

# 前驱物沉淀法制备硅藻土/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> 的研究

杨宇翔<sup>1</sup>, 王燕南<sup>1</sup>, 朴东训<sup>1</sup>, 刘向农<sup>2</sup>

(1. 华东理工大学 化学与分子工程学院, 上海 200237; 2. 扬州大学 测试中心, 江苏 扬州 225009)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法将 TiO<sub>2</sub> 包覆在硅藻土(Diatomite)表面, 并采用前驱物沉淀法制备包覆平整致密的硅藻土/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> 珠光颜料, 探讨了 pH 值和煅烧温度对最终产物形貌的影响。结果表明: 当溶液的 pH 值为 5.0 时, 黑色钛氧化物颗粒细小, 在珠光颜料表面分散比较均匀, 包覆平整致密。650 °C 煅烧时, 包覆粒子颗粒细小, 包覆平整致密; 700 °C 煅烧时, 包覆平整致密, 但包覆粒子尺寸较大。

**关键词:** 钛氧化物; 硅藻土; 包覆; 前驱物沉淀法

**中图分类号:** TB741; O614

**文献标志码:** A

## Synthesis of Diatomite/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> by pH Control Co-precipitation Method

YANG Yuxiang<sup>1</sup>, WANG Yannan<sup>1</sup>, PIAO Dongxun<sup>1</sup>, LIU Xiangnong<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, China; 2. Testing Center of Yangzhou University, Yangzhou 225009, China)

**Abstract:** TiO<sub>2</sub> coated diatomite samples were prepared by sol-gel method first, and then the Diatomite/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> pearlescent pigments with uniform smooth and dense coating layer were prepared by precursor precipitation. The effects of pH and calcination temperature on the morphologies of the final Diatomite/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> products were studied. The results show that when pH value of the solution is 5.0, black titanium oxide particles are small, well dispersed, and the pearlescent pigments have a smooth and dense coating layer of titanium oxides on their surface. When the calcination temperature is 650 °C, the coating particles are still small, resulting in the smooth and dense coating layer of titanium oxides. However, when the calcination temperature is 700 °C, coating layer is still smooth and dense, but the coating particles become large.

**Key words:** titanium oxide; diatomite; coated; precursor precipitation

炭黑(CB)因其黑度高, 着色力强而被广泛地用在印刷油墨和光刻技术、化妆品的黑色颜料中<sup>[1]</sup>, 但它在水中难以分散, 且含有对人体有害的致癌物 3,4-苯并芘<sup>[2]</sup>, CB 纳米粒子的作用, 会加重肺部疾病, 如哮喘和肺癌<sup>[3]</sup>. 因而, 一种新型的钛黑颜料(黑色钛氧化物)逐渐被人们所采用. 钛黑无毒, 热稳定性高, 在水和树脂中的分散性好, 并可提供不同范围的电阻值, 不仅可以作为黑色颜料用于涂料、油漆、化妆品、印刷油墨、食品业用塑料着色剂, 而且还可以作为优良的导电材料、抗静电材料<sup>[4]</sup>. 日本率先采用 TiO<sub>2</sub> 经还原制成通式为 Ti<sub>n</sub>O<sub>2n-1</sub> (1 ≤ n ≤ 10) 或 TiO<sub>x</sub> (1 < x < 2) 的低价氧化钛, 该生产过程安全无毒. 用低价氧化钛代替黑色化妆品中的炭黑, 用于生产睫毛膏、眉笔、眼影膏等<sup>[5]</sup>.

硅藻土具有吸附性强、分散性优良、质轻、化学稳定性好、孔隙度高、耐磨、耐酸、耐热等优点<sup>[6]</sup>, 且来源比较丰富, 价格低廉. 而纳米 TiO<sub>2</sub> 作为一种新型的功能材料, 具有粒径小、吸收紫外光能力强以及良好的随角异色、光催化和抗菌杀毒等优点<sup>[7]</sup>. 因此, 若将纳米 TiO<sub>2</sub> 负载于硅藻土上, 既能提高 TiO<sub>2</sub> 分散度, 又能提高硅藻土颗粒的折光性能, 增强其珠光效果. 实现两者强分散性和珠光性的优势互补, 拓宽它们各自的应用范围<sup>[8]</sup>.

为了防止化妆品中各固相物(颜料和填料等)因密度和粒度的差异而发生色差、偏析和色斑等, 日本一家公司为化妆品开发了多种包核型颜料, 其中包括含 TiO<sub>2</sub> 的包核型颜料<sup>[5]</sup>. 用它制造的化妆品, 具有一定的珠光效应和屏蔽紫外线能力<sup>[5]</sup>. 本文先用溶胶凝胶法在硅藻土表面包覆纳米 TiO<sub>2</sub>, 然后用前驱物沉淀法制备包核型含钛颜料硅藻土/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

钛酸丁酯,水合肼,盐酸,冰醋酸,无水乙醇(以上均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产);三氯化钛,氢氧化钠,丁二酸(以上均为分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司生产).蠕动泵,恒流泵,pH控制器(保定兰格恒流泵有限公司生产);封闭式可调电阻炉,管式电阻炉(上海亚丰炉业有限公司生产).

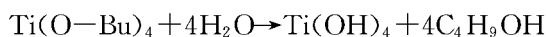
### 1.2 硅藻土的预处理

为了避免硅藻土中的可溶性杂质对实验产生影响,作者先对硅藻土进行酸洗处理:称取 100 g 硅藻土置于 500 mL 三口烧瓶中,加入 200 mL 去离子水,再加入 100 mL 浓盐酸,在磁力搅拌下回流反应 5 h,以除去其中的酸可溶物.然后抽滤,分别用去离子水、无水乙醇洗涤 3 次,至无氯离子,100 °C 真空干燥,从而得到酸洗硅藻土.

### 1.3 硅藻土/TiO<sub>2</sub> 的制备

#### 1.3.1 实验原理

钛酸丁酯是溶胶凝胶法制备纳米 TiO<sub>2</sub> 的常用原料,故首先通过钛酸丁酯水解生成的 Ti(OH)<sub>4</sub> 包覆在硅藻土表面,并在其表面生长,制得硅藻土/TiO<sub>2</sub>;由于钛酸丁酯水解太剧烈,所以本实验加入少量盐酸以缓解水解速度.钛酸丁酯在介质乙醇中水解是主要步骤,具体反应式如下:



其中 Bu 代表丁基.

#### 1.3.2 制备过程

将 6.6 mL 钛酸丁酯加入含 0.5 mL 37%(质量分数)盐酸的 50 mL 无水乙醇中,磁力搅拌 5 min;将 1.6 g 酸洗硅藻土超声混合于 150 mL 去离子水中,转移至 250 mL 三口烧瓶中,磁力搅拌;通过蠕动泵将钛酸丁酯乙醇溶液滴加至硅藻土悬浮液中,用 0.5 mol · L<sup>-1</sup> 醋酸调节溶液 pH 至 2.3 左右,常温反应 1 h,抽滤,洗涤,90 °C 真空干燥,研磨成粉末,在马弗炉中煅烧,升温速率 7 °C · min<sup>-1</sup>, 500 °C 恒温 3 h,冷却至室温即得硅藻土/TiO<sub>2</sub>.

### 1.4 硅藻土/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> 的制备

#### 1.4.1 pH 控制器的工作原理

pH 控制器是一个自动控制设备,它带有一个可控的继电器输出,当溶液的 pH 值低于设定值时,它能够将系统的电磁阀打开,向溶液中注入 1 mol ·

L<sup>-1</sup> NaOH,从而使得 pH 值增加.当 pH 值上升到某一数值时,该继电器断开,电磁阀关闭,NaOH 溶液停止注入.如此反复,可以使水的 pH 值稳定在一定范围之内.除此之外,pH 控制器还是一个 pH 监测仪,可以检测溶液的 pH 值.

#### 1.4.2 前驱物沉淀法的原理

前驱物沉淀法通常是在溶液状态下将不同化学成分的物质,溶解于水中,通过 pH 控制器加入适量的沉淀剂制备成分均一的前驱体沉淀物.前驱体沉淀热分解得到高纯纳米粉体材料.前驱物沉淀法的优点在于:其一容易制备粒度小而且分布均匀的纳米粉体材料;其二是通过溶液中的各种沉淀反应直接得到包覆在硅藻土表面化学成分均一的纳米粉体材料.

#### 1.4.3 制备过程

典型制备过程中,将 1.00 g 硅藻土/TiO<sub>2</sub> 超声混合于 100 mL 去离子水;将 0.59 g 丁二酸溶于 50 mL 去离子水;两份液体混合于三口烧瓶中,磁力搅拌下通氮气;用蠕动泵将 4.49 g TiCl<sub>3</sub> 溶液逐滴加入该混合溶液,并用 pH 控制器通过恒流泵加入 1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 使溶液 pH 维持在 5.0 左右,30 °C 反应 1 h,抽滤,用去离子水和无水乙醇洗涤数次,至无氯离子,90 °C 真空干燥,研磨成粉末,在管式炉中氩气气氛下 650 °C 煅烧 15 min,冷却至室温,即得到硅藻土/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> 双包覆复合粉体.

## 2 结果与讨论

### 2.1 X 射线衍射分析(XRD)

#### 2.1.1 钛氧化物 TiO<sub>x</sub> 的 XRD 分析

图 1 是以丁二酸、水合肼、TiCl<sub>3</sub> 为原料, c(NaOH)=0.5 mol · L<sup>-1</sup>, pH=4.5, 30 °C 反应 1 h,在管式炉中氩气气氛下 650 °C 煅烧 15 min 条件下制得的钛氧化物的 XRD 图.在 25.28°, 36.93°, 37.80°, 47.97°, 51.89°, 54.98° 和 62.63° 处发现特征峰,将其与标准衍射卡(JCPDS file No. 21-1272)对比,可知这些衍射峰与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 标准谱图基本一致<sup>[9]</sup>;在 18.32°, 34.92°, 37.08°, 39.74°, 51.88°, 62.70° 和 75.07° 处发现特征峰,将其与标准衍射卡(JCPDS file No. 11-0218)对比,可知这些衍射峰均与 Ti<sub>2</sub>O 标准谱图基本一致.

对样品中 TiO<sub>2</sub> 相的 XRD 谱图的实验数据进行指标化计算,结果如表 1 所示. TiO<sub>2</sub> 粒子为四方晶系,其晶胞参数 a=b=0.379 0 nm, c=0.951 2 nm,

体积  $V=0.136\ 63\ \text{nm}^3$ . 其中,  $(hkl)$  为晶面的密勒指数,  $I$  表示 X 射线衍射分析中衍射峰强度.

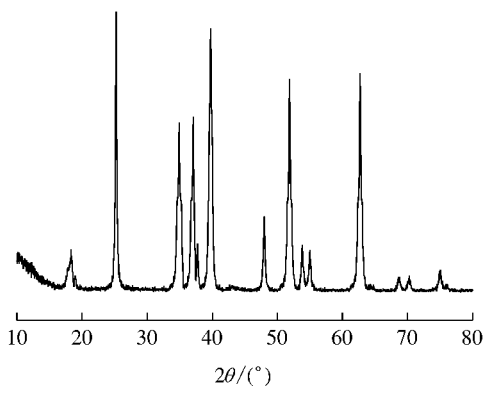


图 1 钛氧化物的 XRD 图

Fig.1 X-ray diffraction patterns of titanium oxides

表 1 样品中  $\text{TiO}_2$  相的 XRD 谱图的实验数据和计算结果  
Tab.1 Experimental data and calculated results of X-ray diffraction pattern of  $\text{TiO}_2$  in the sample

理论值/nm	实测值/nm	$2\theta/(\circ)$	密勒指数			$I/\%$
			$h$	$k$	$l$	
0.353 1	0.352 1	25.28	1	0	1	77.45
0.242 5	0.243 2	36.93	1	0	3	41.69
0.238 4	0.237 8	37.80	0	0	4	12.91
0.189 5	0.189 5	47.97	2	0	0	30.03
0.176 2	0.176 0	51.89	2	0	2	82.73
0.166 9	0.166 9	54.98	2	1	1	14.99
0.148 1	0.148 2	62.63	2	0	4	70.50

对样品中  $\text{Ti}_2\text{O}$  相的 XRD 谱图的实验数据进行指标化计算, 结果如表 2 所示.  $\text{Ti}_2\text{O}$  粒子为六方晶系, 其晶胞参数  $a=b=0.296\ 3\ \text{nm}$ ,  $c=0.485\ 0\ \text{nm}$ , 体积  $V=0.036\ 88\ \text{nm}^3$ .

表 2 样品中  $\text{Ti}_2\text{O}$  相的 XRD 谱图的实验数据和计算结果  
Tab.2 Experimental data and calculated results of X-ray diffraction pattern of  $\text{Ti}_2\text{O}$  in the sample

理论值/nm	实测值/nm	$2\theta/(\circ)$	密勒指数			$I/\%$
			$h$	$k$	$l$	
0.482 9	0.485 0	18.32	0	0	1	10.39
0.257 0	0.256 6	34.92	1	0	0	60.39
0.242 5	0.242 5	37.08	0	0	2	60.83
0.226 7	0.226 8	39.74	1	0	1	100.00
0.176 2	0.176 3	51.88	1	0	2	79.53
0.148 1	0.148 2	62.70	1	1	0	79.82
0.126 6	0.126 4	75.07	1	1	2	77.50

### 2.1.2 硅藻土、硅藻土/ $\text{TiO}_2$ 和硅藻土/ $\text{TiO}_2/\text{TiO}_x$ 的 XRD 分析

图 2 中(a)是以钛酸丁酯、乙醇、硅藻土为原料, pH 为 2.3, 反应时间为 1 h, 马弗炉中  $500\ ^\circ\text{C}$  煅烧 3 h 条件下制得的硅藻土/ $\text{TiO}_2$  的 XRD 图谱; (b), (c) 分别是以硅藻土/ $\text{TiO}_2$ 、丁二酸、 $\text{TiCl}_3$  为原料,

$c(\text{NaOH})=1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH=5.0,  $30\ ^\circ\text{C}$  反应 1 h, 在管式炉中氩气气氛下  $700\ ^\circ\text{C}$ ,  $650\ ^\circ\text{C}$  煅烧 15 min 条件下制得的硅藻土/ $\text{TiO}_2/\text{TiO}_x$  的 XRD 图谱; (d) 是酸洗硅藻土的 XRD 图谱.

对比标准衍射卡 (JCPDS file No. 05-0490 和 No. 21-1272) 可知, 图 2(a) 在  $26.7^\circ$  处的吸收峰为  $\text{SiO}_2$  的特征吸收峰, 而在  $25.2^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $48.0^\circ$ ,  $53.5^\circ$  和  $62.6^\circ$  等处的吸收峰为锐钛型  $\text{TiO}_2$  的特征吸收峰, 表明  $\text{TiO}_2$  包覆在硅藻土表面. 图 2(c) 在  $34.92^\circ$ ,  $37.08^\circ$ ,  $39.74^\circ$  和  $62.70^\circ$  处的吸收峰为硅藻土/ $\text{TiO}_2/\text{TiO}_x$  复合颗粒的特征峰, 而这些特征峰正是图 1 中钛氧化物的特征峰, 表明在硅藻土/ $\text{TiO}_2$  表面已经完全包覆了黑色钛氧化物  $\text{TiO}_x$ , 形成了硅藻土/ $\text{TiO}_2/\text{TiO}_x$  复合颗粒. 图 2(b) 在  $25.2^\circ$ ,  $37.8^\circ$ ,  $48.0^\circ$ ,  $53.5^\circ$  和  $62.6^\circ$  等处的峰强较图 2(c) 增加, 这些吸收峰正是锐钛型  $\text{TiO}_2$  的特征吸收峰, 并没有新的特征吸收峰生成, 说明  $700\ ^\circ\text{C}$  煅烧制得的样品中锐钛型  $\text{TiO}_2$  没有转化成其他晶型. 对比标准衍射卡 (JCPDS file No. 38-0448) 可知, 图 2(d) 在  $21.74^\circ$ ,  $26.54^\circ$ ,  $28.24^\circ$ ,  $31.20^\circ$ ,  $35.94^\circ$ ,  $42.36^\circ$  等处的吸收峰为  $\text{SiO}_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$  的特征吸收峰.

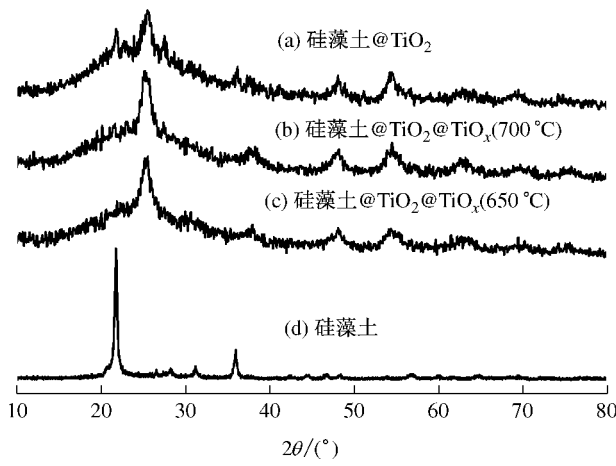


图 2 硅藻土、硅藻土/ $\text{TiO}_2$  和硅藻土/ $\text{TiO}_2/\text{TiO}_x$  的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of diatomite, diatomite/ $\text{TiO}_2$  and diatomite/ $\text{TiO}_2/\text{TiO}_x$

### 2.2 $\text{TiO}_x$ 的比表面积分析 (BET)

表 3 为黑色钛氧化物和日本三菱公司产品的比表面积数据, 其中 S-1 是以草酸取代丁二酸为酸源, 在典型实验中所制得样品; 而 S-2 则是以丁二酸为酸源, 在典型实验中所制得样品.

固体比表面积的大小, 关系到其吸附能力的大小, 决定着它们实际应用效果的好坏, 是固体物质的一个重要性能指标. 本实验测得黑色钛氧化物的比

表面积 S-1 为  $36.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , S-2 为  $53.9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 均超过日本三菱公司产品, 由此说明本实验产品的比表面积均比日本三菱公司产品大, 吸附性能更好. 而 S-1 和 S-2 相比, S-2 产品的比表面积大, 表明其性能比 S-1 更为优越. 与文献[10]相比, 以丁二酸为酸源, 通过丁二酸钛胍复盐制备的黑色钛氧化物比表面积最大, 性能最为优越, 其比表面积超过文献所报道的数据[10].

表3 TiO<sub>x</sub> 典型样品的比表面积Tab.3 Surface area of TiO<sub>x</sub> typical samples

样品	比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )
日本三菱公司产品	25.0 <sup>[11]</sup>
S-1	36.2
S-2	53.9

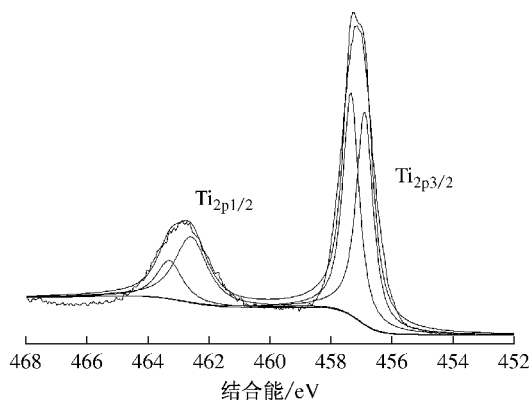
### 2.3 TiO<sub>x</sub> 的 X 射线光电子能谱测试(XPS)

图3为TiO<sub>x</sub>样品表面的Ti<sub>2p</sub>谱, 经高斯拟合得出4个峰. 位于463.29 eV的Ti<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>和456.89 eV的Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>是TiO<sub>2</sub>, 位于462.58 eV的Ti<sub>2p<sub>1/2</sub></sub>和457.338 eV的Ti<sub>2p<sub>3/2</sub></sub>是Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[12]</sup>. 运用元素灵敏度因子法, 可以算出钛氧化物中Ti<sup>4+</sup>和Ti<sup>3+</sup>的离子数之比, 计算公式为<sup>[12]</sup>

$$N_{\text{Ti}2\text{p}(\text{Ti}^{4+})} : N_{\text{Ti}2\text{p}(\text{Ti}^{3+})} = (A_{\text{Ti}2\text{p}(\text{Ti}^{4+})} / S_{\text{Ti}2\text{p}(\text{Ti}^{4+})}) : (A_{\text{Ti}2\text{p}(\text{Ti}^{3+})} / S_{\text{Ti}2\text{p}(\text{Ti}^{3+})})$$

式中: A 为峰面积; S 为该元素灵敏度因子. 因为同处在样品表面的钛灵敏度相同, 所以上述计算公式可简化成<sup>[12]</sup>

$$N_{\text{Ti}2\text{p}(\text{Ti}^{4+})} : N_{\text{Ti}2\text{p}(\text{Ti}^{3+})} = A_{\text{Ti}2\text{p}(\text{Ti}^{4+})} : A_{\text{Ti}2\text{p}(\text{Ti}^{3+})}$$

图3 钛氧化物表面的Ti<sub>2p</sub>的XPS特征峰Fig.3 XPS peaks of Ti<sub>2p</sub> on the surface of titanium suboxides layers

根据表4中拟合数据, 算出钛氧化物中Ti<sup>4+</sup>和Ti<sup>3+</sup>的离子数之比为0.80, 即2TiO<sub>2</sub>和Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的摩尔比为0.80, 接近于1. 因此, 可以判断TiO<sub>x</sub>样品的组成为2TiO<sub>2</sub> · Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

表4 钛氧化物的Ti<sub>2p</sub>峰的拟合峰及其峰面积Tab.4 Fitting peaks and its peak areas of the Ti<sub>2p</sub> peaks of the titanium oxide

钛氧化物	结合能/eV	峰面积
Ti <sub>2p<sub>1/2</sub></sub> (TiO <sub>2</sub> )	463.290	2 950.989
Ti <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (TiO <sub>2</sub> )	456.890	10 611.910
Ti <sub>2p<sub>1/2</sub></sub> (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	462.580	6 400.039
Ti <sub>2p<sub>3/2</sub></sub> (Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	457.338	10 608.460

### 2.4 能谱测试(EDS)

图4a是酸洗硅藻土的能谱图; 图4b是以钛酸丁酯、乙醇、硅藻土为原料, pH为2.3, 反应时间为1 h, 马弗炉中500℃煅烧3 h条件下制得的硅藻土/TiO<sub>2</sub>的能谱图; 图4c是以硅藻土/TiO<sub>2</sub>、丁二酸、

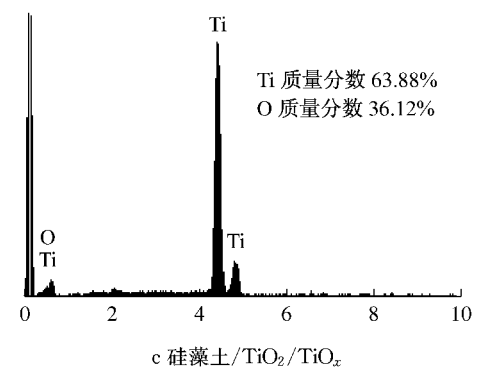
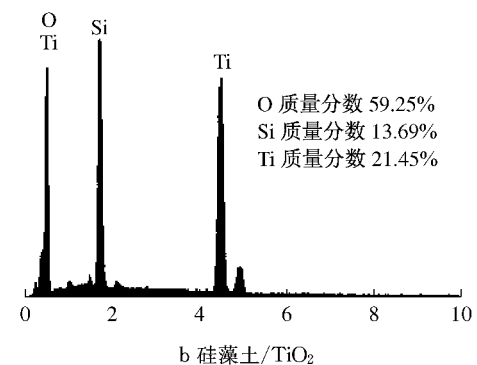
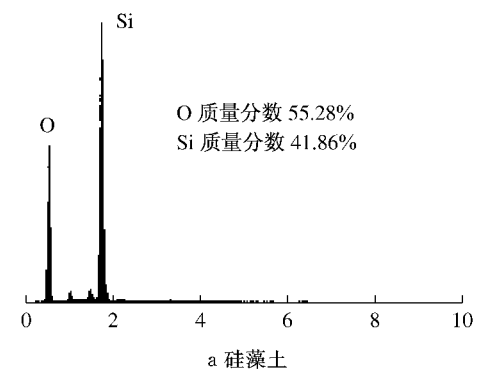


图4 能谱图

Fig.4 EDS diagrams

$\text{TiCl}_3$  为原料,  $c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 5.0$ ,  $30^\circ\text{C}$  反应 1 h, 在管式炉中氩气气氛下  $650^\circ\text{C}$  煅烧 15 min 条件下制得的硅藻土/ $\text{TiO}_2$ / $\text{TiO}_x$  的能谱图。

由 EDS 测试结果可知, 硅藻土中包含了 O, Si, 经计算硅藻土中氧和硅的原子个数比约为 2.31 : 1, 与  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  组成中氧和硅的原子计量比基本相符, 结合图 2(d) 可知, 硅藻土的组成为  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。硅藻土/ $\text{TiO}_2$  中包含了 O, Ti, Si, 表明  $\text{TiO}_2$  包覆在了硅藻土表面; 硅藻土/ $\text{TiO}_2$ / $\text{TiO}_x$  表面的  $\text{TiO}_x$  中包含了 Ti, O, 经计算硅藻土/ $\text{TiO}_2$ / $\text{TiO}_x$  表面的  $\text{TiO}_x$  中氧和钛的原子个数比约为 1.85 : 1, 与  $2\text{TiO}_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$  组成中氧和钛的原子计量比基本相符, 这更加证实了黑色钛氧化物的化学式为  $2\text{TiO}_2 \cdot \text{Ti}_2\text{O}_3$ 。

## 2.5 扫描电镜图(SEM)

### 2.5.1 硅藻土和硅藻土/ $\text{TiO}_2$ 的扫描电镜图

图 5 是酸洗硅藻土的扫描电镜图, 图中硅藻土的结构为圆盘状, 圆盘直径约为  $21 \mu\text{m}$ , 圆盘表面均匀分散着若干微孔, 微孔尺寸约为  $0.5 \mu\text{m}$ 。图 6 是以钛酸丁酯、乙醇、硅藻土为原料,  $\text{pH}$  为 2.3, 反应时间为 1 h, 马弗炉中  $500^\circ\text{C}$  煅烧 3 h 条件下制得的硅藻土/ $\text{TiO}_2$  的扫描电镜图。对比图 6 和图 5 可知, 硅藻土/ $\text{TiO}_2$  颗粒生成以后, 硅藻土的表面结构发生了变化, 表面均匀分散的微孔大部分消失, 说明  $\text{TiO}_2$  堵塞了硅藻土表面微孔, 包覆在了硅藻土的表面。

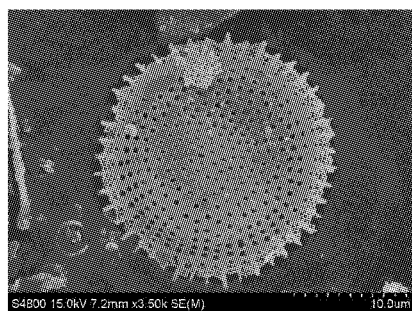


图 5 硅藻土的扫描电镜图  
Fig.5 SEM of diatomite

### 2.5.2 反应条件对形貌的影响

#### (1) pH 值对形貌的影响

样品制备条件:  $c(\text{NaOH}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $30^\circ\text{C}$  反应 1 h,  $650^\circ\text{C}$  煅烧。

图 7 是不同溶液 pH 时制得的硅藻土/ $\text{TiO}_2$ / $\text{TiO}_x$  的扫描电镜图。由表 5 可知, 当溶液 pH 值分别为 5.5, 5.0 时, 制得的硅藻土/ $\text{TiO}_2$ / $\text{TiO}_x$  粒径分别在  $2\,247 \sim 3\,415 \text{ nm}$ ,  $1\,388.8 \sim 2\,011.2 \text{ nm}$  范围内,

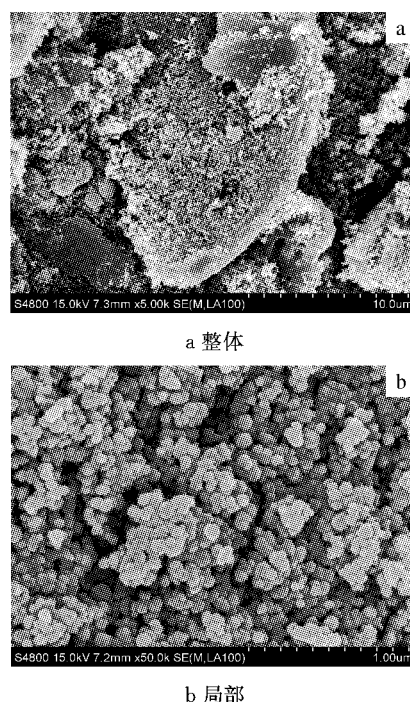


图 6 硅藻土/ $\text{TiO}_2$  的扫描电镜图  
Fig.6 SEM of diatomite/ $\text{TiO}_2$

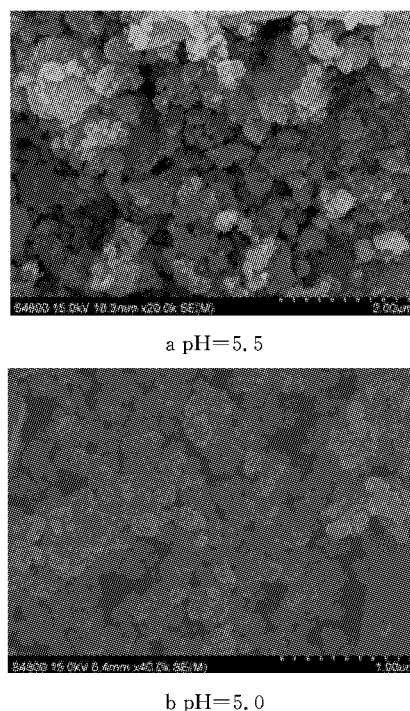


图 7 不同 pH 制得样品的扫描电镜图  
Fig.7 SEM of samples prepared at different pHs

平均粒径分别为  $2\,831 \text{ nm}$ ,  $1\,700 \text{ nm}$ 。pH 值为 5.0 时制得的硅藻土/ $\text{TiO}_2$ / $\text{TiO}_x$  平均粒径相对较小, 这可能是因为: 当 pH 值为 5.5 时,  $\text{Ti}^{3+}$  与  $\text{OH}^-$  直接发生沉淀反应, 沉积速度过快, 使得瞬间生成的大量混合粒子来不及均匀包覆硅藻土/ $\text{TiO}_2$ , 而在其表面发生团聚, 因此凹凸不平, 出现许多“空洞”; 当溶液的

pH 值为 5.0 时,黑色钛氧化物颗粒比较细小,分散比较均匀,包覆平整致密。

表 5 不同 pH、煅烧温度制得样品的粒度数据

Tab. 5 Particle size data of samples synthesized at different pHs and different calcination temperatures

pH、煅烧温度	粒度数据		
	平均粒径/nm	分散指数	
		Contin 软件拟合	累积算法拟合
pH=5.5	2 831±584.0	0.666	0.245
pH=5.0	1 700±311.2	0.787	0.178
煅烧温度=650 °C	1 652±179.5	0.771	0.088
煅烧温度=700 °C	2 505±359.0	0.491	0.071

表 6 是不同 pH、不同煅烧温度所制得样品的色度数据。为了对样品颜色特征进行量化,本实验采用 1976 年国际照明委员会规定的 CIE 1976 L\* a\* b\* 颜色坐标系统。目前,该坐标系作为工业标准,精确地评价颜料的彩色亮度<sup>[13]</sup>。其中,L\* 表示亮度值;a\* 和 b\* 值为色度坐标,a\* = 红(+),绿(-);b\* = 黄(+),蓝(-); $\Delta L^*$  代表样品的亮度,当  $\Delta L^*$  为正数时,表明样品亮度比标样高,即样品黑色度不如标样,当  $\Delta L^*$  为负数时,表明样品的亮度比标样低,即样品黑色度比标样高。当 pH 为 5.5 时,产品的  $\Delta L^*$  为正数,表明产品的亮度比标样高,即其黑色度比标样低;当 pH 为 5.0 时,产品的  $\Delta L^*$  为负数,表明产品的亮度比标样低,即其黑色度比标样高。当煅烧温度为 650 °C 和 700 °C 时,产品的  $\Delta L^*$  为负数,表明产品的亮度比标样低,即其黑色度比标样高。在煅烧温度为 650 °C 时产品的黑色度最高。

表 6 不同 pH、煅烧温度制得样品的色度数据

Tab. 6 Color parameters of samples synthesized at different pHs and different calcination temperatures

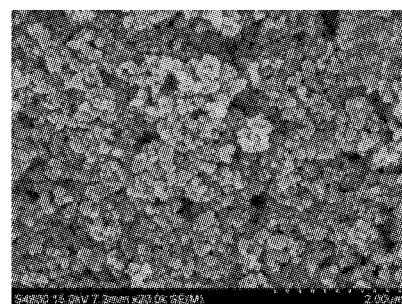
pH、煅烧温度	色度数据			
	L*	a*	b*	$\Delta L^*$
pH=5.5	67.61	0.68	5.43	3.78
pH=5.0	54.88	0.64	3.78	-8.95
650 °C	58.31	1.76	3.46	-5.52
700 °C	61.37	0.79	3.90	-2.46

## (2) 煅烧温度对形貌的影响

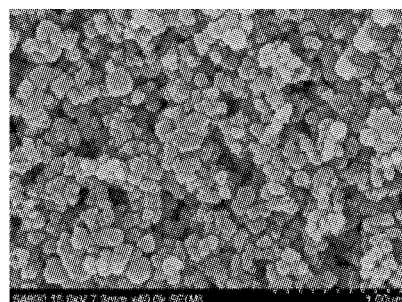
样品制备条件: $c(\text{NaOH})=0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pH = 5.0, 30 °C 反应 1 h。

图 8 是不同煅烧温度时制得的硅藻土/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> 的扫描电镜图。由表 5 可知,当煅烧温度分别为 650 °C, 700 °C 时,制得的硅藻土/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> 粒

径分别在 1 472.5~1 831.5 nm, 2 146~2 864 nm 范围内,平均粒径分别为 1 652 nm, 2 505 nm。煅烧温度为 650 °C 时制得的样品平均粒径相对较小,包覆平整致密;700 °C 煅烧时,样品平均粒径相对较大,表面不平整,包覆效果差。由前文 TiO<sub>x</sub> 的 XRD 谱图分析可知,黑色钛氧化物的主要成分为锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 和 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,根据对图 2 中(b),(c)的谱图分析可知,700 °C 煅烧时 TiO<sub>2</sub> 并未发生锐钛矿型到金红石型的转变。



a 650 °C



b 700 °C

图 8 不同煅烧温度时样品的扫描图

Fig. 8 SEM of samples prepared at different calcination temperatures

## 3 结论

本文在通过溶胶-凝胶法将 TiO<sub>2</sub> 包覆在硅藻土表面的基础上,用前驱物沉淀法制备了包覆平整致密的硅藻土/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub>,考查了 pH、煅烧温度等因素对最终产物形貌的影响,当溶液的 pH 值为 5.0, 650 °C 煅烧时,黑色钛氧化物颗粒比较细小,分散比较均匀,包覆平整致密。

我国的硅藻土和钛资源均非常丰富,蕴藏量居世界前列,将钛黑作为钛白的深度加工产品,具有广阔的前景和重大的实用价值。将钛黑包覆硅藻土制成的包核型颜料硅藻土/TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>x</sub> 是一种前景非常好的黑色珠光颜料。

## 参考文献:

- [1] Hussain S, Boland S, Baeza-Squiban A, et al. Oxidative stress and proinflammatory effects of carbon black and titanium dioxide nanoparticles: role of particle surface area and internalized amount[J]. *Toxicology*, 2009, 260(1): 142.
- [2] Jung K H, Patel M M, Moors K, et al. Effects of heating season on residential indoor and outdoor polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and particulate matter in an urban birth cohort[J]. *Atmospheric Environment*, 2010, 44(36): 4545.
- [3] Donaldson K, Tran L, Jimenez L A, et al. Combustion-derived nanoparticles: a review of their toxicology following inhalation exposure[J]. *Particle and Fibre Toxicology*, 2005, 2(1): 10.
- [4] 季茜, 李大成, 宋廷耀, 等. 钛黑的制备[J]. *四川联合大学学报*, 1998, 2(3): 48.  
JI Qian, LI Dacheng, SONG Tingyao, et al. Preparation of titanium black[J]. *Journal of Sichuan Union University*, 1998, 2(3): 48.
- [5] 杨宗志. 国外化妆品用钛系颜料的开发进展[J]. *现代化工*, 2000, 20(9): 18.  
YANG Zongzhi. Progress in the development of foreign cosmetics with titanium pigment [J]. *Modern Chemical Industry*, 2000, 20(9): 18.
- [6] 朱平平, 王戈明.  $\text{TiO}_2$ -硅藻土复合光催化剂的制备及其对有机染料的降解[J]. *中国粉体技术*, 2010, 16(5): 76.  
ZHU Pingping, WANG Geming. Preparation of  $\text{TiO}_2$ -diatomite composite photocatalyst for breaking down organic dyes[J]. *China Powder Science and Technology*, 2010, 16(5): 76.
- [7] Kong H, Song J, Jang J. Photocatalytic antibacterial capabilities of  $\text{TiO}_2$ -biocidal polymer nanocomposites synthesized by a surface-initiated photopolymerization [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(14): 5672.
- [8] Rottman J J. Fundamentals and application of porous media filtration for the removal of nanoparticles from industrial wastewater [D]. Tucson: University of Arizona, 2012.
- [9] Inoguchi M, Afzaal M, Tanaka N, et al. The poly(ethylene glycol) assisted preparation of  $\text{NH}_4\text{TiOF}_3$  mesocrystals and their topotactic conversion to  $\text{TiO}_2$  [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(48): 25123.
- [10] 吴介达, 吴士明, 祝生祥, 等. 一种新型黑色颜料制备研究[J]. *日用化学工业*, 1997(2): 19.  
WU Jieda, WU Shiming, ZHU Shengxiang, et al. Preparation of a new black pigment [J]. *Daily Chemical Industry*, 1997(2): 19.
- [11] 郭萌萌, 杜海燕, 孙家跃. 表面包覆制备云母系珠光颜料研究现状[J]. *国外建材科技*, 2004, 25(4): 86.  
GUO Mengmeng, DU Haiyan, SUN Jiayue. Research status of preparation of surface-coated mica pearlescent pigment [J]. *Science and Technology of Overseas Building Materials*, 2004, 25(4): 86.
- [12] 潘明初, 王燕南, 徐海泉, 等. 大比表面积钛黑颜料的制备和表征[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(7): 1345.  
PAN Mingchu, WANG Yannan, XU Haiquan, et al. Preparation and characterization of black titanium oxides with large surface area [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29(7): 1345.
- [13] Ferroni M, Guidi V, Martinelli G, et al. Characterization of a molybdenum oxide sputtered thin film as a gas sensor[J]. *Thin Solid Films*, 1997, 307(1): 148.

## (上接第 806 页)

从而得到矫正值  $\hat{x}_k$ . 用 Matlab 编写函数文件“f.m”, 运行命令  $[x, e] = f(0.1, 300, 0.0001)$ , 得到计算结果  $\hat{x}_{300} = (-0.2428, -0.2428)^T$ , 即为 2 维多项式全局优化问题(14)的最优点的数值解.

## 参考文献:

- [1] Gao D Y. Solutions and optimality criteria for nonconvex constrained global optimization problems with connections between canonical and Lagrangian duality[J]. *Journal of Global Optimization*, 2009, 45(3): 473.
- [2] Gao D Y, Ogden R W. Multiple solutions to non-convex variational problems with implications for phase transitions and numerical computation[J]. *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics*, 2008, 16: 497.
- [3] Lasserre J B. Global optimization with polynomials and the problem of moments[J]. *SIAM Journal on Optimization*, 2001, 11(3): 796.
- [4] ZHU Jinghao, ZHANG Xi. On global optimizations with polynomials[J]. *Optimization Letters*, 2008, 2(2): 239.
- [5] ZHU Jinghao, WU Dan, GAO David. Applying the canonical dual theory in optimal control problems [J]. *Journal of Global Optimization*, 2009, 54(2): 221.
- [6] Brown R F. Fixed point theory and its applications[M]. [S.l.]: American Mathematical Society, 1988.