

超声场中纳米 TiO_2 表面包覆氧化硅的研究

姚 超^{1,2} 吴凤芹² 林西平² 杨绪杰¹ 陆路德¹ 汪 信^{*1}

(¹南京理工大学化工学院, 南京 210094)

(²江苏工业学院, 常州 213016)

摘要: 在超声场中, 通过硅酸钠水解生成的无定形氧化硅对金红石相纳米 TiO_2 进行表面包覆, 利用红外光谱、X 射线光电子能谱、X 射线衍射和透射电镜对所得样品进行了表征, 并对纳米 TiO_2 的光稳定性和分散性进行了评价。红外光谱和 X 射线光电子能谱表明, 氧化硅以化学键合的方式沉积在纳米 TiO_2 的表面, 在包覆层和纳米 TiO_2 颗粒之间的界面上形成了 Ti-O-Si 键。TEM 照片、表面元素分析和光稳定性实验显示, 氧化硅在纳米 TiO_2 表面形成了均匀的包覆层, 超声场有助于提高包覆层的均匀性和致密性。氧化硅的表面包覆提高了纳米 TiO_2 在水中的分散性、紫外线屏蔽能力和可见光透过性。随着氧化硅含量的增加, 纳米 TiO_2 的光稳定性逐渐提高, 当 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)>1:5$ 时, 纳米 TiO_2 的光稳定性基本不变, 而且在热处理过程中纳米 TiO_2 的晶粒生长得到有效抑制。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 超声场; 氧化硅; 包覆; 光稳定性; 分散性

中图分类号: O614.41¹; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)01-0059-06

Study on Nanosized TiO_2 Coated by Silica in Ultrasonic Field

YAO Chao^{1,2} WU Feng-Qin² LIN Xi-Ping² YANG Xu-Jie¹ LU Lu-De¹ WANG Xin^{*1}

(¹School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094)

(²Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016)

Abstract: The nanosized TiO_2 in the rutile phase was coated by amorphous silica in ultrasonic field using sodium silicate as raw material. The prepared samples were characterized by FTIR, XPS, TEM and XRD techniques. The photostability and dispersivity of nanosized TiO_2 were also evaluated. According to the spectra of FTIR and XPS, it was inferred that the Ti-O-Si bond was formed at the interface of the coating layer and the surface of nanosized TiO_2 particles. The TEM images, surface elemental analysis and photostability experiment showed that a uniform dense coating layer on the surface of nanosized TiO_2 was produced, and that the homogeneity and densification of coating layer were improved from ultrasonic field treatment. The dispersivity, UV shielding property and transparency of nanosized TiO_2 in water were enhanced due to the dense coating of silica. The increase of $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$ promoted the photostability of nanosized TiO_2 . But while the $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$ was higher than 1:5, the photostability was nearly unchanged, and the growth of the crystal grains was effectively suppressed in the process of heat treatment.

Key words: nanosized TiO_2 ; ultrasonic field; silica; coating; photostability; dispersivity

纳米 TiO_2 是一种重要的无机紫外线屏蔽剂, 广泛应用于防晒化妆品、涂料、塑料、化纤、橡胶等领

域。由于纳米 TiO_2 具有较强的光催化能力, 在波长小于 400 nm 的紫外线照射下, 极易引起周围有机

收稿日期: 2004-06-21。收修改稿日期: 2004-10-11。

国家自然科学基金(No.50372028, No.50373019), 江苏高新技术(No.BG2002011)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: wangx@mail.njust.edu.cn

第一作者: 姚 超, 男, 35 岁, 副教授, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料的制备及表面处理。

介质降解和变色,因此,纳米 TiO_2 用作紫外线屏蔽剂时,需要其具有良好的光稳定性。纳米 TiO_2 的无机表面处理是提高其光稳定性的重要途径。对纳米 TiO_2 的无机表面处理通常用液相沉积法,即采用 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Fe_2O_3 等多种金属氧化物对纳米 TiO_2 进行单组分包覆或多组分复合包覆^[1-3]。目前,纳米 TiO_2 的表面处理过程,一般采用机械搅拌来确保纳米 TiO_2 的分散和混合,但由于纳米 TiO_2 粒径小、表面能高,极易产生团聚现象,单靠机械搅拌很难确保纳米 TiO_2 粒子在充分分散的状态下进行表面处理。超声波能产生空化作用,并产生速度约为 $110 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的微射流,同时使液体处于高频振荡状态^[4,5]。超声波用于纳米粒子合成研究已有文献报道^[6,7],但超声波用于纳米 TiO_2 的表面处理的研究很少。本文研究了在超声波作用下氧化硅对纳米 TiO_2 的包覆处理,合成了具有良好光稳定性和分散性的纳米 TiO_2 。

1 实验部分

1.1 试剂

四氯化钛(工业级,天津化工厂),碳酸钠(A.R.),浓盐酸(A.R.),浓硫酸(A.R.),硅酸钠(A.R.)。

1.2 仪器与分析表征

利用美国 Nicolet 460 型傅立叶红外光谱仪表征纳米 TiO_2 表面的红外光谱的变化;采用英国 VG 公司的 ESCALAB MK II X 射线光电子能谱仪(Mg $K\alpha$ 为激发源)探测包覆前后纳米 TiO_2 表面的元素组成和电子结合能变化;纳米 TiO_2 的晶型用 X 射线衍射仪(型号:D/Max 2500 PC,日本 Rigaku 公司)测定,晶粒尺寸由 Scherrer 公式计算。颗粒的形貌由 H-800 透射电子显微镜(日本 Hitachi 公司)和日本 JEM-2010 高分辨透射电镜观察。紫外-可见透过率光谱是用 UV-160A 紫外可见分光光度计(日本 Shimadzu 公司)测定。SC80A 色差仪(北京康光仪器有限公司),高压汞灯(250 W,飞利浦亚明照明有限公司),KQ2200DB 型数控超声波清洗器(昆山超声波仪器厂)。

1.3 实验过程

金红石相纳米 TiO_2 按文献^[8]中的方法合成。将合成的纳米 TiO_2 滤饼配成质量分数为 5.0% 的悬浮液,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硅酸钠水溶液把悬浮液的 pH 值调节到 9.5,然后把悬浮液直接放入超声波清洗器中。在搅拌的同时超声分散 30 min,然后升温至 70

℃,在搅拌和超声的同时,向纳米 TiO_2 悬浮液中并流滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硅酸钠水溶液和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸,维持反应温度 70 ℃,pH=9.0~10.0,滴加速度 $1.0 \sim 1.2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,硅酸钠水溶液滴完后,熟化 30 min,用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸调节 pH=7.0,继续搅拌、超声 30 min。过滤,用去离子水洗涤除去可溶性盐,然后在 100 ℃下鼓风干燥 10 h,得到经氧化硅表面处理的纳米 TiO_2 粉体。本文氧化硅的用量以氧化硅与纳米 TiO_2 的质量比 $[m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)]$ 表示,通过改变 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$ 的大小,可得到不同包覆量的样品。为考察氧化硅对纳米 TiO_2 热稳定性的影响,将不同氧化硅用量的纳米 TiO_2 粉体置于马弗炉中,在 700 ℃下煅烧 2 h。另外,在没有超声波、反应温度 85 ℃和其他条件不变的情况下,合成了不同氧化硅用量的纳米 TiO_2 粉体用作比较。

1.4 纳米 TiO_2 耐光性的测定

纳米 TiO_2 光稳定性的测定按照文献^[9,10]所述的原理方法进行。将待测样品与 1,3-丁二醇按质量比为 1:1 的比例混合均匀,按一定的厚度涂于载玻片上,盖上盖玻片,用 SC80A 色差仪测其 L 、 a 、 b 值,上述操作尽量避开太阳光。将上述样品板放在高压汞灯(250 W)下照射 1 h 后取出,再用色差仪测定光照后的 L^* 、 a^* 、 b^* 值,并用下式计算光照前后样品的色差值 ΔE 。

$$\Delta E = [(L-L^*)^2 + (a-a^*)^2 + (b-b^*)^2]^{1/2}$$

其中 L 是亮度坐标, a 和 b 是色度坐标。 $+a$ 为红色方向, $-a$ 为绿色方向; $+b$ 是黄色方向, $-b$ 是蓝色方向。 ΔE 越大,说明纳米 TiO_2 的光化学活性越高。

2 结果与讨论

2.1 氧化硅在纳米 TiO_2 表面键合状态的分析

2.1.1 红外光谱分析

图 1 为纳米 TiO_2 、 SiO_2 和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合物样品的红外图谱,其中 a 为在不含 TiO_2 的条件下,按照同样的表面处理步骤进行空白实验获得的 SiO_2 样品,b 为纯纳米 TiO_2 样品,c~e 为经不同质量 SiO_2 处理的纳米 TiO_2 样品。图 1a 中的 3460.4 cm^{-1} 和 1638.8 cm^{-1} 分别为 H-O 反对称伸缩振动和 H-O-H 的弯曲振动吸收峰, 967.3 cm^{-1} 是 Si-OH 的弯曲振动峰, 799 cm^{-1} 和 471.5 cm^{-1} 为 Si-O 的对称伸缩振动, 1105.3 cm^{-1} 为 Si-O-Si 的反对称伸缩振动。经 SiO_2 表面处理的纳米 TiO_2 对应 950 cm^{-1} 左右出现了 Ti-O-Si 键的振动吸收峰^[11,12]。这是因为硅酸钠酸化时,

生成 $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{Si}(\text{OH})_4$ 具有很强的反应活性,与 TiO_2 表面的 Ti-OH 反应,形成 Ti-O-Si 键^[13,14],这说明 SiO_2 是以化学键合形式结合于纳米 TiO_2 表面。随着 SiO_2 含量的增加, Si-O-Si 的吸收峰逐渐增强; Ti-O-Si 键的振动吸收峰逐渐向高波数移动 ($947.4 \rightarrow 962.3$),这是由于 Si-OH 的弯曲振动峰和 Ti-O-Si 键的振动吸收峰相互叠加的结果。可以判断当氧化硅用量较低时,绝大多数 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 是与 TiO_2 表面的 Ti-OH 反应,形成了 Ti-O-Si 键,随着氧化硅用量的增加,纳米 TiO_2 表面的 Si-OH 再与 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 缩聚形成 Si-O-Si 键,逐渐形成 SiO_2 的包覆层。

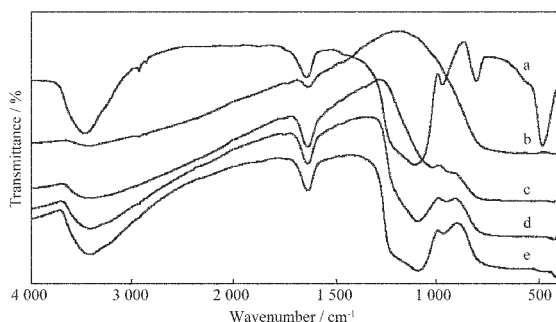


图 1 纳米 TiO_2 、 SiO_2 和 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 复合物样品的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of the nanosized TiO_2 , silica and $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ composite

a: pure SiO_2 ; b: pure TiO_2 ;

c: $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)=1:10$;

d: $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)=1:5$; e: $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)=1:2$

2.1.2 XPS 分析

为了进一步理解氧化硅在纳米 TiO_2 表面键合状态,对纯纳米 TiO_2 和在超声场中包覆的纳米 TiO_2 ($m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)=1:5$)进行了 XPS 分析。以污染碳(电子结合能 284.6 eV)为内标,得到图 2~图 4。由图 2 可见,包覆前, TiO_2 中 $\text{O}1s$ 的结合能为 529.65 eV, $\text{O}1s$ 的峰的明显不对称,可认为是晶格氧(结合能为 529.25 eV)和表面羟基(结合能为 531.8 eV)合成的峰。包覆后, $\text{O}1s$ 的 XPS 谱出现了明显的双峰结构, $\text{O}1s$ 的结合能分别为 529.25 eV 和 531.95 eV。前者归属 TiO_2 中 $\text{O}1s$ 的结合能,比纯纳米 TiO_2 的 $\text{O}1s$ 结合能减小 0.4 eV;后者为 SiO_2 中 $\text{O}1s$ 的结合能,与 SiO_2 凝胶中 $\text{O}1s$ 的结合能(533.11 eV)相比,结合能明显降低。由图 3 和图 4 可见,包覆后, $\text{Ti}2p_{3/2}$ 的结合能由 458.1 eV 减少到 457.95 eV, $\text{Si}2p$ 的结合能为 102.6 eV,比 SiO_2 凝胶中 $\text{Si}2p$ 的结合能(103.6 eV)减少 1.0 eV。结合能的这些变化表明,包覆 SiO_2

后的纳米 TiO_2 表面存在大量的 Ti-O-Si 键。当 TiO_2 表面大量的 Ti-O-H 为 Ti-O-Si 所代替时,由于 Si 的电负性比 H 的小,造成 O 和 Ti 的周围的电子密度

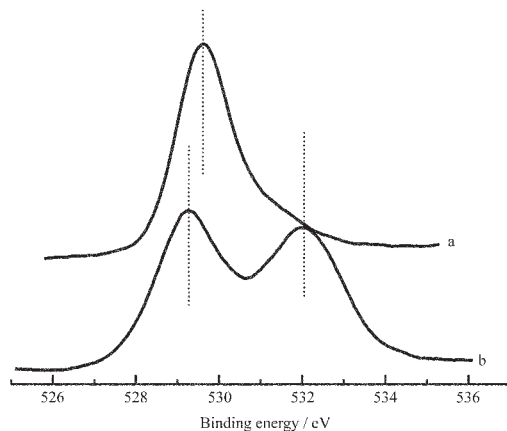


图 2 $\text{O}1s$ 的 XPS 谱

Fig.2 XPS spectra of $\text{O}1s$

a: pure TiO_2 ; b: TiO_2 coated with SiO_2

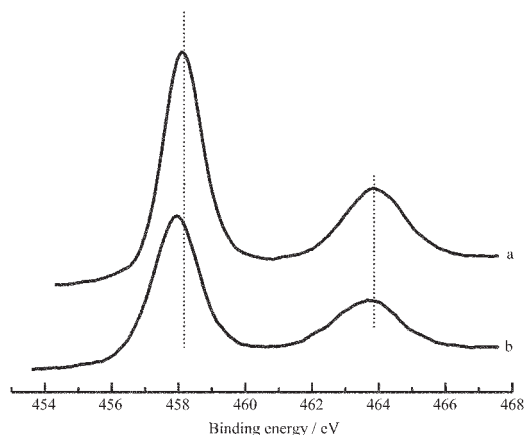


图 3 $\text{Ti}2p$ 的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of $\text{Ti}2p$

a: pure TiO_2 ; b: TiO_2 coated with SiO_2

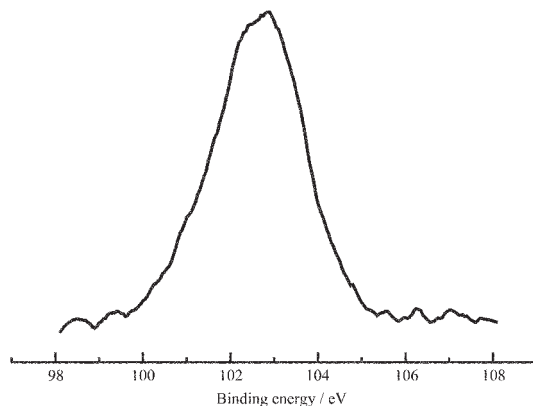


图 4 $\text{Si}2p$ 的 XPS 谱

Fig.4 XPS spectra of $\text{Si}2p$

增加,屏蔽效应增加,使 Ti-O-Si 中的 $Ti2p_{3/2}$ 和 $O1s$ 的电子结合能比 Ti-O-H 的低,进而造成包覆后纳米 TiO_2 的 $Ti2p_{3/2}$ 和 $O1s$ 的电子结合能降低。另外,包覆层 Ti-O-Si 中 Si 和 O 与纯 SiO_2 凝胶中 Si-O-Si 中的 Si 和 O 所处的化学环境不同,因为 Ti 的电负性比 Si 的小,造成 Ti-O-Si 中 Si 和 O 周围的电子密度比 Si-O-Si 中 Si 和 O 的大,使包覆层 SiO_2 的 $Si2p$ 和 $O1s$ 的电子结合能有所降低。因此,XPS 分析与红外光谱分析相一致,均表明包覆层界面存在 Ti-O-Si 键。

为了考察超声场对表面包覆均匀性的影响,通过 XPS 对纯纳米 TiO_2 、在超声场中 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 下包覆的以及未在超声场中 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 下包覆的纳米 $TiO_2(m(SiO_2):$

$m(TiO_2)=1:5)$ 进行了表面元素分析,结果如表 1 所示。由表 1 可见,表面均存在 Ti 元素,由于 XPS 探测深度为 5 nm 左右,根据理论估算,包覆层厚度只有 $1.31\sim1.71\text{ nm}$,部分电子束会穿透包覆层,打到了核体 TiO_2 ;另一个原因可能是表面包覆不均匀, SiO_2 没有完全把 TiO_2 包覆。从表 1 还可以看出超声场中得到产品的 $n(Si):n(Ti)$ 较大,说明在超声场中的表面包覆要比未在超声场中的要均匀。通常认为要进行致密化包覆 SiO_2 ,反应温度必须大于 $80\text{ }^\circ\text{C}$,最好在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,否则 SiO_2 会沉积在 TiO_2 颗粒之间,形成多孔状的包覆层^[5]。但本实验表明,在超声场中,较低的温度下也可以得到致密的 SiO_2 包覆层。

表 1 纳米 TiO_2 的表面元素的相对含量

Table 1 Elemental content on the surface of nanosized TiO_2

Sample	Elemental content / %				$n(Si):n(Ti)$
	Si	Ti	O	C	
Uncoated	0	21.19	52.25	26.56	0
Coated in ultrasonic field	11.10	11.67	58.96	18.27	0.951
Coated without ultrasonic field	10.38	13.07	60.00	16.56	0.794

2.2 纳米 TiO_2 的 TEM 分析

图 5 为纯纳米 TiO_2 和经 $m(SiO_2):m(TiO_2)=1:5$ 的 SiO_2 包覆处理的纳米 TiO_2 的 TEM 照片。

由图 5a 可见,未经包覆处理的纳米 TiO_2 呈长条状或纺锤状长 $60\sim80\text{ nm}$,宽 $10\sim15\text{ nm}$ 左右,远大于 XRD 的计算结果,因为这是由更细的 TiO_2 微晶

组成的聚集体^[8]。图 5b 表明经 SiO_2 包覆以后,纳米 TiO_2 聚集体表面形成了一层连续的薄层。由图 5c 的 HRTEM 照片可以发现,经 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 热处理后,纳米 TiO_2 聚集体已变成长条状的纳米 TiO_2 颗粒, SiO_2 包覆层也与纳米 TiO_2 核体结合的更加紧密。图 5 中 b 和 c 包覆层厚度与理论计算结果基本一致。

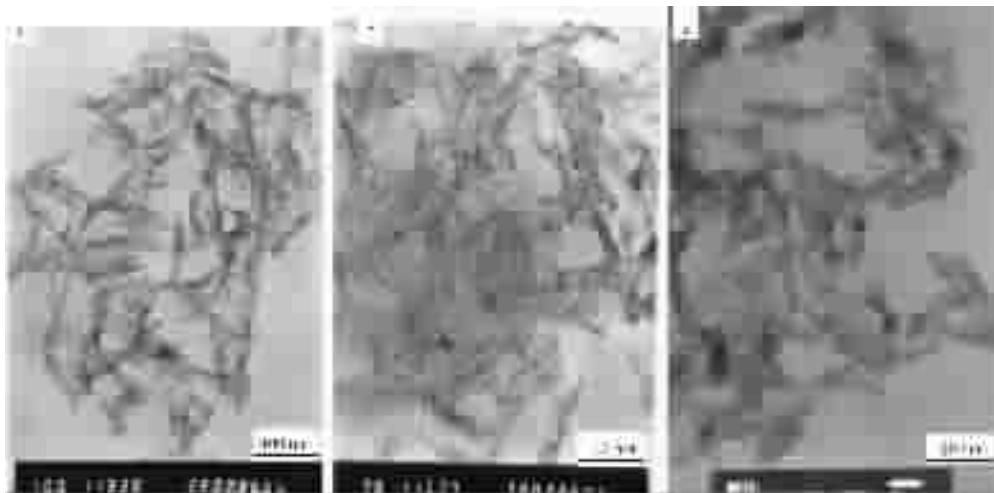


图 5 纳米 TiO_2 的 TEM 和 HRTEM 照片

Fig.5 TEM and HRTEM images of the nanosized TiO_2 powder

a: pure TiO_2 ; b: TiO_2 coated with SiO_2 ; c: TiO_2 coated with SiO_2 and calcined at $700\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h

2.3 XRD 分析

$700\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 2 h 后,不同 SiO_2 含量的纳米 TiO_2

的 X 射线衍射图谱如图 6 所示。由图 6 可见,煅烧前后纳米 TiO_2 均为金红石相,未出现 SiO_2 的衍射

峰,说明 SiO_2 是以非晶态形式存在。随着 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$ 的增加,纳米 TiO_2 的衍射峰逐渐变宽,说明晶粒逐渐变小,当 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$ 大于 1:5 时,纳米 TiO_2 的衍射峰的宽度不随 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$ 而变。利用 Scherrer 公式展宽法计算出纳米 TiO_2 的 (110)、(101) 和 (211) 面晶粒尺寸如表 2 所示。由表 2 可见, SiO_2 对纳米 TiO_2 的晶粒生长有显著的抑制作用, $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2) > 1:5$ 时,晶粒尺寸已不再发生变化,说明 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2) = 1:5$ 时, SiO_2 在纳米 TiO_2 表面已形成完整致密的包覆层,提高了纳米 TiO_2 的热稳定性,再增加 SiO_2 的包覆量,作用已不明显。

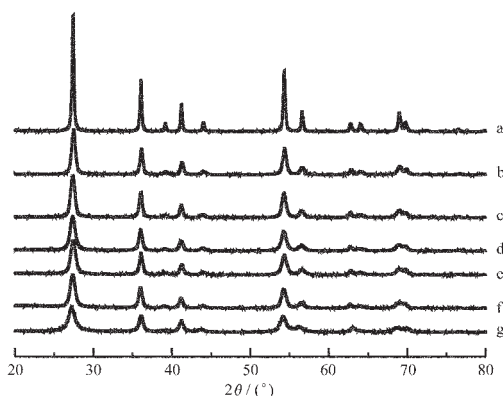


图 6 不同 SiO_2 含量纳米 TiO_2 的 X 射线衍射图谱

Fig.6 XRD patterns of the nanosized TiO_2 powder with different SiO_2 contents (calcined at 700°C for 2 h)

a: $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2) = 0$; b: $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2) = 1:20$; c: $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2) = 1:10$; d: $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2) = 1:5$; e: $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2) = 3:10$; f: $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2) = 1:2$; g: $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2) = 1:20$ and without calcinations.

表 2 纳米 TiO_2 晶粒尺寸与 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$ 的关系

Table 2 Relationship between the crystal size of nanosized TiO_2 and $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$

$m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$	Crystal size / nm		
	(110)	(101)	(211)
0	20.8	29.0	24.0
1:20	15.6	20.4	17.7
1:10	14.2	19.4	16.0
1:5	12.3	17.8	14.1
3:10	12.3	17.4	13.9
1:2	12.4	17.3	13.6

2.4 光稳定性

色差(ΔE)与 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$ 的关系如图 7 所示。由图 7 可见,当包覆量较小时,随着包覆量的增加,色差快速下降;当 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$ 大于 1:5 时,随着包覆量的增加,色差缓慢减少,说明 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$

$= 1:5$ 时,已形成较完整的 SiO_2 包覆层,这与 XRD 的分析结果相一致。图 7 还显示,在同样包覆量下,超声场中包覆产品的光稳定性要比没有超声的要高,说明在超声场有利于形成均匀性和致密性较好的 SiO_2 包覆层。

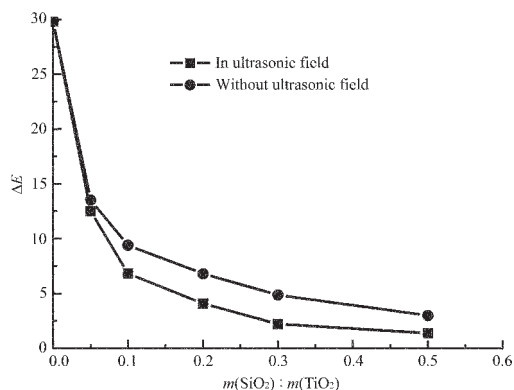


图 7 ΔE 与 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$ 的关系

Fig.7 Relationship between ΔE and $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)$

2.5 分散性分析

将包覆前后的纳米 TiO_2 经砂磨和超声分散各 30 min,制备成 $\text{pH}=7.0$ 、 $w(\text{TiO}_2)=5.0\%$ 的 TiO_2 浆体,装入比色管(外贴刻度),竖直放在试管架上,观测不同时间纳米 TiO_2 的沉降高度和沉降体积。发现经 SiO_2 包覆的纳米 TiO_2 浆体静置 30 d,除底部有少量沉淀外,仍未见明显的分层现象,而纯纳米 TiO_2 浆体静置 1 d,已出现大量沉淀和明显分层现象,这表明 SiO_2 的存在提高了纳米 TiO_2 在水中的分散状态。为了考察包硅对纳米 TiO_2 可见光透过性和紫外线屏蔽性的影响,把纳米 TiO_2 浆体用去离子水稀释至 $w(\text{TiO}_2)=0.005\%$;用光程 1 cm 的石英比色皿、以去离子水为参比,在 UV-160A 紫外-可见分光光度计上测量 200~800 nm 光的透过率,其紫外-可见透过光谱如图 8 所示。由图 8 可见,经 SiO_2 包覆后,纳米 TiO_2 的可见光透过性和紫外线屏蔽效果均有明显改善。这也说明了 SiO_2 的存在提高了纳米 TiO_2 在水中的分散性。由于 SiO_2 的等电点在 2.0 左右,而金红石相 TiO_2 的等电点在 4.7 左右,纳米 TiO_2 表面包覆 SiO_2 以后,等电点变小;因此,纳米 TiO_2 在 $\text{pH}=7.0$ 的水中,远离等电点, ζ 电位增大,分散性提高,使纳米 TiO_2 的团聚粒径减小。纳米 TiO_2 团聚粒径的减小,一方面,由 Rayleigh 光散射定律可知,会导致对可见光的散射效率下降和对紫外线的散射效率增加;另一方面由于纳米 TiO_2 粒子数量的增加,还会造成吸收紫外线的几率上升。

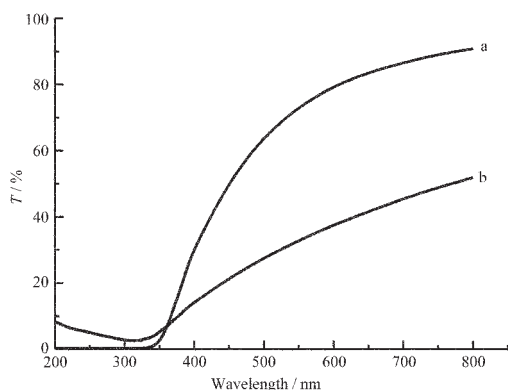


图 8 纳米 TiO_2 的紫外-可见透过光谱

Fig.8 UV-Vis spectra of the nanosized TiO_2

a: $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)=1:5$; b: $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)=0$

3 结 论

(1) SiO_2 以化学键合的方式沉积在纳米 TiO_2 的表面,形成了 Ti-O-Si 键,随着包覆量的增加,纳米 TiO_2 表面的 Si-OH 再与 $\text{Si}(\text{OH})_4$ 缩聚形成 Si-O-Si 键,逐渐形成 SiO_2 的包覆层。 SiO_2 是以非晶态形式存在。

(2) 超声场有利于形成均匀、致密的包覆层,即使在较低温度下,超声场中 SiO_2 在纳米 TiO_2 表面仍可形成均匀性和致密性较好的 SiO_2 包覆层。 SiO_2 的表面包覆降低了纳米 TiO_2 的光化学活性,提高了纳米 TiO_2 在水中的分散性,抑制了热处理过程中纳米 TiO_2 晶粒的生长。 SiO_2 的合适用量为 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)=1:5$ 左右。

参考文献:

[1] ZHAO Xu(赵 旭), YANG Shao-Feng(杨少凤), ZHAO Jing-

Zhe(赵敬哲), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*(Chem. J. Chinese University), **2000**,**21**(11):1617~1620

[2] ZOU Jian(邹 建), GAO Jia-Cheng(高家诚), WANG Yong(王 勇), et al. *Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao*(Chinese J. Mater. Sci. & Eng.), **2004**,**22**(1):71~73

[3] Okuda H, Futamata H, Sakai A, et al. *JP 06 345438[P]*, **1994**.

[4] Suslick K S. *Science*, **1990**,**247**:1439~1445

[5] Thomopson L H, Doraiswamy L K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1999**,**38**(4):1215~1249

[6] CHEN Zhi-Gang(陈志刚), CHEN Cai-Feng(陈彩凤), LIU Su(刘 苏). *Guisuanyan Xuebao*(J. Chinese Ceramic Society), **2003**,**31**(2):213~217

[7] Yang K, Zhu J M, Zhu J J, et al. *Materials Letters*, **2003**,**57**:4639~4642

[8] YAO Chao(姚 超), WI Feng-Qin(吴凤芹), LIN Xi-Ping(林西平), et al. *Wuji Huaxue Xuebao*(Chin. J. Inorg. Chem.), **2003**,**19**(12):1311~1315

[9] YAO Chao(姚 超), WU Feng-Qin(吴凤芹), LIN Xi-Ping(林西平), et al. *Feijinshukuang*(Non-Metallic Mines), **2003**,**26**(6):1~4

[10] Sadamu Y, Seiichiro M. *Bull Chem. Soc.*, **1988**,**61**:3429~3434

[11] ZHANG Qing-Hong(张青红), GAO Lian(高 濂), SUN Jing(孙 静). *Wuji Cailiao Xuebao*(Chinese J. Inorg. Mater.), **2002**,**17**(3):415~421

[12] Lebeda R, Gunko V M, Marciniak M, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**,**218**:23~39

[13] Shinri S. *Langmuir*, **1988**,**4**(5):1156~1159

[14] QIN Cao(覃 操), WANG Ting-Jie(王亭杰), JIN Yong(金涌). *Wuli Huaxue Xuebao*(Acta Phys. -Chim. Sinica), **2002**,**18**(10):884~889

[15] CHEN Zhao-Hua(陈朝华). *Questions and Answers on Preparation Technology of Titanium White*(钛白生产技术问答). Beijing: Chemical Industry Press, **1998**.