
黑色二氧化钛,该黑色二氧化钛包含:
晶态二氧化钛芯;和
无定形二氧化钛壳,所述无定形二氧化钛壳包围所述晶态二氧化钛芯,其中
所述黑色二氧化钛对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于15%,并且对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于10%,其中
所述LiDAR反射性深色涂料的颜色在CIELAB颜色空间中的亮度是小于或等于40。
19. 根据权利要求18所述的车辆,其中所述黑色二氧化钛具有从大于或等于1.0 eV到小于或等于2.0 eV的带隙。

黑色二氧化钛LiDAR反射颗粒以及包含其的车辆

技术领域

[0001] 本说明书大体上涉及黑色的二氧化钛(TiO_2)颗粒,并且更具体地涉及反射近红外(near-IR)电磁辐射的黑色 TiO_2 颗粒。

背景技术

[0002] 已经提出了使用波长为905nm的脉冲激光电磁辐射的LiDAR系统,并且关于自动驾驶车辆(autonomous vehicle)障碍物探测和躲避系统对其进行了测试。然而,用于汽车涂料中以提供深色车辆的深色(例如黑色)颜料不仅吸收可见的电磁辐射从而提供深色,而且还吸收波长为905纳米的近红外电磁辐射,这包括LiDAR(激光雷达)电磁辐射。

[0003] 因此,需要替代性的深色颜料,该深色颜料吸收可见光谱内的电磁辐射,但是反射具有约905nm波长的近红外电磁辐射。

发明内容

[0004] 第一方面包括黑色二氧化钛,其包含:晶态的二氧化钛芯;以及无定形二氧化钛壳,所述无定形二氧化钛壳包围所述晶态的二氧化钛芯,其中该黑色二氧化钛对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于15%,并且对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于10%。

[0005] 第二方面包括第一方面的黑色二氧化钛,其中所述黑色二氧化钛对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于5%。

[0006] 第三方面包括第一方面至第二方面中任一项的黑色二氧化钛,其中所述黑色二氧化钛对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于20%。

[0007] 第四方面包括第一方面至第三方面中任一项的黑色二氧化钛,其中所述黑色二氧化钛对可见光谱中的电磁辐射的反射率是从大于或等于0.5%到小于或等于5%。

[0008] 第五方面包括第一方面至第四方面中任一项的黑色二氧化钛,其中所述黑色二氧化钛对于近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是从大于或等于15%到小于或等于65%。

[0009] 第六方面包括第一方面至第五方面中任一项的黑色二氧化钛,其中所述黑色二氧化钛具有从大于或等于1.0eV到小于或等于2.0eV的带隙。

[0010] 第七方面包括第一方面至第六方面中任一项的黑色二氧化钛,其中所述黑色二氧化钛具有从大于或等于1.2eV到小于或等于1.8eV的带隙。

[0011] 第八方面包括黑色二氧化钛颗粒,其包含:晶态的二氧化钛芯;以及无定形二氧化钛壳,所述无定形二氧化钛壳包围所述晶态的二氧化钛芯,其中所述黑色二氧化钛颗粒具有从大于或等于1.0eV到小于或等于2.0eV的带隙。

[0012] 第九方面包括第八方面的黑色二氧化钛颗粒,其中所述黑色二氧化钛颗粒具有从大于或等于1.2eV到小于或等于1.8eV的带隙。

[0013] 第十方面包括第八方面至第九方面中任一项的黑色二氧化钛颗粒,其中所述无定形二氧化钛壳的厚度小于或等于5.0nm。

[0014] 第十一方面包括第八方面至第十方面中任一项的黑色二氧化钛颗粒,其中所述无定形二氧化钛壳的厚度小于或等于2.5nm。

[0015] 第十二方面包括第八方面至第十一方面中任一项的黑色二氧化钛颗粒,其中所述无定形二氧化钛壳的厚度是从大于或等于0.1nm到小于或等于5.0nm。

[0016] 第十三方面包括第八方面至第十二方面中任一项的黑色二氧化钛颗粒,其中所述黑色二氧化钛颗粒的平均颗粒尺寸 D_{50} 是从大于或等于5nm到小于或等于200nm。

[0017] 第十四方面包括第八方面至第十三方面中任一项的黑色二氧化钛颗粒,其中所述黑色二氧化钛颗粒对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于15%,并且对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于10%。

[0018] 第十五方面包括第八方面至第十四方面中任一项的黑色二氧化钛颗粒,其中所述黑色二氧化钛颗粒对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于5%,并且对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于20%。

[0019] 第十六方面包括一种涂料 (paint), 该涂料包含: 涂料粘合剂; 黑色二氧化钛, 该黑色二氧化钛包含: 晶态二氧化钛芯; 和无定形二氧化钛壳, 所述无定形二氧化钛壳包围所述晶态二氧化钛芯, 其中所述黑色二氧化钛对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于15%, 并且对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于10%, 其中该LiDAR反射性深色涂料的颜色在CIELAB颜色空间中的亮度是小于或等于40。

[0020] 第十七方面包括第十六方面的涂料, 其中所述黑色二氧化钛具有从大于或等于1.0eV到小于或等于2.0eV的带隙。

[0021] 第十八方面包括第十六方面至第十七方面中任一项的涂料, 其中所述无定形二氧化钛壳的厚度小于或等于5nm。

[0022] 第十九方面包括一种车辆, 该车辆包含: 车身板件 (body panel), 该车身板件涂覆有LiDAR反射性深色涂料, 该LiDAR反射性深色涂料包含: 涂料粘合剂; 黑色二氧化钛, 该黑色二氧化钛包含: 晶态二氧化钛芯; 和无定形二氧化钛壳, 所述无定形二氧化钛壳包围所述晶态二氧化钛芯, 其中所述黑色二氧化钛对可见光谱中的电磁辐射的反射率是小于或等于15%, 并且对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于10%, 其中该LiDAR反射性深色涂料的颜色在CIELAB颜色空间中的亮度是小于或等于40。

[0023] 第二十方面包括第十九方面的车辆, 其中所述黑色二氧化钛具有从大于或等于1.0eV到小于或等于2.0eV的带隙。

[0024] 结合附图考虑下面的详细描述, 将更充分地理解本文所述实施方案提供的这些和另外的特征。

附图说明

[0025] 在附图中阐述的实施方案本质上是说明性和示例性的, 并且不意图限制由权利要求书限定的主题。当结合以下附图阅读时, 可以理解说明性实施方案的以下详细描述, 其中用相同的附图标记表示相同的结构, 并且其中:

[0026] 图1A以图形方式描绘了常规着色剂的反射率与电磁辐射波长的关系;

[0027] 图1B以图形方式描绘了根据本文所公开和描述的实施方案的着色剂的反射率与电磁辐射波长的关系;

- [0028] 图2是描绘根据本文所公开和描述的实施方案的可商购材料和黑色TiO₂的黑度(jetness)的柱状图。
- [0029] 图3图解描绘了在氢化过程中黑色TiO₂的演变,以及演变的每个步骤的带隙。
- [0030] 图4示意性地描绘了根据本文所公开和描述的一个或多个实施方案的制品上的LiDAR反射性深色涂料层的截面图;
- [0031] 图5示意性地描绘了一种具有侧板的车辆,所述侧板涂覆有根据本文所公开和描述的一个或多个实施方案的LiDAR反射性深色涂料;
- [0032] 图6示意性地描绘了图5中的涂有LiDAR反射性深色涂料的侧板的截面图;
- [0033] 图7A-7C是TiO₂样品的扫描电子显微镜(SEM)图像,插图中示出了样品的近红外反射率;
- [0034] 图8A-8C是显示TiO₂样品的颜色的照片;
- [0035] 图9是根据本文所公开和描述的实施方案的黑色TiO₂粉末的照片;和
- [0036] 图10是显示根据本文所公开和描述的实施方案的黑色TiO₂粉末的近红外反射率的照片。

具体实施方式

[0037] 根据本文所述的一个或多个实施方案,黑色二氧化钛包含:晶态二氧化钛芯;和无定形二氧化钛壳,所述无定形二氧化钛壳包围所述晶态二氧化钛芯,其中该黑色二氧化钛对可见光谱中的电磁辐射反射率是小于或等于15%,并且对近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于或等于10%。因此,本文所公开和描述的LiDAR反射性黑色TiO₂颗粒显示深色并且反射近红外电磁辐射,所述近红外电磁辐射包括LiDAR,具有在850nm至1550nm之间且包括该端值的波长。在实施方案中,本文所公开和描述的黑色TiO₂颗粒可被包括在涂料体系中以形成LiDAR反射性深色涂料,该LiDAR反射性深色涂料可被施加至物体,例如车辆的部分,使得LiDAR系统能够探测涂有该LiDAR反射性深色涂料的制品。

[0038] 如本文所使用的,术语“近红外电磁辐射”是指波长在750nm和950nm之间且包括该端值的电磁辐射,而LiDAR是指波长在905nm至1550nm之间且包括该端值的电磁辐射。

[0039] 如本文所用的,术语“可见光谱”是指波长在350nm和750nm之间且包括该端值的电磁辐射。

[0040] 可以将该LiDAR反射性深色涂料设置在表面上以提供LiDAR反射性深色表面。非限制性实例包括车身板件的表面,诸如车辆门板,车辆后侧围板(quarter panel)等。利用LiDAR反射性黑色TiO₂颗粒允许用LiDAR系统探测深色车辆。在此将具体参考附图进一步详细描述LiDAR反射性黑色TiO₂的各种实施方案及其使用方法。

[0041] 形成反射LiDAR或近红外电磁辐射的深色(例如黑色)颗粒和涂料系统的一个困难是电磁辐射的可见光谱与近红外电磁辐射或LiDAR非常接近。提供深色(例如黑色)的材料不会反射电磁辐射的可见光谱内的电磁辐射。这样的材料通常也不会反射恰好在电磁辐射的可见光谱之外的电磁辐射,例如近红外和LiDAR。因此,不反射可见光谱内的电磁辐射但却反射近红外或LiDAR电磁辐射的材料被要求恰好在电磁辐射的可见光谱之外具有非常急剧的反射率增加。

[0042] 现在参考图1A,在涂料体系中通常用作着色剂的材料反射率。通过Perkin

Elmer Lambda 1050UV-Vis NIR光谱仪测量反射率的百分数。沿图1A的y轴给出反射率的百分数,并且沿图1A的x轴提供电磁辐射的波长。沿着该图的底部示出了常规黑色着色剂(例如炭黑)的反射率。如图1A所示,炭黑着色剂不反射可见光谱中的电磁辐射(至该图的左侧)。如图1A所示,在电磁辐射的可见光谱内,该黑色着色剂的反射接近百分之零。这表明该着色剂提供了深色的几乎纯黑的颜色。然而,这些常规着色剂也反射约百分之零的可见光谱之外(至该图的右侧)的电磁辐射,例如在近红外电磁辐射或LiDAR电磁辐射中(例如,从约905纳米(nm)到约1050nm)。类似地,在该图的顶部附近示出了用作常规白色着色剂的白色TiO₂的反射率。如图1A所示,白色TiO₂反射近红外和LiDAR电磁辐射,如该图的右侧所示(例如,从约905nm到1050nm),其中近红外和LiDAR电磁辐射的反射率是大于40%(在1550nm)和约60%(在905nm)。然而,顾名思义,白色TiO₂也反射可见光谱内的电磁辐射。如图1A所示,白色TiO₂反射可见光谱内的电磁辐射的几乎百分之八十。因此,这些着色剂均不适合作为也反射近红外或LiDAR电磁辐射的深色颗粒。

[0043] 图1B是示出不反射电磁辐射的可见光谱中的光但却反射近红外和LiDAR电磁辐射的颗粒的目标状态的坐标图。应该理解的是,图1B示出了不反射可见光谱中的光但却反射近红外和LiDAR电磁辐射的材料的理论反射。如同图1A,沿y轴量度反射率百分数,并沿x轴提供电磁辐射的波长。沿着该图的底部示出了常规黑色着色剂的反射率,该反射率与图1A所示的常规黑色着色剂的反射率相同。如图1B所示,不反射可见光谱内的电磁辐射而反射近红外和LiDAR电磁辐射的颗粒具有至少两个不同的反射区域。第一反射区域在电磁辐射的可见光谱内,在图1B中的坐标图的左侧以“1”表示。在该反射区域中,不反射可见光谱内的电磁辐射而反射近红外和LiDAR电磁辐射的颗粒的行为将与常规黑色着色剂(例如炭黑)相同,即不反射可见光谱内的电磁辐射。如图1B所示,不反射可见光谱内的电磁辐射而反射近红外和LiDAR电磁辐射的颗粒对可见光谱内的电磁辐射的反射几乎为百分之零。然而,不反射可见光谱内的电磁辐射而反射近红外和LiDAR电磁辐射的颗粒具有在电磁辐射的可见光谱之外的第二反射区域。

[0044] 第二反射区域包括波长在750nm和1050nm之间且包括该端值的电磁辐射(其包括近红外和LiDAR电磁辐射)。在第二反射区域中,不反射可见光谱内的电磁辐射而反射近红外和LiDAR电磁辐射的颗粒的性能与白色TiO₂相似,即反射第二反射区域中的大量电磁辐射。如图1B所示,不反射可见光谱内的电磁辐射而反射近红外和LiDAR电磁辐射的颗粒反射例如波长为905nm的LiDAR电磁辐射的约百分之六十,并且反射波长为1550nm的LiDAR电磁辐射的大于百分之四十。通过在第二反射区域中具有与白色TiO₂相似的反射系数,颗粒能够反射足够量的近红外和LiDAR电磁辐射,使得能够通过LiDAR系统探测所述颗粒。

[0045] 图1B所示的黑色近红外和LiDAR电磁辐射反射颜料的理论反射表明,难以形成不反射可见光谱内的电磁辐射而反射近红外和LiDAR电磁辐射的颗粒。特别地,图1B示出了恰好在电磁辐射的可见光谱之外的反射系数的急剧增加。在实施方案中,反射系数的这种急剧增加出现在905nm或905nm附近的电磁辐射的波长处,该波长是LiDAR系统中常用的电磁辐射的波长。如图1B所示,在约905nm的电磁辐射波长下,反射系数从约百分之零增加到接近百分之六十。形成具有如此精确且陡峭的反射系数增加的颗粒是难以实现的,并且几乎没有错误的余地。例如,如果材料反射太多的可见光谱内的电磁辐射,则颜色的外观将不是纯黑色,而将具有少量的例如红色或紫色。但是,如果材料不反射足够数量的近红外或

LiDAR电磁辐射,则该材料将不适合用LiDAR系统探测。

[0046] 一些材料不反射大部分可见光谱内的电磁辐射,而反射近红外和LiDAR电磁辐射;但是,这些材料不能再现炭黑的视觉外观(即,对于可见光谱内的电磁辐射,具有约百分之零的反射率)。引起关注的一种此类材料是一类基于混合金属氧化物的复合无机颜料(CIP),例如铬铁氧化物,铬绿黑赤铁矿,其铬铁镍黑。虽然CIP材料通常能反射近红外和LiDAR电磁辐射,但由CIP材料制成的着色剂通常被称为“冷黑”,因为由CIP或其衍生物制成的着色剂具有少量的红色或蓝色。图2是在y轴上示出各种材料的黑度的柱状图。用X-Rite分光光度计测量黑度。在图2最左边的是炭黑,它是通常用作黑色着色剂的材料,但不反射近红外或LiDAR电磁辐射。如图2所示,炭黑具有约165的黑度。材料1-7是一类典型的含CIP材料,这些材料反射近红外和LiDAR电磁辐射,但是如图2所示,这些材料的黑度为约142或更小。由于材料1-7具有红色或蓝色的色调(tint),这种黑度的差异是显著的。因此,炭黑与材料1-7之间的这种显著的黑度间隙表明材料1-7通常不适合用于需要纯黑色的应用中,例如,汽车应用的涂料。

[0047] 黑色 TiO_2 是已被考虑用作黑色着色剂的另一种材料。如图2所示,黑色 TiO_2 的黑度接近165,这与炭黑的黑度相当。黑色 TiO_2 通常不显示红色和棕色的色调,并且是炭黑的良好替代物。但是,标准的黑色 TiO_2 不反射近红外或LiDAR电磁辐射。此外,黑色 TiO_2 的制备比炭黑更昂贵,这是因为如下文更详细所述, TiO_2 天然具有白色并且必须通过例如氢化处理以形成黑色 TiO_2 。白色 TiO_2 反射近红外和LiDAR电磁辐射,但是当对其进行处理成为黑色 TiO_2 时,它失去了反射近红外和LiDAR电磁辐射的能力。因此,尽管就其黑度而言,黑色 TiO_2 在外观上类似于炭黑,但是出于经济原因,炭黑通常比黑色 TiO_2 优选。然而,根据本文所公开和描述的实施方案,理论上可以将白色 TiO_2 转化为黑色 TiO_2 ,该黑色 TiO_2 不反射可见光谱内的电磁辐射而是反射近红外和LiDAR电磁辐射。

[0048] TiO_2 是广泛使用的氧化物材料。它在催化、太阳能电池、能量存储和半导体器件领域中引起了相当大的兴趣。由于其带隙较宽(金红石相 TiO_2 为3.0eV,锐钛矿相 TiO_2 为3.2eV),它也可用作白色颜料材料。作为光催化剂, TiO_2 的光转化效率受到其大的带隙性质的限制。这些宽带隙性质限制了 TiO_2 在紫外(UV)电磁辐射和波长低于UV的电磁辐射中的光吸收。因此,已经进行了很多努力以通过能带工程来提高 TiO_2 的可见光和红外光吸收,所述能带工程包括氢化和金属或非金属掺杂。对于光催化剂应用,在红外光谱和可见光谱中都需要高的吸收。因此,在黑色 TiO_2 的先前用途中,要求 TiO_2 吸收近红外和LiDAR电磁辐射。以前没有意识到黑色 TiO_2 可用于反射近红外和LiDAR电磁辐射。

[0049] 如上文参考图2所指出的,可以将白色 TiO_2 处理成深色,该深色的黑度接近炭黑的黑度。在这些处理中,白色 TiO_2 的氢化是可用于将白色 TiO_2 转变为黑色 TiO_2 的示例性处理。已经发现,随着氢化的进行, TiO_2 的缺陷带上升到接近价带,而 TiO_2 的导带保持几乎不变。这提供了据认为接近1.8eV的带隙。通过利用 TiO_2 的导带的稳定性和 TiO_2 的缺陷带的不稳定性,据信可以控制 TiO_2 的带隙以提供 TiO_2 的独特和期望的性能。

[0050] 带隙通常是指价带(VB)顶部与导带(CB)底部之间的能量差(以电子伏特或eV计)。带隙是电子从价带移动到导带所需的能量。在光学中,带隙与光子能够被材料吸收的阈值相关。因此,带隙决定了材料可以吸收电磁波谱的哪一部分。通常,带隙大的材料将吸收较大部分的短波长的电磁波谱,而带隙小的材料将吸收较大部分的长波长的电磁波谱。然而,

已经发现,通过操纵材料的带隙,可以控制被材料吸收的电磁波谱的类型。 TiO_2 是特别适合于带隙操纵的材料,如下文更详细所讨论。

[0051] 现在参考图3,具有相对纯净的晶体结构的白色 TiO_2 是广泛可获得的。白色的晶态 TiO_2 具有约3.2eV的带隙,并且对可见光谱中的电磁辐射具有高的反射率,以及对近红外和LiDAR电磁辐射具有高的反射率(如图1A所示)。然而,已经发现,可以通过各种方法例如氢化来操纵 TiO_2 的价带。随着氢化的进行, TiO_2 的晶体结构改变,无序的壳开始在 TiO_2 颗粒的表面上形成,形成晶态-无定形的芯-壳黑色 TiO_2 。在 TiO_2 颗粒上形成这种无序壳改变了价带,而导带保持不变。随着无定形相开始在 TiO_2 颗粒的表面上形成, TiO_2 将从白色转变为灰色,并且价带的改变减小了带隙。如图3所示,灰色 TiO_2 反射的可见光谱中的电磁辐射少于白色 TiO_2 ,并且仍反射近红外和LiDAR电磁辐射。但是,灰色 TiO_2 仍然反射大量的可见光谱中的电磁辐射,因此不适合于需要纯黑色的应用。

[0052] 随着氢化的继续,在 TiO_2 颗粒的表面上更充分地形成无定形壳,使得通过H掺杂在表面上形成晶格无序,从而引入形成价带移位的电子态,这因此使带隙变窄到原始带隙的约一半。观察到无序壳中没有其他缺陷,例如氧空位或 Ti^{3+} 。认为在这种结构中,可见光谱中的电磁辐射没有被反射(即被吸收),但是由于带隙减小,近红外和LiDAR电磁辐射被反射。以这种方式,具有无定形 TiO_2 壳和晶态 TiO_2 芯的 TiO_2 颗粒不会反射可见光谱内的电磁辐射,而会反射近红外和LiDAR电磁辐射。

[0053] 然而,如果未适当地控制 TiO_2 颗粒的氢化,则整个 TiO_2 颗粒将变为无定形 TiO_2 ,如图3所示。在这种状态下,可以观察到大量的氧空位和 Ti^{3+} ,并且 TiO_2 颗粒的带隙基本上为零,并且无定形 TiO_2 颗粒确实反射可见光谱中的电磁辐射或近红外和LiDAR电磁辐射。以前,无定形黑色 TiO_2 是理想的产品,并且处理将绕过 TiO_2 颗粒具有良好形成的无定形 TiO_2 壳和晶态 TiO_2 芯的阶段。具有良好形成的无序壳和晶态 TiO_2 芯的 TiO_2 颗粒的独特性能没有被认识到。实际上,控制氢化过程以致于实现具有良好形成的无序 TiO_2 壳和晶态 TiO_2 芯的 TiO_2 颗粒是困难的。

[0054] 根据本文所公开和描述的实施方案, TiO_2 颗粒包含晶态 TiO_2 芯和无序 TiO_2 壳。在一个或多个实施方案中,无序 TiO_2 壳的厚度小于或等于5.0nm,例如小于或等于4.5nm,小于或等于4.0nm,小于或等于3.5nm,小于或等于或小于3.0nm,小于或等于2.5nm,小于或等于2.0nm,小于或等于1.5nm,小于或等于1.0nm,或小于或等于0.5nm。在一个或多个实施方案中,无序 TiO_2 壳的厚度是从大于或等于0.1nm到小于或等于5.0nm,例如从大于或等于0.5nm到小于或等于5.0nm,从大于或等于1.0nm到小于或等于5.0nm,从大于或等于1.5nm到小于或等于5.0nm,从大于或等于2.0nm到小于或等于5.0nm,从大于或等于2.5nm到小于或等于5.0nm,从大于或等于3.0nm到小于或等于5.0nm,从大于或等于3.5nm到小于或等于5.0nm,从大于或等于4.0nm到小于或等于5.0nm,或从大于或等于4.5nm到小于或等于5.0nm。在一个或多个实施方案中,无序 TiO_2 壳的厚度是从大于或等于0.1nm到小于或等于5.0nm,例如从大于或等于0.1nm到小于或等于4.5nm,从大于或等于0.1nm到小于或等于4.0nm,从大于或等于0.1nm到小于或等于3.5nm,从大于或等于0.1nm到小于或等于3.0nm,从大于或等于0.1nm到小于或等于2.5nm,从大于或等于0.1nm到小于或等于2.0nm,从大于或等于0.1nm到小于或等于1.5nm,从大于或等于0.1nm到小于或等于1.0nm,或从大于或等于0.1nm到小于或等于0.5nm。在一个或多个实施方案中,无序 TiO_2 壳的厚度是从大于或等于0.1nm到小于

或等于5.0nm,例如从大于或等于0.5nm到小于或等于4.5nm,大于或等于1.0nm到小于或等于4.0nm,从大于或等于1.5nm到小于或等于3.5nm,从大于或等于2.0nm到小于或等于3.0nm,或从大于或等于2.5nm到小于或等于3.0nm。

[0055] TiO_2 颗粒的总体颗粒尺寸没有特别限制。然而,在一个或多个实施方案中, TiO_2 颗粒的平均颗粒尺寸 D_{50} 是从大于或等于5nm到小于或等于200nm,例如从大于或等于20nm到小于或等于180nm,从大于或等于40nm到小于或等于200nm,从大于或等于60nm到小于或等于200nm,从大于或等于80nm到小于或等于至200nm,从大于或等于100nm到小于或等于200nm,从大于或等于120nm到小于或等于200nm,从大于或等于140nm到小于或等于200nm,从大于或等于160nm到小于或等于200nm,或从大于或等于180nm到小于或等于200nm。在一个或多个实施方案中, TiO_2 颗粒的平均颗粒尺寸 D_{50} 是从大于或等于10nm到小于或等于180nm,例如大于或等于10nm到小于或等于160nm,从大于或等于10nm到小于或等于140nm,从大于或等于10nm到小于或等于120nm,从大于或等于10nm到小于或等于100,从大于或等于10nm到小于或等于80nm,从大于或等于10nm到小于或等于60nm,从大于或等于10nm到小于或等于40nm,或从大于或等于10nm到小于或等于20nm。在一个或多个实施方案中, TiO_2 颗粒的平均颗粒尺寸 D_{50} 是从大于或等于20nm到小于或等于180nm,例如从大于或等于40nm到小于或等于160nm,从大于或等于60nm到小于或等于140nm,或从大于或等于80nm到小于或等于120nm。

[0056] 如本文所述,通过控制氢化过程,具有无序 TiO_2 壳和晶态 TiO_2 芯的 TiO_2 颗粒的带隙会影响对电磁辐射的反射率。因此,在一个或多个实施方案中,通过UV-Vis-NIR光谱仪测量的具有无序 TiO_2 壳和晶态 TiO_2 芯的 TiO_2 颗粒的目标带隙是从大于或等于1.0eV到小于或等于2.0eV,例如从大于或等于1.1eV到小于或等于2.0eV,从大于或等于1.2eV到小于或等于2.0eV,从大于或等于1.3eV到小于或等于2.0eV,从大于或等于1.4eV到小于或等于2.0eV,从大于或等于1.5eV到小于或等于2.0eV,从大于或等于1.6eV到小于或等于2.0eV,或从大于或等于1.7eV到小于或等于2.0eV。在一个或多个实施方案中,具有无序 TiO_2 壳和晶态 TiO_2 芯的 TiO_2 颗粒的目标带隙是从大于或等于1.0eV到小于1.8eV,从大于或等于1.0eV到小于或等于1.7eV,从大于或等于1.0eV到小于或等于1.6eV,从大于或等于1.0eV到小于或等于1.5eV,从大于或等于1.0eV到小于或等于1.4eV,从大于或等于1.0eV到小于或等于1.3eV,从大于或等于1.0eV到小于或等于1.2eV,或从大于或等于1.0eV到小于或等于1.1eV。在一个或多个实施方案中,具有无序 TiO_2 壳和晶态 TiO_2 芯的 TiO_2 颗粒的目标带隙是从大于或等于1.1eV到小于或等于1.9eV,例如从大于或等于1.2eV到小于或等于1.8eV,从大于或等于1.3eV到小于或等于1.7eV,从大于或等于1.4eV到小于或等于1.6eV,或约1.5eV。

[0057] 根据本文所公开和描述的实施方案的 TiO_2 颗粒对于可见光谱中的电磁辐射具有小于或等于15%的目标反射率,通过UV-Vis-NIR分光光度计测量,例如小于或等于14%,小于或等于13%,小于或等于12%,小于或等于11%,小于或等于10%,小于或等于9%,小于或等于8%,小于或等于7%,小于或等于6%,小于或等于5%,小于或等于4%,小于或等于3%,小于或等于2%,或小于或等于1%。在一个或多个实施方案中,该 TiO_2 颗粒对于可见光谱中的电磁辐射具有从大于或等于0.5%到小于或等于15%的目标反射率,例如从大于或等于0.5%到小于或等于14%,从大于或等于0.5%到小于或等于13%,从大于或等于0.5%到小于或等于12%,从大于或等于0.5%到小于或等于11%,从大于或等于0.5%到小于或

等于10%,从大于或等于0.5%到小于或等于9%,从大于或等于0.5%到小于或等于8%,从大于或等于0.5%到小于或等于7%,从大于或等于0.5%到小于或等于6%,从大于或等于0.5%到小于或等于5%,从大于或等于0.5%到小于或等于4%,从大于或等于0.5%到小于或等于3%,从大于或等于0.5%到小于或等于2%,或从大于或等于0.5%到小于或等于1%。

[0058] 根据本文所公开和描述的实施方案的 TiO_2 颗粒对近红外和LiDAR电磁辐射具有目标反射率,该目标反射率是大于或等于10%,大于或等于15%,大于或等于20%,大于或等于25%,大于或等于30%,大于或等于35%,大于或等于40%,大于或等于45%,大于或等于50%,大于或等于60%,或大于或等于65%。在一个或多个实施方案中,该 TiO_2 颗粒对于近红外和LiDAR电磁辐射具有目标反射率,该目标反射率是从大于或等于10%到小于或等于65%,例如从大于或等于10%到小于或等于60%,从大于或等于10%到小于或等于55%,从大于或等于10%到小于或等于50%,从大于或等于10%到小于或等于45%,从大于或等于10%到小于或等于40%,从大于或等于10%到小于或等于35%,从大于或等于10%到小于或等于30%,从大于或等于10%到小于或等于25%,从大于或等于10%到小于或等于20%,或从大于或等于10%到小于或等于15%。

[0059] 现在将描述用于形成根据本文所公开和描述的实施方案的黑色 TiO_2 的方法。通常,通过将白色 TiO_2 暴露于高温和高压下的氢气(H_2)气氛持续延长的时间段来进行氢化处理。但是,如果不能适当地平衡温度和压力,则将不会形成具有无序 TiO_2 壳和晶态 TiO_2 芯的黑色 TiO_2 颗粒。如本文所用,术语“无序 TiO_2 ”和类似的术语是指不具有有序的晶体结构并且可以包含无定形 TiO_2 的 TiO_2 。然而,如果没有实现时间、温度和压力的适当平衡,则将形成完全无序的 TiO_2 颗粒或具有无序和晶态 TiO_2 的壳的 TiO_2 颗粒。

[0060] 根据实施方案,用于形成具有无序 TiO_2 壳和晶态 TiO_2 芯的黑色 TiO_2 颗粒的方法包括将白色 TiO_2 暴露于如下的气相氢气气氛(例如,大于99% H_2):温度是从大于或等于200°C到小于或等于600°C,压力是从大于或等于20巴到小于或等于90巴,且持续时间是从小于或等于12小时到大于或等于10天。

[0061] 在一个或多个实施方案中,温度是从大于或等于200°C到小于或等于600°C,例如从大于或等于200°C到小于或等于575°C,从大于或等于200°C到小于或等于550°C,从大于或等于200°C到小于或等于525°C,从大于或等于200°C到小于或等于500°C,从大于或等于200°C到小于或等于475°C,从大于或等于200°C到小于或等于450°C,从大于或等于200°C到小于或等于425°C,从大于或等于200°C到小于或等于400°C,从大于或等于200°C到小于或等于375°C,从大于或等于200°C到小于或等于350°C,从大于或等于200°C到小于或等于325°C,从大于或等于200°C到小于或等于300°C,从大于或等于200°C到小于或等于275°C,从大于或等于200°C到小于或等于250°C,或从大于或等于200°C到小于或等于225°C。在一个或多个实施方案中,温度是从大于或等于225°C到小于或等于600°C,从大于或等于250°C到小于或等于600°C,从大于或等于275°C到小于或等于600°C,从大于或等于300°C到小于或等于600°C,从大于或等于325°C到小于或等于600°C,从大于或等于350°C到小于或等于600°C,从大于或等于375°C到小于或等于600°C,从大于或等于400°C到小于或等于600°C,从大于或等于425°C到小于或等于600°C,从大于或等于450°C到小于或等于600°C,从大于或等于475°C到小于或等于600°C,从大于或等于500°C到小于或等于600°C,从大于或等于525°C

到小于或等于600℃,从大于或等于550℃到小于或等于600℃,或从大于或等于575℃到小于或等于600℃。在一个或多个实施方案中,温度是从大于或等于225℃到小于或等于575℃,例如从大于或等于250℃到小于或等于550℃,从大于或等于275℃到小于或等于525℃,从大于或等于300℃到小于或等于500℃,从大于或等于325℃到小于或等于475℃,从大于或等于350℃到小于或等于450℃,或从大于或等于375℃到小于或等于425℃。

[0062] 在一个或多个实施方案中,压力是从大于或等于20巴到小于或等于90巴,例如从大于或等于25巴到小于或等于90巴,从大于或等于30巴到小于或等于90巴,从大于或等于35巴到小于或等于90巴,从大于或等于40巴到小于或等于90巴,从大于或等于45巴到小于或等于90巴,从大于或等于50巴到小于或等于90巴,从大于或等于55巴到小于或等于90巴,从大于或等于60巴到小于或等于90巴,从大于或等于65巴到小于或等于90巴,从大于或等于70巴到小于或等于90巴,从大于或等于75巴到小于或等于90巴,从大于或等于80巴到小于或等于90巴,或从大于或等于85巴到小于或等于90巴。在一个或多个实施方案中,压力是从大于或等于20巴到小于或等于85巴,例如从大于或等于20巴到小于或等于80巴,从大于或等于20巴到小于或等于75巴,从大于或等于20巴到小于或等于70巴,从大于或等于20巴到小于或等于65巴,从大于或等于20巴到小于或等于60巴,从大于或等于20巴到小于或等于55巴,从大于或等于20巴到小于或等于50巴,从大于或等于20巴到小于或等于45巴,从大于或等于20巴到小于或等于40巴,从大于或等于20巴到小于或等于35巴,从大于或等于20巴到小于或等于30巴,从大于或等于20巴到小于或等于25巴。在一个或多个实施方案中,压力是从大于或等于25巴到小于或等于85巴,例如从大于或等于30巴到小于或等于80巴,从大于或等于35巴到小于或等于75巴,从大于或等于40巴到小于或等于70巴,从大于或等于45巴到小于或等于65巴,或从大于或等于50巴到小于或等于60巴。

[0063] 在一个或多个实施方案中,该持续时间是从小于或等于12小时到小于或等于10天,例如从大于或等于1天到小于或等于10天,例如从大于或等于12小时到小于或等于9天,从大于或等于12小时到小于或等于8天,从大于或等于12小时到小于或等于7天,从大于或等于12小时到小于或等于6天,从大于或等于12小时到小于或等于5天,从大于或等于12小时到小于或等于4天,从大于或等于12小时到小于或等于3天,从大于或等于12小时到小于或等于2天,或从大于或等于12小时到小于或等于1天。在一个或多个实施方案中,持续时间是从小于或等于1天到小于或等于10天,例如从大于或等于2天到小于或等于10天,从大于或等于3天到小于或等于10天,从大于或等于4天到小于或等于10天,从大于或等于5天到小于或等于10天,从大于或等于6天到小于或等于10天,从大于或等于7天到小于或等于10天,从大于或等于8天到小于或等于10天,或者从大于或等于9天到小于或等于10天。在一个或多个实施方案中,持续时间是从小于或等于1天到小于或等于9天,例如从大于或等于2天到小于或等于8天,从大于或等于3天到小于或等于7天,或从大于或等于4天到小于或等于6天。

[0064] 根据实施方案,用于形成具有无序 TiO_2 壳和晶态 TiO_2 芯的黑色 TiO_2 颗粒的方法包括在大气压下在从大于或等于250℃到小于或等于400℃的温度下将白色 TiO_2 暴露于 NaBH_4 ,并且持续从大于或等于0.5小时到小于或等于48小时的持续时间。

[0065] 在一个或多个实施方案中,该温度是从大于或等于250℃到小于或等于400℃,例如从大于或等于275℃到小于或等于400℃,从大于或等于300℃到小于或等于400℃,从大

于或等于325℃到小于或等于400℃,从大于或等于350℃到小于或等于400℃,或从大于或等于375℃到小于或等于400℃。在一个或多个实施方案中,该温度是从大于或等于250℃到小于或等于375℃,从大于或等于250℃到小于或等于350℃,从大于或等于250℃到小于或等于325℃,从大于或等于250℃到小于或等于300℃,或从大于或等于250℃到小于或等于275℃。在一个或多个实施方案中,该温度是从大于或等于275℃到小于或等于375℃,例如从大于或等于300℃到小于或等于350℃。

[0066] 在一个或多个实施方案中,持续时间是从小于或等于0.5小时到小于或等于48小时,例如从大于或等于2小时到小于或等于48小时,从大于或等于5小时到小于或等于48小时,从大于或等于7小时到小于或等于48小时,从大于或等于10小时到小于或等于48小时,从大于或等于12小时到小于或等于48小时,从大于或等于15小时到小于或等于48小时,从大于或等于17小时到小于或等于48小时,从大于或等于20小时到小于或等于48小时,从大于或等于22小时到小于或等于48小时,从大于或等于25小时到小于或等于48小时,从大于或等于27小时到小于或等于48小时,从大于或等于30小时到小于或等于48小时,从大于或等于32小时到小于或等于48小时,从大于或等于35小时到小于或等于48小时,从大于或等于37小时到小于或等于48小时,从大于或等于40小时到小于或等于48小时,从大于或等于42小时到小于或等于48小时,或从大于或等于45小时到小于或等于48小时。在一个或多个实施方案中,持续时间是从小于或等于0.5小时到小于或等于45小时,例如从大于或等于0.5小时到小于或等于42小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于40小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于37小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于35小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于32小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于30小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于27小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于25小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于22小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于20小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于17小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于15小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于12小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于10小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于7小时,从大于或等于0.5小时到小于或等于5小时,或从大于或等于0.5小时到小于或等于2小时。在一个或多个实施方案中,持续时间是从小于或等于2小时到小于或等于45小时,例如从大于或等于5小时到小于或等于42小时,从大于或等于7小时到小于或等于40小时,从大于或等于10小时到小于或等于37小时,从大于或等于12小时到小于或等于35小时,从大于或等于15小时到小于或等于32小时,从大于或等于18小时到小于或等于30小时,或从大于或等于20小时到小于或等于28小时。

[0067] 在一个或多个实施方案中, TiO_2 与 NaBH_4 的比率是从大于或等于1.0:1.0到小于或等于5.0:1.0,例如从大于或等于1.5:1.0到小于或等于5.0:1.0,从大于或等于2.0:1.0到小于或等于5.0:1.0,从大于或等于2.5:1.0到小于或等于5.0:1.0,从大于或等于3.0:1.0到小于或等于5.0:1.0,从大于或等于3.5:1.0到小于或等于5.0:1.0,从大于或等于4.0:1.0到小于或等于5.0:1.0,或从大于或等于4.5:1.0到小于或等于5.0:1.0。在一个或多个实施方案中, TiO_2 与 NaBH_4 的比率是从大于或等于1.0:1.0到小于或等于4.5:1.0,例如从大于或等于1.0:1.0到小于或等于4.0:1.0,从大于或等于1.0:1.0到小于或等于3.5:1.0,从大于或等于1.0:1.0到小于或等于3.0:1.0,从大于或等于1.0:1.0到小于或等于2.5:1.0,从大于或等于1.0:1.0到小于或等于2.0:1.0,从大于或等于1.0:1.0到小于或等于1.5:1.0。

在一个或多个实施方案中, TiO_2 与 NaBH_4 的比率是从大于或等于 1.5:1.0 到小于或等于 4.5:1.0, 例如从大于或等于 2.0:1.0 到小于或等于 4.0:1.0, 或从大于或等于 2.5:1.0 到小于或等于 3.5:1.0。

[0068] 在一个实施方案中, 通过在大气压力下将白色 TiO_2 暴露于 NaBH_4 来形成根据实施方案的黑色 TiO_2 , TiO_2 与 NaBH_4 的比率是从大于或等于 3.0:1.0 到小于或等于 4.5:1.0, 温度是从大于或等于 250°C 到小于或等于 300°C, 持续时间是从小于或等于 1 小时到小于或等于 14 小时。

[0069] 现在参考图4, 描绘了具有根据本文所公开和描述的实施方案的多个黑色 TiO_2 颗粒10的LiDAR反射深色层12 (例如, 涂料层) 的实施方案。特别地, 该LiDAR反射深色层12包括设置在粘合剂150 (例如, 涂料粘合剂) 中的根据本文所公开和描述的实施方案的多个黑色 TiO_2 颗粒10。粘合剂的非限制性实例包括: 瓷漆涂料粘合剂, 氨基甲酸酯涂料粘合剂, 以及组合的瓷漆-氨基甲酸酯涂料粘合剂。对于查看LiDAR反射深色层12的观察者而言, 该LiDAR反射深色层12呈现为深色, 并且反射具有例如905nm或1550nm的波长的近红外和LiDAR电磁辐射。也就是说, 暴露于阳光下并且被观察者查看的LiDAR反射深色层12具有的颜色在CIELAB颜色空间中的亮度小于或等于20, 并且对波长为905nm或1550nm的近红外和LiDAR电磁辐射的反射的平均值是大于20%。在实施方案中, 暴露于阳光的LiDAR反射深色层12对可见光谱中的电磁辐射的反射的平均值是小于10%, 并且在CIELAB颜色空间中的亮度是小于或等于15。在这样的实施方案中, 暴露于阳光下的LiDAR反射深色层12可具有小于或等于10的在CIELAB颜色空间中的亮度。如本文中所用的, 术语“平均值”是指对于本文所述的LiDAR反射深色颜料的或LiDAR反射深色层的沿指定反射光谱等距离间隔开的十(10)个反射系数值的平均值。此外, 本文所用的术语“反射大于”和“反射小于”分别是指“反射大于…的平均值”和“反射小于…的平均值”, 除非另有说明。

[0070] 现在参考图5和图6, 描绘了涂有LiDAR反射性深色涂料的车辆“V”的实施方案。特别地, 图5描绘了侧板“S”的车辆V, 该侧板涂有LiDAR反射性深色涂料50, 并且图6描绘了具有LiDAR反射性深色涂料50的侧板S之一的横截面。该LiDAR反射性深色涂料50可以包括提供表面保护和所需颜色的多个层。例如, 该LiDAR反射性深色涂料50可包括: 磷酸盐层122, 电泳涂漆124, 底漆层126, 颜色层112或颜色层114 (也称为底涂或底涂层) 和透明涂层128。磷酸盐层的非限制性实例包括: 磷酸锰层, 磷酸铁层, 磷酸锌层, 以及它们的组合。电泳涂漆(electrocoating)的非限制性实例包括阳极电泳涂漆和阴极电泳涂漆。底漆层的非限制性实例包括环氧底漆层和氨基甲酸酯底漆层。透明涂层的非限制性实例包括氨基甲酸酯透明涂层和丙烯酸清漆透明涂层。应当理解的是, LiDAR反射性深色涂料50对于查看该LiDAR反射性深色涂料的观察者而言呈现为深色, 并且反射具有905nm或1550nm波长的近红外和LiDAR电磁辐射。也就是说, 暴露于阳光下并且被观察者查看的LiDAR反射性深色涂料50具有的颜色在CIELAB颜色空间中的亮度是小于或等于20, 并且其反射超过40%的波长为905nm或1550nm的近红外或LiDAR电磁辐射。在一些实施方案中, 暴露于阳光下的该LiDAR反射性深色涂料50对可见光谱中的电磁辐射的反射的平均值小于10%, 并且在CIELAB颜色空间中的亮度小于或等于15。在这样的实施方案中, 暴露于阳光下的LiDAR反射性深色涂料50可具有小于或等于10的在CIELAB颜色空间中的亮度。

[0071] 如上所述, 根据本文所公开和描述的实施方案的LiDAR反射性黑色 TiO_2 颗粒可用

于涂料中以提供LiDAR反射性深色制品,可以用LiDAR系统使用近红外或LiDAR电磁辐射探测该制品,例如波长为905nm或1550nm的电磁辐射。也就是说,期望被LiDAR系统探测的物品(诸如汽车、摩托车、自行车等)可以用本文所述的LiDAR反射性深色涂料进行涂覆,从而提供具有期望深色的深色制品并且仍可被使用近红外电磁辐射(例如波长为905nm或1550nm)的LiDAR系统探测。

[0072] 实施例

[0073] 将通过以下实施例进一步阐明实施方案。

[0074] 实施例1

[0075] 如下制备三个样品。样品1是可商购的白色 TiO_2 。通过使可商购的白色 TiO_2 暴露于 NaBH_4 来制备样品2, TiO_2 与 NaBH_4 的比例为4.0:1.0。在375℃和大气压下使 TiO_2 暴露于 NaBH_4 持续1小时。通过使可商购的 TiO_2 暴露于250℃的温度和20巴的压力下的氢气氛围持续5天来制备样品3。

[0076] 图7A是样品1的扫描电子显微镜(SEM)图像,其示出了白色 TiO_2 颗粒,该白色 TiO_2 颗粒为晶态 TiO_2 。图中的插图7A是样品1对近红外电磁辐射的反射率。在该图像中可以看出,没有形成芯壳结构,并且样品1是近红外电磁辐射的良好反射体。图8A显示样品1具有非常浅的白色。

[0077] 图7B是样品2的SEM图像,其显示 TiO_2 颗粒转变为完全无定形的。图7B中的插图是样品2对近红外电磁辐射的反射率。在该图像中可以看出,没有形成芯壳结构,并且样品2不反射近红外电磁辐射。图8B显示样品2具有非常黑的颜色。

[0078] 图7C是样品3的SEM图像,其显示 TiO_2 颗粒形成包围晶态 TiO_2 芯的无序壳。图7C中的插图是样品3对近红外电磁辐射的反射率。样品3是近红外电磁辐射的良好反射体。图8B显示样品3具有浅灰色。

[0079] 实施例2

[0080] 通过在大气压力和275℃的温度下以4.0:1.0的 $\text{TiO}_2/\text{NaBH}_4$ 比例将来自实施例1的可商购白色 TiO_2 暴露于 NaBH_4 持续12小时来制备样品。如图9所示,该样品具有良好的黑色,带有浅蓝色。图10是使用探测近红外反射率的照相机获得的样品的照片,并且显示该样品善于反射近红外电磁辐射。

[0081] 本文所使用的方向性术语(例如上、下、右、左、前、后、顶部、底部、竖直、水平)仅参考所绘制的附图来进行,并不意图表示绝对方向,除非另有明确说明。本文中可利用术语“大体上”、“大致”和“约”来表示可归因于任何定量比较、数值、度量或其它表述的固有的不确定性程度。这些术语在本文也被用来表示定量表述可以从所述基准变化的程度,而不导致所述主题的基本功能的改变。通常,无论是否明确声明,任何定量比较、数值、度量或其它表达均为“约”或“近似”。此外,本文公开了范围的起点和终点,并且考虑可将任何单一起点与任何给定终点结合使用,并且范围包括起点和终点,除非另有说明。例如,范围“大于或等于50nm、75nm、100nm、125nm、150nm或175nm,并且小于或等于200nm、175nm、150nm、125nm、100nm、或75nm”包括介于50nm、75nm、100nm、125nm、150nm或175nm之间(包括所述值)的起点与介于200nm、175nm、150nm、125nm、100nm或75nm之间(包括所述值)的终点的任意组合,只要所述终点大于所述起点。

[0082] 虽然本文已经示出和描述了特定实施方案,但是应当理解的是,在不背离所要求

保护的主题的精神和范围的情况下,可以进行各种其它改变和修改。此外,虽然本文已经描述了所要求保护的主题的各个方面,但是这些方面不需要组合使用。因此,意在所附权利要求覆盖在所要求保护的主题的范围内的所有此类改变和修改。

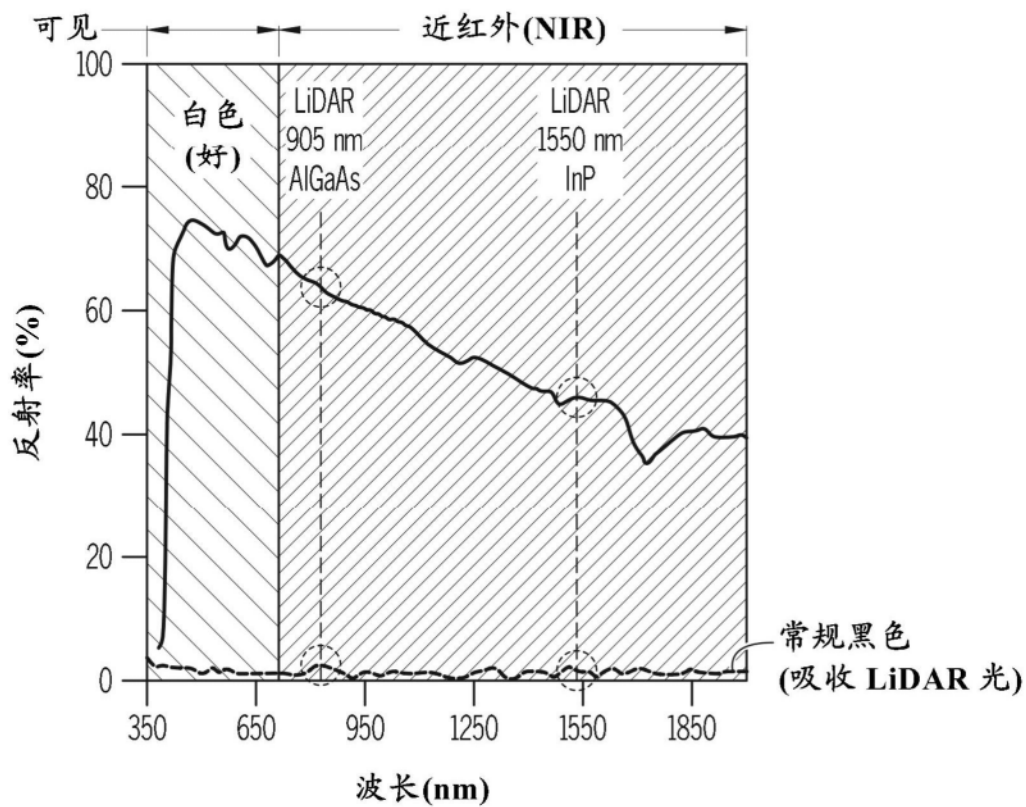


图1A

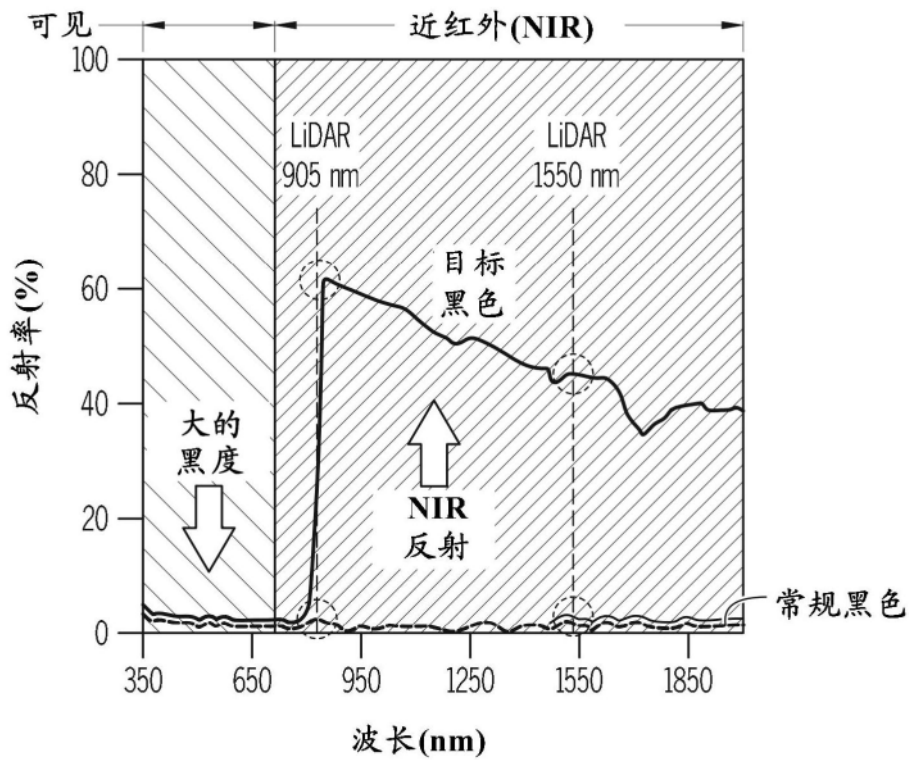


图1B

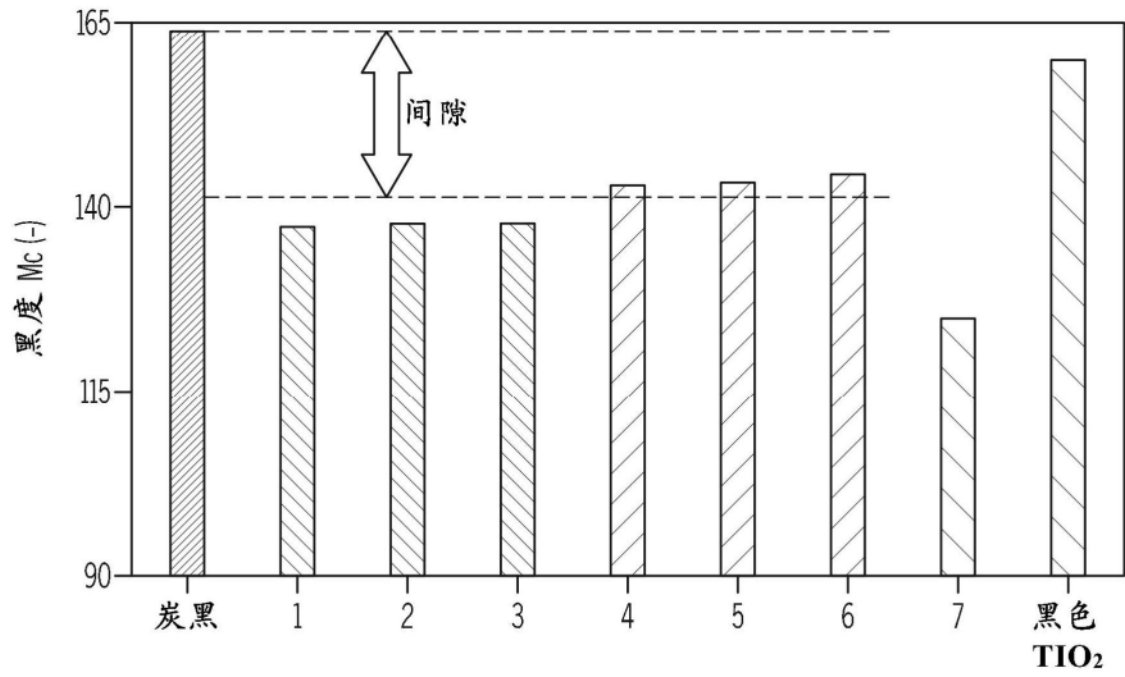


图2

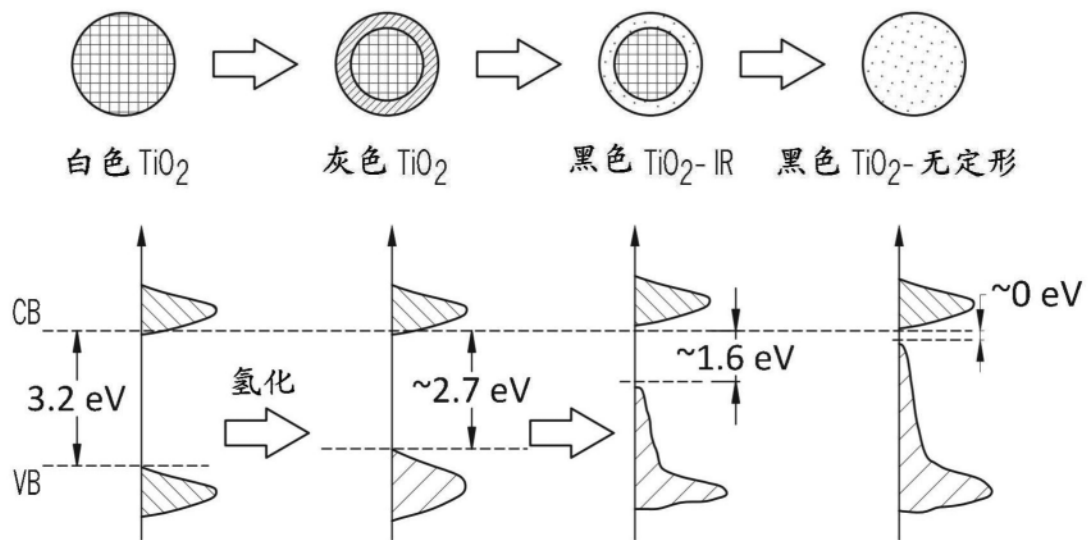


图3

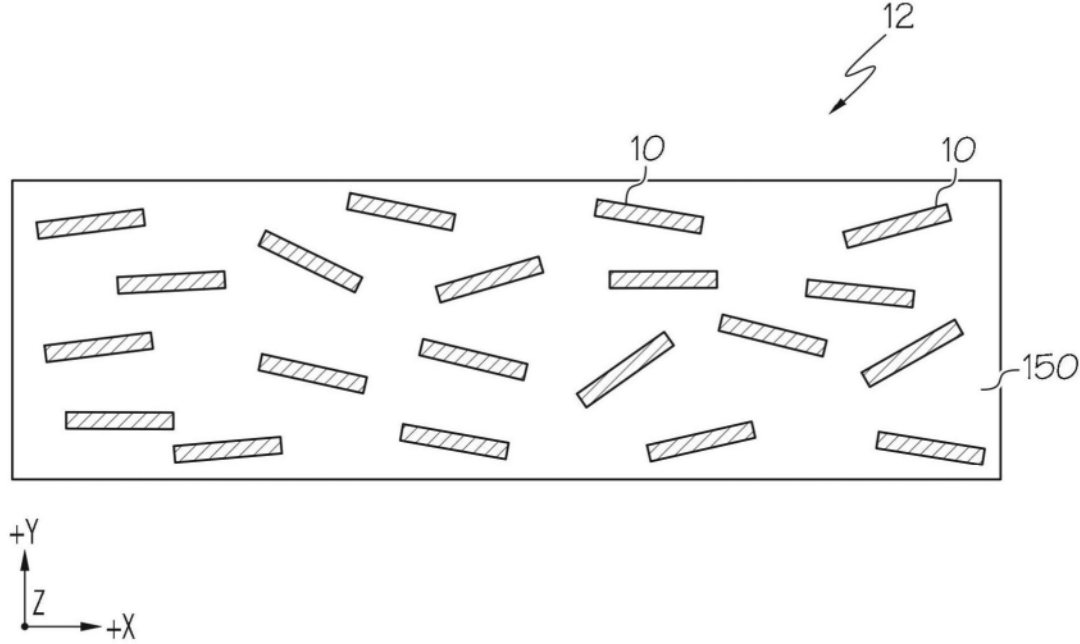


图4

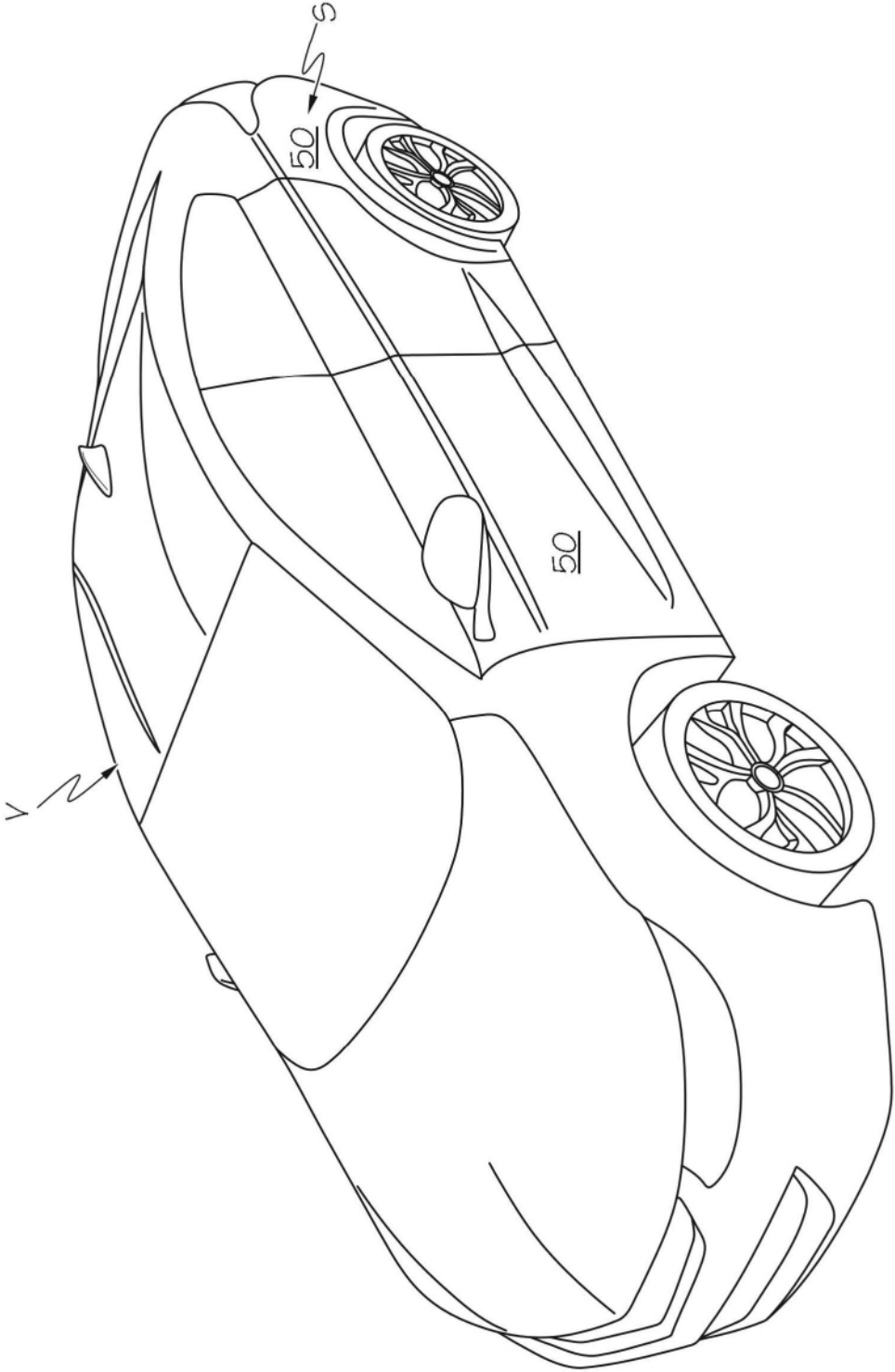


图5

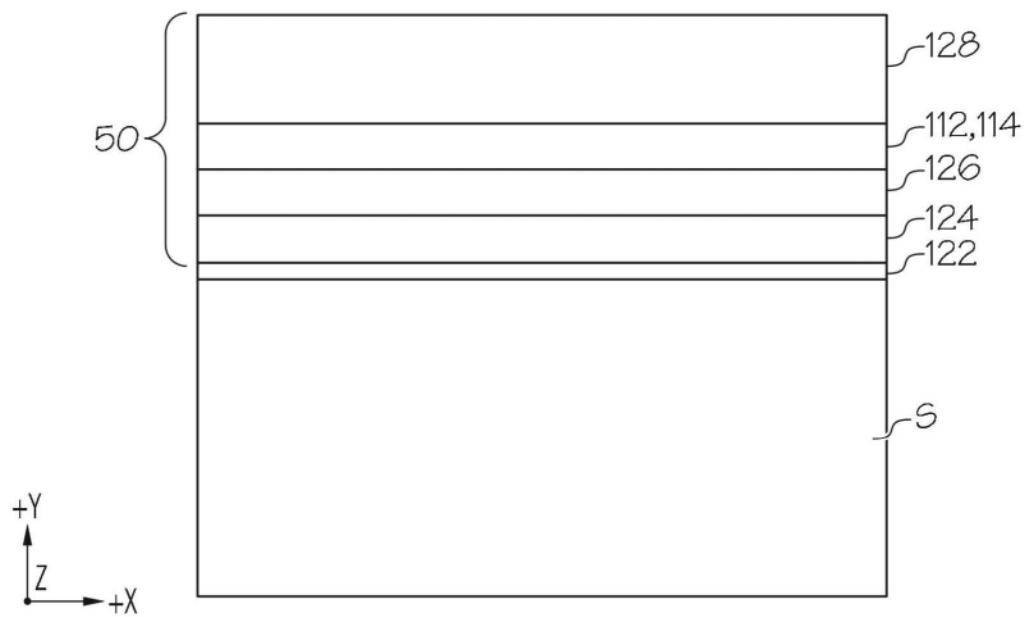


图6

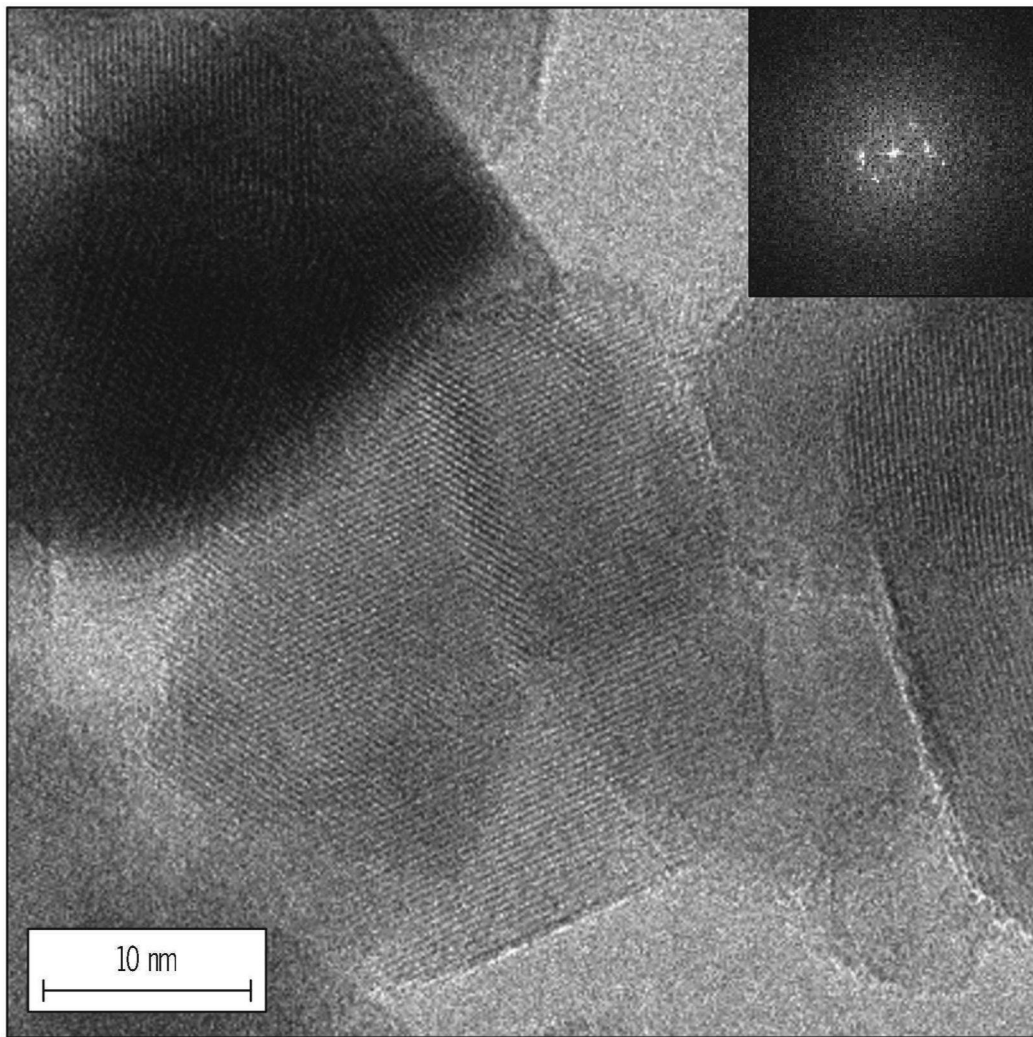


图7A

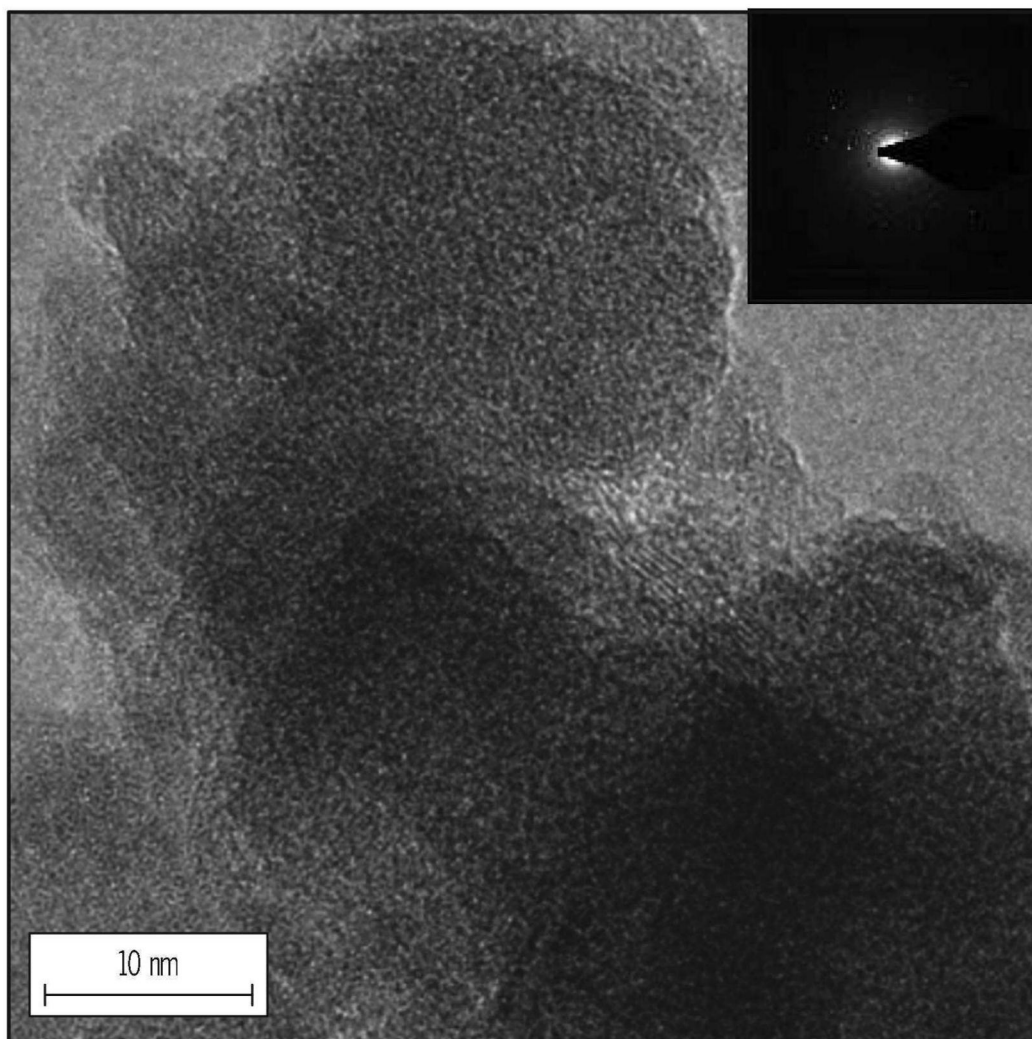


图7B

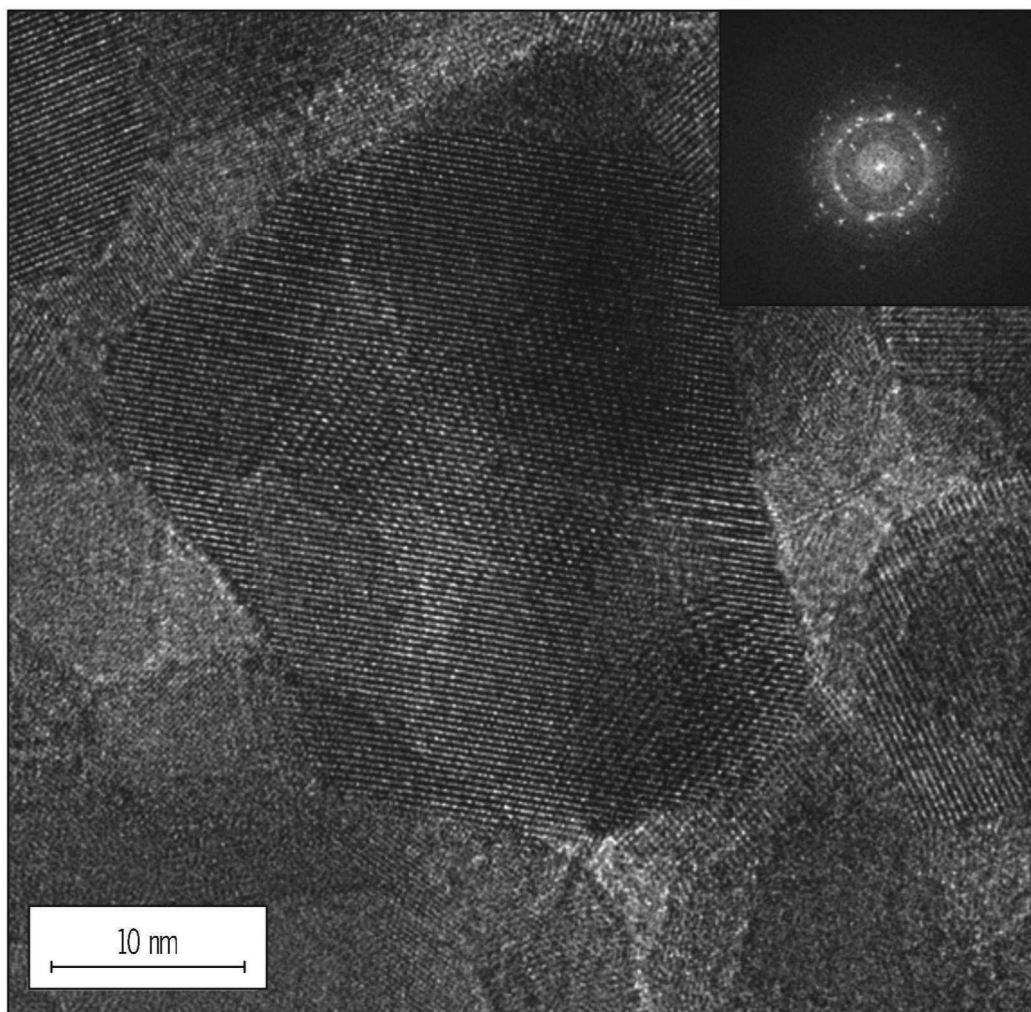


图7C

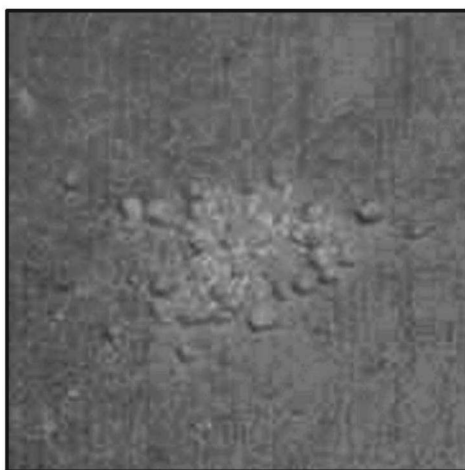


图8A

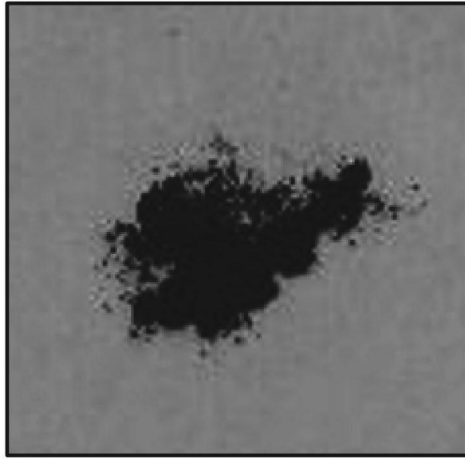


图8B

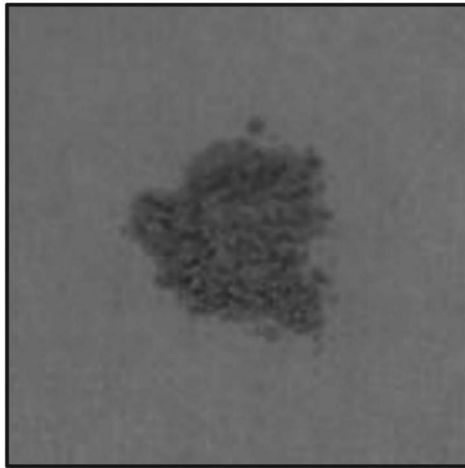


图8C

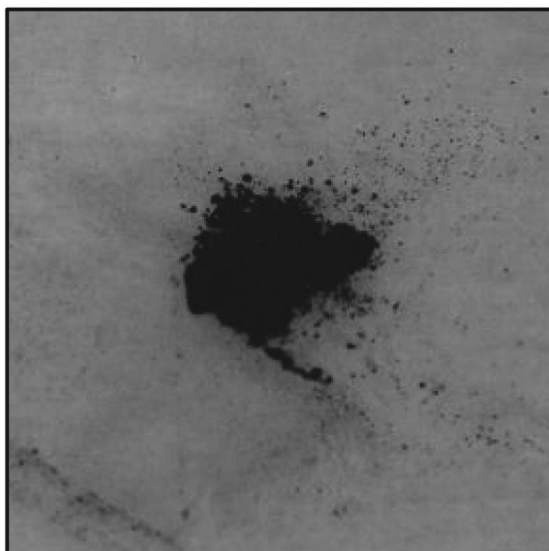


图9



图10