

# 硅铝包覆钛白粉水悬浮液 pH 值调控规律

李 蓓<sup>1</sup> 王亭杰<sup>2\*</sup> 郭 奋<sup>1</sup> 吴海霞<sup>2</sup>

(1. 北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029; 2. 清华大学 化学工程系, 北京 100084)

**摘 要:** 研究了钛白粉经过氧化硅、氧化铝包膜后的水悬浮液 pH 值和颗粒表面电位特性的变化。实验获得连续、均匀、致密的无机氧化物膜状包覆,膜层厚度随包覆量增加而增加。根据国家标准 GB/T 1706—2006 中的测定方法,将包膜后钛白粉制成质量分数为 10% 的悬浮液,检测悬浮液 pH 值随包覆量的变化。结果表明:钛白粉经氧化硅和氧化铝表面包膜处理后,水悬浮液 pH 值偏离中性;包氧化硅后钛白粉悬浮液呈碱性,随包覆量增加,pH 值增高直至 pH 9.7;包氧化铝后钛白粉悬浮液呈酸性,随包覆量增加,pH 值降低直至 pH 4.4。颗粒表面包覆量对颗粒表面的  $\zeta$  电位的影响与 pH 值相似。通过对包硅产品进行微量包铝、或对包铝产品进行微量包硅能够有效调控最终包覆产品水悬浮液的 pH 值。

**关键词:** 钛白粉; 包膜; pH 值; 表面电位

**中图分类号:** TQ620.6

## 引 言

钛白粉( $\text{TiO}_2$ )是最佳的白色颜料,广泛应用于涂料、塑料、橡胶、造纸和油墨等领域。但由于二氧化钛自身的光催化活性,当其表面暴露在波长小于或等于 387.5 nm 的光波中,与吸附在表面的  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$  发生作用,生成高化学活性基团,能迅速氧化有机物,导致塑料和涂料中的有机相氧化降解,从而发生脆裂和粉化<sup>[1-2]</sup>。而且颜料粒子通过表面静电作用力、范德华力、液桥等作用易发生团聚,影响其在介质中的分散性。因此,必须对钛白粉进行表面处理,一般是在钛白粉颗粒表面包覆一层或多层无机氧化物膜,如用亲水的 Si、Al、Zn、Zr 等金属氧化物。

对钛白粉水悬浮液 pH 值的特性和调控研究对有效控制钛白粉的应用性能是非常必要的。钛白粉作为典型的精细化工产品,针对不同领域有不同的质量要求。如,钛白粉的 pH 值直接影响到其在水性涂料中的应用性能和工业生产的稳定性,钛白粉水悬浮液的 pH 值偏酸性容易造成涂料生产过程中固化和干燥速度变慢,分散性变差,严重的会使涂料

胶化、沉底结块等。而且钛白粉用于涂料时,其表面酸碱性与涂料介质密切相关。当钛白粉与聚氯乙烯等卤代烯烃聚合物配伍时,加热可使其分解。添加了钛白粉的涂料接触到酸性固化剂、或碱性洗涤剂时,会发生反应破坏钛白粉的表面处理层<sup>[3-4]</sup>。而有关钛白粉无机包覆的研究多集中在包覆工艺、结构和膜层形貌分析等方面,对分散性和表面电位的影响研究不多<sup>[5-8]</sup>。经过无机表面包覆的钛白粉颗粒在液相体系中双电层的结构特征、 $\zeta$  电位的变化以及带电颗粒在一定电场作用下表现出的动电性质等,是影响其水悬浮液 pH 值、分散性的重要因素。

本研究采用未包膜的金红石型钛白粉为原料,考察了氧化硅和氧化铝包膜对钛白粉水悬浮液 pH 值和不同包覆条件下包膜钛白粉  $\zeta$  电位的变化规律,探索有效控制包膜钛白粉水悬浮液 pH 值的方法。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

硫酸法制备的金红石型钛白粉,工业级,安徽安纳达钛业股份有限公司;泡花碱,工业级,红星化工厂;硫酸、硫酸铝、氢氧化钠,化学纯,北京现代东方精细化学品有限公司。

### 1.2 包膜过程

使用 0.06% 的硅酸钠溶液作为分散剂,将钛白

收稿日期: 2010-03-23

基金项目: 国家自然科学基金(20906055)

第一作者: 女,1983 年生,硕士生

\* 通讯联系人

E-mail: wangtj@tsinghua.edu.cn

粉配制成固含率为 500 g/L 的浆液, 超声分散 30 min。实验在 LB801-2 超级恒温水槽中进行, 精确控制反应温度, 用 pH S-2C 型精密酸度计控制溶液的 pH 值。

**SiO<sub>2</sub> 包覆钛白粉:** 按 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 设计包覆量 (以质量分数计) 配制试剂, 在 60 °C 和 pH 值为 9.0 条件下, 同时滴加一定浓度的硅酸钠和稀硫酸溶液, 滴加过程中保持溶液的 pH 值在 9.0 左右, 滴加完毕后, 陈化 2 h。将产物水洗、过滤至滤液电导率在 10 μs/cm 以下, 将滤饼在 105 °C 干燥 12 h。完成氧化硅膜的包覆过程。

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 包覆钛白粉:** 按 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 设计包覆量 (以质量分数计) 配制试剂, 在 60 °C 和 pH 值为 5.0 条件下, 同时加入一定浓度的硫酸铝和氢氧化钠溶液, 滴加过程中保持溶液的 pH 值在 5.0 左右, 滴加完毕后, 陈化 2 h。产物水洗、过滤至滤液电导率在 10 μs/cm 以下, 将滤饼在 105 °C 干燥 12 h。完成氧化铝膜的包覆过程。

**SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元包覆:** 包完 SiO<sub>2</sub> 膜后, 陈化 2 h, 再包覆 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜; 或包完 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜后, 陈化 2 h, 再包覆 SiO<sub>2</sub> 膜, 包膜过程同上。

### 1.3 表征和检测

#### 1.3.1 颗粒表面膜层形貌的表征

采用场发射高分辨透射电子显微镜 (HRTEM, JEM-2011, JEOL Co., Tokyo, Japan) 检测钛白粉颗

粒表面的膜层形貌。将适量钛白粉颗粒样品 (包膜/未包膜) 加入到乙醇中, 超声分散 30 min, 用滴管取 1 滴悬浮液于微栅上, 凉干后放入透射电镜中进行观察。

#### 1.3.2 ζ 电位的测定

采用美国 Brookhaven 公司的 Zetapals 电位仪测定颗粒的 ζ 电位。用蒸馏水制备 pH 7.0、质量分数为 0.01% 的钛白粉样品悬浮液, 取适量悬浮液于样品管中, 测量样品颗粒的 ζ 电位。

#### 1.3.3 包膜钛白粉水悬浮液 pH 值的测定

根据国家标准 GB/T 1706—2006 中的检测方法, 在 50 mL 锥形瓶中, 用蒸馏水制备质量分数为 10% 的钛白粉样品悬浮液, 用塞子塞住容器, 激烈地振荡 1 min, 然后静置 5 min, 移去塞子, 采用 pH S-2C 型精密酸度计测定悬浮液的 pH 值, 准确到 0.1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化硅、氧化铝包膜层形貌

根据上述包覆工艺, 获得在不同包覆量条件下, 钛白粉颗粒表面氧化硅包膜层形貌如图 1。由图 1 可见, 在包覆量小于 1% 时, 包膜层不明显。在包覆量大于 1% 时, 能看到连续、均匀、致密的膜状包覆, 膜层厚度随包覆量增加而增加。钛白粉颗粒表面氧化铝包膜与氧化硅包膜所得结论一致, 膜层厚度随包覆量增加而增加, 在此不再列出。

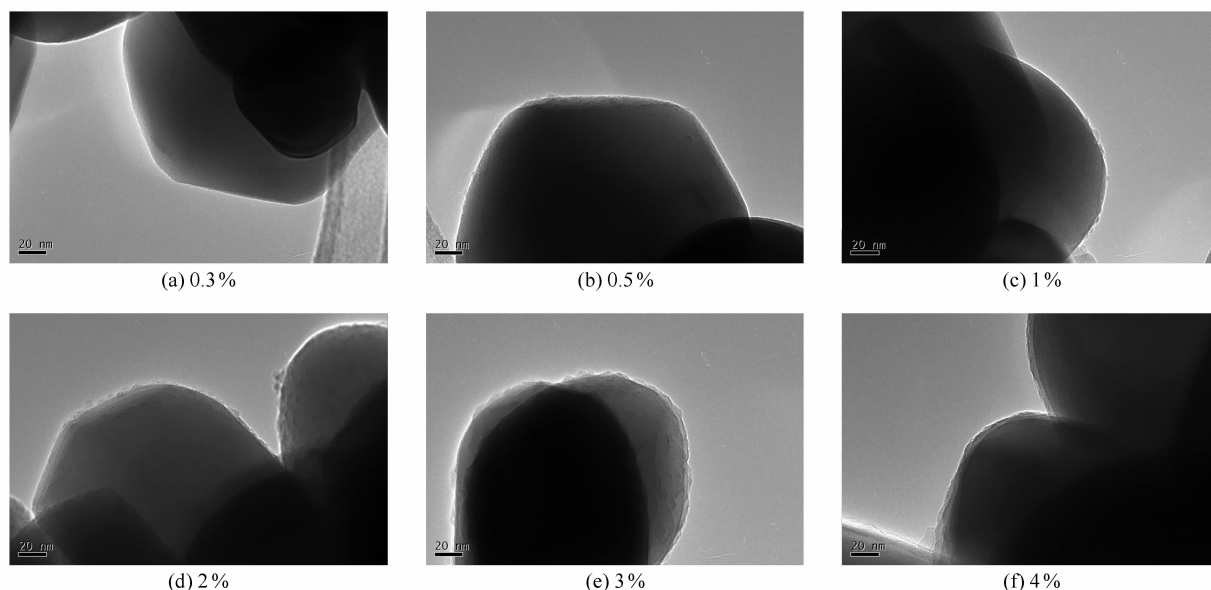


图 1 不同包覆量条件下包氧化硅膜钛白粉的膜层形貌

Fig. 1 The coating morphology of the silica-coated TiO<sub>2</sub> particle surfaces with different coating amounts

## 2.2 不同包覆量包硅、包铝钛白粉水悬浮液 pH 值

分别将不同包覆量的包膜钛白粉制成质量分数为 10% 的水悬浮液,测定水悬浮液的 pH 值如图 2。由图 2 可见,随着包硅量由 0.1% 增加到 1%,水悬浮液 pH 值缓慢增加,从 pH 8.5 增加到 pH 9.5 左右,随着包硅量由 1% 增加到 4%,水悬浮液 pH 值增速缓慢,约在 9.6 ~ 9.7 之间;随着包铝量由 0.1% 增加到 3%,水悬浮液 pH 值缓慢下降,从 pH 7.1 下降到 pH 4.5 左右,随着包铝量由 3% 增加到 4%,水悬浮液 pH 值变化不大,约在 pH 4.5 ~ 4.4 之间。有研究报道,在含水环境下,包覆在二氧化钛表面的氧化铝离解形成双电层,使二氧化钛表面带  $\text{Al}^{3+}$  正电荷,使其在表面上吸附一层负电荷,即  $\text{OH}^-$ ,因此水悬浮液呈酸性<sup>[9]</sup>。随着  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆量的增加,颗粒表面离解形成的  $\text{Al}^{3+}$  正电荷增加,以及吸附的  $\text{OH}^-$  离子也相应增加,导致水悬浮液的 pH 值逐渐下降。但当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆量达到 3% 以后,离解和吸附趋于平衡,pH 值变化不大。由此分析可得,包覆二氧化钛的氧化硅在水中离解,使二氧化钛表面带  $\text{SiO}_3^{2-}$  负电荷,使其在表面上吸附一层正电荷,即  $\text{H}^+$ ,因此水悬浮液呈碱性,且随着  $\text{SiO}_2$  包覆量的增加,水悬浮液碱性增强,当包覆量达到 1% 以后,pH 值变化趋于平缓。

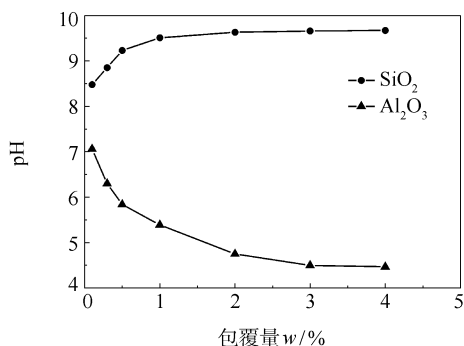


图 2 不同包覆量的包硅、包铝钛白粉的水悬浮液 pH 值

Fig. 2 The pH of aqueous suspensions of  $\text{SiO}_2$ - or  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated titania with different coating amounts

## 2.3 不同包覆量颗粒表面的 $\zeta$ 电位分析

在 pH 7.0 条件下,实验检测了不同包覆量包膜钛白粉在水相中的  $\zeta$  电位曲线,如图 3。由图 3 可见,同等包覆量条件下,包硅钛白粉的  $\zeta$  电位绝对值高于包铝钛白粉。随着包覆量的增加, $\zeta$  电位绝对值降低,在包覆量达到 2% 以后,降低趋势变缓。可见包覆量达到一定值后,其表面带电特性变化不大。

这与水悬浮液 pH 值的变化规律相似。随着包覆量的增加,在 pH 7.0 的水溶液中,包氧化硅和包氧化铝的钛白粉  $\zeta$  电位绝对值都变小,悬浮液的分散稳定性降低。在包覆量为 0.1% 时,分散稳定性较好。

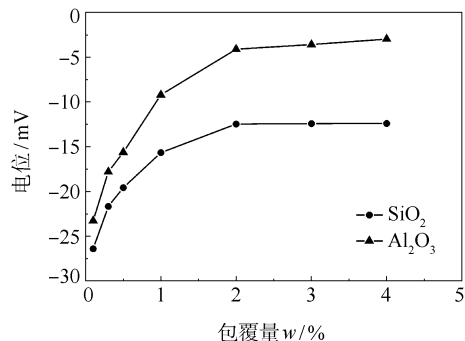


图 3 pH 7.0 时不同包覆量的包硅、包铝钛白粉的  $\zeta$  电位  
Fig. 3 The zeta potential of  $\text{SiO}_2$ - or  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated titania with different coating amounts at pH 7.0

## 2.4 二元硅铝包膜钛白粉水悬浮液 pH 值

钛白粉在后处理过程中,通常包覆多层无机膜。一般是先包氧化硅再包氧化铝,或是先包氧化铝再包氧化硅。实验检测了二元硅铝包覆过程中 pH 值的变化,在先包硅 3% 条件下,再以不同的包覆量包覆氧化铝,其悬浮液 pH 值变化如图 4。

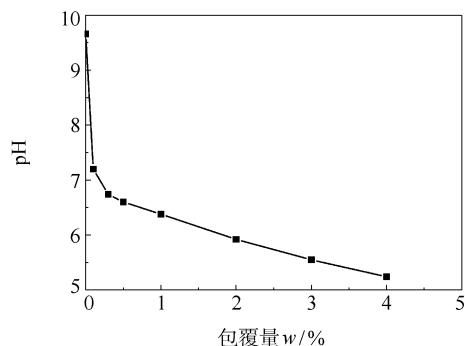


图 4 包氧化硅 3% 后,不同包覆量的包铝钛白粉的水悬浮液 pH 值

Fig. 4 The pH of aqueous suspensions of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated titania with different coating amounts after coating with 3%  $\text{SiO}_2$

由图 4 可见,包硅 3% 后,包铝 0.1% 即可使 pH 值从 9.7 降至 7.2 左右,此后随着包铝量的增加,pH 值逐渐下降至 5.2 左右。这是因为,在包硅 3% 后进行包铝,原来在二氧化钛表面由于氧化硅离解形成的双电层逐渐被氧化铝所覆盖,而显示出氧化铝离解形成双电层的性质,即二氧化钛表面上吸附的负电荷  $\text{OH}^-$  越来越多,因而水悬浮液由碱性逐渐

变为酸性。在先包铝 3% 条件下,再以不同的包覆量包覆氧化硅,其悬浮液 pH 值变化如图 5。由图 5 可见,包铝 3% 后,包硅 0.1% 即可使 pH 值从 4.5 升至 6.9 左右,此后随着包硅量的增加,pH 值逐渐上升至 7.8 左右。这是因为,在二氧化钛表面形成的氧化铝膜层逐渐被氧化硅覆盖,因而显示出氧化硅离解形成双电层的性质,表面吸附的  $H^+$  越来越多,水悬浮液由酸性逐渐变为碱性。

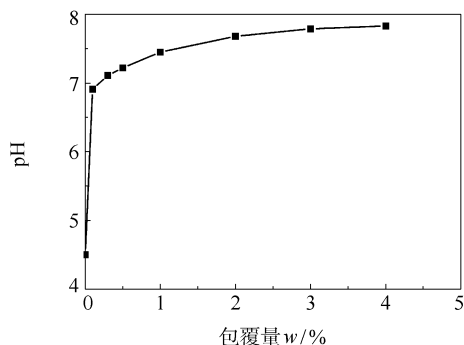
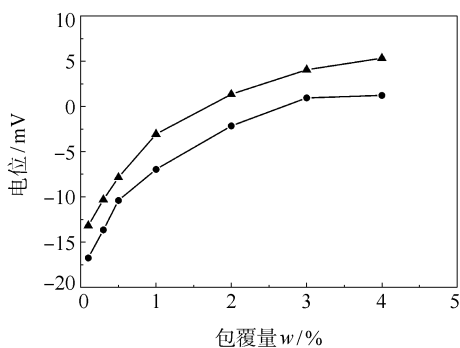


图 5 包氧化铝 3% 后,不同包覆量的包硅钛白粉的水悬浮液 pH 值

Fig. 5 The pH of aqueous suspensions of  $SiO_2$ -coated titania with different coating amounts after coating with 3%  $Al_2O_3$

## 2.5 二元硅铝包膜钛白粉颗粒表面的 $\zeta$ 电位分析

两种包覆路线制成的钛白粉颗粒  $\zeta$  电位曲线如图 6。由图 6 可见,pH 7.0 时,先包铝后包硅钛白粉的  $\zeta$  电位普遍高于先包硅后包铝钛白粉。随着包覆量的增加, $\zeta$  电位上升,在包覆量达到 2% 以后,上升趋势变缓,说明包覆量达到一定值后,其表面带电特性变化不大。



●—先包硅后包铝;▲—先包铝后包硅

图 6 pH 7.0 时,不同包覆量的二元包覆钛白粉的  $\zeta$  电位

Fig. 6 The zeta potential of dual-coated titania with different coating amounts at pH 7.0

## 3 结论

(1) 钛白粉经氧化硅和氧化铝表面包膜处理后,水悬浮液 pH 值偏离中性。氧化硅包膜后,钛白粉水悬浮液呈碱性,随着包覆量的增加 pH 值增大,最高可达 pH 9.7。氧化铝包膜后,钛白粉水悬浮液呈酸性,随着包覆量的增加而降低,最低可达 pH 4.4。

(2) 通过对包硅产品进行微量包铝、或对包铝产品进行微量包硅能够有效调控最终包覆产品水悬浮液的 pH 值。包完硅膜后,再包覆 0.1% 的氧化铝膜,即可使 10% 的钛白粉水悬浮液 pH 值调控在 7.0 左右。包完铝膜后,再包覆 0.1% 的氧化硅膜,也可使 10% 的钛白粉水悬浮液 pH 值调控在 7.0 左右。通过改变后续的包覆量,可以适当调控包覆钛白粉水悬浮液的 pH 值。

## 参考文献:

- [1] 杨尧. 光催化氧化反应的研究进展[J]. 浙江化工, 2007, 38(5): 17-21.  
Yang Y. The development of photocatalytic oxidation reaction[J]. Zhejiang Chemical Industry, 2007, 38(5): 17-21. (in Chinese)
- [2] 陈非力, 刘晓国. 太阳能光催化降解法去除水中罗丹明染料的研究[J]. 化工环保, 1997, 17(1): 3-5.  
Chen F L, Liu X G. Study on the feasibility of sunlight photocatalytic degradation of rhodamine dye in water[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 1997, 17(1): 3-5. (in Chinese)
- [3] 李化全. 金红石型钛白粉在水性涂料中应用性能的探讨[J]. 中国涂料, 2009(1): 57-60.  
Li H Q. Investigation of use performance of rutile titanium white powder in water-borne coatings [J]. China Coatings, 2009(1): 57-60. (in Chinese)
- [4] 李向军. 钛白生产中偏钛酸煅烧工艺的研究[D]. 天津: 天津大学化工学院, 2006.  
Li X J. Study on calcination process of metatitanic acid for production of titanium white[D]. Tianjin: College of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, 2006. (in Chinese)
- [5] Philippe B. Surface treatment of pigments. treatment with inorganic materials [J]. Progress in Organic Coatings, 1996, 29: 39-43.
- [6] Wu H X, Wang T J, Jin Y. Morphology "phase diagram" of the hydrous alumina coating on  $TiO_2$  particles

- during aqueous precipitation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 5274–5278.
- [7] Lim B C, Thomas N L, Sutherland I. Surface energy measurements of coated titanium dioxide pigment [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2008, 62: 123–128.
- [8] Croll S G, Taylor C A. Hydrated alumina surface treatment on a titanium dioxide pigment: Changes at acidic and basic pH [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 314: 531–539.
- [9] 王振英. 塑料专用型钛白粉的制备及应用研究 [D]. 山东: 山东大学化学工程学院, 2008.
- Wang Z Y. Preparation and application of titanium dioxide for plastic [D]. Shandong: College of Chemical Engineering, Shandong University, 2008. (in Chinese)

## pH control of suspensions of titania coated with silica and alumina

LI Bei<sup>1</sup> WANG TingJie<sup>2</sup> GUO Fen<sup>1</sup> WU HaiXia<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** pH control of suspensions of titania coated with silica and alumina has been investigated. The experimental results show that  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  can form a dense film coating on the titania particle surfaces, and the film became thicker as the amount of coating material was increased. According to GB/T 1706—2006, the samples were formed into aqueous suspensions at a concentration of 10% by weight. pH measurements showed that the suspension of titania coated with  $\text{SiO}_2$  is alkaline, and the pH increases with coating amount up to pH 9.7. In contrast, the suspension of titania coated with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is acid, and the pH decreases with coating amount down to pH 4.4. The zeta potential was also affected by the surface coating in a similar way to the pH. The pH of the suspension can be controlled effectively by a thin coating of alumina on silica-coated particles, and a thin coating of silica on alumina-coated particles.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$ ; coating; pH; zeta potential