

## 多功能水性铝粉颜料的制备及应用

陶畅<sup>1</sup>, 马志领<sup>1</sup>, 刘渊博<sup>2</sup>, 张春燕<sup>1</sup>, 解飞<sup>1</sup>

(1. 河北大学 化学与环境科学学院, 河北 保定 071002; 2. 沧州市环境信息中心, 河北 沧州 061001)

**摘要:**  $\text{SiO}_2$  包覆铝粉( $\text{Al}@\text{SiO}_2$ )是目前应用最广的水性金属颜料,但  $\text{Al}@\text{SiO}_2$  仍为银色,且不能耐强酸强碱腐蚀.依据  $\text{SnO}_2$  的特性, $\text{SnO}_2$  包覆铝粉( $\text{Al}@\text{SnO}_2$ )可制得耐腐蚀性更优的水性金属颜料,且该颜料兼具光催化活性和隐身性能.本文前驱体采用无水四氯化锡/异丙醇,反应介质采用异丙醇/水,探讨了核为铝片,壳为  $\text{SnO}_2$ ,桥为  $\text{Al}(\text{OH})_3$  或  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  的  $\text{Al}@\text{SnO}_2$  在弱酸性条件下的制备原理.采用光学显微镜、X 衍射、光催化降解效率和耐腐蚀性测试等表征手段,探讨了制备条件对  $\text{Al}@\text{SnO}_2$  水性颜料的耐腐蚀性、色相及光催化性能的影响.

**关键词:** 铝粉颜料; 氧化; 耐腐蚀性; 光催化活性

**中图分类号:** TQ624

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-1565(2019)02-0159-07

## Preparation and application of multifunctional waterborne aluminum pigment

TAO Chang<sup>1</sup>, MA Zhiling<sup>1</sup>, LIU Yuanbo<sup>2</sup>, ZHANG Chunyan<sup>1</sup>, XIE Fei<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Environmental Science, Hebei University, Baoding 071002, China;

2. Environmental Information Center of Cangzhou City, Cangzhou 061001, China)

**Abstract:**  $\text{SiO}_2$  encapsulated aluminum pigment( $\text{Al}@\text{SiO}_2$ ) is the most widely used waterborne metal pigment. However,  $\text{Al}@\text{SiO}_2$  is still silvery and the anti-corrosion property in strong alkalinity and acidity media are limited. According to the characteristics of  $\text{SnO}_2$ , if  $\text{SnO}_2$  is encapsulated on aluminum pigment, the waterborne aluminum pigment with superior corrosion resistance and photocatalytic activity would be obtained. Here,  $\text{SnCl}_4$ /isopropyl as precursor in isopropyl/ $\text{H}_2\text{O}$  at weak acidity media, the preparation principle of  $\text{SnO}_2$  encapsulated aluminum pigment( $\text{Al}@\text{SnO}_2$ ) that used aluminum as core,  $\text{SnO}_2$  as shell and  $\text{Al}(\text{OH})_3$  or  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  as bridge were studied. The effect of preparation conditions on the anti-corrosion resistance, hue and photocatalytic activity of  $\text{Al}@\text{SnO}_2$  were studied using optical microscopy, X-ray diffraction, anti-corrosion resistance and photocatalytic degradation efficiency test.

**Key words:** waterborne aluminum pigments; tin oxides; anti-corrosion resistance; photocatalytic activity

由于环境问题日益严峻,低污染的水性涂料的应用正逐步取代传统的溶剂型涂料.因此,促进了水性铝粉颜料的研发及推广.提高铝粉在水性涂料中的耐腐蚀性是制备水性铝粉颜料的关键.皮丕辉和刘辉等采用在铝片表面包覆有机<sup>[1-3]</sup>或无机  $\text{SiO}_2$  薄膜<sup>[4]</sup>的方法,制得了银白色  $\text{Al}@\text{SiO}_2$  水性铝颜料.但  $\text{Al}@\text{SiO}_2$  无法

收稿日期:2018-10-15

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金资助项目(51708079)

第一作者:陶畅(1993—),女,河北保定人,河北大学在读硕士研究生,主要从事无机材料研究.E-mail:2697267030@qq.com

通信作者:马志领(1964—),女,河北河间人,河北大学教授,博士,主要从事无机材料的研究.E-mail:zhilingma838838@163.com

满足人们对彩色颜料的需求,韩凯<sup>[5]</sup>和雷美娟<sup>[6]</sup>分别进一步在  $\text{SiO}_2$  表面包覆  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ag}$ ,李晓光<sup>[7]</sup>则着重研究了氧化铁直接包覆的铝粉,殷国祥等<sup>[8]</sup>则利用  $\text{SiO}_2$  和酞菁蓝颜料,得到了不同颜色的彩色铝粉颜料.但是由于硅酸的  $\text{pK}_{\text{a}2}$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  的  $\text{pK}_{\text{sp}}$  分别为 11.8 和 38.55<sup>[9]</sup>,在强酸或强碱介质中的水性铝颜料的耐腐蚀性有待提高.

$\text{SnO}_2$  具有较强的耐酸碱性( $\text{Sn}(\text{OH})_4$  的  $\text{pK}_{\text{sp}} = 56$ <sup>[9]</sup>),较高的折射率<sup>[10]</sup>和低红外发射率<sup>[11]</sup>,因此可推测  $\text{SnO}_2$  薄膜包覆的铝粉( $\text{Al}@\text{SnO}_2$ )具有更优的耐腐蚀性、彩色效应以及隐身功能.另外,纳米  $\text{SnO}_2$  半导体材料已成为光催化降解领域的研究热点.但纳米  $\text{SnO}_2$  光催化降解废水之后,悬浮于水中,对水环境和人体健康造成危害,进而限制了其在废水处理领域的应用.为了弥补这一缺陷,Wu 等<sup>[12]</sup>研究了动物骨骼负载纳米  $\text{SnO}_2$  光催化剂,但负载到动物骨骼上的光催化剂很容易脱落,不易于回收.Balázs Réti 等<sup>[13]</sup>研究碳纳米管负载  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  光催化剂,但使用碳纳米管作为载体成本太高.若处理染料废水使用  $\text{Al}@\text{SnO}_2$  用作光催化剂,由于负载纳米  $\text{SnO}_2$  的铝粉为微米级颗粒,易于回收,并可进一步用作水性铝粉颜料,实现  $\text{SnO}_2$  的回收.

本文利用 X 线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、多角度分光光度计、光学显微镜(OM)等测试光学性能、光催化性能和耐腐蚀性,探究  $\text{SnO}_2$  在铝粉表面的锚固机理以及制备条件对  $\text{Al}@\text{SnO}_2$  水性颜料的耐腐蚀性,色相及光催化性能的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

保定吉诺金属制品有限公司友情提供铝银浆(铝质量分数 74%,比表面积为  $3.43 \text{ m}^2/\text{g}$ ),丙烯酸树脂乳液和丙二醇单甲醚.无水四氯化锡( $\text{SnCl}_4$ ),异丙醇( $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ),氢氧化钠( $\text{NaOH}$ ),氨水和甲基橙等均市售分析纯试剂.

### 1.2 样品制备

在三颈烧瓶中放入铝银浆与 40 mL 异丙醇,在  $45^\circ\text{C}$  恒温搅拌 1 h 后,以  $0.1 \text{ mL}/\text{min}$  的速度匀速加入 6 mL 质量分数 10% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液.然后,在 4 h 内滴入 25 mL 异丙醇稀释的  $\text{SnCl}_4$  溶液,同时滴入氨水以维持溶液的 pH 值稳定;再继续搅拌 3 h,最后抽滤、室温风干,得到氧化锡包覆的铝粉( $\text{Al}@\text{SnO}_2$ ).按质量比为 4 : 1 称取  $\text{Al}@\text{SnO}_2$  与丙二醇单甲醚,捏合,得到水性铝银浆( $\text{WAl}@\text{SnO}_2$ ).各样品具体制备条件见表 1.

表 1 样品  $\text{Al}@\text{SnO}_2$  的制备  
Tab.1 Preparation of sample  $\text{Al}@\text{SnO}_2$

Sample	$m(\text{铝粉})/\text{g}$	$(m_{\text{SnO}_2}/S_{\text{Al}})/(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})^*$	pH
Sample1	5	0.20	4.50
Sample2			4.90
Sample3			5.83
Sample4			6.27
Sample5	10	0.10	4.54
Sample6			4.95
Sample7			5.86
Sample8	15	0.07	4.37
Sample9			5.01
Sample10			5.79
Sample11			6.17
Sample12	20	0.05	4.60
Sample13			5.83
$\text{SiO}_2$	0		5.80

\* 加入  $\text{SnO}_2$  的质量与铝粉表面积的比值.

### 1.3 性能测试与表征

1.0 g  $\text{WAl@SnO}_2$  放入 100 mL 锥形瓶中,加入 60 mL 0.001 mol/L 的 NaOH 溶液后迅速封闭,记录析氢量与时间,由此评价样品的耐酸碱性能.利用 Phenom ProX Scanning electron microscopy (Phenom World, Netherlands)对在索氏提取器中丙酮洗涤 72 h、60 °C 烘干后的  $\text{Al@SnO}_2$  进行形貌分析.

称取一定量的丙烯酸树脂乳液与  $\text{WAl@SnO}_2$  按质量比 100 : 7 混匀,然后,均匀涂覆于盖玻片,在 640 倍的光学显微镜 (qimaging micropublisher 5.0 RTV) 下观察 60 °C 烘干的样品的包覆效果.称取一定量的水性铝银浆与丙烯酸树脂乳液按质量比 1 : 4 混合均匀,并在黑白遮盖力板上涂覆涂膜,薄膜厚度为 100  $\mu\text{m}$ ,在 60 °C 烘箱中烘干后,利用 X-Rite MA-98 多角度分光光度测试 (America, D65 illuminant)  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值.

在 50 mL, 10 mg/L 的甲基橙溶液 (MO, pH=6.0) 中加入含有 5 mg  $\text{SnO}_2$  的  $\text{Al@SnO}_2$  样品,放入光化学反应仪中,避光搅拌 30 min,使体系到达吸附-脱附平衡后,在高压汞灯照射下,每隔一定时间取样,离心;测上层清液最大吸收波长处 (464 nm) 的吸光度值 ( $A$ ),计算脱色率 ( $De$ ),其中  $A_0$  为暗反应之后的吸光度值.

$$De = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100\%.$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{SnO}_2$ 锚固在铝粉表面

图 1 为丙烯酸树脂乳液与  $\text{WAl@SnO}_2$  混合后制得涂膜在透射显微镜下的图像,透明颗粒为没有包覆到铝粉表面的  $\text{SnO}_2$  颗粒.比较图 1 中各图像可得出结论:随着  $m_{\text{SnO}_2} / S_{\text{Al}}$  减小透明颗粒减少,锚固效果提高;但随介质 pH 升高,包覆 pH 为 5.0 左右透明颗粒最少,  $\text{SnO}_2$  锚固在铝粉上的效果最佳;透明颗粒较少的样品是 5、6、7、9、10 和 13.图 2 为  $\text{WAl@SnO}_2$  在 NaOH 溶液中析氢量随时间的变化曲线.由图 2 可见,样品 5、6、7、9 和 10 在 NaOH 溶液中析氢速度慢,总析氢量小,因此具有较好的耐腐蚀性能.当  $m_{\text{SnO}_2} / S_{\text{Al}} = 0.1 \sim 0.07 \text{ g/m}^2$ ,介质 pH 为 5.0~5.8 时,有利于  $\text{SnO}_2$  锚固在铝粉表面,从而形成防腐层.

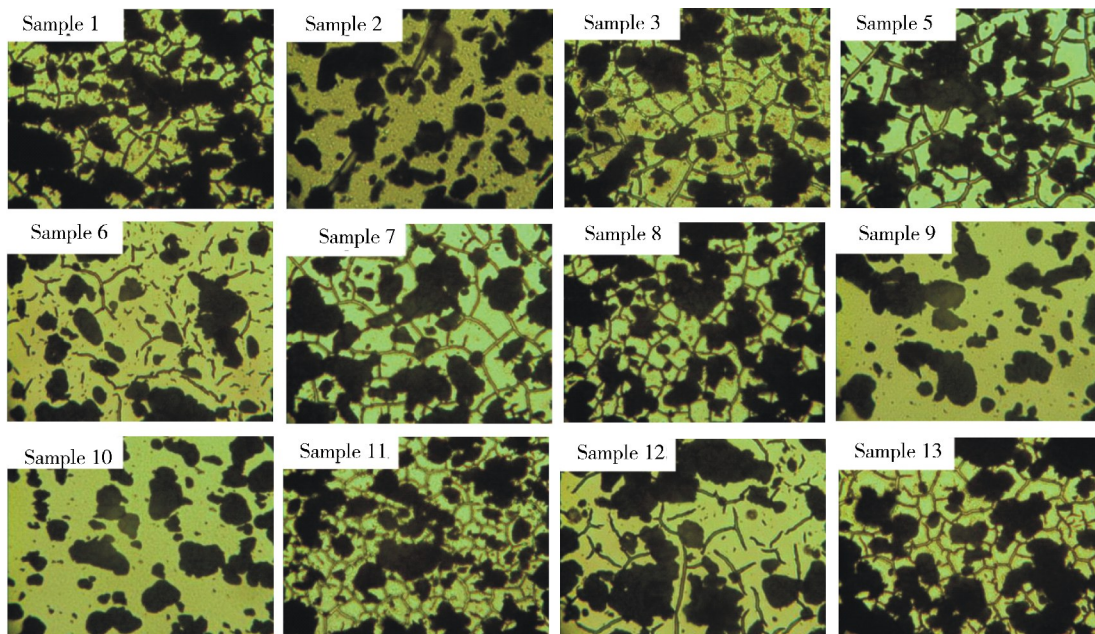


图 1  $\text{WAl@SnO}_2$  制得的涂膜的 OM

Fig.1 Optical microscope images of coating films that using  $\text{WAl@SnO}_2$



## 2.2 物相分析

图 3 为样品 1-4 的 XRD 图.在  $2\theta$  约为  $38.5^\circ$ ,  $44.7^\circ$ ,  $65.2^\circ$  和  $78.3^\circ$  处为金属铝(111), (200), (220), (311)晶面的衍射峰(JCPDS, NO.65-2869),说明金属铝是  $\text{Al@SnO}_2$  的主要成分.在  $2\theta$  约  $26.61^\circ$ ,  $33.89^\circ$  和  $51.78^\circ$  处的衍射峰对应锡石  $\text{SnO}_2$  (JCPDS, NO.41-1445)的(110), (101), (211)晶面.证明了金红石型结构的  $\text{SnO}_2$  是铝片表面包覆的锡氧化物的主要成分. $\text{NH}_4\text{Cl}$  晶体的衍射峰强度较低,出现在  $23.0^\circ$ ,  $47.0^\circ$ ,  $52.7^\circ$ ,  $58.3^\circ$ ,  $68.5^\circ$ .样品 1 和样品 2 在  $32.9^\circ$  的衍射峰与  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  (JCPDS, NO.20-1293)相吻合,该峰在样品 3 和样品 4 的图中消失,表明在介质 pH 较低时,铝片表面存在的金属铝可将  $\text{Sn(IV)}$  还原成  $\text{Sn(II)}$ , 包覆介质 pH 的升高抑制  $\text{Sn(II)}$  的形成.因此,  $\text{SnO}$  和  $\text{SnO}_2$  是铝粉表面的包覆层,其比例随包覆由介质 pH 决定.

## 2.3 $\text{Al@SnO}_2$ 的光催化活性

偶氮染料污染性强,对水环境造成严重危害.本文以甲基橙作为代表模拟偶氮染料废水,选择锚固效果较好的样品 6、7、9 和 10 来探究  $\text{Al@SnO}_2$  的制备条件对偶氮染料光降解作用催化活性的影响.图 4 是 MO 的脱色率随光照时间的变化.由图 4 可见,  $\text{SnO}_2$  的存在明显加速 MO 的降解.而  $\text{Al@SnO}_2$  的样品 6、7 和 10 较纯  $\text{SnO}_2$  的降解率较快且高.所以当包覆介质  $\text{pH}=5.0\sim 5.8$ ,  $m_{\text{SnO}_2}/S_{\text{Al}}=(0.07\sim 0.10)\text{g}/\text{m}^2$  时,所得  $\text{Al@SnO}_2$  光催化活性优于纯  $\text{SnO}_2$ .

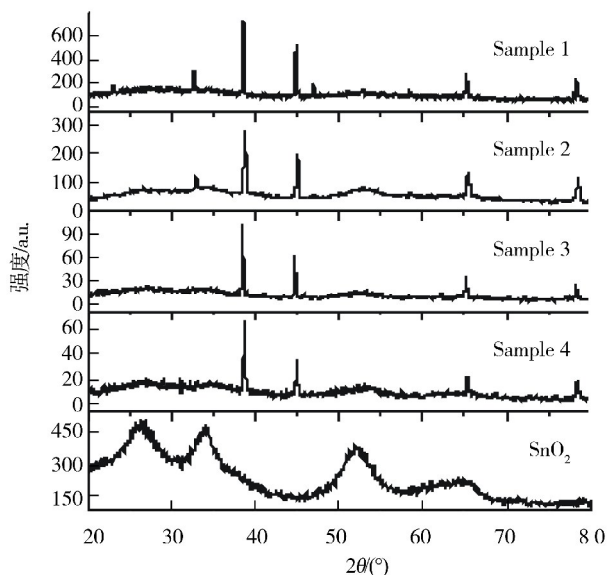


图 3  $\text{Al@SnO}_2$  的 XRD 谱

Fig.3 XRD patterns of  $\text{Al@SnO}_2$

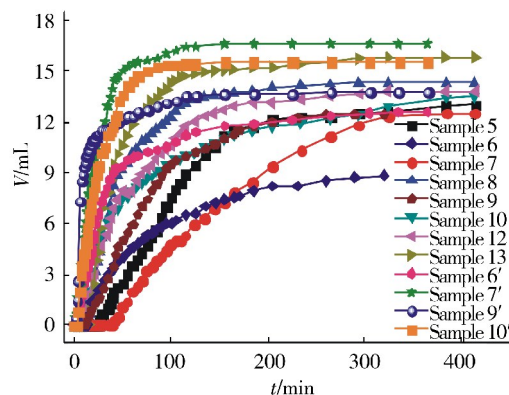


图 2  $\text{Al@SnO}_2$  的耐腐蚀性

Fig.2 Corrosion resistance of  $\text{Al@SnO}_2$

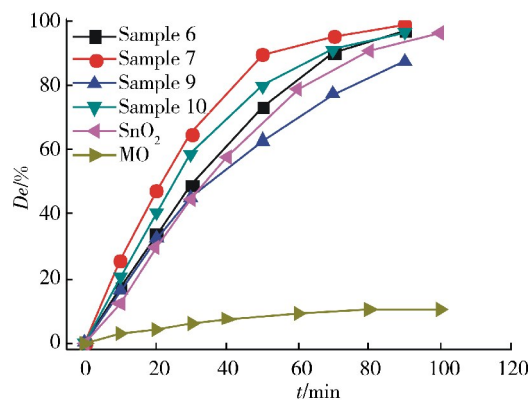


图 4 MO 的脱色率随光照时间的变化

Fig.4 Decolorization rate of MO varies with the irradiation time

对完成催化降解任务的催化剂进行回收,并进行耐腐蚀性能测试.6'、7'、9'和 10'分别是 6、7、9 和 10 完成催化降解任务后的样品.图 2 显示完成催化降解的样品与未完成催化降解任务的样品相比,耐腐蚀性略有降低,但本文制备的样品比  $\text{Li}^{[4]}$  所制备的样品具有更强的耐腐蚀性.

## 2.4 $\text{Al@SnO}_2$ 的色相

本文使用多角度分光光度计测定  $\text{Al@SnO}_2$  用于光催化降解前后的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  值,如表 2 所示.铝粉表面附着  $\text{SnO}_2$  微粒,与铝粉相比,  $\text{Al@SnO}_2$  表面粗糙度增大.当光照射到  $\text{Al@SnO}_2$  样品表面时,发生漫反

射现象.光泽度下降使  $L^*$  降低,且高反射率角度均为正值,以上原因致使样品的颜色为卡其色.在红外光范围内,铝粉具有隐身功能是由于其自身具有低红外发射率; $\text{SnO}_2$  包覆铝粉后的产品具有低的光泽度和其柔和的卡其色,使铝粉颜料在可见光范围隐身功能.表 2 的  $L^*$ 、 $a^*$  和  $b^*$  值说明,在催化降解前后  $\text{Al}@\text{SnO}_2$  的色相变化不大,样品在完成催化降解任务之后,仍可回收用作水性铝粉颜料,实现零二次污染.

表 2  $\text{Al}@\text{SnO}_2$  制得涂膜的  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  值  
Tab.2  $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$  values of sample  $\text{Al}@\text{SnO}_2$

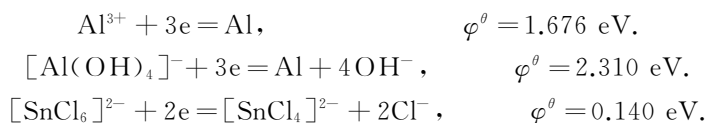
$45^\circ\text{as}-15^\circ^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$45^\circ\text{as}15^\circ^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
铝银浆	185.41	-0.57	1.57	铝银浆	154.30	-0.16	-2.22
Sample 6	137.47	1.15	10.55	Sample 6	120.95	1.01	7.96
Sample 6'	133.92	0.75	10.02	Sample 6'	113.11	0.57	7.62
Sample 7	147.83	0.81	8.37	Sample 7	129.88	0.68	5.37
Sample 7'	138.60	0.59	9.77	Sample 7'	119.90	0.60	7.56
Sample 9	138.29	1.02	9.28	Sample 9	124.88	1.00	7.68
Sample 9'	132.68	0.88	10.35	Sample 9'	124.11	0.92	7.74
Sample 10	144.12	0.65	7.41	Sample 10	128.78	0.57	4.72
Sample 10'	144.20	0.46	7.25	Sample 10'	126.59	0.38	4.47
$15^\circ\text{as}-15^\circ^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$15^\circ\text{as}15^\circ^*$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
铝银浆	153.39	-0.48	0.25	铝银浆	144.98	-0.84	-0.67
Sample 6	118.65	0.93	8.29	Sample 6	119.96	0.54	7.26
Sample 6'	116.92	0.89	8.56	Sample 6'	113.07	0.48	7.31
Sample 7	126.33	0.27	5.71	Sample 7	125.96	0.02	4.34
Sample 7'	119.91	0.25	5.05	Sample 7'	119.02	0.07	4.17
Sample 9	118.55	0.74	7.30	Sample 9	122.90	0.51	6.69
Sample 9'	123.82	0.65	7.17	Sample 9'	123.20	0.47	7.36
Sample 10	123.69	0.13	4.83	Sample 10	126.51	0.02	4.03
Sample 10'	122.32	0.08	3.85	Sample 10'	123.51	0.04	3.21

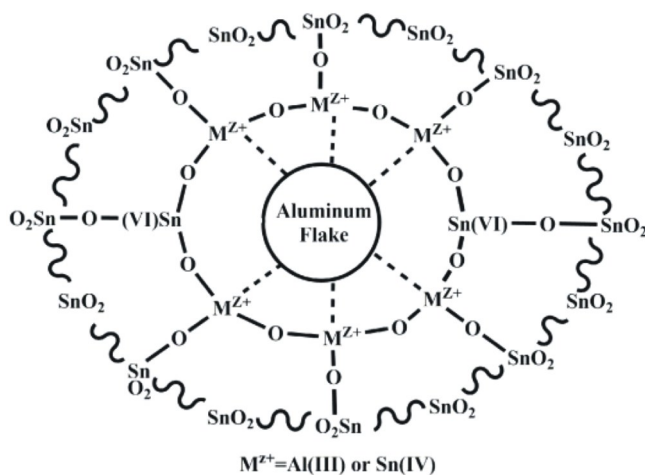
\* 光源角度与检测角度.

## 2.5 锚固及光催化机理

$\text{SnO}_2$  在铝粉表面的锚固和生长决定了  $\text{Al}@\text{SnO}_2$  的各种功能.图 5 简明描述了核为铝片,壳为  $\text{SnO}_2$ ,桥为  $\text{Al}(\text{OH})_3$  或  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  的  $\text{Al}@\text{SnO}_2$  在弱酸性条件下的锚固及耐腐蚀性能和光催化活性机理:

在弱酸环境下,铝粉表面被  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化可形成水铝石或勃姆石结构的  $\text{Al}(\text{OH})_3$ <sup>[14]</sup>.其等电点分别是 7.5 和 9.1,当  $\text{pH} < 7.5$  时,铝片表面净电荷为正. $\text{SnCl}_4$ /异丙醇前驱体中,可形成  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{SnCl}_x(\text{OR})_{6-x}]^{2-}$  和  $[\text{SnCl}_x(\text{OR})_{4-x}]^{2-}$  等配合物.1)  $[\text{SnCl}_x(\text{OR})_{6-x}]^{2-}$  和  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$  可被直接吸附在铝片表面,它们中的一些  $\text{Sn}(\text{IV})$  被还原形成  $\text{Sn}(\text{II})$ ,形成  $\text{Al}@\text{Sn}(\text{OH})_2@\text{SnO}_2$  结构, $\text{Sn}(\text{IV})$  被还原形成  $\text{Sn}(\text{II})$  的相关标准电极电位值<sup>[9]</sup>如下:

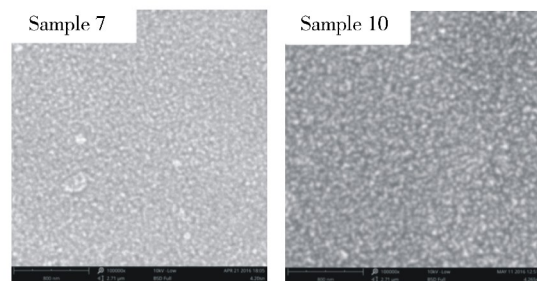


图 5 样品  $\text{Al@SnO}_2$  的锚固和掺杂机理Fig.5 Anchoring and doping mechanism of sample  $\text{Al@SnO}_2$ 

同时,在水溶液中,羟基离子( $\text{OH}^-$ )取代配合物中的配体,产物进一步缩合自聚生成可溶性的  $\text{SnO}_2$  晶种.因  $\text{SnO}_2$  的等电点为 3.9<sup>[9]</sup>,所以 pH 在 3.9 和 7.5 之间时,带正电荷的铝片与带负电荷的  $\text{SnO}_2$  晶种相互吸引;2) 形成  $\text{Al@Al(OH)}_3\text{@SnO}_2$  异质结构;3) 也可以进一步自聚成核形成  $\text{SnO}_2$  颗粒后,再吸附在铝片表面;4) 以透明颗粒分散在介质中;上述反应发生的关键因素是  $\text{SnO}_2$  晶种的供给速率.

介质的 pH 较低,缺少  $\text{OH}^-$ ,有利于 1) 和 2) 的发生,如样品 1 和样品 2 的 XRD 所示,SnO 和  $\text{SnO}_2$  的混合物包覆于铝粉表面.反应介质 pH 的升高,加速了  $\text{SnCl}_4$ /异丙醇前驱体的水解,抑制了  $\text{Sn(OH)}_2$  的形成;但在铝粉表面的勃姆石型  $\text{Al-OH}$  增多,有利于  $\text{Sn(II)-OH}$  和  $\text{Al-OH}$  的缩合,促进反应 2) 的发生,在  $\text{SnO}_2$  和铝片界面之间形成  $\text{Al(III)}$  取代的  $\text{Sn(IV)}$ .这一方面促进  $\text{SnO}_2$  锚固在铝粉表面,另一方面提高了  $\text{SnO}_2$  的氧空位浓度,促使光生电子-空穴对分离,光催化活性得到提高.因此当  $\text{pH}=5.0\sim 5.8$  时,如样品 6 和 7 的耐腐蚀性能及光催化性能均为最佳.包覆介质的 pH 过高时,由于  $\text{SnCl}_4$  与水剧烈反应( $\text{Sn(OH)}_4$  的  $\text{pK}_{\text{sp}}=56$ <sup>[9]</sup>),导致  $\text{SnO}_2$  晶种供给速率加快,致使  $\text{SnO}_2$  不能锚固在铝粉表面,如图 2 中样品 11 所示.

$m_{\text{SnO}_2}/S_{\text{Al}}$  过小不利于提高铝粉颜料的耐腐蚀性能,其原因是  $\text{SnO}_2$  壳层薄而疏; $m_{\text{SnO}_2}/S_{\text{Al}}$  过大,则增大了发生自聚形成大颗粒  $\text{SnO}_2$  的可能性;另外,铝粉表面密集分布锚固基团( $\text{Al-OH}$ ),表面的正电荷增加,吸附  $\text{SnO}_2$  的速率加快并且异核生长,即  $\text{SnO}_2$  的供给速率增大,将导致铝粉表面的  $\text{SnO}_2$  包覆层十分粗糙,即不利于提高铝粉的耐腐蚀性,也不利于提高铝粉的锚固效率.  $\text{SnO}_2$  包覆铝粉对介质 pH 和  $m_{\text{SnO}_2}/S_{\text{Al}}$  均有要求,当介质 pH 为  $5.0\sim 5.8$ , $m_{\text{SnO}_2}/S_{\text{Al}}=0.07\sim 0.10\text{ g/m}^2$  时,可形成纳米尺寸的  $\text{SnO}_2$  包覆层,包覆层平滑、致密,如图 6 所示.

图 6  $\text{SnO}_2$  颗粒在铝片表面的分布Fig.6 Distribution of  $\text{SnO}_2$  particals on the aluminum flakes

### 3 结论

选择耐强酸强碱、高折射率的  $\text{SnO}_2$  包覆铝粉,可制得具有优良耐腐蚀性的卡其色水性  $\text{Al@SnO}_2$  颜料,降低了铝粉的反射率,使适于做隐身颜料;具有催化活性的  $\text{SnO}_2$  负载在微米级铝粉上用于污水处理,易于回收避免二次污染.  $\text{SnO}_2$  在铝粉表面的锚固和生长影响  $\text{Al@SnO}_2$  的各种功能.  $\text{pH}>6$  的介质中  $\text{SnO}_2$

晶种易自聚形成  $\text{SnO}_2$  大颗粒;  $m_{\text{SnO}_2}/S_{\text{Al}} > 0.10 \text{ g/m}^2$  时  $\text{SnO}_2$  在铝粉上的锚固面太少, 以上2种情况均不利于铝粉表面锚固  $\text{SnO}_2$ .  $m_{\text{SnO}_2}/S_{\text{Al}} < 0.07 \text{ g/m}^2$  时铝粉提供的锚固面太大, 致使  $\text{SnO}_2$  包覆层不能完全覆盖铝粉表面, 耐酸碱能力降低;  $\text{SnO}_2$  锚固在铝粉表面需要借助  $\text{Al}-\text{OH}$  或  $\text{Sn}(\text{II})-\text{OH}$  形成的桥, 当介质溶液  $\text{pH} < 5$  时有利于  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  的形成, 但不利于提高  $\text{SnO}_2$  的光催化活性; 当介质  $\text{pH}$  为  $5.0 \sim 5.8$  且  $m_{\text{SnO}_2}/S_{\text{Al}} = (0.07 \sim 0.10) \text{ g/m}^2$  时,  $\text{SnO}_2$  晶种以  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化铝粉表面形成的勃姆石结构的  $\text{Al}-\text{OH}$  为核结晶, 在  $\text{SnO}_2$  壳和铝片之间形成  $\text{Al}(\text{III})$  掺杂的  $\text{SnO}_2$ , 提高了  $\text{SnO}_2$  的催化活性.

#### 参 考 文 献:

- [1] 皮丕辉, 陈军, 李利君, 等. 纳米  $\text{SiO}_2$  包覆改性薄片铝粉颜料及其耐酸性研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2009, 36(12): 53-58.
- [2] 刘辉, 叶红齐, 林天全, 等. 颜料铝粉包覆  $\text{SiO}_2$  的研究[J]. 材料保护, 2008, 41(1): 38-40. DOI: 10.3321/j.issn:1005-023X.2006.z1.082.
- [3] 刘辉, 叶红齐, 张赢超. 丙烯酸-苯乙烯原位共聚包覆颜料铝粉[J]. 中国粉体技术, 2007, 13(3): 18-20. DOI: 10.3969/j.issn.1008-5548.2007.03.006.
- [4] LI L J, PI P H, WEN X F, et al. Optimization of sol-gel coatings on the surface of aluminum pigments for corrosion protection [J]. Corrosion Science, 2008, 50: 795-803. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.11.002.
- [5] 韩凯, 张赢超, 叶红齐. 彩色铝粉  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Al}$  的液相沉积制备与表征[J]. 中国有色金属学报, 2009, 21(12): 3169-3174. DOI: 10.19476/j.ysxb.1004.0609.2011.12.028.
- [6] 雷美娟, 王莉玮, 高仁金, 等. 双层包覆法制备彩色铝颜料[J]. 化学工程与装备, 2015, 7: 24-26.
- [7] 李晓光. 片状磁性吸波材料的制备及其兼容隐身性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2014.
- [8] 殷国祥, 孙勇, 杨宁, 等. 片状铝粉包覆着色的研究[J]. 南方金属, 2009, 171: 22-25. DOI: 10.3969/j.issn.1009-9700.2009.06.007.
- [9] J A 迪安. 兰氏化学手册[M]. 第13版. 科学出版社, 1991.
- [10] 丁尔峰, 崔容强, 周之斌, 等. 采用 USP-CVD 沉积  $\text{SnO}_2$  透明导电膜-F、Sb 掺杂及特性研究[J]. 电源技术, 2004, 28(12): 779-783. DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2004.12.013.
- [11] 李春鸿, 王岚. 用水溶液常压蒸发热解法制备  $\text{SnO}_2$  薄膜及其性能研究[J]. 太阳能学报, 1985, 6(4): 405-411.
- [12] WU Y, WANG H, CAO M D, et al. Animal bone supported  $\text{SnO}_2$  as recyclable photocatalyst for degradation of rhodamine B dye[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2015, 15(9): 6495-6502. DOI: 10.1166/jnn.2015.10781.
- [13] Balázs Réti, Nóra Péter, András Dombi, et al. Preparation of  $\text{SnO}_2\text{-TiO}_2/\text{MWCNT}$  nanocomposite photocatalysts with different synthesis parameters[J]. Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics, 2013, 250(12): 2549-2553. DOI: 10.1002/pssb.201300076.
- [14] 杨岳洋, 江书安, 李建军, 等. pH 对氢氧化铝晶型影响分析[J]. 无机盐工业, 20017, 49(11): 39-41.

(责任编辑: 梁俊红)