

纳米钴蓝颜料的微乳法制备及其表征

杨桂琴* 王雪松 郭从容 王晓曦 严乐美 崔建中 张万东

(天津大学化学系 天津 300072)

摘 要 利用油包水微乳法,进行了纳米尖晶石类颜料的制备研究.通过 XRD 和 TEM 测试,证明制得了此类颜料的纳米钴蓝粒子.对纳米颜料进行了 UV 及颜色特性的测定与分析,探讨了纳米尖晶石颜料的形成机理及纳米粒子的量子尺寸效应.

关键词 钴蓝颜料,纳米粒子,制备,微乳液,量子尺寸效应

中图分类号: O611.4/TQ11

纳米粒子区别于本体结构的特点是粒子具有壳层结构.其特殊的结构特点,赋予了既有别于体相材料又不同于单个分子的特殊性质,在光、电、磁等方面具有非常重要的应用前景,已成为跨世纪材料科学研究的热点^[1].纳米粒子有多种制备方法,如气相沉积法、沉淀法、水热合成法、溶胶凝胶法、微乳液法等,其中微乳法是制备单分散纳米粒子的重要方法.钴蓝(化学式 CoAl_2O_4)是搪瓷、陶瓷制品着色的重要耐高温尖晶石型颜料^[2].本文利用 W/O 型微乳法制备纳米钴蓝颜料,分析了耐高温纳米尖晶石颜料的形成机理,并通过对颜料光学、颜色的特性研究,探讨了纳米粒子的量子尺寸效应.

1 实验部分

1.1 微乳液的制备及 DLS 测试

利用失水山梨醇单油酸酯 (Span80) 和聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯 (Tween60) 复合乳化剂、正己醇为助表面活性剂以及 120# 汽油、二甲胺水溶液制备适宜的 W/O 型微乳液,实验步骤如下: (1) 于 25℃ 下,将 2.8 g Span80 和 4.2 g Tween60 溶于 43 g 120# 汽油中,加入 4 mL 正己醇; (2) 搅拌下滴加质量分数为 30% 的二甲胺水溶液,制得澄清微乳液; (3) 改变条件进行系列实验; (4) 动态光散射 (DLS) 测试微乳液珠径大小.

1.2 纳米颜料的制备及表征

在 25℃ 下,以质量分数为 30% 的二甲胺水溶液为沉淀剂,将其以增溶水的形式制成油包水型微乳液后,在不断搅拌下,向微乳液中缓慢滴加含有 Co^{2+} 和 Al^{3+} (其摩尔比为 1:2) 的溶液至 pH 值等于 9,以生成混合氢氧化物纳米粒子并沉淀完全.在反应后的体系中,由于氢氧化物沉淀物的颗粒极小而分布于微乳液中,并非从液相中沉积下来,所以还需将其分离.实验时主要采用加热蒸出汽油、加破乳剂等方法分离.将分离后得到的粒子表面包裹有少量表面活性剂的氢氧化物沉淀物置于马福炉内于 1000℃ 煅烧 2 h,使其氢氧化物脱水并晶化.

用 2038 型 X 射线分析仪,测定样品的物相,用计算机求取颜料粒子的粒径;在 JEM-100CXII 透射电子显微镜 (日本 TOKYO 公司) 下观测样品的形貌及其衍射光环.用 UV-240 紫外可见光谱仪 (日本岛津公司) 测定样品的紫外吸收特性.用 JFY-ABI 型测色计 (天津纺织研究所) 对样品进行测色并求取其孟塞尔标号^[3].

2 结果与讨论

2.1 微乳液的稳定性及珠径

微乳液是由水(或水溶液)、油、表面活性剂、助表面活性剂所形成的分散质点大小仅为 10~ 100 nm热力学稳定分散体系,所以微乳液的珠滴提供了纳米粒子形成的“微反应器”,所制纳米粒子单分散性好,粒径可通过调整微乳液珠径控制. 本文所述微乳法制备纳米钴蓝的方法是利用 W/O型微乳液“水池”这一微环境,以沉淀法制备纳米粒子,而且必须控制反应终了的 pH= 9可使 Co^{2+} 、 Al^{3+} 均被沉淀完全. 因此在微乳法制备中,在 25℃下以 43 g 120#汽油对如下条件进行系列实验,以探明这些条件对微乳液稳定性的影响(当改变一种条件时其它条件固定):表面活性剂 Span80与 Tween60的复配比、表面活性剂的质量分数、正己醇的加入量. W/O微乳液中最大增溶水(溶液)量时的条件是该微乳液稳定存在的极限条件,加入水量超过最大增溶水量时,则微乳液将被破坏. 不同条件下微乳液最大增溶水量列于表 1.

Tab. 1 Relationship of maximum water content with mass ratio and concentration of surfactants and hexanol content

$m(\text{Span80}):m(\text{Tween60})^*$	Water/mL	Surfactant % ^{**}	Water/mL	Hexanol/mL ^{***}	Water/mL
2: 8	4. 0	6. 0	2. 0	0	3. 0
3: 7	6. 0	8. 0	4. 0	1. 0	6. 4
4: 6	8. 8	10. 0	5. 0	2. 0	7. 6
5: 5	7. 0	12. 0	6. 4	3. 0	8. 0
6: 4	5. 0	14. 0	8. 0	4. 0	8. 8
		16. 0	8. 8	5. 0	9. 0
		18. 0	9. 6	6. 0	8. 0
		20. 0	6. 0		

* k(Surfactant)= 14%; EtOH= 4. 0 mL. ** $m(\text{Span80}):m(\text{Tween60})= 2: 3$, EtOH= 3. 0 mL.

*** k(Surfactant)= 14%; $m(\text{Span80}):m(\text{Tween60})= 2: 3$.

由表 1看出,增溶水最多的最佳的反应条件是:选取 Span80/Tween60的质量比为 2: 3,表面活性剂的质量百分数为 14,正己醇的加入量为 4 mL,此时最大增溶水量约为 8. 8 mL.

微乳液增溶水量的多少直接影响微乳珠径的大小,因此可以在最大增溶水量范围内,调节加入二甲胺水溶液的量,控制 W/O型微乳液中“水池”的大小. 实验中,在 2份 43 g 120#汽油里均加入 Span80/Tween60(质量比为 2: 3)总质量分数为 14%、正己醇 4. 0 mL,充分搅拌下分别滴加 3. 0和 6. 0 mL 30%二甲胺水溶液,制成澄清微乳液,然后进行 DLS测试,分别测得 W/O型微乳液中珠滴直径是 13和 37 nm左右,说明了 W/O型微乳液中增溶水量越少,形成的微乳液中“水池”直径越小,随着增溶水量的增大,微乳液“水池”随之增大,从而可以通过控制增溶水量的方法调整微乳液“水池”直径.

2.2 颜料样品的表征

图 1是颜料样品的 XRD谱图. 根据布拉格(Bragg)公式 $2d \sin\theta = n\lambda$ (式中 d 为面间距, θ 为半衍射角, n 取 1, λ 等于 0. 154178 nm)和颜料样品的 XRD谱图计算 d 值,与 JCPDS标准卡片(10-458)上的 d 值相符合(见表 2),可以判断此颜料是钴蓝颜料 CoAl_2O_4 尖晶石型晶体.

Tab. 2 Interplanar spacing (d) of a sample and that from JCPDS standard cards

$d(\text{sample})/\text{nm}$	0. 289	0. 246	0. 203	0. 166	0. 157	0. 144
$d(\text{card})/\text{nm}$	0. 286	0. 244	0. 203	0. 165	0. 156	0. 143

进一步利用 XRD 半高峰宽法,以 T-SiO_2 为标准,测得样品 (311 面)的半高峰宽为 0.565° ,半衍射角为 18.31° ,依据谢乐 (Scherrer)公式经过计算机处理可知此 CoAl_2O_4 粒子平均粒径约为 16.9 nm.

用同样方法,仅适当增大微乳液中的增溶水量,制得粒径 22.4 和 36.1 nm 的钴蓝颜料,这是微乳液中增溶水量增大,“水池”半径增大,导致在“水池”中生成的固体颗粒增大的结果.

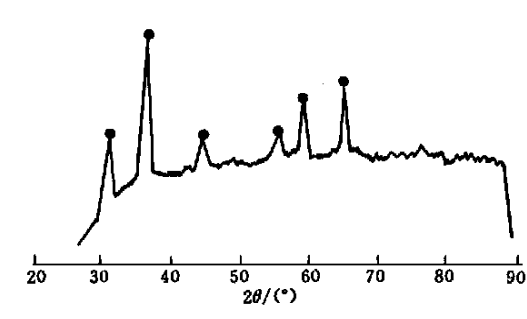


Fig. 1 X-ray diffraction spectrum of a nanometer CoAl_2O_4

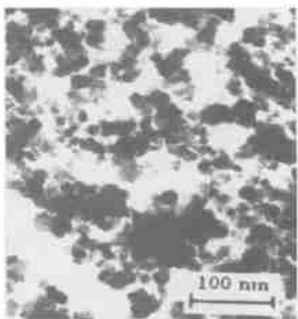


Fig. 2 TEM picture of a nanometer CoAl_2O_4

图 2 是制得的平均粒径约 16.9 nm CoAl_2O_4 颜料的 TEM 照片. 可以看出粒径在纳米级范围 (20 nm 左右), 这与 XRD 所测得的粒子粒径相符. 颜料粒子具有晶体结构, 呈现立方晶体外形, 符合一般尖晶石形状. 颜料粒子的单分散性好. 同时对样品拍摄电子衍射照片, 由多晶的电子衍射环计算出面间距 d , 并与标准 d 值 (对应晶面指数 hkl) 相符 (见表 3), 进一步确证其为尖晶石型 CoAl_2O_4 .

Tab. 3 Results calculated from electron diffraction rings

d (calculated) / nm	0.281	0.240	0.198	0.164	0.154	0.141
d (standard) / nm	0.286	0.244	0.203	0.165	0.156	0.143
hkl	220	311	400	422	511	440

图 3 是制得的两种纳米钴蓝颜料的紫外吸收光谱. 从 2 条线的波峰位置可以发现粒径小的 (22.4 nm) 样品较粒径大的 (36.1 nm) 样品的波峰向波长短的方向偏移. 这说明粒径相对更小的粒子对光的吸收发生了“蓝移”, 这正是纳米粒子的量子尺寸效应的具体表现^[4].

2.3 颜料的颜色特性

用测色仪对用微乳法制得的纳米钴蓝颜料 (记为 1# 样品) 和普通钴蓝颜料 (由硫酸钴和硫酸铝固体混合、研磨, 于 1000°C 煅烧 2 h 而得, 记为 2# 样品) 进行颜色测量, 测得的颜料颜色数据及处理结果列于表 4. 表中可见, 1# 样品的色调为 B (蓝), 2# 样品的色调为 PB (紫蓝), 这说明制得的纳米颜料对光的反射发生了“红移”, 即对光的吸收发生了“蓝移”, 亦是由于纳米颜料粒子的量子尺寸效应所引起的.

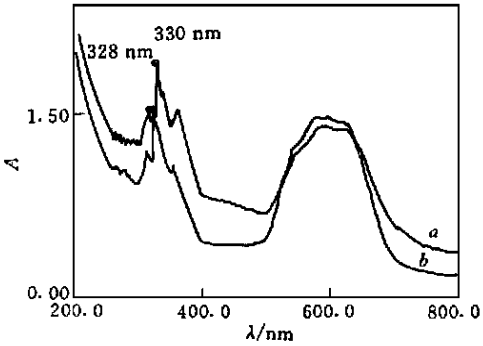


Fig. 3 Ultraviolet absorption spectra of nanometer CoAl_2O_4 samples
diam/nm a: 36.1; b: 22.4

Tab. 4 Colour measurement results of cobalt blue samples

Samples	Brightness factor	V value	Colourity coordinate		Munsell mark
	<i>Y</i>	<i>V</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	HV /C
1 [#]	8. 79	3. 46	0. 22	0. 27	3. 2B3. 5/4. 7
2 [#]	11. 32	3. 90	0. 13	0. 21	2. 8PB3. 9/8. 0

2. 4 纳米颜料粒子形成的探讨

本文研究的纳米颜料粒子制备包括 2个步骤: 纳米级混合氢氧化物的制备和煅烧晶化制得纳米颜料. 在纳米级混合氢氧化物的制备中, 只将碱的水溶液增溶到微乳液中, 将含有金属阳离子的水溶液滴入到增溶有碱液的微乳液中时, 两种金属阳离子穿透油水界面膜, 进入到含有碱液的微乳“水池”中, 发生反应, 生成不溶性混合氢氧化物. 由于“水池”有限, 各个“水池”间又有油水界面膜相隔, 使混合氢氧化物的生长受到制约, 其大小和“水池”相仿, 为纳米级, 所以制得的粒子不仅粒径小而且粒度分布窄. 复合氢氧化物纳米粒子, 必须经过高温晶化才能制得尖晶石颜料. 在高温煅烧过程中, $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的混合氢氧化物脱水成氧化物, 同时发生固相反应, 形成尖晶石型 CoAl_2O_4 晶体. 在制备尖晶石型颜料中, 微乳法显示出其独特优势. 高温煅烧混合氢氧化物裸露粒子时, 颗粒间发生一系列的羟基脱水, 使其通过氧原子连接而发生硬团聚. 而用微乳液法制得的氢氧化物纳米粒子, 表面的羟基被表面活性剂分子的有机基团所取代, 这样可以防止高温煅烧时粒子间的聚结, 从而高温晶化后仍为纳米粒子.

参 考 文 献

1 Parker D W, Kutner G L. *Advanced Mater & Proc*, 1991, **139**(4): 68
2 杨宗志 (YANG Zong-Zhi). 涂料工业 (*Tuliao Gongye*), 1997, (4): 39
3 荆其诚 (JING Qi-Cheng), 焦书兰 (JIAO Shu-Lan) 主编 (Chief-ed). 色度学 (*Colourity Science*). 北京 (Beijing): 科学出版社 (Science Press), 1980-201
4 柳闽生 (LIU Min-Sheng), 杨迈之 (YANG Mai-Zhi), 余祯 (YU Zhen), *et al.* 化学通报 (*Huaxue Tongbao*), 1997, (8): 20
5 Peter A L, Chief-ed. *Pigment Handbook*. New York John Wiley& Sons, 1987

Preparation of Nanometer Cobalt Blue Pigments
by Microemulsion Method and Its Characterization

YANG Gui-Qin^{*}, WANG Xue-Song, GUO Cong-Rong, WANG Xiao-Xi,
YAN Le-Mei, CUI Jian-Zhong, ZHANG Wan-Dong
(Department of Chemistry, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The preparation process of nanosize spinel type pigments via W/O microemulsion treatment was studied. The nanosize cobalt blue particles were confirmed by XRD and TEM. The UV spectra and coloring parameters of the pigments were determined. The formation mechanism and quantum size effect of the pigments were discussed.
Keywords cobalt blue pigment, nanometer particle, preparation, microemulsion, quantum size effect