

超细二氧化钛粉末在水溶液中的分散

崔爱莉, 王亭杰, 何红, 金涌

(清华大学化学工程系, 北京 100084)

摘要: 实验研究了不同分散剂对超细二氧化钛粉末在水溶液中分散的影响, 采用分散相的沉降高度和分散后颗粒的粒度分布评价分散效果, 得出六偏磷酸钠、硅酸钠、乙醇是超细二氧化钛粉末的良好分散剂. 通过测定分散相在分散介质中的 ζ 电位, 分析了分散剂的分散机制, 六偏磷酸钠和硅酸钠可显著提高水溶液中二氧化钛颗粒表面 ζ 电位的绝对值, 乙醇在二氧化钛颗粒表面形成良好的溶剂化层, 使超细二氧化钛颗粒在水溶液中获得良好稳定的分散.

关键词: 超细粉; 分散; 二氧化钛; 团聚; 双电层作用

中图分类号: O612.4 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2001)01-0099-03

1 前言

超细粉体通常是指粒度大约在 1~1 000 nm 之间的微细颗粒, 它具有一系列特殊的物理化学性质. 超细粉体比表面积大, 在制备、后处理和应用过程中极易发生团聚. 然而, 在材料成型、涂料制备等工业领域, 产品性能在很大程度上依赖于超细粉体的分散程度. 超细二氧化钛是极性很强的粉体, 在乙醇或水等极性较强的介质中, 具有稳定的分散性. 尽管二氧化钛粉体的表面具有亲水憎油特性, 但其表面不可避免地吸附着相当数量的空气和其它污染物, 影响它在水溶液中的分散性. 高档钛白粉必须经过表面处理, 而钛白粉的改性处理通常在水溶液中进行, 只有首先实现钛白粉良好的单分散, 才能对其颗粒表面进行均匀的包覆改性^[1,2], 因此, 研究合适的分散剂以改善二氧化钛细粉在水溶液中的分散是十分必要的.

2 实验

2.1 分散剂对二氧化钛颗粒分散的影响

实验选择 $(\text{NaPO}_3)_6$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Na_2SiO_3 , NaOH 和 NaCl 共 5 种分散剂, 考察分散剂对 TiO_2 颗粒在水溶液中的分散效果, 并与不加分散剂时进行比较. 为表述方便, 在不加分散剂时, 称水为分散剂. 实验所用超细二氧化钛一次颗粒的粒度分布较均匀, 平均粒径为 330 nm. 取含 TiO_2 20% () 的浆液, 分别加入 1% 的不同分散剂, 在超声

波中超声分散 15 min. 随即在确定时间内, 通过 TiO_2 颗粒在溶液中的沉降高度来表征 TiO_2 颗粒的分散程度, 其测定示意图如图 1 所示. 沉降速度越快, 说明分散相颗粒越大, 团聚现象越严重, 分散效果越差; 反之, 沉降速度越慢, 分散相颗粒越小, 分散状态越好. 实验结果如图 2. 由图可见, 分散相颗粒因分散状态不同而不同程度地沉降, 不同分散剂对体系的分散稳定性影响程度不同, 其对 TiO_2 颗粒在水溶液中的分散能力分别为: $(\text{NaPO}_3)_6 > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{Na}_2\text{SiO}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{NaOH} > \text{NaCl}$.

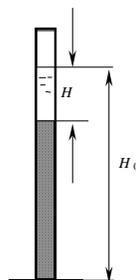


图 1 TiO_2 颗粒在水溶液中沉降高度测定示意图
Fig.1 The schematic diagram of sedimentation height (H) of TiO_2 particles in aqueous solution

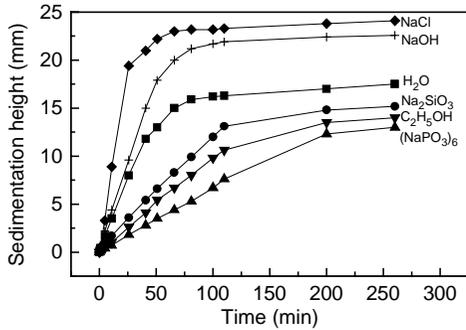


图2 分散剂对 TiO₂ 颗粒在水溶液中的分散作用
Fig.2 Effect of dispersant on dispersion of TiO₂ particles in aqueous solution

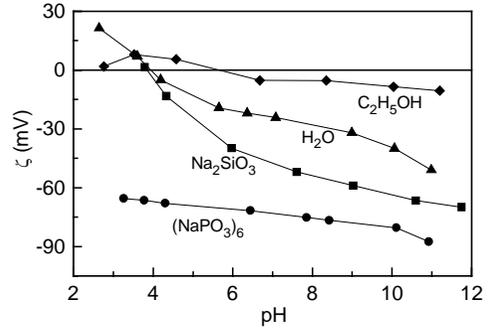


图3 分散剂对 TiO₂ 颗粒表面ζ电位的影
Fig.3 The ζ potential of TiO₂ particle in aqueous solution with different dispersants

2.2 颗粒表面ζ电位对分散的影响

在含 TiO₂ 1% 的浆液中, 分别加入 0.1% 的不同分散剂 (NaPO₃)₆, Na₂SiO₃ 和 H₂O, 通过滴加 10% 的 H₂SO₄ 溶液或 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液来改变分散介质的 pH 值, 保持其它分散条件相同. 随即采用 ZETAPLUS 电位仪和粒度分析仪 (美国 BROOKHAVEN 公司) 对分散后颗粒的 ζ 电位和粒度分布同时进行测定. 为分析 ζ 电位对颗粒分散性的影响, 在 95% 的乙醇溶液中, 同样配制含 TiO₂ 1% 的浆液, 采用相同的方法进行测定, 测得分散后颗粒的 ζ 电位如图 3 所示. 从图 3 可以看出, 加入分散剂后, 颗粒表面的 ζ 电位发生较大变化. 加入六偏磷酸钠和硅酸钠后, 颗粒表面的 ζ 电位绝对值在不同 pH 条件下都有较大幅度的增加. ζ 电位的绝对值随 pH 的增大而增大. 而在乙醇溶液中, 颗粒表面的 ζ 电位绝对值都较低.

溶液中颗粒的粒度分布反映了粉体的分散性, 平均粒度越小, 颗粒的分散性越好. 不同分散剂对颗粒分散后的粒度分布如图 4 所示. 从图可以看出, 加入六偏磷酸钠分散剂时, 二氧化钛颗粒在液相中的分散性最好, 基本为单颗粒分散状态. 由于溶液的 pH 值是通过 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液来调节的, 由图 2 已知, NaOH 的加入不利于体系的稳定分散, 当 pH 值较高时, 如 pH > 10, 其分散效果下降, 可能是 NaOH 对分散的不利影响所造成的; 以硅酸钠作分散剂时, 溶液中颗粒的分散效果与 pH 值有关, pH 值越大, 颗粒的平均粒度越小, 分散性越好. 图 4 中通过粒度分布对分散的表征, 与图 2 中通过沉降高度的表征结果一致. 以六偏磷酸钠、硅酸钠和水为分散剂, 颗粒的 ζ 电位绝对值越大, 其分散性能越好. ζ 电位的绝对值在碱性条件下明显变大, 排斥力增加, 有利于分散的稳定. 二氧化钛在六偏磷酸钠分散剂体系中, 整个 pH 范围 ζ 电位都为负值, 绝对值很大 (-65 ~ -90 mV), 因此, 分散效果较好.

2.3 颗粒表面的溶剂化作用

DLVO 理论认为颗粒的分散是源于双电层重叠而产生的排斥作用. 由图 3 可以看出, 在乙醇溶液中, 二氧化钛颗粒表面的 ζ 电位绝对值较低, 而且小于 10 mV. 其双电层作用所产生的分散及分散稳定性较弱. 但图 2 和 4 均表明, 无论乙醇作为分散剂还是作为分散介质, 颗粒都能具有较好的分散性, 颗粒在乙醇溶液中的粒度分布也基本处于单分散状态. 这是由于溶液中乙醇的羟基与二氧化钛表面的羟基氧通过氢键形成羟桥结构, 从而在二氧化钛表面吸附乙醇分子形成溶剂化层, 乙醇对溶液中颗粒的分散作用不是双电层作用, 而是溶剂化作用的结果. 在酸性条件下, 溶液中大量 H⁺ 与 TiO₂ 表面羟基有氢键作用, 对在 TiO₂ 表面形成溶剂化层产生不利影响, 导致酸性条件下, 如图 4 中 pH < 7 时, 颗粒的单分散效果下降.

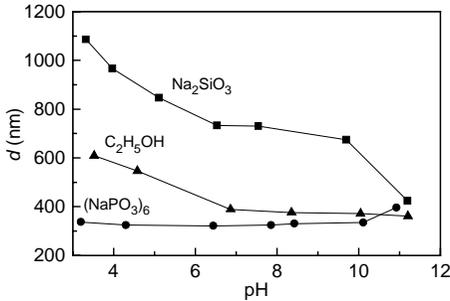


图4 分散剂对 TiO₂ 在溶液中单分散的影响
Fig.4 Effect of dispersant on monodispersity of TiO₂ particles in aqueous solution

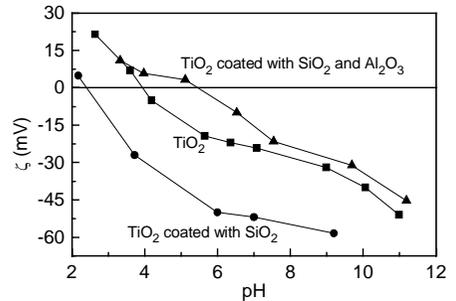


图5 TiO₂ 颗粒表面覆硅铝前后ζ电位的变化
Fig.5 The ζ potential of TiO₂ particle before and after coating with silicone and alumina

2.4 表面包覆处理对分散性的影响

在钛白粉的表面处理过程中,通常在钛白粉表面包覆无机物以提高钛白粉的耐候性,无机物的表面包覆也改变了钛白粉的表面特性,对钛白粉在实际应用中的分散性有一定影响^[2]。实验对表面包覆前后 TiO₂ 颗粒在水溶液中的ζ电位进行了测定,结果如图5。从图可以看出,经液相法氧化硅单层包覆、或先氧化硅后氧化铝双层包覆^[2]的氧化钛颗粒的ζ电位与纯氧化钛相比有较大变化,等电点变化也较大,氧化钛的等电点为 3.8,经氧化硅单层包覆的氧化钛颗粒的等电点为 2.5,经先氧化硅、后氧化铝双层包覆的氧化钛颗粒的等电点为 5.5。这是因为氧化硅的等电点约为 2,氧化铝的等电点约为 8^[3],所以,经氧化硅单层包覆的氧化钛颗粒的等电点变小,再经氧化铝包覆后的等电点变大。在等电点附近,颗粒间的吸引力大于双电层之间的排斥力,颗粒因团聚而沉降。由于表面包覆引起颗粒ζ电位的变化,其分散性也随之发生变化。

3 结论

微细颗粒在水溶液中的分散性主要取决于颗粒表面的ζ电位,其绝对值越高,分散性及分散稳定性越好。适应 TiO₂ 体系的较好分散剂是六偏磷酸钠、硅酸钠、乙醇。加入六偏磷酸钠和硅酸钠,可显著提高颗粒表面ζ电位的绝对值;而乙醇与 TiO₂ 颗粒具有较好的润湿性,可在颗粒表面形成良好的溶剂化层。

参考文献:

- [1] 聂福德, 李风生, 宋洪昌, 等. 超细粉体在液相中分散性的研究进展 [J]. 化工进展, 1996, (4): 24-28.
- [2] 崔爱莉, 王亭杰, 金涌. SiO₂ 和 Al₂O₃ 在 TiO₂ 表面的成核包覆与成膜包覆 [J]. 化工冶金, 1999, 20(2): 178-181.
- [3] 卢寿慈, 翁达. 界面分选原理及应用 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1992. 70-71.

Dispersion Behavior of Ultrafine Titanium Dioxide Particles in Aqueous Solution

CUI Ai-li, WANG Ting-jie, HE Hong, JIN Yong

(Dept. of Chem. Eng., Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The effects of dispersant on the dispersion of ultrafine TiO₂ particles were investigated. The sedimentation height and the size distribution of the dispersed particles in aqueous solution were employed to characterize the particle dispersion. The experimental results show that (NaPO₃)₆, Na₂SiO₃ and C₂H₅OH are efficient dispersants for TiO₂ particles in aqueous solution. The zeta potential of the particles in aqueous solution was measured to analyze the dispersion mechanism of different dispersants, since (NaPO₃)₆ and Na₂SiO₃ can significantly increase the absolute value of zeta potential of particles, and C₂H₅OH forms a solvent layer on the particle surface. Thus, satisfactory and stable dispersion of TiO₂ particles in aqueous solution is obtained.

Key words: ultrafine particles; dispersion; titanium dioxide; agglomeration; double electrode layer