

铝包膜对金红石纳米 TiO_2 性能的影响

吴健春

(攀钢集团研究院有限公司, 钒钛资源综合利用国家重点实验室, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 在温度为 $55\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{pH}=9.5\sim 10.0$ 条件下, 以 30 nm 纳米二氧化钛为原料, 采用偏铝酸钠对其进行无机表面处理, 对比测试表面处理前后的粒度分布、Zeta 电位、紫外可见吸收光谱、耐温性等物理性能。在此基础上, 分别以包膜前后纳米二氧化钛为原料, 将纳米二氧化钛与铝银浆配制成功角异色汽车漆, 并对其耐候性和随角异色性能进行了对比分析。结果表明, 相对于未包膜的纳米二氧化钛, 氢氧化铝包膜后的纳米二氧化钛粒度分布更均匀、Zeta 电位由负值变为正值、具有更强的紫外吸收强度, 耐温性明显提高, 随角异色性能变化不大, 耐候性明显提高。

关键词: 纳米二氧化钛; 偏铝酸钠; 表面处理; 耐候性; 随角异色

中图分类号: TF823 TB34 文献标志码: A 文章编号: 1004-7638(2019)03-0054-05

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2019.03.010

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



听语音
聊科研
与作者互动

Effect of Surface Treatment by Aluminium Hydroxide on Properties of Rutile Nano- TiO_2

Wu Jianchun

(Pangang Group Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Vanadium and Titanium Resources Comprehensive Utilization, Panzhihua 617000, Sichuan, China)

Abstract: At temperature of $55\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ and $\text{pH}=9.5\sim 10.0$, inorganic surface treatment was carried out with sodium metaaluminate for 30 nm titanium dioxide. The particle size distribution, zeta potential, UV-visible spectrum and thermal endurance of the sample before and after surface treatment were compared and analyzed. Then, optically variable car paint was prepared with aluminium paste and nano-titanium dioxide before and after inorganic surface treatment, and the weather resistance and optically variable performance were compared. The results show that compared with those of raw nano- TiO_2 , the particle size distribution of nano-titanium dioxide after surface treatment by aluminum hydroxide is more uniform, and the zeta potential of the surface modified nano- TiO_2 changes from negative to positive value with stronger ultraviolet absorption intensity, and improved temperature resistance and weather resistance. The optically variable performance of the nano- TiO_2 does not change much by surface modification.

Key words: nano- TiO_2 , sodium metaaluminate, surface treatment, weather resistance, optically variable

0 引言

金红石型纳米 TiO_2 因其无毒无污染而被广泛应用到涂料、塑料、化妆品、汽车漆等行业中作为无机紫外屏蔽剂使用^[1-8]。充分分散后金红石纳米 TiO_2 能够大幅度提高涂料、塑料的抗紫外性^[4-5]。

室外用涂料在太阳光照射下受到太阳光中高能紫外线的照射后会逐渐老化, 产生变色、失光等不良现象。为了减少涂料的老化, 在涂料中加入无毒的金红石纳米 TiO_2 紫外吸收剂是有效的方法。

未经表面处理的金红石型纳米 TiO_2 具有很强的紫外吸收和散射作用, 但是在紫外线照射下也具

有一定的光催化活性。通常金红石型的二氧化钛光催化活性小于锐钛型,但某些特殊结构和粒度的金红石也表现出优异的光催化活性。赵丹丹^[9]等用金红石纳米 TiO₂ 纳米片在紫外光下降解氯苯酚的试验结果表明,金红石 TiO₂ 纳米片的光催化活性是金红石 TiO₂ 的 2 倍,是锐钛矿 TiO₂ 的 1.3 倍。

为了减小金红石纳米二氧化钛的光催化活性需对其进行无机表面处理。无机表面处理是以纳米 TiO₂ 粒子为核体,通过表面致密化包膜,在纳米 TiO₂ 粒子与周围介质之间建立起一道屏障,从而提高纳米 TiO₂ 的光稳定性,降低纳米二氧化钛的光活性同时减少团聚、增加分散性。无机表面处理常用 SiO₂、Al₂O₃ 和 ZrO₂,常用的包膜剂有硅酸钠、偏铝酸钠、硫酸铝和硫酸锆等。其搭配方式通常是单铝、单硅、硅铝和锆铝,具体根据应用体系不同而相应调整,单铝主要用于油性体系,单硅用于水性体系,其他几种多用于对抗紫外要求较高的油性或水性体系中。

水合氧化铝有多种结构,在不同 pH 条件下可得到不同结构的水合氧化铝,通常 pH 在 5 左右得到较致密的无定型结构,pH 在 8~10 得到絮状假勃姆石结构,pH 大于 10 得到片状的三水铝石,根据不同的应用可以选择不同的包膜方式。纳米二氧化钛的比表面积很大,表面缺陷较严重,为了防止其团聚,其包膜量通常比普通钛白大很多,通常包膜量为 5%~15%。当前文献研究较多的是二氧化钛的包膜工艺参数如包膜 pH、包膜温度、包膜量、加料时间等,以及其对分散性的影响。

笔者主要研究在较大铝量包膜后,纳米二氧化钛的粒度分布变化以及其耐热性、随角异色性和耐候性等其应用性能变化情况。

1 试验部分

1.1 试验原料及设备

试验用原料及设备见表 1 和表 2。

表 1 试验所用主要原材料
Table 1 The main experimental raw materials

试剂名称	规格型号	来源
金红石纳米二氧化钛	PGNR-B508	攀钢集团研究院
硫酸铝溶液	100 g/L(Al ₂ O ₃ 计)	日本
偏铝酸钠溶液	100 g/L(Al ₂ O ₃ 计)	德国
丙烯酸树脂	D	德谦
助剂	E	德国毕克
铝银浆	9 318	安徽旭阳铝颜料有限公司

表 2 试验所用主要仪器
Table 2 The main experimental equipment

名称	型号	厂家
五角度色差仪	X-Rite MA68II	美国爱色丽
紫外可见分光光度计	UV-vis3200	上海美谱达仪器有限公司
X-ray 衍射仪	X'Pert Pro	帕纳科
激光粒度仪	马尔文 3000	英国马尔文公司
QUV 加速老化测试仪	QUV/se	美国 Q-LAB
马尔文激光粒度仪	ZS90	英国马尔文公司

1.2 样品制备

1) 包膜样品制备

将纳米二氧化钛打浆成浓度约 100 g/L 的浆料,加入 0.3% 的六偏磷酸钠作为分散剂,使用氢氧化钠溶液调节 pH 在 9.5~9.8,搅拌均匀后升温到 55~60 ℃,保持 pH 在 9.5~9.8,同时并流加入偏铝酸钠溶液和稀硫酸溶液,Al₂O₃ 总加入量为二氧化钛的 3.0%~4.0%,并流结束后用稀硫酸调节 pH 到 6.8~7.5,保温 1~2 h 后结束包膜。

将包膜结束后的样在 105 ℃ 烘干后,经过研磨和气粉得到纳米二氧化钛粉末备用。

2) 汽车漆制备

按表 3 配方比例,将纳米二氧化钛和树脂、分散剂等混合均匀后加入适量的玻璃珠或锆珠在快手中研磨 3 h 后过滤得到白漆。然后将白漆与铝银浆按照 1:4 的比例混合后得到银色的汽车面漆。

表 3 汽车漆用纳米二氧化钛浆料配方
Table 3 The nano-TiO₂ paste formula for automotive paint

原料	加量/g
溶剂	17.5
助剂	5.3
纳米二氧化钛	35.0
树脂	42.2

1.3 耐候性性能评价

将样品放在耐候试验箱中进行试验,采用 UVB-313 灯管,该灯管发出的中波紫外光比通常照射在地球表面的太阳紫外线强烈,从而可以最大程度地加速材料老化,对材料进行耐候性测试。不同时间取样检测 L、a、b 值并计算色差。将老化前后测定的值进行比较,并利用公式(1),计算其色差(ΔE)值:

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中 ΔL=L-L₀、Δa=a-a₀、Δb=b-b₀。+ΔL 表示偏亮,-ΔL 表示偏暗;+Δa 表示偏红,-Δa 表示偏绿;+Δb 表示偏黄,-Δb 表示偏蓝;色差值越低表示耐候

性越好。

1.4 随角异色的表征

用 MA68 五角度色差仪检测漆膜的 15° 、 25° 、 45° 、 75° 和 110° 的 L^* 、 a^* 、 b^* 值,同时获得其反射光谱,从而表征不同角度的颜色差异。X-Rite MA68 II 型多角度分光光度仪测试的反射光谱中的反射率是以标准白板反射率为 100% 的相对反射率,因此其值可能大于 100%。

2 结果与讨论

2.1 单铝包膜对纳米 TiO_2 表面电荷和粒度分布的影响

使用马尔文 3000 对单铝包膜前后的样品进行粒度分布测试,使用马尔文 ZS90 测试 Zeta 电位,结果见表 4。

表 4 纳米二氧化钛的粒度分布和 Zeta 电位
Table 4 The particle size distribution and Zeta potential of nano- TiO_2

样品	D_{50}/nm	径距	Zeta 电位/mV
包膜前 nm- TiO_2	32.4	2.436	-35.4
包膜后 nm- TiO_2	27.3	1.936	12.8

从表 4 可见,单铝包膜后样品表面 Zeta 电位由负值变为正值,粒度分布变窄,这是因为在中性条件下二氧化钛本身表面带负电荷,氢氧化铝表面带正电荷,因而包膜后样品表面电位变为正值,同时包膜层的阻隔作用减少了样品团聚导致粒度分布更均匀。

2.2 单铝包膜对金红石纳米 TiO_2 耐温性能的影响

将包膜前后的样分别在不同温度下保温 1 h 后用 XRD 检测其粒径尺寸,结果如图 1 所示。

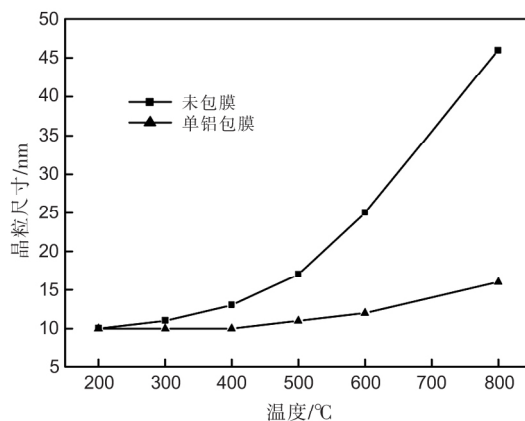


图 1 不同温度热处理后的晶粒尺寸变化
Fig.1 Grain size change after heat treatment at different temperatures

从图 1 可见,随着温度增加样品晶粒尺寸逐渐增加,未包膜样品比包膜后的样品更容易长大,铝包膜层能抑制二氧化钛的长大,在 600°C 以前,包膜后的样品粒径变化很小,这意味着包膜后的纳米 TiO_2 具有更好的热稳定性,在较高的温度下使用仍能保持纳米材料的特有性能。

2.3 单铝包膜对纳米 TiO_2 的随角异色的影响

将包膜前后样品按汽车漆配方制成漆后在铁板上刮板,干后检测其五角度色坐标和反射光谱,结果如图 2、图 3 所示。

从图 2 可见,样品 L 值(明度)差异很小,单铝包膜后五角度色差比包膜前略有提高。从图 3 可见,单铝包膜后各个方向的反射率均比包膜前高约 2%,肉眼视觉上感受不到明显的差异。由此可见,单铝包膜不会降低纳米二氧化钛的随角异色效应。

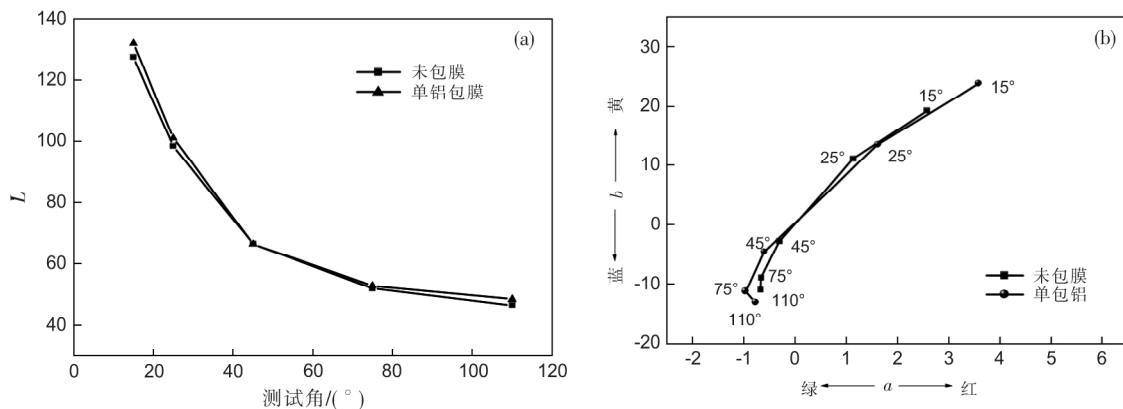


图 2 样品的五角度颜色
Fig.2 Five-angle color of the sample

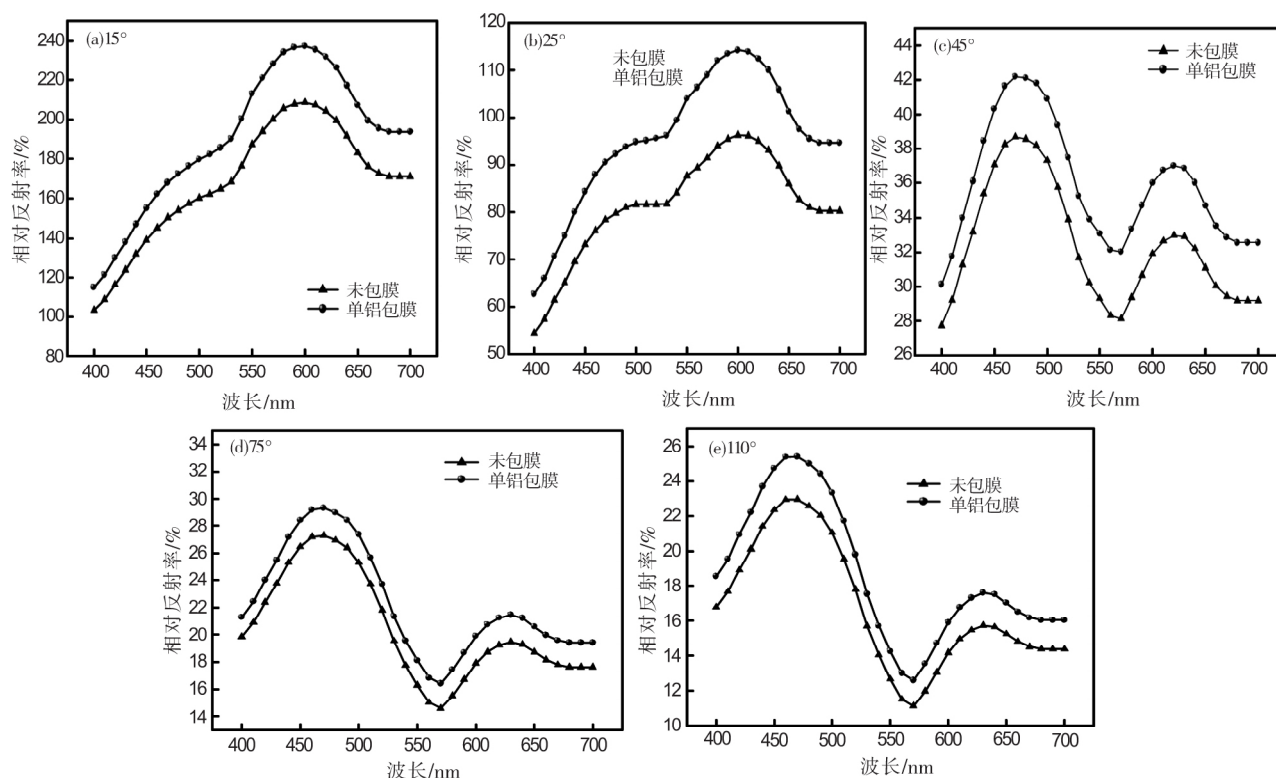


图3 包膜前后样品的五角度反射光谱对比

Fig.3 Comparison of five-angle reflectance spectra of samples before and after surface treatment

纳米二氧化钛改性的铝粉漆,低角度时主要反射光为黄光(b^* 值较大),高角度时主要反射光为蓝光(b^* 值为负值),其光谱峰位随角度增大而逐渐由600 nm 移到470 nm 左右。纳米钛白粒度很小,具有一定的透明性,光照射其表面时波长较小的蓝光在其表面发生瑞利散射^[10],波长较长的黄光透过二氧化钛在铝粉表面发生镜面反射,其反射光方向呈金黄色,而其它方向呈现不同程度蓝色,其蓝色程度与散射光与入射光间的夹角 θ 有关。若入射光为自然光,不同方向散射光的强度正比于 $1 + \cos^2 \theta$, $\theta = 0$ 或 π 时散射光仍为自然光, $\theta = \pi/2$ 时散射光为线偏振光,在其它方向上则为部分偏振光。

2.4 无机包膜对纳米 TiO_2 耐候性的影响

将包膜前后样品按汽车漆配方制成漆后在铁板上刮板,待样品干后放入 QUV 紫外加速老化试验箱中进行加速老化,老化采用 UVB 光源,老化后使用色差仪检测老化前后样品的颜色变化,结果见图4。

纳米二氧化钛对紫外线具有很强的吸收性和散射性,因而表现出优异的耐候性。

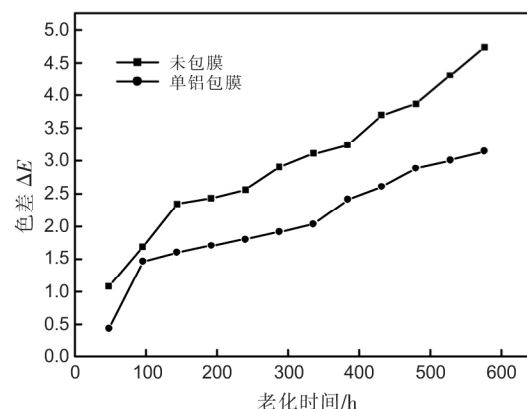


图4 人工紫外加速老化后的纳米二氧化钛改性汽车漆的色差
Fig.4 Color difference of nano- TiO_2 modified automotive paint after artificial UV accelerated aging

TiO_2 是一种 N 型半导体,当波长小于 400 nm 的紫外线照射 TiO_2 时,价带上的电子可吸收紫外线而被激发到导带上,同时产生电子—空穴对,部分电子—空穴对会迁移到表面,导致 TiO_2 表面的羟基和吸附水产生氢氧自由基,氢氧自由基具有很强的氧化能力,会使其周围的有机物氧化分解。由于纳米 TiO_2 的粒径小,存

在较多的缺陷,空穴和电子从晶体内部到达晶体表面的时间缩短,部分空穴和电子会被纳米二氧化钛中的缺陷捕获而延迟复合,从而降低了空穴和电子重新结合的几率,因而晶格缺陷较多的纳米 TiO_2 具有更高的光催化活性。表 5 是通过 XRD 数据计算的各个晶面的晶粒尺寸和晶格畸变情况。晶格畸变越大一定程度上反应纳米二氧化钛的晶格缺陷较多。

表 5 纳米二氧化钛的晶格畸变
Table 5 Lattice strain of nano- TiO_2

晶面指数			lattice strain(晶格畸变度) / %
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	
1	1	0	1.7
1	0	1	0.711
1	1	1	0.759
2	1	0	0.817
2	1	1	0.811
2	2	0	0.958
0	0	2	0.571
3	0	1	0.754
1	1	2	0.489
2	2	2	0.489

从表 5 可见,纳米二氧化钛各个方向均存在一定的晶格畸变,特别是 110 面的晶格畸变达到了 1.7%,这必然导致纳米二氧化钛光催化活性提高,耐候性降低。采用单铝包膜后,一方面,铝包膜层能够吸收小部分紫外光,减少直接照射到纳米二氧化钛表面上的紫外线,从而减少电子空穴对的数量。图 5 是包膜前后纳米二氧化钛 0.005% 悬浮液的紫外可见吸收光谱,从图 5 可见,单铝包膜后的样品比未包膜的样品紫外吸收强度高。另一方面,铝包膜层能够阻止部分电子空穴迁移到表面,从而降低光催化活性,提高耐候性。

参考文献

- [1] Yang Xiaofeng. Nano- TiO_2 and its application situation and development prospect [J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry, 2011, 13: 32-34.
(杨晓芬. 纳米 TiO_2 及其应用现状和发展前景 [J]. 内蒙古石油化工, 2011, 13: 32-34.)
- [2] Guo Gang, Yu Jie, Luo Zhu et al. Effect of rutile titaniumdioxide nano-particles and hindered amine light stabilizer on the ageing resistant properties of abs [J]. ACTA Polymerica Sinica, 2008(8): 733-739.
(郭刚, 于杰, 罗筑, 等. 纳米级金红石型二氧化钛与受阻胺光稳定剂协同改进 ABS 的抗老化性能研究 [J]. 高分子学报, 2008(8): 733-739.)
- [3] Xie Denggang, Guo Jianhua, Yin Henbo et al. Technology of coated TiO_2 with nano rutile TiO_2 colloi [J]. Paint & Coating Sindustry, 2008(8): 20-23.
(谢登岗, 郭建华, 殷恒波, 等. 纳米金红石型二氧化钛胶体制备包核二氧化钛 [J]. 涂料工业, 2008(8): 20-23.)
- [4] Yao Chao, Zhang Zhihong, Lin Xiping. Nanosized titanium dioxide in sunscreen preparations [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics, 2003, 33(5): 333-336.

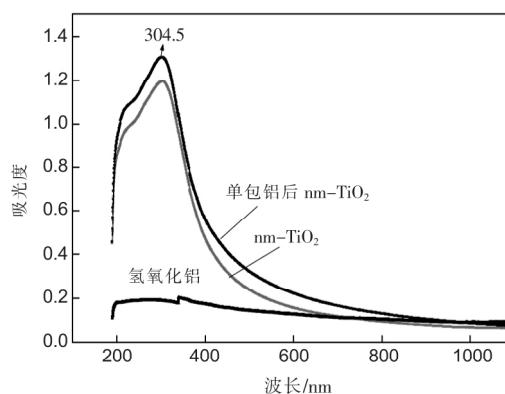


图 5 包膜前后纳米二氧化钛的紫外可见光谱
Fig.5 The UV-visible spectra of nano- TiO_2 before and after surface treatment

3 结论

- 1) 相对于未包膜的纳米二氧化钛,单铝包膜后的纳米二氧化钛粒度分布更均匀、Zeta 电位由负值变为正值,耐温性明显提高。
- 2) 单铝包膜可显著提高纳米二氧化钛的热稳定性,未包膜的样品在温度大于 300 °C 的条件下晶粒尺寸开始长大,而单铝包膜的样品在 600 °C 以下晶粒尺寸尺寸变化很小。
- 3) 相对于未包膜的纳米二氧化钛,单铝包膜后纳米二氧化钛改性汽车漆的随角异色性能变化不大。
- 4) 单铝包膜可提高其纳米二氧化钛的紫外吸收性,降低纳米二氧化钛表面缺陷造成的光催化,使其耐候性明显提高。

- (姚超 张智宏 林西平. 纳米技术与纳米材料(V)——防晒化妆品中的纳米 TiO₂ [J]. 日用化学工业 2003 33(5): 333-336.)
- [5] Wu Jianchun, Sun Zuofeng, Huang Wanxia. Research on modifying exterior latex coating with nano-TiO₂ and nano-SiO₂ [J]. Iron Steel Vanadium Titanium 2005 26(1): 34.
- (吴健春 孙作凤 黄婉霞. 纳米 TiO₂、SiO₂ 复合改性苯丙外墙乳胶漆的研究[J]. 钢铁钒钛 2005 26(1): 34.)
- [6] Zhang Qinghong, Gao Lian. One-step preparation of size-defined aggregates of TiO₂ nanocrystals with tuning of their phase and composition [J]. Journal of the European Ceramic Society 2006 26: 1535-1545.
- [7] Takeshi Morimoto, Hiroyuki Tomonaga, Akemi Mitani. Ultraviolet ray absorbing coatings on glass for automobiles [J]. Thin Solid Films 1999 351: 61-65.
- [8] Guo Gang, Yang Dingming, Xiong Yuzhu. Study on optical properties and application in polypropylene ageing resistance of nano-TiO₂ and nano-ZnO [J]. Journal of Functional Materials Contents 2004 35(z1): 183-185.
- (郭刚 杨定明 熊玉竹. 纳米 TiO₂ 和纳米 ZnO 的紫外光学特性及其在聚丙烯抗老化改性中的应用研究[J]. 功能材料 2004 35(z1): 183-185.)
- [9] Zhao Dandan, Yu Yanlong, Gao Dongzi *et al.* Properties and photocatalytic activity of rutile TiO₂ nanosheets [J]. Journal of Inorganic Materials 2016 31(1): 1-6.
- (赵丹丹, 于彦龙, 高东子, 等. 金红石二氧化钛纳米片的性质及其光催化活性[J]. 无机材料学报 2016 31(1): 1-6.)
- [10] Cheng Zhongqi, Wang Guangxing, Gui Yin. Colloid and interface chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press 2001.
- (陈宗淇, 王光信, 桂英. 胶体与界面化学[M]. 北京: 高等教育出版社 2001.)

编辑 杨冬梅

第四届钒钛微合金化先进高强钢开发及减量化 应用技术交流会征文通知

钒、钛是钢中经常添加的重要微合金元素及合金元素。随着钢铁工业的快速发展,钒、钛在提高钢铁材料经济效益和开发高性能新产品方面应用越来越广泛,为提高钢的性能、减少用钢量、降低钢产量、减轻环境负担发挥了重要的作用。为了推进钒、钛微合金化高强钢研发基础理论、工艺控制、产品开发及应用升级的广泛交流,钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟和钢铁研究总院联合定于2019年9月20日至22日在北京组织召开“第四届钒钛微合金化先进高强钢开发及减量化应用技术交流会”。会议同期举行中国钢铁工业协会钒业分会“第四届含钒钢优秀论文奖”颁奖典礼。

会议以“钒钛微合金化先进高强钢开发及减量化应用”为主题,将邀请国内外知名专家学者及生产研发技术人员共同研讨近年来钒钛高强钢领域的最新研究进展,推动钒钛微合金化高强钢的高质量绿色发展。

热忱欢迎该领域科研、生产、应用以及其他相关人员踊跃投稿并参会交流,共同探求行业发展方向,分享最新学术进展。

征文范围:

- 1、钒钛高强钢的组织成分设计及其作用机理研究
- 2、钒钛高强钢的洁净化控制,钛、氮含量稳定控制技术
- 3、钒钛高强钢板形、表面质量等产品质量与过程控制
- 4、汽车、管线、铁路、工程机械、建筑、桥梁等领域用钒钛高强钢生产新工艺、新技术
- 5、钒钛微合金化高强钢开发及应用技术

请将论文全文及论文作者回执表投递到邮箱 vtisteel2019@163.com, 征稿截止日期: 2019年7月15日前。

联系方式:

钢铁研究总院:

陈雪慧 18612708773 chenxuehui@cisri.com.cn

钒钛资源综合利用国家重点实验室:

弓丽霞 18982340891 glxcqu@163.com

四川省金属学会:

唐忠斌 13808181732 scjsxh@126.com