

微米花状 BiOCl 珠光颜料的制备及其吸油量的测定

侯东霞 姚 超 李为民*

(常州大学石油化工学院,常州 213000)

摘 要 通过五水硝酸铋水解法制备微米花状结构氯氧化铋(BiOCl)晶体。探究反应温度、时间和表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对 BiOCl 晶体形貌的影响,利用 XRD、FE-SEM、FT-IR 和 TGA 等表征方法对 BiOCl 晶体进行特征分析。结果表明,在 CTAB 表面活性剂的作用下,水解温度为 90℃,水解反应 2h 可以得到微米花状 BiOCl 晶体,并具有良好的珠光性能。通过对所制备的 BiOCl 晶体进行吸油量测定,该微米花状 BiOCl 珠光颜料的表面亲油效果良好。

关键词 微米花状结构,氯氧化铋,珠光颜料,吸油量

Preparation of the flower-like microstructure BiOCl pearlescent pigment and determination of oil absorption

Hou Dongxia Yao Chao Li Weimin

(College of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213000)

Abstract The flower-like microstructure bismuth oxychloride crystal was prepared by the hydrolysis of bismuth nitrate pentahydrate. The influences of reaction temperature, time and cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) surfactant on BiOCl crystal morphology were investigated, the characterization of BiOCl crystal was characterized by XRD, FE-SEM, FT-IR and TGA. The results showed that under the action of CTAB surfactant the flower-like microstructure BiOCl crystal with good pearlescent performance can be obtained when the hydrolysis temperature was 90℃ and hydrolysis reaction for 2h. The surface lipophilic effect of BiOCl was good by measuring the oil absorption of BiOCl crystal.

Key words flower-like microstructure, bismuth oxychloride, pearlescent pigment, oil absorption

在无机化学领域,控制具有特定形态和模式的微/纳米材料的合成一直是研究者们感兴趣的主题^[1]。这主要是因为无机微/纳米结构材料的性能和用途很大程度上不仅取决于其主要成分的形状、结构及其组装方式,同时他们的相位、晶面、尺寸分布等也是关键因素之一^[2-4]。

氯氧化铋是属于 V-VI-VII 主族的三元层状的半导体材料,也是一种常见的无机材料^[5-7]。近年来,氯氧化铋由于其良好的光学性能和其在工业应用上的良好前景而受到广泛的关注^[8],例如因为特定形貌、结构、组成的氯氧化铋材料具有独特和优异的光催化、电、磁、光、光致发光性能等而被广泛应用于珠光颜料、光催化剂、铁电材料以及光致发光材料等^[9-10],因此,氯氧化铋成为国内外的研究热点之一。

同时,氯氧化铋在三维空间中有多重形状,包括从 1D 的纳米带^[11-12],2D 的纳米片^[13-14]、微米片^[15],到 3D 的纳米花^[16-17]、纳米球^[18]等都有被研究过。不同结构形态的氯氧化铋往往具有其特殊的用途,其中氯氧化铋因为具有高比表面积而具有良好的催化作用。例如,Li 等^[19]通过简单的水热法合成的微米球,由于其较大的比表面积,具有十分良好的催化性能。同时,达到一定粒径的片状氯氧化铋具有良好的珠光光泽,可以作为珠光颜料而得到广泛的应用^[20]。如王莉玮等^[21]通过水解法制备出了形状规则的片状结构,具有良好的珠光效果。

本研究主要介绍了在通过铋盐水解制备氯氧化铋的过程中,加十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)而制备出具有良好珠光效果的微米三维花状氯氧化铋。

基金项目:江苏省科技支撑计划(BE2014103);盱眙县政府开放性课题(201504);2014 年宜兴市“陶都英才”工程项目(CX201401B)

作者简介:侯东霞(1991-),女,硕士研究生,主要研究方向为珠光颜料的制备及其性能研究。

联系人:李为民(1962-),男,博士,教授研究方向为精细石油化工工艺。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五水硝酸铋,上海之臻化工有限公司;浓盐酸,国药集团化学试剂有限公司;10%氢氧化钠,国药集团化学试剂有限公司;CTAB,上海润捷化学试剂有限公司。

加热磁力搅拌器,上海京工实业有限公司。

1.2 实验过程

取一定量的蒸馏水于三口烧瓶中,然后用盐酸酸化使其 $\text{pH} \approx 1$,开始水浴加热搅拌,当温度达到 80°C 时,加入 0.05g CTAB。另外,称取五水硝酸铋 $[\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}] 14.55\text{g}$ 溶于 7.5mL 质量分数为 37% 的浓盐酸中,当蒸馏水温度达到 90°C 时,将上述铋盐溶液滴加到三口烧瓶中继续恒温搅拌 2h 后停止加热搅拌,然后冷却至室温,用去离子水和无水乙醇洗涤 3 次,抽滤,在 80°C 条件下干燥 24h。

2 结果与讨论

2.1 不同反应温度下 BiOCl 的 FE-SEM 分析

图 1 是在反应时间为 2h 时氯化铋晶体在不同反应温度下的 FE-SEM 图像,用来研究不同制备条件下 BiOCl 晶体形态的变化。从中可以看出,氯化铋的形态受温度的影响比较大,当温度为 70°C 和 80°C 时, BiOCl 的形态为不规则的、表面光滑的片状结构,粒径分别约为 $3 \sim 5\mu\text{m}$ 和 $2\mu\text{m}$ 左右。当温度为 90°C 时, BiOCl 晶体的形态为三维花状结构,粒径约为 $12 \sim 15\mu\text{m}$ 。

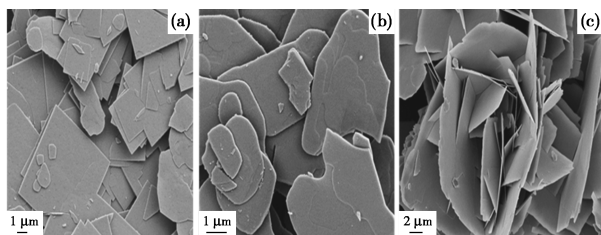


图 1 不同反应温度下 BiOCl 的 FE-SEM 图
[(a) 70°C ; (b) 80°C ; (c) 90°C]

2.2 不同反应温度下 BiOCl 的 XRD 分析

图 2 是在不同反应温度条件下制备的氯化铋样品的 XRD 谱图。从图中可以看出,所制备的 BiOCl 晶体的 XRD 谱图中所有峰都能通过四方晶型 BiOCl 标准卡片(JCPDS NO: 85-0861)中的衍射峰标记出来,说明制备的该氯化铋晶体的结晶度良好,无杂质生成。另外,根据衍射峰的强弱可以发现沿 c 轴方向对应的晶面随温度变化比较明显。如

(001) 、 (002) 、 (003) 晶面,当温度为 60°C 和 90°C 时, BiOCl 晶体几乎不沿 c 轴方向生长。同时 (101) 、 (102) 晶面的特征衍射峰在 60°C 和 90°C 时较强,说明 BiOCl 晶体沿着 (101) 、 (102) 方向优先生长。最后可以看出在 70°C 和 80°C 时 (110) 晶面的特征峰比较弱,而在 60°C 和 90°C 时比较强。所以从该图中可以看出制备的 BiOCl 晶体的结晶度随温度变化较大,从而影响制备的 BiOCl 的形貌特征。结合图 1 可知, (101) 、 (102) 、 (110) 晶面主要是负责形成三维花状结构,而沿 c 轴方向生长的晶面主要负责生成二维片状结构。因 60°C 时制备的氯化铋珠光效果不明显,结合图 1 和图 2 分析可知,当反应温度为 90°C 时可以制备出三维微米花状的珠光颜料氯化铋晶体。

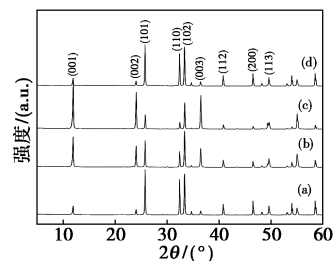


图 2 不同反应温度下 BiOCl 的 XRD 谱图
[(a) 60°C ; (b) 70°C ; (c) 80°C ; (d) 90°C]

2.3 不同反应时间及经 CTAB 修饰过的 BiOCl 的 FE-SEM 分析

图 3 是当温度为 90°C 不同反应时间下制备出的氯化铋晶体的 FE-SEM 图。从图 3(a) 中可以看出,当反应时间为 1h 时,氯化铋开始形成微米花状,粒径约为 $14\mu\text{m}$ 。从图 3(c) 中可以看出当反

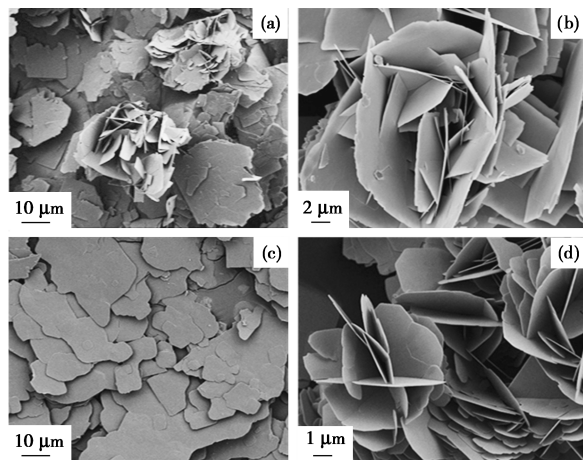


图 3 不同反应条件下 BiOCl 的 FE-SEM 图
[(a) 反应时间 1h; (b) 反应时间 2h; (c) 反应时间 3h; (d) 添加 0.05g CTAB]

应时间为 3h 时,制备的氯化铋晶体为不规则的片状结构。而当反应时间为 2h 时,制备出的 BiOCl 晶体的结构为三维微米花状结构,并且此时样品有很好的珠光效果。当在反应中加入 CTAB 后,制备的 BiOCl 晶体结构的扫描电镜图如图 3(d)所示,相比于不加表面活性剂 CTAB 的氯化铋,其花状结构更规则、表面更光滑。

2.4 不同反应时间及经 CTAB 修饰过的 BiOCl 的 XRD 分析

图 4 是在不同反应时间条件下制备的氯化铋样品的 XRD 谱图。结合图 2 可以看出,所制备的 BiOCl 晶体的结晶度良好,无其他杂质生成。另外,根据衍射峰的强弱可以发现沿 c 轴方向对应的晶面随反应时间变化比较明显。当反应时间为 3h 和 4h 时,BiOCl 晶体的(001)、(002)、(003)晶面的特征峰比较强,说明 BiOCl 晶体沿 c 轴方向优先生长,反应时间为 2h 时,BiOCl 晶体几乎不沿 c 轴方向生长。同时(101)、(102)晶面的特征衍射峰在反应时间为 1h、3h、4h 时比较弱,而在反应时间为 2h 时比较强,说明 BiOCl 晶体的(101)、(102)晶面在反应时间为 2h 时结晶度良好,同时可以看出只有在反应时间为 2h 时(110)晶面的特征峰比较强。另外,结合图 3 可以看出,反应时间 2h 为制备三维微米花状 BiOCl 晶体的恰当温度。曲线(e)是在反应温度为 90℃,反应时间为 2h 的条件下加入 CTAB 0.05g 时的 XRD 图,与曲线(b)相比,所有衍射峰强度几乎一样,这与图 3(d)相对应,加入表面活性剂 CTAB 后制备出的 BiOCl 晶体仍为三维花状结构,但 CTAB 起到了对表面形貌修饰的作用,从而使制备出的氯化铋晶体的花状结构更加规整,表面更加光滑,粉体的分散性更好。

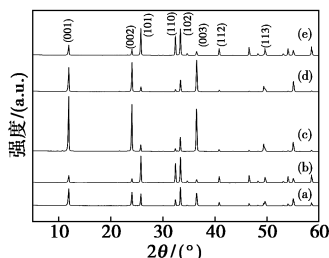


图 4 不同反应条件下 BiOCl 的 XRD 谱图
[(a)反应时间 1h;(b)反应时间 2h;(c)反应时间 3h;
(d)反应时间 4h;(e)添加 0.05g CTAB]

2.5 FT-IR 分析

图 5 是在不同制备条件下 BiOCl 和 CTAB 的红外谱图。其中,图 5(a)是通过溴化钾压片法制备

的氯化铋的红外谱图,从图中可以看出在 1085、1625、3435 cm^{-1} 处有较强的吸收峰出现,和化学品数据库中氯化铋(WinID 编号:0K5Y)的红外谱图基本一致。在图 5(b)中氯化铋的吸收峰依然清晰可见,相比于图 5(a),并没有杂峰生成,同时对图 5(c)纯 CTAB 的红外谱图,更加说明了 CTAB 只是对氯化铋的表面形貌起到修饰作用,并没有被吸附到其表面。

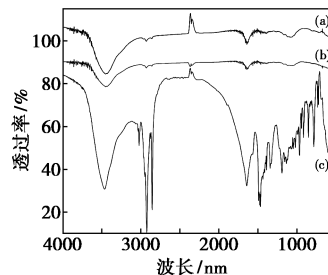


图 5 不同材料的 FT-IR 谱图
[(a)BiOCl;(b)添加 0.05g CTAB;(c)CTAB]

2.6 TG 分析

图 6 是不同条件下制备出的 BiOCl 在通入空气的条件下的热重曲线图。从图 6(a)可以看出,在高温条件下 BiOCl 的重量随着温度的改变并没有发生变化,说明生成的 BiOCl 在高温条件下热稳定性良好,并且没有在高温下易分解氧化的杂质产生。而从曲线(b)中可以看出,在加入 0.05g CTAB 后制备的 BiOCl 在高温条件下质量也没有发生变化,结合图 3(d)说明 CTAB 只是对 BiOCl 的表面形貌起到修饰作用,并没有包覆到 BiOCl 的表面。

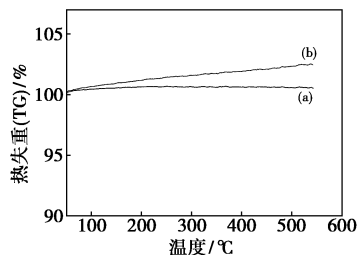


图 6 不同条件下 BiOCl 的 TG 曲线图
[(a)BiOCl;(b)添加 0.05g CTAB]

2.7 吸油量的测定

珠光颜料一般都是制备成珠光浆料来应用,所以对其表面亲油性要求很高,因为表面亲油性越好,越容易被有机溶剂润湿。通过吸油量的高低来评价珠光颜料粉体表面亲油性的好坏。

采用国际标准 ISO787/5-1980 中的测量方法来测量吸油量^[22]。该方法以颜料在规定条件下吸收精制亚麻仁油的量来衡量颜料的吸油量。可以通过

式(1)计算:

$$\text{吸油量} = \frac{100V}{m} \quad (1)$$

式中, V 是精制亚麻仁油的用量, mL; m 是颜料粉体的质量, g。

从图 7 中可以看出 BiOCl 珠光颜料的吸油量随反应温度的变化而变化, 且在反应温度为 90℃ 时最小, 为 15.4 mL/100g。而从图 8 中可以看出 BiOCl 珠光颜料的吸油量在反应时间为 2h 时最小, 为 15.4 mL/100g。可以得出 BiOCl 珠光颜料的最佳制备条件为反应温度 90℃ 时反应 2h。另外在该条件下加了表面活性剂 CTAB 后, 该颜料的吸油量没有发生变化。同时, 从两个图中可以看出 BiOCl 的吸油量变化范围不是很大, 表明 BiOCl 珠光颜料粉体的表面亲油性能很好, 从而能够更好的应用于有机浆料中。

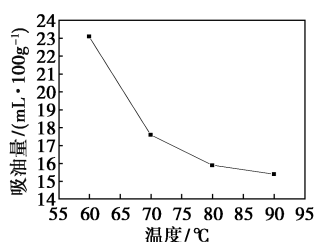


图 7 反应温度对 BiOCl 珠光颜料吸油量的影响

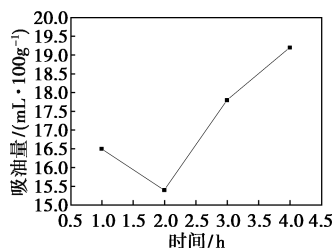


图 8 反应时间对 BiOCl 珠光颜料吸油量的影响

3 结论

通过研究硝酸铋水解制备氯氧化铋珠光颜料实验条件的变化, 来控制氯氧化铋晶体形貌的定向生长。可知, 当反应温度为 90℃、反应时间为 2h、CTAB 用量为 0.05g 时能够制备出微米花状的氯氧化铋晶体。最后通过吸油量的大小来评价所制备氯氧化铋珠光颜料的亲油性。可以得出在最佳反应条件下其吸油量为 15.4 mL/100g, 表面氯氧化铋珠光颜料能够很好的被有机溶剂润湿, 使其应用更加广泛。

参考文献

- [1] Zhang K, Liang J, Wang S, et al. BiOCl sub-microcrystals induced by citric acid and their high photocatalytic activities[J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(2): 793-803.
- [2] Ye L, Zan L, Tian L, et al. The {001} facets-dependent high photoactivity of BiOCl nanosheets[J]. *Chemical Communications*, 2011, 47(24): 6951-6953.
- [3] Wang F, Han Y, Lim C S, et al. Simultaneous phase and size control of upconversion nanocrystals through lanthanide doping[J]. *Nature*, 2010, 463(7284): 1061-1065.
- [4] Li S, Lin Y H, Zhang B P, et al. Controlled fabrication of BiFeO₃ uniform microcrystals and their magnetic and photocatalytic behaviors[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010, 114(7): 2903-2908.
- [5] Biswas A, Das R, Dey C, et al. Ligand-free one-step synthesis of {001} faceted semiconducting BiOCl single crystals and their photocatalytic activity[J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, 14(1): 236-239.
- [6] Mu Q, Zhang Q, Wang H, et al. Facile growth of vertically aligned BiOCl nanosheet arrays on conductive glass substrate with high photocatalytic properties[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(33): 16851-16857.
- [7] Jiang J, Zhao K, Xiao X, et al. Synthesis and facet-dependent photoreactivity of BiOCl single-crystalline nanosheets[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(10): 4473-4476.
- [8] Ma J, Liu X, Lian J, et al. Ionothermal synthesis of BiOCl nanostructures via a long-chain ionic liquid precursor route[J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(6): 2522-2527.
- [9] Yang C, Li F, Li T, et al. Ionic-liquid assisted ultrasonic synthesis of BiOCl with controllable morphology and enhanced visible light and sunlight photocatalytic activity[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2016, 418: 132-137.
- [10] Jiang S, Peng X, Hu Y, et al. Facile synthesis of a rose-like BiOCl assembled from nanosheets and its thermal-property application in polymers[J]. *Materials Letters*, 2015, 161: 561-564.
- [11] Peng H, Chan C K, Meister S, et al. Shape evolution of layer-structured bismuth oxychloride nanostructures via low-temperature chemical vapor transport[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 21(2): 247-252.
- [12] Xia J, Yin S, Li H, et al. Improved visible light photocatalytic activity of sphere-like BiOBr hollow and porous structures synthesized via a reactable ionic liquid[J]. *Dalton Transactions*, 2011, 40(19): 5249-5258.
- [13] Xiong J, Cheng G, Li G, et al. Well-crystallized square-like 2D BiOCl nanoplates; mannitol-assisted hydrothermal synthesis and improved visible-light-driven photocatalytic performance[J]. *RSC Advances*, 2011, 1(8): 1542-1553.

(下转第 194 页)