

Al₂O₃、SiO₂ 复合沉积提升 TiO₂ 在非水介质中的反射率

刘 烨^{1,2,3}, 赵 谦^{1,2,3}, 俞彦仿^{1,2,3}, 甄银钊^{1,2,3}, 高伯楠^{1,2,3},
王世荣^{1,2,3}, 李祥高^{1,2,3}, 刘红丽^{1,2,3*}

(1. 天津大学 化工学院, 天津 300354; 2. 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072; 3. 物质绿色创造与制造海河实验室, 天津 300051)

摘要: 为提升 TiO₂ 在非水介质中的反射率, 通过化学反应沉积法将 Al₂O₃、SiO₂ 复合沉积在锐钛矿型 TiO₂ 粒子表面制备了 TiO₂@Al₂O₃@SiO₂。以活性聚合物分散剂 (Solsperse 17000) 为表面活性剂, 将 TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 粒子分散在液体介质中。采用 FTIR、XPS、TEM、N₂ 吸/脱附等温线对 TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 进行了表征, 评价了其分散液的稳定性、透光率和白态反射率。结果表明, Al₂O₃、SiO₂ 复合壳层沉积在 TiO₂ 粒子表面, 形成了多孔壳层, 提升了 TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 的比表面积 (44.74 m²/g)、表面羟基含量 (1.204×10¹⁹ 个/g) 及荷电量 (-40.61 mV); TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 表面复合沉积的 Al₂O₃、SiO₂ 提升了粒子的遮盖力, 增强了 TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 外层表面羟基上的氧原子负电性, 使其更易键合 Solsperse 17000, 从而提升了粒子在非水介质中的分散性能。TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 在甲苯、十二烷基苯、四氯乙烯、环己烷、Isopar L 中 (质量浓度 150 g/L) 的白态反射率分别为 49.11%、49.11%、48.18%、53.91%、54.43%, 比 TiO₂ 粒子分散液有所提升; 将 TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 与铁锰黑粒子相配, 制备了电泳显示器件, 得到了白态反射率 40.47%、对比度 59.51 的电泳显示原型器件。

关键词: TiO₂; 表面改性; 核壳结构; 非水介质; 反射率; 电泳显示; 功能材料

中图分类号: TQ620.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 05-1030-07

Composite deposition of Al₂O₃ and SiO₂ for improving TiO₂ reflectivity in non-aqueous media

LIU Ye^{1,2,3}, ZHAO Qian^{1,2,3}, YU Yanfang^{1,2,3}, ZHEN Yinzha^{1,2,3}, GAO Bonan^{1,2,3},
WANG Shirong^{1,2,3}, LI Xianggao^{1,2,3}, LIU Hongli^{1,2,3*}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300354, China; 2. Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering, Tianjin 300072, China; 3. Haihe Laboratory of Sustainable Chemical Transformations, Tianjin 300051, China)

Abstract: In order to improve the TiO₂ reflectivity in non-aqueous medium, TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ was prepared from chemical reactive deposition of Al₂O₃ and SiO₂ on the surface of anatase TiO₂ particles, dispersed in the liquid medium using active polymer dispersant (Solsperse 17000) as surfactant, and then characterized by FTIR, XPS, TEM and N₂ adsorption and desorption isotherms, with the stability, light transmittance and white reflectance of its dispersion evaluated. The results showed that Al₂O₃ and SiO₂ composite shell was deposited on the surface of TiO₂ particles, forming porous shell, which improved the specific surface area (44.74 m²/g), surface hydroxyl content (1.204×10¹⁹/g) and charge capacity (-40.61 mV) of TiO₂@Al₂O₃@SiO₂. The composite deposition of Al₂O₃ and SiO₂ on the surface of TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ also improved the hiding power of the particles, enhanced the electronegativity of oxygen atoms on the hydroxyl group on the outer surface of TiO₂@Al₂O₃@SiO₂, and made it easier to bond with dispersant Solsperse 17000, thus improving the

收稿日期: 2024-05-22; 定用日期: 2024-07-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240412

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFB3603700)

作者简介: 刘 烨 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: tjly98@163.com。联系人: 刘红丽 (1988—), 女, 副教授, E-mail: liuhongli@tju.edu.cn。

dispersibility of the particles in non-aqueous media. The white reflectivity of $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ with a mass concentration of 150 g/L in toluene, dodecylbenzene, tetrachloroethylene, cyclohexane and Isopar L reached 49.11%, 49.11%, 48.18%, 53.91% and 54.43% respectively, higher than that of raw TiO_2 dispersion. An electrophoretic display device was prepared by matching $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ with ferrous manganese black particles, and the white reflectivity could reach 40.47% and contrast ratio could reach 59.51.

Key words: TiO_2 ; surface modification; core-shell structure; non-aqueous media; reflectivity; electrophoretic display; functional materials

TiO_2 具有白度高、折射率高、遮盖能力强等优点, 广泛应用于涂料^[1]、油墨^[2]、化妆品、电泳显示^[3-4]等领域。但当 TiO_2 粒子分散于液体介质中时, 其反射率会大幅下降, 限制了其在电泳显示等领域中的应用, 因此需对其进行改性处理。虽然 TiO_2 粒子的改性工艺已得到广泛研究, 但对其在液体介质中的研究较少。

影响粒子在液体介质中白态反射率的因素可分为三方面: 粒子反射率、遮盖力和分散性(图1)。通常情况下, 白色粒子的折射率越高, 对光的反射能力越强、遮盖力越强。相较于碳酸钙、 SiO_2 、高岭土等白色颜料, TiO_2 粒子的折射率最高, 遮盖力最强, 因此, 控制粒子在液体介质中的分散十分重要^[5]。良好的分散性可以减小散射效应, 使光线更容易被颗粒反射, 减小体系的透光率, 进而增大体系的反射率。粒子能在体系中稳定分散的前提是粒子间的斥力大于粒子间相互吸引的范德华力, 而粒子间斥力来源于两个方面: 一是颗粒之间的静电(库仑)斥力, 可以经增大粒子的荷电量绝对值来提高; 二是吸附或键合在颗粒上的溶剂化链的空间斥力^[6-7], 可以经添加具有长链的表面活性剂来提升^[8]。通过上述两种方法增大粒子间斥力, 将有助于提升粒子在液体介质中的分散性能。

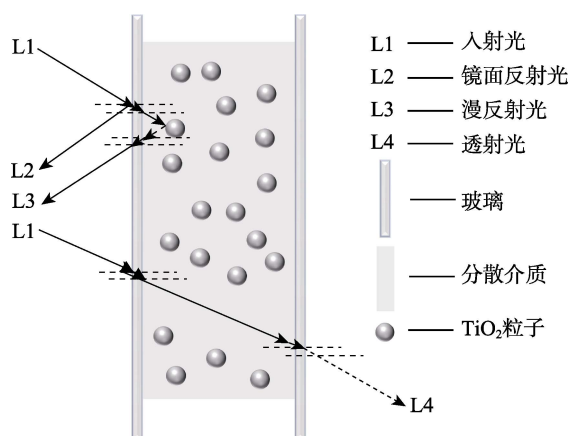


图1 光线在分散介质中的反射和传递示意图

Fig. 1 Schematic diagram of light reflection and transmission in dispersed medium

本文拟通过在锐钛矿 TiO_2 粒子表面沉积 Al_2O_3 、 SiO_2 氧化物复合壳层, 改性 TiO_2 粒子表面, 研究不同无机改性表面对锐钛矿型 TiO_2 粒子在非水介质中反射率的影响, 以提升 TiO_2 粒子在电泳显示器件中的白态反射率和对比度^[9-12]。以期提升 TiO_2 粒子在液体介质中的白态反射率和应用于颜料、涂料及电泳显示等领域提供一定的参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇(体积分数 99.5%)、 NaOH (分析纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; TiO_2 (锐钛矿型, 平均粒径 100~150 nm), 蓝星大华化工有限责任公司; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (分析纯)、 Na_2SiO_3 (分析纯), 上海麦克林生化科技股份有限公司; 浓 H_2SO_4 (质量分数 98%, 分析纯), 天津市江天化工技术股份有限公司; 聚乙二醇(PEG200), 天津希恩思奥普德科技有限公司; 异构烷烃(Isopar L, 优级品), 美国 Exxon Mobil 公司; 活性聚合物分散剂(Solsperse 17000), 美国 Lubrizol 公司; 铁锰黑, 湖南科莱新材料有限公司; 去离子水, 自制。

JEM-2010F 型透射电子显微镜(TEM), 日本 JEOL; Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、K-Alpha+型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; JS94J 型微电泳仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; BSD-660M(A3M)型比表面积及孔径分析仪(BET), 贝士德仪器科技(北京)有限公司; Turbiscan Tower 型全能稳定性分析仪, 法国 Formulation 公司; eXact 型色差仪, 美国 X-Rite 公司; YH1810 雾度计, 深圳市三恩时科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 TiO_2 粒子表面沉积 Al_2O_3

首先, 将 10 g 的 TiO_2 粒子、0.3 g 的 PEG200、180 mL 去离子水(控制反应体系溶剂总量为 200 mL, 下同)置于 250 mL 球磨瓶中, 加入 100 g 锆珠(本文所使用锆珠粒径均为 2 mm), 球磨 12 h。然后, 去除锆珠, 将分散液移入 500 mL 四口瓶中, 机械搅拌下加热至 70 °C, 滴加 20 mL 浓度 0.5 mol/L 的

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液, 同时用浓度为 2 mol/L 的 NaOH 水溶液调节体系 pH 至 6.0, 滴加完毕, 保温 (70 °C) 反应 3 h, 于 10000 r/min 离心处理, 用去离子水洗涤沉淀粒子至上清液电导率稳定。最后, 将沉淀粒子在真空干燥箱中 100 °C 下干燥 12 h, 得到表面沉积 Al_2O_3 壳层的 TiO_2 粒子, 记为 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2$ 。

1.2.2 TiO_2 粒子表面沉积 SiO_2

首先, 将 10 g 的 TiO_2 粒子、0.3 g 的 PEG200、150 mL 去离子水置于 250 mL 球磨瓶中, 加入 100 g 锆珠, 球磨 12 h。然后, 去除锆珠, 将分散液移入 500 mL 四口瓶中, 机械搅拌下加热至 85 °C, 滴加 50 mL 浓度 0.1 mol/L 的 Na_2SiO_3 溶液, 同时用浓度 0.75 mol/L 的稀 H_2SO_4 调节 pH 至 8.0, 滴加完毕, 保温 (85 °C) 反应 1 h, 于 10000 r/min 离心处理, 用去离子水洗涤沉淀粒子至上清液电导率稳定。最后, 将沉淀粒子在真空干燥箱中 100 °C 下干燥 12 h, 得到表面沉积 SiO_2 壳层的 TiO_2 粒子, 记为 $\text{TiO}_2@\text{Si}_2$ 。

1.2.3 TiO_2 粒子表面复合沉积 Al_2O_3 和 SiO_2

首先, 将 10 g 的 TiO_2 粒子、0.3 g 的 PEG200、130 mL 去离子水置于 250 mL 球磨瓶中, 加入 100 g 锆珠, 球磨 12 h。然后, 去除锆珠, 将分散液移入 500 mL 四口瓶中, 机械搅拌下加热至 70 °C, 滴加 20 mL 浓度 0.5 mol/L 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液, 同时用 2 mol/L 的 NaOH 水溶液调节体系 pH 至 6.0, 滴加完毕, 保温 (70 °C) 反应 3 h 后, 机械搅拌下加热至 85 °C, 滴加 50 mL 浓度 0.1 mol/L 的 Na_2SiO_3 溶液, 同时用浓度 0.75 mol/L 的稀 H_2SO_4 调节 pH 至 8.0, 滴加完毕, 保温 (85 °C) 反应 1 h, 于 10000 r/min 离心处理, 用去离子水洗涤沉淀粒子至上清液电导率稳定。最后, 将沉淀粒子在真空干燥箱中 100 °C 下干燥 12 h, 得到表面沉积 Al_2O_3 、 SiO_2 复合壳层的 TiO_2 粒子, 记为 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2@\text{Si}_2$ 。

1.3 表征和测试

FTIR 测试: 溴化钾压片法, 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。TEM 测试: 工作电压 200 kV。XPS 测试: Al K_α 射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。BET 比表面积测试: 取 200 mg TiO_2 粒子 ($\text{TiO}_2@\text{Al}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Si}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2@\text{Si}_2$) 于样品管中, 于 150 °C 真空加热脱气, 升温程序为以 10 °C/min 从室温升至 50 °C, 再以 5 °C/min 从 50 °C 升至 150 °C, 以氮气为测试气体, 测试 TiO_2 粒子对氮气的吸/脱附曲线, 采用 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 法计算粒子的比表面积及孔径分布。

Isopar L 分散稳定性测试: 将 0.75 g 的 TiO_2 粒子 ($\text{TiO}_2@\text{Al}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Si}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2@\text{Si}_2$) 与 0.1 g 的 Solsperser 17000 和 5 mL Isopar L 球磨 3 h 配成分

散液。将分散液置于全能稳定性分析仪测试槽中, 测试分散液不同高度处的动力学不稳定性曲线, 测试程序为: (1) 0~1 h 内每 10 min 测试 1 次数据; (2) 1~6 h 内每 30 min 测试 1 次数据; (3) 6~25 h 内每 1 h 测试 1 次数据。

分散液白态反射率测试: 将 0.75 g 的 TiO_2 粒子 ($\text{TiO}_2@\text{Al}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Si}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2@\text{Si}_2$) 与 0.1 g 的 Solsperser 17000 和 5 mL 溶剂 (甲苯、十二烷基苯、四氯乙烯、环己烷、Isopar L) 球磨 3 h 配成分散液, 测定其透光率。

1.4 电泳显示器件制备

以铁锰黑为黑粒子配制黑色分散液, TiO_2 为白粒子配制白色分散液, 按以下比例配制电泳液: 白色分散液包含 TiO_2 粒子、Solsperser 17000、Isopar L, 分散液配比为粒子质量浓度 15 kg/m^3 、Solsperser 17000 质量浓度 2 kg/m^3 ; 黑色分散液包含铁锰黑粒子、Solsperser 17000、Isopar L, 分散液配比为粒子质量浓度 10 kg/m^3 、Solsperser 17000 质量浓度 2 kg/m^3 。按照白分散液和黑分散液质量比 5:1 配制电泳液。

取 1 张厚度为 50 μm 、尺寸为 11 cm×11 cm 聚酯薄膜, 中间裁 1 个 2 cm×2 cm 空腔, 取两块透明、尺寸为 10 cm×10 cm 的 ITO 导电玻璃, 将聚酯薄膜置于两块导电玻璃的导电面之间, 使薄膜将两导电玻璃隔离 (空腔处除外)。将上述配制好的电泳液灌入空腔, 用长尾夹将两导电玻璃夹紧固定, 制成如图 2 所示电泳显示原型器件。

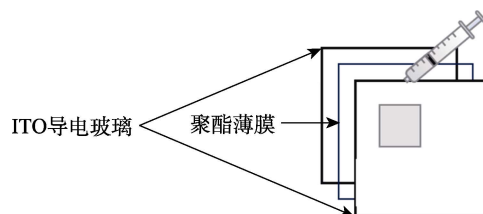


图 2 电泳显示原型器件制备示意图
Fig. 2 Schematic diagram of electrophoretic prototype device preparation

2 结果与讨论

2.1 形貌与结构表征分析

图 3 为 TiO_2 粒子、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Si}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2@\text{Si}_2$ 的 FTIR 谱图。

从图 3 可以看出, $\text{TiO}_2@\text{Al}_2$ 在 1074 cm^{-1} 处出现 Al—O 键的伸缩振动吸收峰^[13]; $\text{TiO}_2@\text{Si}_2$ 在 1069 cm^{-1} 处出现 Si—O 键的伸缩振动吸收峰^[14-15]; $\text{TiO}_2@\text{Al}_2@\text{Si}_2$ 在 993 cm^{-1} 处出现 Al—O—Si 键的伸缩振动吸收峰。结果表明, Al_2O_3 、 SiO_2 成功

沉积在 TiO_2 粒子表面。 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 均在 3400 cm^{-1} 附近出现对应于—OH 的伸缩振动吸收峰, 这是因为, 当体系 pH 较低时, TiO_2 粒子表面沉积的 Al_2O_3 易吸附环境中的水形成表面羟基。

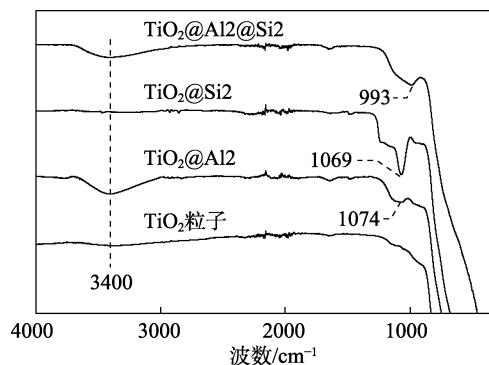
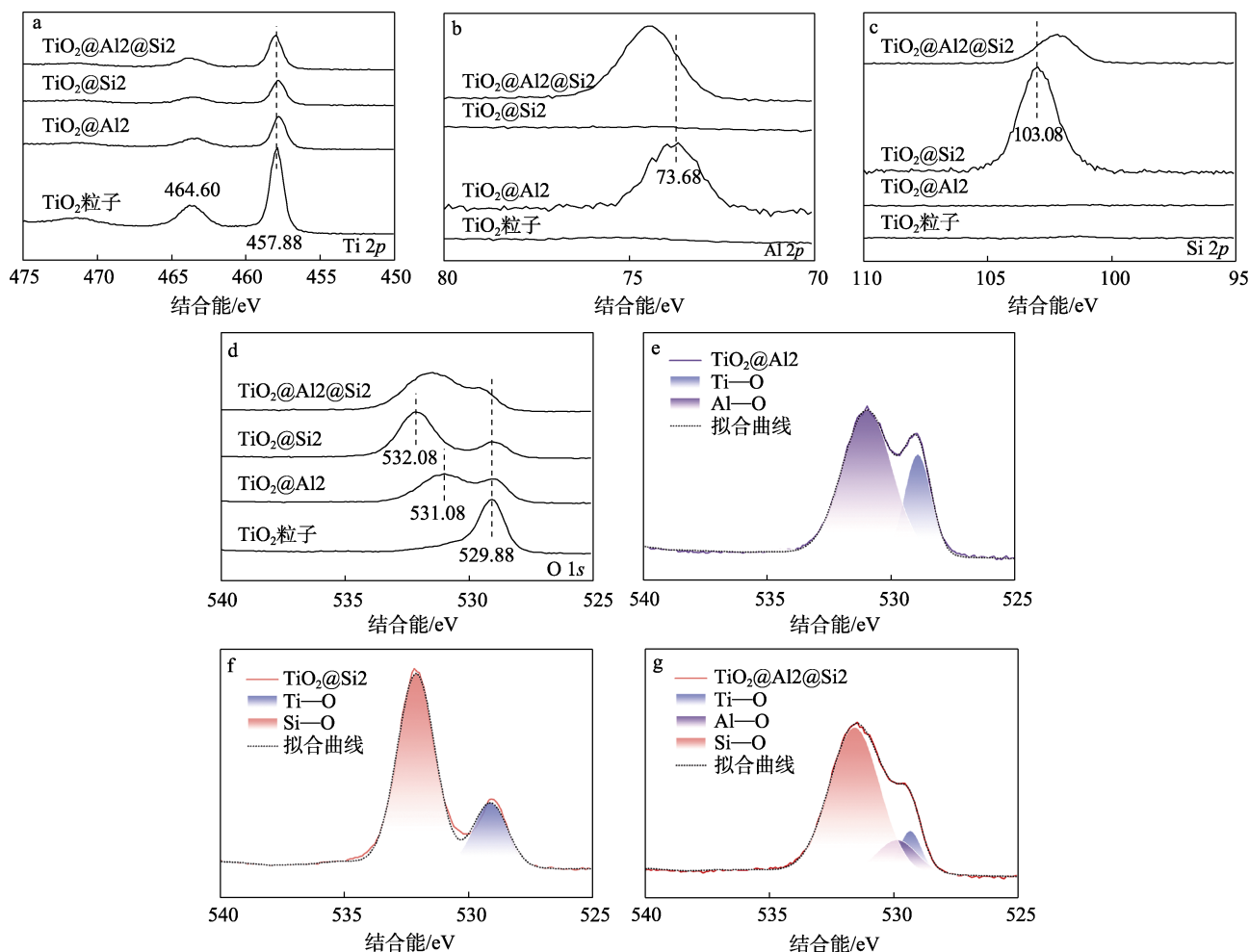


图3 TiO_2 粒子改性前后的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of TiO_2 particles before and after modification

图4为 TiO_2 粒子、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 的 XPS 谱图。

从图4a可以看出, TiO_2 粒子在结合能 457.88 和 464.60 eV 处的峰分别对应 $\text{Ti}^{4+} 2p_{3/2}$ 和 $\text{Ti}^{4+} 2p_{1/2}$ ^[16]; $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 粒子中的 Ti 对于电子的束缚能减小, 这是由于, 富电子的 Al、Si 较 Ti 有更强的屏蔽效应; $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 表面的 SiO_2 与 Al_2O_3 相互作用, 在无定形 SiO_2 的四面体框架中, Al^{3+} 被 Si^{4+} 所取代, 所造成的电荷不平衡以额外的 Al^{3+} 来补偿, 最终使得粒子表面的氧电负性增强^[10]; $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 粒子中 Ti 对于电子的束缚能较 TiO_2 粒子中 Ti 对于电子的束缚能增加, 说明 TiO_2 粒子中 Ti 的化学环境改变, 形成了 Al—O—Ti 键, 结合 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 的 FTIR 谱图(图3)中出现的 Al—O—Si 键吸收峰可以看出, TiO_2 粒子表面沉积的 Al_2O_3 、 SiO_2 是通过表面脱羟基反应沉积在粒子表面的。



a—Ti 2p 高分辨谱图; b—Al 2p 高分辨谱图; c—Si 2p 高分辨谱图; d—O 1s 高分辨谱图; e— $\text{TiO}_2@\text{Al}_2$ 的 O 1s 拟合曲线; f— $\text{TiO}_2@\text{Si}_2$ 的 O 1s 拟合曲线; g— $\text{TiO}_2@\text{Al}_2@\text{Si}_2$ 的 O 1s 拟合曲线

图4 TiO_2 粒子改性前后的 XPS 谱图

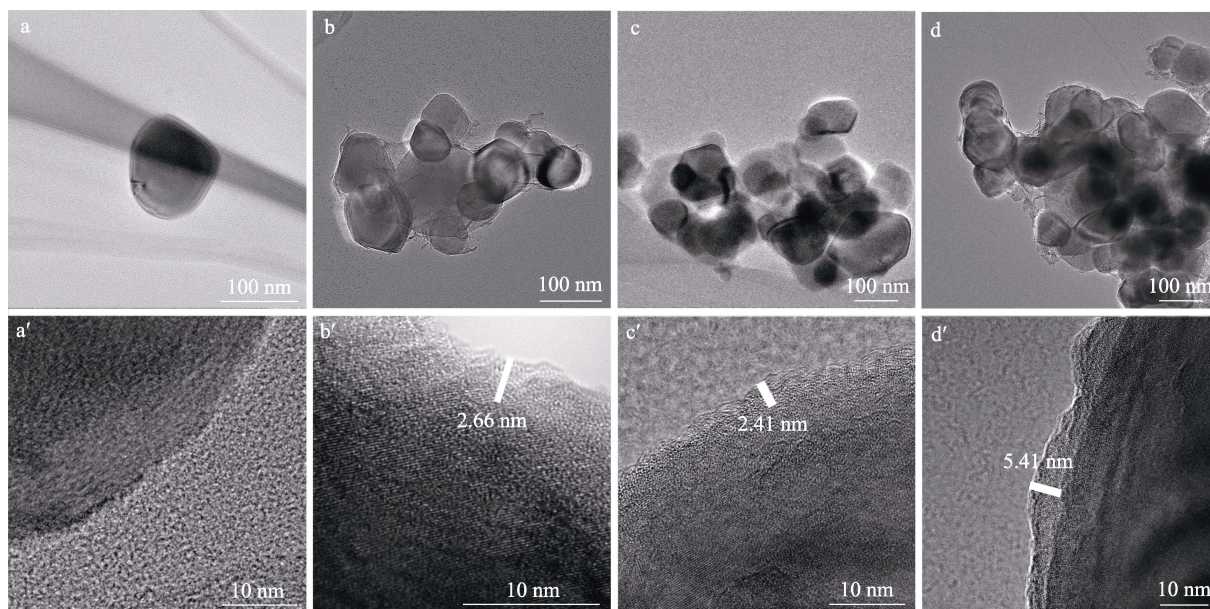
Fig. 4 XPS spectra of TiO_2 particles before and after modification

$\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 谱图上出现了 Al 2p (图 4b) 和 Si 2p (图 4c) 的特征峰, $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 中的 Al 对电子的束缚能比 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 粒子中的 Al 对电子的束缚能 (73.68 eV)^[17]高; 而 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 中的 Si 对于电子的束缚能比 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 对电子的束缚能 (103.08 eV)^[18]低。 TiO_2 粒子、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 在结合能 529.88^[19]、531.08 和 532.08 eV^[20]处分别出现 TiO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2 中 O 的特征谱峰 (图 4d), 表明 Al_2O_3 、 SiO_2 成功沉积在 TiO_2 粒子表面。对改性后 TiO_2 粒子的 O 1s 峰进行拟合, 拟合度均在 99% 以上 (图 4e~g), 进一步证明成功地将 Al_2O_3 、 SiO_2 通过化学键合的方式沉积在 TiO_2 粒子上。

图 5 为 TiO_2 粒子、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 的 TEM 图。

从图 5 可以看出, TiO_2 粒子表面无包覆层; 改性后的 TiO_2 粒子均成功沉积包覆层, 其中 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$

沉积的 Al_2O_3 壳层厚度约为 2.66 nm, $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 沉积的 SiO_2 壳层厚度约为 2.41 nm, $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 沉积的 Al_2O_3 、 SiO_2 复合壳层厚度约为 5.41 nm。 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 沉积的 Al_2O_3 为纤维状多孔结构, 这是由于在弱酸性环境 (pH=6.0) 下, 颗粒表面带正电, 颗粒之间的静电斥力阻止了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的生长; 同时, 采用表面活性剂 PEG200 有助于诱导形成絮状、纤维状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ^[21], 因此加热脱水后形成了纤维状 Al_2O_3 , 该结构有助于降低粒子密度。 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 沉积的 SiO_2 壳层相对致密, 这是由于碱性条件下, Na_2SiO_3 的水解速率降低, 形成的 H_2SiO_3 颗粒聚集性低, 最终形成致密的 SiO_2 层; Al_2O_3 、 SiO_2 复合沉积时, 体系中残存的羟基化铝离子吸附在 H_2SiO_3 凝胶粒子上, 阻止 SiO_2 粒子的聚集^[22], 可以实现更有效的分散, 有效避免了 TiO_2 粒子的团聚, 因此, Al_2O_3 、 SiO_2 复合沉积改性的 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 的分散性能较好。



a、a'— TiO_2 粒子; b、b'— $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$; c、c'— $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$; d、d'— $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$

图 5 TiO_2 粒子改性前后在不同放大倍数下的 TEM 图

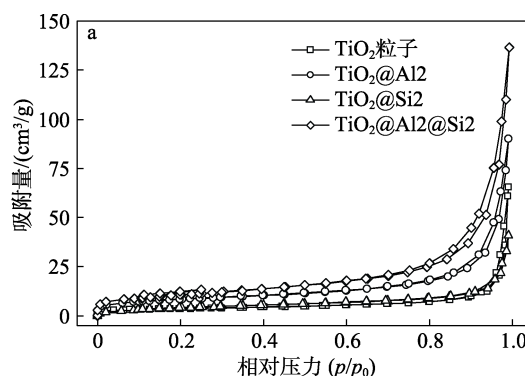
Fig. 5 TEM images of TiO_2 particles before and after modification at different magnifications

2.2 粒径及荷电性能分析

图 6 为 TiO_2 粒子、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 的 N_2 吸/脱附等温线及孔径分布图, 表 1 为相应的比表面积及荷电性能数据。

由图 6a 可知, $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 的 N_2 吸附量最大, 结合图 6b 和表 1 可以看出, $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 较 TiO_2 粒子的孔隙增加, 这是因为, TiO_2 粒子表面沉积的 Al_2O_3 疏松多孔, 导致 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 的比表面积 (44.74 m^2/g) 增大 (图 6a); 而 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 的比表面积 (15.49 m^2/g) 较 TiO_2 粒子 (12.68 m^2/g) 没有明显增加, 这是因为, $\text{TiO}_2@$

SiO_2 表面沉积的 SiO_2 层较致密。



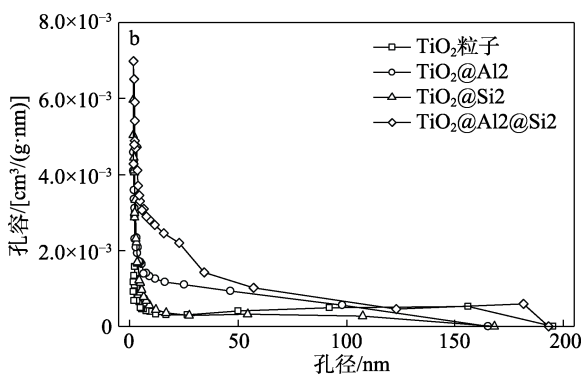


图 6 TiO₂ 粒子改性前后的 N₂ 吸/脱附等温线 (a) 及孔径分布曲线 (b)

Fig. 6 N₂ adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distribution curves (b) of TiO₂ particles before and after modification

表 1 TiO₂ 粒子改性前后的比表面积及荷电性能数据

Table 1 Specific surface area and charge properties data of TiO₂ particles before and after modification

样品	比表面积/ (m ² /g)	表面羟基含量/ (×10 ¹⁸ 个/g)	荷电量/ mV
TiO ₂ 粒子	12.68	4.51	-10.99
TiO ₂ @Al ₂ O ₃	30.18	8.21	-26.69
TiO ₂ @SiO ₂	15.49	5.38	-15.99
TiO ₂ @Al ₂ O ₃ @SiO ₂	44.74	12.04	-40.61

从表 1 还可以看出, TiO₂ 粒子、TiO₂@Al₂O₃、TiO₂@SiO₂、TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 均带负电荷, 且 Al₂O₃、SiO₂ 复合沉积改性后的 TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 的荷电量 (-40.61 mV) 约是 TiO₂ 粒子 (-10.99 mV) 的 3.7 倍。这是因为, Al₂O₃ 和 SiO₂ 复合沉积在 TiO₂ 粒子表面形成的疏松多孔结构, 增加了 TiO₂ 粒子表面羟基含量 (1.204×10¹⁹ 个/g), 从而可结合更多的表面活性剂 Solsperse 17000 分子, 增大了 TiO₂ 粒子的荷电量。TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 的荷电量最大, 一方面是因为, 其比表面积和表面羟基含量最高; 另一方面是因为, Al₂O₃、SiO₂ 复合壳层增强了 TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 外层表面羟基上的氧原子负电性, 使其更易键合表面活性剂。

2.3 分散稳定性分析

图 7 为 TiO₂ 粒子、TiO₂@Al₂O₃、TiO₂@SiO₂、TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 的 Isopar L 分散稳定性。

粒子在 Isopar L 中的动力学不稳定性越低, 分散稳定性越好。从图 7 可以看出, TiO₂ 粒子在 Isopar L 中的分散稳定性较好, Al₂O₃、SiO₂ 沉积改性后的 TiO₂@Al₂O₃、TiO₂@SiO₂ 在 Isopar L 中的分散稳定性提升, Al₂O₃、SiO₂ 复合沉积改性的 TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 的分散稳定性最优, 这与表 1 中粒子在体系中的荷电量的绝对值呈正相关, 进一步验证了粒子荷电量绝对值越大, 其在体系中的库仑斥力越大, 分散稳定性越好。

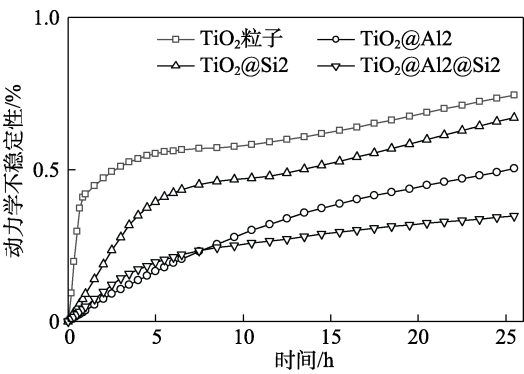


图 7 TiO₂ 粒子改性前后在 Isopar L 中的分散稳定性

Fig. 7 Dispersion stability of TiO₂ particles before and after modification in Isopar L

2.4 透光率和白态反射率分析

表 2 为 TiO₂ 粒子、TiO₂@Al₂O₃、TiO₂@SiO₂、TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 分散液的透光率。

表 2 改性前后 TiO₂ 分散液的透光率

Table 2 Light transmittance of TiO₂ dispersions before and after modification

溶剂	透光率/%			
	TiO ₂ 粒子	TiO ₂ @Al ₂ O ₃	TiO ₂ @SiO ₂	TiO ₂ @Al ₂ O ₃ @SiO ₂
甲苯	19.52	10.25	12.95	5.32
十二烷基苯	18.23	6.32	8.72	4.83
四氯乙烯	19.19	8.86	10.31	4.63
环己烷	15.78	4.74	5.08	3.55
Isopar L	14.86	3.64	6.23	2.21

从表 2 可以看出, 在相同质量浓度下, 相比 TiO₂ 粒子, TiO₂@Al₂O₃、TiO₂@SiO₂、TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 在体系中的透光率有较大幅度下降, 表明 Al₂O₃、SiO₂ 沉积增大了 TiO₂ 粒子的遮盖力。

表 3 为 TiO₂ 粒子、TiO₂@Al₂O₃、TiO₂@SiO₂、TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 及其分散液在白态反射率。

表 3 改性前后 TiO₂ 粒子及分散液在白态反射率

Table 3 White reflectivity of TiO₂ particles and dispersions before and after modification

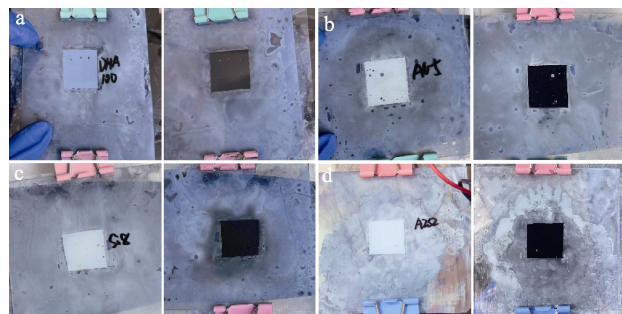
溶剂	白态反射率/%			
	TiO ₂ 粒子	TiO ₂ @Al ₂ O ₃	TiO ₂ @SiO ₂	TiO ₂ @Al ₂ O ₃ @SiO ₂
未加溶剂	88.68	90.85	88.86	92.86
甲苯	42.15	46.91	45.19	49.11
十二烷基苯	45.19	46.91	45.44	49.11
四氯乙烯	42.82	45.65	43.87	48.18
环己烷	45.73	49.61	46.44	53.91
Isopar L	47.74	51.93	49.85	54.43

从表 3 可以看出, 相比 TiO₂ 粒子分散液, TiO₂@Al₂O₃、TiO₂@SiO₂、TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 分散液在白态反射率均有所提升, 其中, TiO₂@Al₂O₃@SiO₂ 在甲苯、十

二烷基苯、四氯乙烯、环己烷、Isopar L 中(质量浓度 150 g/L) 的白态反射率分别为 49.11%、49.11%、48.18%、53.91%、54.43%。 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 在 Isopar L 分散液中的白态反射率最高, 这一方面是因为, Al_2O_3 、 SiO_2 沉积增大了 TiO_2 粒子的遮盖力; 另一方面是因为, Al_2O_3 、 SiO_2 改性增大了 TiO_2 粒子的荷电量和粒子间的库仑斥力, 且纤维状的 Al_2O_3 壳层增大了粒子的空间斥力, 提升了粒子的分散性能, 减少了由于透射造成的光损失。

2.5 电泳显示应用分析

图 8 和表 4 为施加 ± 15 V 电压时, TiO_2 粒子、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 的电泳显示器件显示效果。



a— TiO_2 粒子; b— $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$; c— $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$; d— $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$; 每组照片分别对应同一个器件的两面

图 8 电泳显示原型器件显示效果照片

Fig. 8 Pictures of electrophoretic display prototype device effect

表 4 电泳显示原型器件显示数据

Table 4 Electrophoretic display prototype device data

项目	TiO_2 粒子	$\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$	$\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$
白态反射率/%	17.53	26.98	26.36	40.47
黑态反射率/%	0.73	0.62	0.76	0.68
对比度	24.01	43.52	34.68	59.51

注: 电泳显示原型器件的对比度数值为器件的白态反射率/器件的黑态反射率。

从图 8 和表 4 可以看出, 相比 TiO_2 粒子 (17.53%), 改性后 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2@\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 在电泳显示器件中的白态反射率 (26.98%、26.36%、40.47%) 有大幅提升, 其中, $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 制得的电泳显示原型器件的白态反射率和对比度最高, 分别可达 40.47% 和 59.51, 这是因为: (1) Al_2O_3 、 SiO_2 壳层提升了 TiO_2 粒子荷电量, 导致更多的粒子在电场作用下被驱动到 ITO 玻璃上; (2) Al_2O_3 、 SiO_2 壳层提升了 TiO_2 粒子的反射率; (3) Al_2O_3 、 SiO_2 壳层提升了 TiO_2 电泳液的分散性及遮盖力, 使更多光线被粒子反射。

3 结论

本文通过在 TiO_2 粒子表面沉积 Al_2O_3 、 SiO_2 复合壳层制备了 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$, 提升了 TiO_2 粒子在非水介质中的白态反射率。

(1) $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 表面沉积的 Al_2O_3 、 SiO_2 提升了粒子的遮盖力。

(2) $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 表面沉积 Al_2O_3 、 SiO_2 复合物增大了粒子的比表面积 ($44.74 \text{ m}^2/\text{g}$), 提供了更多与表面活性剂相互作用的羟基位点, 提升了粒子荷电量 (-40.61 mV) 及粒子间库仑斥力, 从而提升了 TiO_2 粒子在非水介质中的分散性能。

(3) 采用聚合物 Solsperser 17000 作为表面活性剂, 以其长溶剂化链提升 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 在体系分散稳定性。

(4) $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 的固体白态反射率及其在液体介质中的白态反射率均有提升, 其中在 Isopar L 分散液中显示出 54.43% 的白态反射率。将 $\text{TiO}_2@\text{Al}_2\text{O}_3@\text{SiO}_2$ 与铁锰黑粒子相配, 制备电泳显示器件, 得到了白态反射率 40.47%、对比度 59.51 的电泳显示原型器件。

本文通过沉积无机物, 提升 TiO_2 粒子及其在液体介质中的白态反射率, 可为颜料、涂料、电泳显示等领域应用研究提供参考。

参考文献:

- [1] LIN A (林安), CHENG X Q (程学群), ZHANG S P (张三平), *et al.* Surface chemical modifications of nano-titanium oxide and its applications in coating[J]. Materials Protection (材料保护), 2002, 35(11): 6-7.
- [2] CHEN H S (陈海生). Effect of fillers on performance of UV offset ink[J]. Packaging Engineering (包装工程), 2012, 33(15): 113-116.
- [3] CHUNG C J, JEAN J H. Dispersion of titania powder in an electronic ink for electrophoretic display[J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(11): 3490-3495.
- [4] ZHOU J L (周建林), BAI S L (白世龙). Preparation method and application of electrophoretic display particles: CN201310054203[P]. 2013-06-26.
- [5] JOSEPH J, KUSOGLU A, WEBER A Z, *et al.* Stable aqueous dispersions of hydrophobically modified titanium dioxide pigments through polyanion adsorption: Synthesis, characterization, and application in coatings[J]. Langmuir, 2016, 32(8): 1929-1938.
- [6] RACKHAM J M. Dispersion of titanium dioxide in non-aqueous media: Part 1[J]. Pigment & Resin Technology, 1976, 5: 5-9.
- [7] HE L H (何丽红), ZHOU C (周超), LI L (李力), *et al.* Superhydrophobicity of surface-modified TiO_2 with silane coupling agent[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2014, 31(9): 1061-1064.
- [8] DAVID L, HAMIEAU G, ZALICH M, *et al.* Dispersion state of TiO_2 pigment particles studied by ultra-small-angle X-ray scattering revealing dependence on dispersant but limited change during drying of paint coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2020, 142: 105590.
- [9] YONG L, QIAO B, WANG T J, *et al.* Effects of porous films on the light reflectivity of pigmentary titanium dioxide particles[J]. Applied Surface Science, 2016, 387: 581-587.
- [10] GUIDO B. Silica-alumina catalytic materials: A critical review[J]. Catalysis Today, 2020, 357: 621-629.

(下转第 1072 页)