

纳米金红石型 TiO_2 沉积制备云母钛纳米复合材料及其光学性质

任 敏, 殷恒波, 王爱丽, 姜廷顺

(江苏大学 化学化工学院, 镇江 212013)

摘要: 研究在片状绢云母表面直接沉积纳米金红石型 TiO_2 制备云母钛纳米复合材料的方法。结果表明: 在制备的云母钛中, 金红石型 TiO_2 良好地结合在光滑的绢云母表面上, 沉积颗粒呈岛状分布, 且分散均匀。随着 TiO_2 含量的增加, 形成致密的 TiO_2 涂层。低温下热处理云母钛复合材料时, 云母钛的白度、亮度及反射系数会随着金红石 TiO_2 含量的增加而提高。云母钛复合物的反射系数随着 TiO_2 的结晶性的提高而增加。

关键词: 纳米结构; 云母钛; 光学性质; 纳米复合材料

中图分类号: TQ 134.435 文献标识码: A

Preparation and optical properties of mica-titania nanocomposites by deposition of rutile TiO_2 nanoparticles

REN Min, YIN Heng-bo, WANG Ai-li, JIANG Ting-shun

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: Mica-titania nanocomposites were prepared by direct deposition of rutile TiO_2 nanoparticles on lamellar sericite. The results show that in mica-titania nanocomposites, island-like structured rutile TiO_2 aggregates are strongly anchored and well dispersed on the flat surfaces of sericite. Dense TiO_2 films are formed with increasing TiO_2 loading. When mica-titania nanocomposites are thermally treated at lower temperature, the whiteness, lightness, and reflectance of the resultant mica-titania nanocomposites increase with increasing TiO_2 loading. The reflectance of mica-titania nanocomposites increases with increasing TiO_2 crystallinity.

Key words: nano-structures; mica-titania; optical properties; nanocomposites

云母是一组含水的硅铝酸盐材料的通称, 如绢云母、黑云母、锂云母、白云母、金云母及蛭石。薄片状的云母具有较高的纵横比, 通常可用于聚合物(如聚丙烯, 高密度聚乙烯, 聚酰胺, 聚亚氨酯)中作为加强性填充物。近年来, 人们对云母类的功能材料进行大量研究, 如表面光滑的云母可用于制备导电云母复合材料^[1-3]、彩色颜料^[4-7]、防水的云母复合玻璃^[8-9]、生物传感器^[10-13]、放射性金属离子吸附剂^[14]、防电磁干涉材料^[15]及负载金或钯纳米颗粒的催化剂^[16-17]等领域。但矿藏量极大的、作为白云母亚种的绢云母却很

少被研究。

云母钛以其优异的化学稳定性而得到普遍应用。传统的云母钛制备方法是通过 $TiCl_4$ 水解在云母表面迅速形成无定型 TiO_2 , 然后在 800~1 000 ℃下煅烧, 使无定型 TiO_2 转化成金红石型 TiO_2 。同时在该阶段为了改善云母表面性能, 需要加入一些添加剂。

一般认为, 在水溶液中云母表面带有负电荷, 且该负电荷与一层钾离子相平衡^[11]。另一方面, 纳米金红石型 TiO_2 颗粒在水溶液中已经质子化^[18-19]。因此, 采用直接沉积法可能使已质子化的纳米金红石型 TiO_2

基金项目: 江苏省新产品基金资助项目(200470); 镇江市产学研基金资助项目(200473)

收稿日期: 2006-10-23; 修订日期: 2007-02-26

通讯作者: 殷恒波, 博士, 教授; 电话: 0511-8791800; E-mail: yin@ujs.edu.cn

与云母表面的负电荷结合形成涂层。为此,本文作者采用水热合成法制备不同粒径的纳米金红石型 TiO_2 ,首次在薄片状绢云母表面直接沉积纳米金红石型 TiO_2 ,探讨制备条件如纳米 TiO_2 的粒径、焙烧温度、 TiO_2 负载量等对纳米 TiO_2 在云母表面上的分散状态、云母钛的亮度、白度以及光散射强度等的影响。

1 实验

1.1 原料

滁州格锐矿业有限公司提供的薄片状绢云母($K_{0.5-1}(Al, Fe, Mg)_2(SiAl)_4O_{10}(OH)_2$,平均片状粒径约为30 μm)。上海美兴化工有限公司生产的四氯化钛($TiCl_4$,质量分数为98%,化学纯),上海化学试剂有限公司生产的盐酸(HCl,37%,分析纯)、硝酸(HNO₃,60%,分析纯)、无水碳酸钠(Na₂CO₃,分析纯)、氢氧化钠(NaOH,分析纯)。实验过程中均使用蒸馏水。

1.2 合成纳米金红石型 TiO_2 颗粒

取68 mL $TiCl_4$ 溶液加入到204 mL 0.5 mol/L的稀盐酸中。在稀释好的 $TiCl_4$ 溶液中缓慢加入2 mol/L的Na₂CO₃溶液,并不断搅拌,调节其pH值为9.0。通过XRD分析证实,此时生成的沉淀是无定型 TiO_2 。用蒸馏水洗涤 TiO_2 沉淀,直至滤液的电导率小于 2×10^{-2} S/m。称取已经洗涤好的无定型 TiO_2 滤饼60 g($w(TiO_2)=56\%$),用蒸馏水稀释后,在搅拌状态下滴加60%浓硝酸至pH为0.7。常温搅拌,老化3 h。然后将搅拌好的 TiO_2 乳浊液加到高温水热釜中,分别于120 °C和220 °C水热反应18 h,即得纳米级金红石型 TiO_2 。

1.3 制备云母钛纳米复合材料

金红石型 TiO_2 在云母钛中的质量分数分别取5%、10%与20%。其制备方法如下:称取20 g片状绢云母置于300 mL 0.5 mol/L的盐酸溶液中,在室温(25 °C)下搅拌1 h,过滤后,用蒸馏水洗涤后备用。将250 mL一定浓度的金红石型 TiO_2 溶液超声分散3 h,使 TiO_2 分散均匀。将水洗后的云母放入超声分散后的金红石 TiO_2 溶液中,调节混合体系的pH值至2.2,在85 °C搅拌反应3 h,使纳米金红石型 TiO_2 颗粒沉积在绢云母表面上。反应液的pH值用0.5 mol/L的稀盐酸和0.5 mol/L的NaOH调节。将制备好的云母钛纳米复合物用蒸馏水洗涤后,在85 °C干燥12 h。取部分干燥好的样品在400 °C焙烧2 h。将干燥及焙烧好的样品保存在干燥器中。云母钛样品的制备条件如表1所示。

1.4 表征

用Rigaku D-max2200型X射线粉末衍射仪对制得的纳米 TiO_2 样品进行晶型分析, $CuK_\alpha(\lambda=0.154 06$ nm)射线,石墨单色器,管电压为50 kV,管电流为100 mA,扫描速度为8(°)/min。取少量纳米 TiO_2 样品置于无水乙醇中,超声分散10 min后,然后将其滴在喷有无定型石墨的铜网上,晾干后,用Phillips TENCNAI-12型透射电子显微镜(TEM,加速电压为120 kV)观察生成的纳米 TiO_2 粒子形貌及粒子大小。测量TEM图中150个以上的粒子尺寸,用加权平均法计算纳米 TiO_2 颗粒的平均粒径。用Phillips XL-30型扫描电镜在25 kV下分析制得的绢云母表面上沉积的纳米 TiO_2 的分散状态。用CM-2500 d型光测色计

表1 云母钛样品的制备条件

Table 1 Preparation conditions of mica-titania nanocomposite samples

Sample	Autoclaving temperature/°C	$w(TiO_2)/\%$	Drying temperature/°C	Drying time/h	Calcination temperature/°C	Calcination time/h
Lamellar sericite						
B	120	10	85	12		
C	220	5	85	12		
D	220	10	85	12		
E	220	20	85	12		
F	120	10	85	12	400	2
G	220	5	85	12	400	2
H	220	10	85	12	400	2

测量制得的云母钛的白度、亮度和相对散射力,选用的光源为D65。

2 结果与讨论

2.1 纳米金红石型 TiO_2 颗粒的形貌

图1所示为合成的 TiO_2 颗粒的XRD谱。由图1可见,120 °C和220 °C合成的 TiO_2 均为金红石型。图2所示为水热合成的金红石型 TiO_2 的TEM像。由图2(a)可见,120 °C水热合成的金红石型 TiO_2 是由两种颗粒尺寸的纳米颗粒组成:主要颗粒为平均粒径为7 nm的粒状颗粒,其他为棒状颗粒,棒状颗粒的平均直径和长度分别为22 nm与99 nm。随着水热合成温度增加到220 °C,则生成平均直径和长度分别为51 nm和126 nm的结晶性良好的棒状颗粒(见图2(b))。从图2可以发现,棒状颗粒是由粒状颗粒聚集而成。

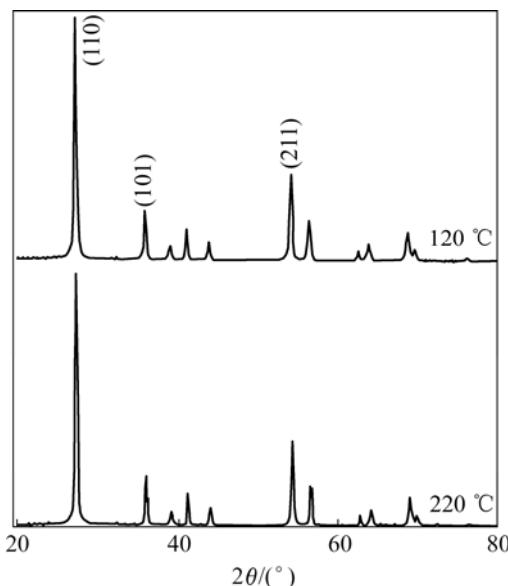


图1 120 °C和220 °C水热合成的 TiO_2 的XRD谱
Fig.1 XRD patterns of TiO_2 samples autoclaved at 120 °C and 220 °C, respectively

2.2 云母钛纳米复合物的形貌

图3所示为绢云母和在85 °C干燥12 h制得的云母钛纳米复合材料的SEM像。由图3(a)可见,绢云母表面光滑。由图3(b)~(e)可见,纳米金红石型 TiO_2 可稳定沉积在绢云母表面,且在绢云母表面呈岛状分布。将120 °C低温水热合成制备的纳米金红石型 TiO_2 沉积在绢云母表面,纳米金红石型 TiO_2 在云母钛中含量为10%时,平均粒径为280 nm的岛状结构的 TiO_2 聚集体(见图3(b)),在绢云母表面上横向相互连接形成致

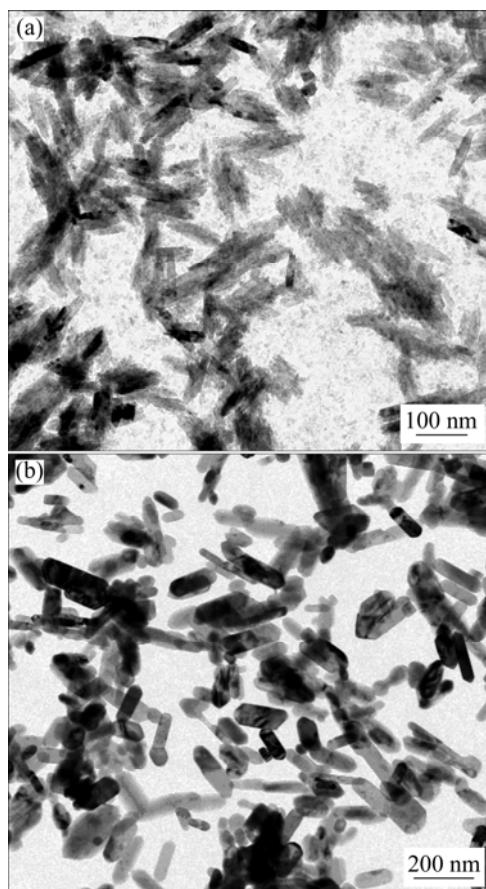


图2 不同水热合成温度下制备的纳米金红石型 TiO_2 颗粒的TEM像

Fig.2 TEM images of rutile TiO_2 nanoparticles prepared at different autoclaving temperatures: (a) 120 °C; (b) 220 °C

密的涂层。同样,用220 °C合成的纳米金红石型 TiO_2 颗粒沉积在绢云母表面,纳米金红石型 TiO_2 的含量为5%时,岛状结构的 TiO_2 聚集体将分散性地沉积在绢云母表面,不会形成致密的涂层(图3(c))。而当 TiO_2 在云母钛中含量为10%(图3(d))或20%(图3(e))时,平均粒径为340 nm的岛状 TiO_2 聚集体也会横向相互连接成致密的涂层。

将85 °C下干燥后的云母钛纳米复合材料在400 °C煅烧2 h得到云母钛纳米复合材料,其形貌如图4所示。由图3和图4可见,400 °C煅烧后的云母钛纳米复合材料的形貌与85 °C干燥后的云母钛样品的一致。一般认为,在水溶液中,绢云母表面带负电荷,而产生这种负电荷是由于四面体配位铝离子的存在导致的,这可能与铝离子在沸石中的原理相同。在带负电荷的云母表面上会有一层阳离子来平衡,如 K^+ ^[11, 20-21]。也有报道说 K^+ 很容易被 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} ,甚至 H^+ 置换^[14]。另一方面,在酸性溶液中,纳米级

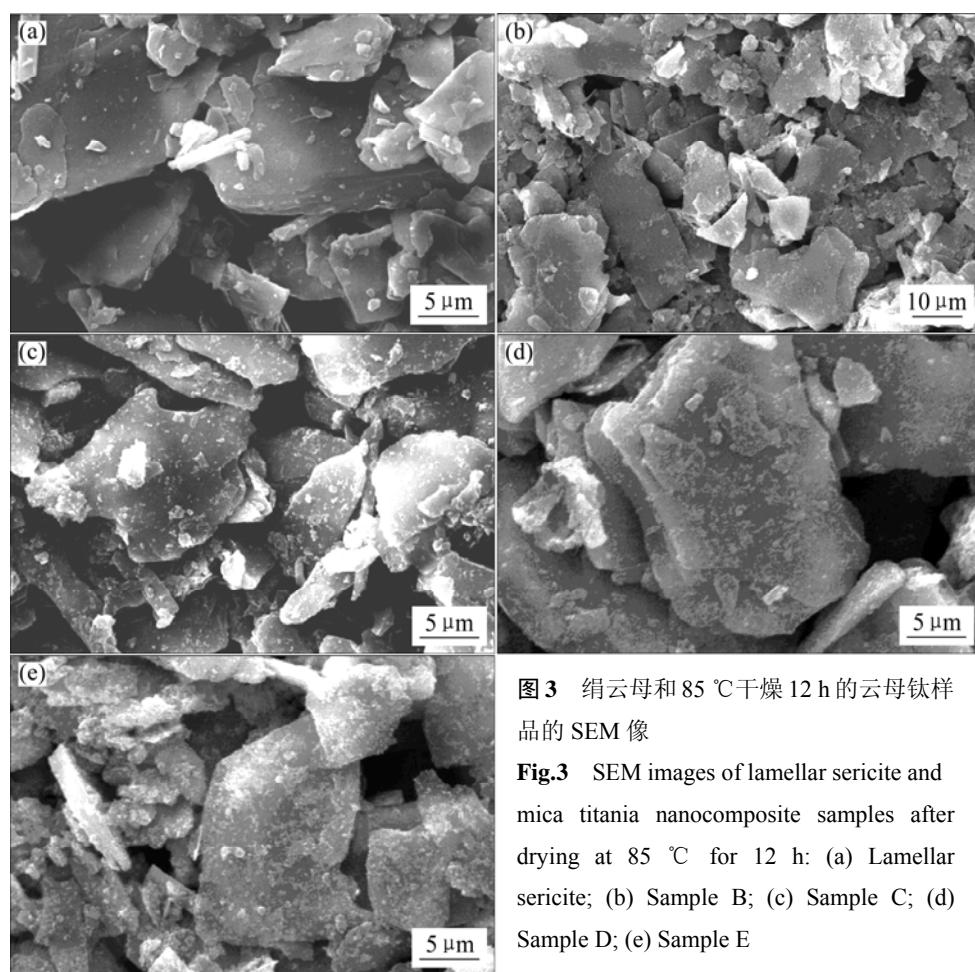


图3 绢云母和 85 °C 干燥 12 h 的云母钛样品的 SEM 像

Fig.3 SEM images of lamellar sericite and mica titania nanocomposite samples after drying at 85 °C for 12 h: (a) Lamellar sericite; (b) Sample B; (c) Sample C; (d) Sample D; (e) Sample E

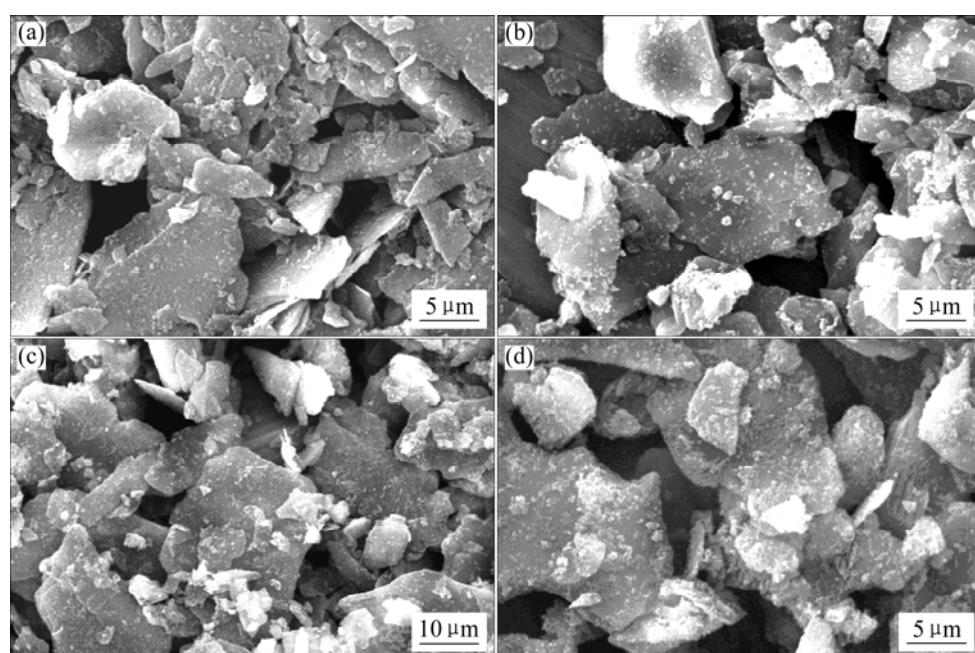


图4 400 °C 煅烧 2 h 的云母钛样品的 SEM 像

Fig.4 SEM images of mica titania nanocomposite samples after calcination at 400 °C for 2 h: (a) Sample F; (b) Sample G; (c) Sample H; (d) Sample I

TiO_2 颗粒会产生质子化^[18-19]。因此,有理由认为质子化的纳米金红石型 TiO_2 颗粒可以置换出绢云母表面的 K^+ 并吸附在其表面。虽然在高温煅烧后 TiO_2 纳米颗粒会有相互连接形成较大粒径的二次颗粒的趋势,但是在本研究中发现,在 400 ℃煅烧后的云母钛纳米复合材料与 85 ℃干燥样品的形貌基本一致。这表明在沉积或烘干处理的过程中, TiO_2 与云母表面可能形成了一种诸如共价键的牢固结合。

2.3 云母钛纳米复合材料的光学特征

表 2 所示为云母钛纳米复合材料的白度和亮度分析。从表 2 中可以看出,在 85 ℃干燥 12 h 的云母钛复合材料的白度和亮度随着表面沉积的 TiO_2 含量的增加而增加;并且在 400 ℃煅烧 2 h 的样品与其对应的干燥后的样品相比,白度和亮度都有所减弱。但是在扫描电镜图上,很难看出在不同温度下制备的云母钛纳米复合物在形貌上的区别。然而,在绢云母的底层, Fe 离子与 K 、 Mg 及 Al 离子共存,以平衡云母薄片上的负电荷。因此,当云母钛纳米复合材料在 400 ℃煅烧后,可能会形成含有铁的化合物,并出现在云母钛纳米复合材料的表面,导致其白度和亮度的减少。

表 2 云母钛纳米复合材料的白度和亮度

Table 2 Colour schemes of mica-titania nanocomposites (in system CIE)

Sample	CIE whiteness index(10°)	Brightness	Red-green index	Yellow-blue index
Lamellar sericite	62.10	93.52	-1.08	4.78
B	66.93	93.90	-0.80	3.94
C	67.66	93.73	-0.83	3.69
D	70.10	94.39	-0.87	3.52
E	75.62	95.19	-0.78	2.74
F	62.77	92.13	-0.24	3.91
G	57.57	90.53	-0.05	4.21
H	61.98	91.95	-0.21	3.99
I	69.25	92.13	-0.27	2.52

表 3 所示为云母钛纳米复合材料的光学散射特性。云母钛纳米复合材料的反射系数随着 TiO_2 负载量的增加而增加,这是由于高光散射性的金红石 TiO_2 在云母表面覆盖程度增加的缘故。同时发现,用在较高的水热合成温度下制得的金红石型 TiO_2 沉积制备的云母钛纳米复合材料或经高温处理的云母钛纳米复

合材料具有较高的反射系数,这可归因为结晶性好的金红石型 TiO_2 的增加,提高了云母钛纳米复合材料的光反射性能。

表 3 云母钛纳米复合材料的光散射系数

Table 3 Light scattering performances of mica-titania nanocomposites

Sample	100 R^∞ ¹⁾	k/s^2 ²⁾	Relative light scattering ratio ^{3)/%}
Lamellar sericite	7.71	1.883	100
B	8.99	1.569	120
C	10.73	1.214	155
D	12.53	0.972	194
E	15.81	0.680	277
F	11.31	1.184	159
G	10.88	1.183	159
H	13.17	0.897	210
I	16.92	0.610	309

1) $100R^\infty$ denotes reflectance at incident beam of 550 nm; 2) k denotes absorption coefficient; s denotes light scattering coefficient; 3) Relative light scattering ratio denotes ratio of k/s of lamellar sericite to k/s mica-titania nanocomposite samples.

3 结论

1) 在绢云母表面直接沉积纳米金红石型 TiO_2 颗粒制备云母钛纳米复合材料,平均粒径约为 300 nm 的金红石型 TiO_2 呈岛状结构,良好地分散并结合在绢云母光滑的表面。随着 TiO_2 负载量的增加形成了致密的 TiO_2 涂层。

2) 低温(85 ℃)干燥后,云母钛纳米复合材料的白度、亮度以及反射系数随着 TiO_2 负载量的增加而增加。高温(400 ℃)处理后,虽然云母钛纳米复合材料的白度和亮度减少了,但反射系数增加了。云母钛纳米复合材料的反射系数与 TiO_2 的结晶性成正比。

REFERENCES

- [1] Levlin M, Laakso A. Evaporation of silver thin films on mica[J]. Appl Surf Sci, 2001, 171: 257-264.
- [2] Tan J, Shen L, Fu X, Hou W, Chen X. Preparation and conductive mechanism of mica titania conductive pigment[J]. Dyes and Pigments, 2004, 62: 107-114.
- [3] Semaltianos N G, Wilson E G. Investigation of the surface

- morphology of thermally evaporated thin gold films on mica, glass, silicon and calcium fluoride substrates by scanning tunneling microscopy[J]. *Thin Solid Films*, 2000, 366: 111–116.
- [4] Tan J, Fu X, Hou W, Chen X, Wang L. The preparation and characteristics of a multi-cover-layer type, blue mica titania, pearlescent pigment[J]. *Dyes and Pigments*, 2003, 56: 93–98.
- [5] Štengl V, Šubrt J, Bakardjieva S, Kalendova A, Kalenda P. The preparation and characteristics of pigments based on mica coated with metal oxides[J]. *Dyes and Pigments*, 2003, 58: 239–244.
- [6] Kalenda P, Kalendová A, Štengl V, Antoš P, Šubrt J, Kváča Z, Bakardjieva S. Properties of surface-treated mica in anticorrosive coatings[J]. *Prog Org Coat*, 2004, 49: 137–145.
- [7] Bertaux S, Reynders P, Schweda E. The reaction of ceria coatings on mica with H₂S, an in-situ X-ray diffraction study[J]. *Mater Res Bull*, 2004, 39: 793–801.
- [8] Taruta S, Hayashi T, Kitajima K. Preparation of machinable cordierite/mica composite by low temperature sintering[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2004, 24: 3149–3154.
- [9] Taruta S, Watanabe K, Kitajima K, Takusagawa N. Effect of titania addition on crystallization process and some properties of calcium micaapatite glass-ceramics[J]. *J Non-crystalline Solids*, 2003, 321: 96–102.
- [10] Xiao Z, Cai C, Mayeux A, Milenkovic A. The first organosiloxane thin films derived from SiCl₃-terminated dendrons. Thickness-dependent nano- and mesoscopic structures of the films deposited on mica by spin-coating[J]. *Langmuir*, 2002, 18: 7728–7739.
- [11] Vallant T, Brunner H, Kattner J, Mayer U, Hoffmann H, Leitner T, Friedbacher G, Schulgerl G, Svagera R, Ebel M. Monolayer-controlled deposition of silicon oxide films on gold, silicon, and mica substrates by room-temperature adsorption and oxidation of alkylsiloxane monolayers[J]. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 5309–5317.
- [12] Cheung M K L, Trau D, Yeung K L, Carles M, Sucher N J. 5'-Thiolated oligonucleotides on (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane-mica: surface topography and coverage[J]. *Langmuir*, 2003, 19: 5846–5850.
- [13] Sasou M, Sugiyama S, Yoshino T, Ohtani T. Molecular flat mica surface silanized with methyltrimethoxysilane for fixing and straightening DNA[J]. *Langmuir*, 2003, 19: 9845–9849.
- [14] Kodama T, Harada Y, Ueda M, Shimizu K, Shuto K, Komarneni S. Selective exchange and fixation of strontium ions with ultrafine Na-4-mica[J]. *Langmuir*, 2001, 17: 4881–4886.
- [15] Jiang G, Gilbert M, Hitt D J, Wilcox G D, Balasubramanian K. Preparation of nickel coated mica as a conductive filler[J]. *Composites A*, 2002, 33: 745–751.
- [16] Ferrero S, Piednoir A, Henry C R. Atomic scale imaging by UHV-AFM of nanosized gold particles on mica[J]. *Nano Lett*, 2001, 1(5): 227–230.
- [17] Fujimoto T, Kojima I. Growth process of palladium on mica studied by an atomic force microscope[J]. *Appl Surf Sci*, 1977, 121/122: 257–260.
- [18] Yin H, Wada Y, Kitamura T, Kambe S, Murasawa S, Mori H, Sakata T, Yanagida S. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂[J]. *J Mater Chem*, 2001, 11: 1694–1703.
- [19] Yin H, Wada Y, Kitamura T, Sumida T, Hasegawa Y, Yanagida S. Novel synthesis of phase-pure nano-particulate anatase and rutile TiO₂ using TiCl₄ aqueous solutions[J]. *J Mater Chem*, 2002, 12: 378–383.
- [20] Bhattacharyya K G. Adsorption of ammonia on mica surfaces[J]. *Langmuir*, 1992, 8: 2284–2289.
- [21] Xu L, Salmeron M. Effects of surface ions on the friction and adhesion properties of mica[J]. *Langmuir*, 1998, 14: 2187–2190.

(编辑 杨幼平)