

金红石型纳米 TiO_2 表面硅铝包覆方式 及其性能研究

罗雪婷^{1,2} 程继贵^{1,2*} 陈鹏起^{1,2} 陈闻超¹ 夏永红¹

(1.合肥工业大学材料科学与工程学院,合肥 230009;

2.安徽省粉末冶金工程技术研究中心,合肥 230009)

摘 要 为获得分散稳定性优良、耐候性强的水性油墨专用金红石型纳米 TiO_2 粉末,以硅酸钠、硫酸铝作为包覆剂,对纳米 TiO_2 进行硅铝双包膜处理,考察了不同包覆方法对产品性能的影响,得到 TiO_2 表面层的最佳包覆方式为水热逐层包覆。经这种方法包覆后得到的产品耐光性优良,应用于水性油墨中,分散较稳定,其 Zeta 电位值为 -33mV ,墨膜耐剥离性强,白度为 95.46% ,光泽度为 50.3% ,遮盖力为 $11.5\text{g}/\text{m}^2$ 。

关键词 水性油墨, TiO_2 , 粉末颗粒, 表面包覆, 性能

Surface bi-coating with silicon and aluminum of rutile titanium dioxide and property

Luo Xueting^{1,2} Cheng Jigui^{1,2} Chen Pengqi^{1,2} Chen Wenchao¹ Xia Yonghong¹

(1.School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009;

2.Engineering Research Center of Power Metallurgy of Anhui Province, Hefei 230009)

Abstract In order to obtain excellent dispersibility, strong weatherability rutile nano titanium dioxide for water-based ink application, sodium silicate and aluminum sulfate as coating agent coated on TiO_2 powders. The effect of different coating methods on the properties of product was studied. The best coating method was hydrothermal coating layer by layer. The product obtained by this method had excellent light fastness. When it was applied to water-based ink, its dispersion was stable. Zeta potential was -33mV , and the peeling resistance was strong. The whiteness of ink film was 95.46% , the glossiness was 50.3% and the hiding power was $11.5\text{g}/\text{m}^2$.

Key words water-based ink, titanium dioxide, powder particle, surface coating, performance

TiO_2 又称钛白粉, 具有独特的物理与化学性质, 其白度高, 着色能力与散射能力强, 对人体无毒害^[1], 广泛应用于涂料、塑料、橡胶、油墨、化纤、化妆品、造纸和环境处理等行业, 且是应用最为广泛的白色颜料之一^[2]。

钛白粉有亲水疏油的特性, 但吸湿性不强, 表面未处理的钛白粉在油漆、涂料等方面应用时, 由于性质不匹配使其湿润性及分散性差; 同时, 钛白粉具有一定的光催化活性, 其耐候性和化学稳定性会随着紫外光的照射而变差, 影响产品的使用性能, 因此需要对其表面进行包覆处理^[3-4]。 TiO_2 表面包覆膜的

方法有很多, 例如机械化学法、化学液相法、聚合物包裹法、气相沉积法和微胶囊法等^[5]。按处理工艺的不同有干法和湿法之分^[6]。干法是通过喷雾, 在气流的带动下使 TiO_2 表面层吸附上金属卤化物, 再经焙烧使其氧化, 在热蒸汽的环境中水解, 实现在 TiO_2 表面包覆。湿法是一种在液相介质中进行的化学反应方法, 例如化学中和法、煮沸法、碳化法等^[7]。

目前 TiO_2 表面包覆方法常采用中和法。中和法, 是利用酸碱中和反应形成的沉淀包覆于 TiO_2 颗粒表面, 再经处理形成包膜。可以在酸性

基金项目: 安徽省重点科技攻关计划项目(150102007)

作者简介: 罗雪婷(1992-), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为纳米复合材料。

联系人: 程继贵(1963-), 男, 教授, 主要从事粉末冶金及粉体材料、新型无机功能材料的研究。

溶液中加碱或在碱性溶液中加入酸,常用的碱类有 NH₃·H₂O、Na₂CO₃ 和 NaOH,常用的酸类有: H₃PO₄、H₂SO₄、HNO₃ 和 HCl 等^[8]。TiO₂ 表面常见包膜层有硅包膜、铝包膜、锆包膜和硅铝等复合包膜^[9]。

由于单独的硅包膜在碱性环境中易被腐蚀,而单独的铝包膜抗酸性弱^[10]。所以本研究尝试分别采用水浴逐层包覆、水浴混合包覆及水热逐层包覆、水热混合包覆来对 TiO₂ 进行表面改性,通过对包膜的相关组织和性能检测获得经济适用的包覆方法。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

未处理的金红石型纳米 TiO₂,安徽金星钛白(集团)有限公司;九水硅酸钠、十八水合硫酸铝、六偏磷酸钠[(NaPO₃)₆]、浓硫酸、氢氧化钠,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

集热式磁力搅拌器(DF-1 型),常州国宇仪器制造有限公司;电热鼓风干燥箱(GZX-9070MBE 型),上海博迅实业有限公司;反应釜(KH-50 型),上海予华科技有限公司;高速离心机(HC-3018 型),安徽中科中佳科学仪器有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 逐层包覆

由 0.04g (NaPO₃)₆ 配成 75mL 溶液,加入 4g TiO₂ 纳米粉末,通过磁力搅拌进行分散,将上述溶液水浴加热至 80℃,调节溶液 pH=9~10。随后向溶液中缓慢滴加 Na₂SiO₃ 溶液(以 SiO₂ 为 TiO₂ 质量分数的 5% 计)和 H₂SO₄ 溶液,保持 pH=9~10。上述加料完成后,再冷却陈化 2h,完成硅包膜。继续加热搅拌并缓慢滴加 Al₂(SO₄)₃ 溶液(以 Al₂O₃ 为 TiO₂ 质量分数的 5% 计)和 NaOH 溶液,控制 pH=9~10,温度为 80℃。加料完成后,取适量浆料移置反应釜,在 120℃ 下水热反应 10h,记为 A;将剩余的浆料陈化,记为 B。将得到的 A 和 B 洗涤、烘干、研磨,分别得到水浴和水热逐层包膜的两组粉末,记做 A-水浴和 B-水热。

1.2.2 混合包覆

由 0.04g (NaPO₃)₆ 配成 75mL 溶液,加入 4g TiO₂ 纳米粉末,通过磁力搅拌进行分散,将上述溶液水浴加热至 80℃,调节 pH=9~10。随后向溶液中同时缓慢滴加 Na₂SiO₃ 溶液和 Al₂(SO₄)₃ 溶液,

并保持 pH=9~10,完成硅铝混合包膜。将包膜后的一部分浆料移入反应釜,在 120℃ 下水热反应 10h,记为 C;将剩余的浆料进行陈化,记为 D。将得到的 C 和 D 洗涤、烘干、研磨,分别得到水浴和水热混合包膜的两组粉末,记做 C-水浴和 D-水热。

1.3 样品表征

采用场发射透射显微镜(TEM, JEM-2100F 型)观察 TiO₂ 形貌并用能谱仪对表面层进行成分分析;采用紫外-可见近红外分光光度计(JEM-2100F 型)对不同包覆方式的粉体进行耐光性表征;采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, SCALAB250Xi 型)分析包膜后包覆层在 TiO₂ 表面的键合状态;采用 Zeta 电位仪(Nano-ZS90 型)对 TiO₂ 粉体在水性油墨介质中的分散稳定性进行表征;按 GB/T14624 标准对配制好的水性油墨进行墨膜白度、光泽度、遮盖力等性能测试。

2 结果与讨论

2.1 TEM 及 XPS 分析

图 1 为 TiO₂ 未包覆膜,单层硅包覆(Si-TiO₂)和单层铝包覆(Al-TiO₂)的 TEM 图。由图 1(b)可见,硅包覆能够在 TiO₂ 表层形成一层致密连续的包覆层,由图 1(c)可见铝包覆在 TiO₂ 表层主要以连续的岛状存在。

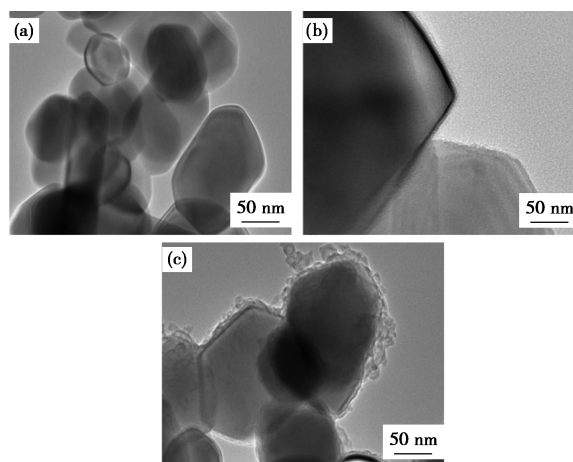


图 1 TiO₂ (a)、Si-TiO₂ (b) 和 Al-TiO₂ (c) 的 TEM 图

图 2 为 A-水浴和 B-水热的 TEM 图及能谱图。由图可见, A-水浴是叠层包覆的,硅包覆层紧贴 TiO₂ 表面层,铝包覆层的面积比硅包覆层的面积大,因此铝在硅包覆层的外层形成了一层包覆层。而在 B-水热中,硅、铝包覆层与 TiO₂ 结合紧密且均匀,也为叠层包覆;对比发现,铝包覆层与硅包覆层

结合更为紧密。

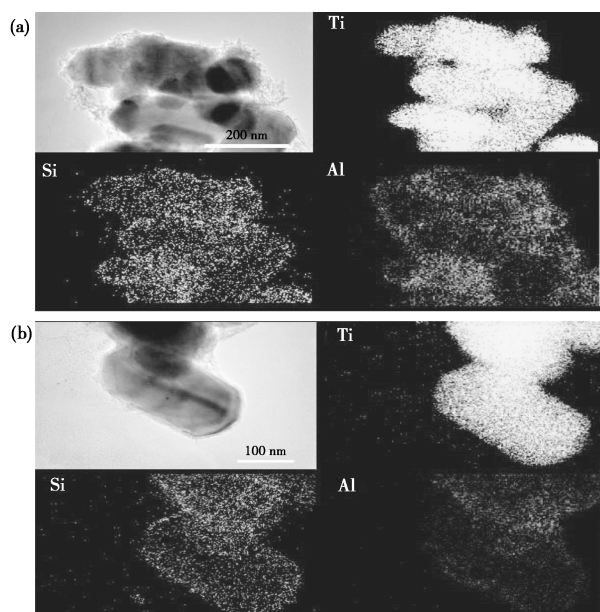


图 2 A-水浴(a)和B-水热(b)的 TEM 图(左上插图)及能谱图(Ti、Si 和 Al)

图 3 为 C-水浴和 D-水热的 TEM 图与 C-水浴能谱图。由图可见, C-水浴和 D-水热的颗粒形貌无明显区别, 且都容易形成岛状的不连续不致密的包覆层。由能谱分析可知, Si、Al 能谱图无明显区别, 说明混合包覆基本上是以一层混合膜的形式共同包覆在 TiO_2 颗粒表面, 没有形成叠夹层。

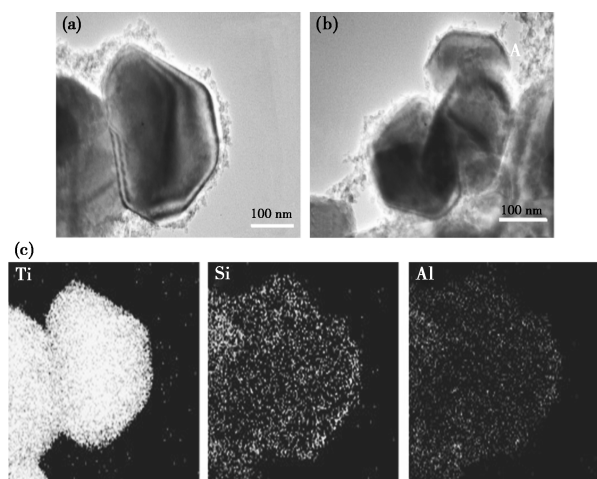


图 3 C-水浴(a)和D-水热(b)的 TEM 图与 C-水浴能谱图(c: Ti、Si 和 Al)

2.2 XPS 分析

图 4 为 TiO_2 经表面包覆(D-水热和 B-水热)后 O1s 与 Ti2p 的 XPS 谱图。由图 4(a)可见, 结合能为 529.63eV 与 531.08eV 的峰属于晶格 O 和表面羟基中的 O^[11]。经比较, 晶格中的 O1s 键能未发生

明显变化, 而表面羟基中的 O 元素键能有明显变化。经查表, 531.5eV 处归属于 Al_2O_3 中的 O, 532eV 处归属于 SiO_2 中的 O。 TiO_2 表面羟基中的 O 键能符合 SiO_2 中的 O 键能, 说明 TiO_2 表面有 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 存在^[12-13]。 TiO_2 表面羟基中的 O 键能大小在 SiO_2 与 Al_2O_3 之间, 说明 TiO_2 表面有 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 键和 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Al}$ 键, 进一步说明其为混合包膜(D-水热)。

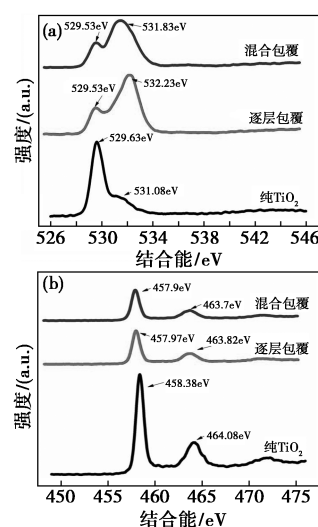


图 4 TiO_2 中 O1s(a)与 Ti2p(b)的 XPS 能谱图

由图 4(b)可见, 纯 TiO_2 样品的 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 结合能为 458.38eV; $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ 结合能为 464.08eV。包覆后样品的 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 与 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ 结合能均小于包覆前, 包覆过程中, 纳米 TiO_2 表面的羟基可与硫酸铝的水解产物缩合形成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Al}$ 键^[14-15], 与硅酸钠的水解产物形成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 。Al 和 Si 的电负性均小于 H, 所以结合能降低。另外, 混合包膜(D-水热)比逐层包膜(B-水热)的结合能更低一些, 推测是由于混合包膜中存在 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Al}$ 和 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$, 而逐层包膜中与 TiO_2 接触层大部分以 $\text{Ti}-\text{O}-\text{Si}$ 形式存在, 且 Al 的电负性要小于 Si, 所以混合包膜的 $\text{Ti}2\text{p}$ 结合能比逐层包膜低。

2.3 耐光性表征^[16]

图 5 为 TiO_2 、A-水浴、B-水热、C-水浴和 D-水热的紫外-可见吸收光谱图。由图可见, 包膜后, TiO_2 对光的吸收未出现红移与蓝移, 但在紫外吸收区的吸光度均有所下降, 且逐层包膜比混合包膜的吸光度小, 主要是由于铝包膜层可以反射紫外线, 减少 TiO_2 对紫外光的吸收; 水浴包膜或水热包膜的形式对吸光度影响不大。

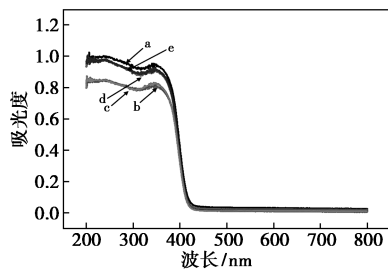


图 5 TiO₂ (a)、A-水浴(b)、B-水热(c)、C-水浴(d)和 D-水热(e)的紫外-可见吸收光谱图

2.4 水性油墨性能表征

将不同包覆方式下得到的 TiO₂ 粉体应用于水性油墨中,并均匀涂布到塑料薄膜上,对墨膜白度、光泽度、遮盖力及其耐剥离性进行表征,并对油墨的 Zeta 电位进行了测试,结果见表 1。由表可见,B-水热应用于水性油墨中,其相关性能都比其他两者的 TiO₂ 性能优异,主要是由于 Al₂O₃ 层对白度、光泽度、遮盖力及耐剥离性能的提高都要优于 SiO₂,但 D-水热的 Zeta 电位值比 B-水热高,主要是由于混合包膜暴露在表层的 SiO₂ 量比 Al₂O₃ 多,而 SiO₂ 的亲水性比 Al₂O₃ 强。

表 1 不同包覆方式制备的 TiO₂ 粉体配制成水性油墨的相关性能

样品	墨膜 白度/%	光泽度/ %	遮盖力/ (g·m ⁻²)	Zeta 电位/ mV	耐剥离性
TiO ₂	95.06	44.7	10.9	-14.5	极少量剥离
D-水热	95.38	49.7	11.2	-37.8	极少量剥离
B-水热	95.46	50.3	11.5	-33.0	基本无剥离

3 结论

由上述实验数据及分析,可以得出如下结论:

(1)逐层包覆得到的包覆层比混合包覆得到的包覆层连续且致密均匀。

(2)水热逐层包覆相比水浴逐层包覆,其最外层的铝包覆层能够更贴近硅包覆层。

(3)包膜后,TiO₂ 在紫外光吸收区的吸光度均有所下降,且逐层包覆比混合包覆对紫外光的屏蔽效果更好。

(4)将包膜后的 TiO₂ 应用于水性油墨中,混合

包覆得到的产品分散性略高于逐层包覆,逐层包覆的墨膜白度为 95.46%,光泽度为 50.3%,遮盖力为 11.5g/m²,无剥离。

参考文献

- [1] 林玉兰,王亭杰,覃操,等.硅铝氧化物二元包覆钛白粉颗粒的有机改性[J].高等学校化学学报,2001,22(1):104-107.
- [2] 马爱民.金红石钛白超细加工及表面处理研究[D].上海:华东理工大学,2012.
- [3] 李静.纳米二氧化钛的合成及其表面包覆研究[D].南宁:广西大学,2004.
- [4] 张智涛,刘强,刘清菊.硅铝复合包覆制备钛白粉的研究[J].材料导报,2013,27(21):55-62.
- [5] 姚超.纳米 TiO₂ 合成、表面处理及其防团聚研究[D].南京:南京理工大学,2006.
- [6] Okamoto K I, Yamamoto Y, Tanaka H, et al. Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1985, 58(7): 2015-2022.
- [7] 陈小泉,沈文浩.纳米二氧化钛的制备及在造纸中的应用研究进展[J].造纸科学与技术,2010,29(6):109-114.
- [8] 孙秀果.纳米二氧化钛粉体的表面包覆及性能研究[D].石家庄:河北师范大学,2002.
- [9] 宋梅.球形二氧化钛制备及包覆研究[D].重庆:重庆大学,2014.
- [10] 曾成华,钟玉凤.硅铝包膜工艺条件对金红石型钛白粉分散性影响的研究[J].矿物岩石,2014,34(3):19-22.
- [11] Wu H X, Wang T J, Jin Y. Morphology "phase diagram" of the hydrous alumina coating on TiO₂ particles during aqueous precipitation[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(15): 5274-5278.
- [12] 刘于民.二氧化钛表面功能化及应用研究[D].镇江:江苏大学,2011.
- [13] Paparazzo E. On the XPS analysis of Si—OH groups at the surface of silica[J]. Surface & Interface Analysis, 2015, 24(10): 729-730.
- [14] 崔爱莉,王亭杰,金涌,等. TiO₂ 表面包覆 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的机理和结构分析[J].高等学校化学学报,1998,19(11):1727-1729.
- [15] 崔爱莉,王亭杰. SiO₂ 和 Al₂O₃ 在 TiO₂ 表面的成核包覆与成膜包覆[J].过程工程学报,1999,20(2):178-181.
- [16] 刘紫薇.掺杂水性纳米 TiO₂ 的制备、性能及在纺织品功能整理上的研究[D].上海:上海工程技术大学,2011.

收稿日期:2017-12-28