

# 水热法制备核壳型纳米 $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的研究

Hydrothermal Synthesis and Characterization of Core-shell

$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Nano Material

刘德飞, 郑育英, 黄慧民

(广东工业大学 轻工化工学院, 广州 510006)

LIU De-fei, ZHENG Yu-ying, HUANG Hu-min

(Faculty of Chemical Engineering and Light Industry,

Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

**摘要:** 通过一步水热制备  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  核壳型纳米粉体, 并且研究了 pH 值、水热温度和时间对核壳粉体的影响, 最佳的反应条件为: 制备前驱体的  $\text{pH} \approx 9.0$ , 水热温度为  $260^\circ\text{C}$ , 水热保温时间为 3.5h。产品的平均晶粒粒径小于 20nm。通过 XRD, TEM 和 SEM 表征, 核壳型纳米  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体包膜良好, 且  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  添加到水性乳胶漆后能提高其抗老化性能。

**关键词:** 水热; 纳米材料; 核壳  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

**中图分类号:** O611.3    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2008)10-0342-00

**Abstract:** Core-shell nanometer  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  particles were prepared by one-step hydrothermal method, the effects of pH, temperature and time for hydrothermal process on the performance of the resulting powders were studied. The optimized reaction parameters were on the follows: The precursor's pH about 9.0 hydrothermal temperature of  $260^\circ\text{C}$  holding for 3.5h. The average particle size of the product was also smaller than 20nm. The nanometer  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  particles prepared by one-step hydrothermal are well cored though the XRD, TEM and SEM characterization. The preparation also can improve the aging resistance of emulsoid.

**Key words:** hydrothermal; nanometer material; core-shell  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

纳米  $\text{TiO}_2$  被广泛应用于涂料、塑料、油墨、人造纤维、电子元件和化妆品等行业, 但由于纳米  $\text{TiO}_2$  的比表面积较大及表面空键较多, 在制备和应用过程中极易发生团聚和产生光化学老化<sup>[1-3]</sup>, 使其优异的性能得不到充分的发挥。因此在二氧化钛表面上包覆一层保护膜, 使二氧化钛的表面和周围介质之间产生屏障, 从而降低二氧化钛的光化学活性, 有利于提高二氧化钛的分散性、耐光性、耐候性和抗粉化性。目前, 国内外生产的二氧化钛基本都是用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$  包膜, 可提高钛白粉的化学稳定性和抗粉化性。相对于  $\text{SiO}_2$  而言, 用  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包膜  $\text{TiO}_2$  具有良好的光泽、白度和分散性能<sup>[4]</sup>。由于已有的核壳型纳米粉体的制备工艺, 大部分都是采用先制备好的纳米粒子再进行包膜的工艺路线, 水热耦合合法合成核壳型  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉体无需提前制备好纳米  $\text{TiO}_2$ , 可一步合成核壳型  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉体, 从而简化生产工艺。

## 1 实验部分

### 1.1 材料制备

量取  $2.65\text{mol/L}$  的四氯化钛 16mL 到烧杯中加入去离子水配成 200mL 溶液后。在搅拌条件下, 往  $\text{TiCl}_4$  溶液中缓慢滴加浓氨水并调节 pH 值, 得到  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  沉淀并陈化 0.5h, 再缓慢滴加  $\text{AlCl}_3$  溶液和氨水到搅拌分散均匀的  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  混浊液中, 控制体系的 pH 值。使加入的  $\text{Al}^{3+}$  沉淀在  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  表面形成包膜, 待  $\text{AlCl}_3$  溶液滴完后, 调节体系 pH 值约为 9, 并陈化一定时间然后抽真空过滤分离, 收集固体分离物为核壳  $\text{Ti}(\text{OH})_4/\text{Al}(\text{OH})_3$  前驱体。

加入一定量的去离子水将核壳  $\text{Ti}(\text{OH})_4/\text{Al}(\text{OH})_3$  前驱体, 搅拌分散均匀放入高压釜内进行水热, 密封升温至  $180\sim 300^\circ\text{C}$ 、达到水热反应温度后保温  $2\sim 4.5\text{h}$ 。待水热完成后抽滤分离, 并用无水乙醇

进行醇水交换, 在  $60\text{ }^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 2h 得到最终产品  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 。工艺流程图见图 1。

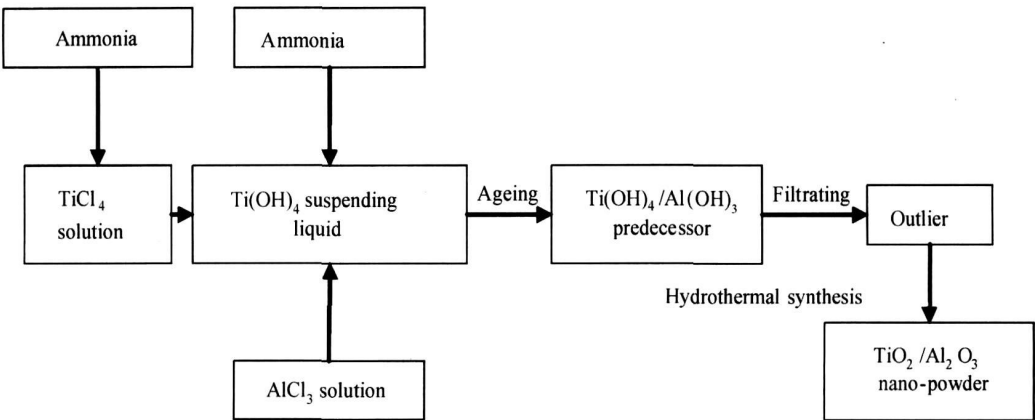


图 1 纳米  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  粉体的制备流程图  
Fig 1 Schematic diagram of core-shell  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nano-composite's preparation

1.2 样品表征

XRD 测试: 采用 Y4Q-500 型 X 射线全自动衍射仪, 测试条件: 管压 40 kV、管流 30 mA、铜靶、波长  $0.15406\text{nm}$ 、在  $20\sim 80^\circ$  范围扫描、扫描速度  $0.2^\circ/\text{s}$ 。根据 Sherrer 公式:  $D=0.89\lambda/\beta\cos\theta$  求核壳型纳米粉体材料的平均粒径。

TEM 测试: 用日立 H-700 型透射电镜观察粒子的形貌及大小, 工作电压 200 kV, 点分辨率  $0.4\text{nm}$ 。样品预先经过无水乙醇超声分散。结晶度是根据 Weidinger 作图法进行估算<sup>[5]</sup>。

SEM 测试: 用日本 LEOL 公司生产的 SM 5940 型扫描电镜 (SEM)。

2 结果与讨论

2.1 各因素对平均粒径的影响

pH 值对前驱体的平均粒径和形成都有较大的影响, 由于颗粒表面带有电荷, 溶液中一些带反号电荷的离子靠库仑引力紧密吸附在颗粒表面构成吸附层, 形成双电层, 由此产生 Zeta 电位。如图 2 所示, 当 pH 值在  $7.5\sim 10$  之间,  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  胶体的 Zeta 电位为负值,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  胶体的 Zeta 电位为正值, 并且通过计算胶粒间的引力势能可知道, 两种胶体相互作用的势能  $V_{el}$  与胶体的 Zeta 电位的乘积的绝对值成正比, 由图 1 数据计算得出 pH 在  $8.5\sim 9.5$  时, 两种胶体的势能  $V_{el}$  较大, 在静电吸附的作用下两胶体能相互吸附。又因为在溶液体系中先形成了  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  核, 因此  $\text{Al}(\text{OH})_3$  以壳的形式包覆到  $\text{Ti}(\text{OH})_4$  核上形成  $\text{Ti}(\text{OH})_4/\text{Al}(\text{OH})_3$  前驱体。

同时由于  $\text{Ti}^{4+}$  的沉淀范围是  $\text{pH}>0$ ,  $\text{Al}^{3+}$  的沉淀

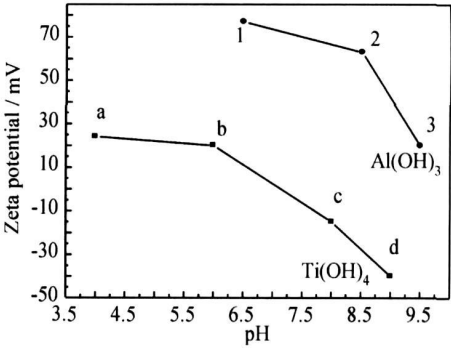


图 2 两种胶体的 Zeta 电位与 pH 值的关系  
Fig 2 Curve of two colloids's zeta potential with pH

范围是  $3.8<\text{pH}<10.6$ , 当大于 10.6 时氢氧化铝会进一步反应生成偏铝酸盐。因此对于产物  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  来说碱性条件有利于核壳结构的形成, 但是在前驱体的制备时过高的 pH 值不利于外层的氧化铝的形成从而影响核壳结构。因此在碱性范围内, 会出现最佳的 pH 值, 其影响见图 3。从图 3 可见, pH 为 9.0 时平均粒径最小。

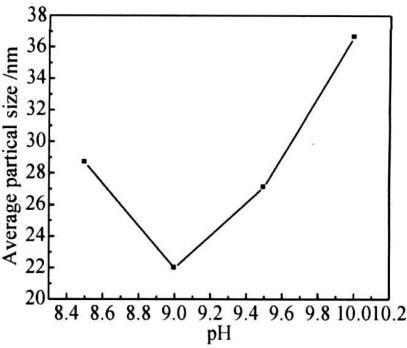


图 3 pH 值对平均粒径的影响  
Fig 3 Effect of pH on particle size

分析温度对结晶度的影响,在相同的 pH 值和水热恒温时间的条件下,在四个不同的水热温度  $T_1, T_2, T_3, T_4$ ,进行实验实验结果如图 4 所示。从图 4 可见,温度为  $T_1$  是晶化率很低,只有 40%;在温度  $T_3$  时,晶化率达到 75% 以上,随着水热温度的升高对晶化率的共献已经很小,但是晶体粒径明显增大。综合考虑温度对粒径及结晶率的影响,水热温度为  $T_3$  较合适。在 pH 值和水热温度(pH 为 9.0,水热温度为 260℃)一定时,探索不同保温时间对粒径及结晶率的影响,实验如图 5 所示。结果表明:水热时间延长,晶化率升高,水热时间由 2.5h 上升到 4.5h,晶化率由 75% 上升到 85%,而且平均粒径有减少的趋势。这是由于水热过程中通常难溶的晶粒在水热介质中有一个“生长基元”,即无定型态与晶态的动态平衡。随着水热时间的加长,平衡向稳定的一方移动,由于晶态比无定型态稳定,所以净化率上升;同时最初水热生成的有晶格缺陷的晶体重新溶于水热生成的有晶格缺陷的晶体重新溶于水热溶液中重新结晶,从而使晶粒趋于完美化、粒径平均化、细化,平均粒径减少。从图 5 可知水热时间为 3.5h 为宜。

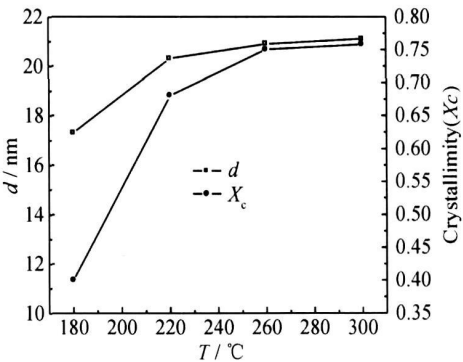


图 4 温度对平均粒径( $d$ )和晶化率( $X_c$ )的影响

Fig 4 Effect of temperature on particle size and crystallinity

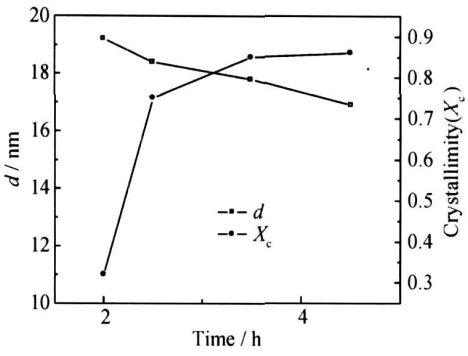


图 5 水热恒温时间的平均粒径和晶化率影响

Fig 5 Effect of hydrothermal time on particle and crystallinity

从图 2- 5 分析知:合适的 pH 值、水热反应时的温度及水热恒温时间是很关键的。较佳工艺条件为: pH 值约为 9.0,水热反应温度为 260℃,恒温时间为 3.5h。

2.2 核壳型  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米粉体的表征

在最佳水热条件下制备了产品,并对产品进行 XRD 表征,图 6 中通过特征峰的对比,可以辨别出 A 为纯  $\text{TiO}_2$ ,C 为纯  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。而 B 中的  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 XRD 图谱除在  $2\theta=25.6^\circ$  显示了  $\text{TiO}_2$  的最强特征峰外,同时在  $2\theta=15^\circ$  和  $2\theta=28.5^\circ$  左右出现了一个较弱的铝第一特征峰和第二特征峰,另外  $2\theta=48^\circ$  左右,复合材料样品的铝峰比单组分  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的峰略有右移的趋势同样可知样品的钛峰和单组分的  $\text{TiO}_2$  的  $2\theta$  峰位相比有左移的倾向,说明复合材料粒子中纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和纳米  $\text{TiO}_2$  均有晶格畸变。

图 7 为水热法制备的  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 TEM 照片,从图中可以看出产品的粒径分布均匀,具有较好的分散性为了进一步观察核与壳材料的分界面以及估算壳的厚度,采用 FIB 聚焦离子束纳米工作站(离子切束割)将核壳复合材料切破,然后用扫描电镜观察断面情

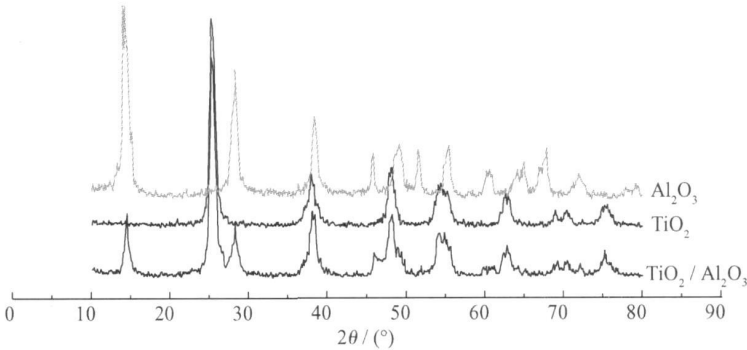


图 6 样品的 XRD 图

Fig 6 XRD pattern of samples

况,切割前后的 SEM 照片图 8 所示。

比较样品切割前后的 SEM 照片,发现壳层比较

均匀地包覆在核上,厚度大约为 2~ 3nm,成功地形成核壳结构。结合 XRD,SEM 分析图可以进一步说明

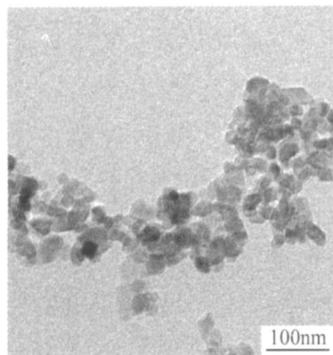
图7 一步水热法制备的  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  的 TEM 照片

Fig. 7 TEM photo of sample prepared by hydrothermal method

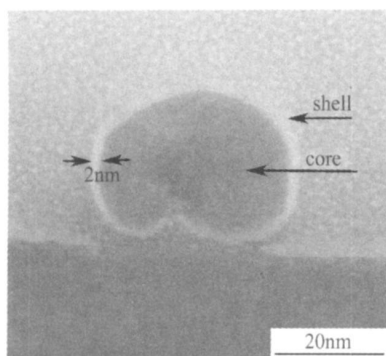


图8 离子束切割后样品的 SEM 照片

Fig. 8 SEM image of sample after ion bombardment

所制备的核壳型纳米粉体材料具有较好的核壳结构。

### 2.3 水性涂料应用中的抗老化性能

为了便于比较未包膜的纳米  $\text{TiO}_2$  和核壳型纳米  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  添加到水性乳胶漆后的抗老化性能,按照国标规定的方法制备涂料样板<sup>[6]</sup>两个,分别为 A(加入 3% 纳米  $\text{TiO}_2$  于乳胶漆)和 B(加入 3% 核壳型纳米  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  于乳胶漆),用 1000W 高压荧光紫外灯作为光源进行紫外加速老化测试。试样表面距灯管 100mm,照射 48h。通过老化综合评定中的变色等级和粉化等级两项指标来评价。实验结果如图 9 所示。

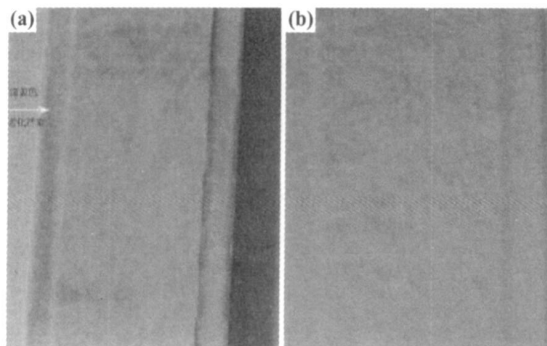


图9 紫外加速老化实验结果 (a) 样品 A; (b) 样品 B

Fig. 9 Result of ultraviolet ageing

(a) sample A; (b) sample B

样品 A 明显变为深黄色,样品 B 基本没变色。通过分光测色计测定老化后与老化前标准版的色差,得出样品 A 与标准版的色差值为 11NBS; B 与标准板的色差值为 6.2NBS。按照 GB/T 1766-1995 的评级方法<sup>[7]</sup>,变色等级评定 A 为 4 级, B 为 3 级。粉化等级评定分别为: A 为 3 级, B 为 2 级。

### 3 结论

(1) 采用水热法在  $\text{pH} \approx 9.0$ 、水热反应温度为  $260^\circ\text{C}$ 、恒温时间 3.5h 下,制备的核壳  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  核壳型纳米粉体其平均晶粒粒径小于 20nm,且根据 XRD, TEM, SEM 分析,结果表明材料包膜完整、晶化程度较好。

(2) 水热温度是控制粉体粒径最重要的因素,粉体粒径随温度的升高而增大;水热温度也是影响粉体的结晶度的重要因素之一,温度升高,粉体结晶程度好。从这两点综合考虑,合适的水热反应温度为  $260^\circ\text{C}$ 。

(3) 核壳纳米  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  添加到水性乳胶漆后的抗老化性能相比未包膜的纳米  $\text{TiO}_2$  添加到水性乳胶漆有一定程度的改善。

### 参考文献

- [1] HARO P E, RODRIGUE T. Crystallization of nanosized titania particles prepared by sol-gel process [J]. J Mater Res, 1994, 9 (8): 202-210.
- [2] SANJEEV J, FOTU O G. Theoretical study on gas-phase coating of aerosol particles [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 1(1): 26-29.
- [3] 赵旭, 杨少凤, 赵敬哲, 等. 氧化锌包覆超细二氧化钛的制备及其紫外屏蔽性能[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21 (11): 1617-1620.
- [4] 崔爱莉, 王亭杰, 金涌, 等. 二氧化钛表面包覆氧化硅纳米膜的热力学研究[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(9): 1543-1546.
- [5] 杨传铮, 谢达材, 陈葵尊, 等. 物相衍射分析[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1989.
- [6] 中国化工标准化研究所. 化学工业标准汇编—涂料与颜料(上、下)[M]. 北京: 中国标准出版社, 2001.
- [7] GB/T 1766-1995. 色漆与清漆 涂层老化的评级方法[S].

基金项目: 广东省攻关项目 (030084); 广东省工业攻关项目 (2004A10701005); 广东省自然科学基金团队项目 (04205301); 博士启动基金 (083010)

收稿日期: 2008-06-26; 修订日期: 2008-08-16

作者简介: 刘德飞 (1983—), 男, 硕士研究生, 从事无机功能材料研究, 联系地址: 广州广东工业大学轻工化工学院 (510006)。E-mail: stone\_831206@163.com