

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.01.004

# 正交试验优化金红石型钛白粉 表面包 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的工艺研究

侯清麟, 王靖文, 段海婷, 侯熠徽, 陈 隆

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 通过正交试验优化了金红石型钛白粉包 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的工艺条件。采用 Zeta 电位分析仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、傅里叶红外光谱仪等对所得样品的结构和性能进行了表征与分析。结果表明: 包膜的优化工艺条件是钛白粉的质量分数为 10%, 包膜剂的添加质量分数为 4%, 包膜温度为 60 °C, 搅拌速度为 290 r/min; 影响金红石型钛白粉包膜的首要因素是钛白粉的质量分数, 且低质量分数下更有利于金红石型钛白粉颗粒的表面成膜;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  以化学键的形式键合在金红石型钛白粉颗粒表面, 形成 Al—O—Ti 键。

**关键词:** 正交试验; 金红石型钛白粉;  $\text{Al}_2\text{O}_3$

中图分类号: O612.4

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)01-0018-05

## Process Optimization of Rutile Titanium Dioxide Coated with $\text{Al}_2\text{O}_3$ via Orthogonal Experiment

Hou Qinglin, Wang Jingwen, Duan Haiting, Hou Yihui, Chen Long

(School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 421007, China)

**Abstract:** The process optimization of rutile titanium dioxide coated with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was realized via orthogonal experiment. The structure and performance of the samples were characterized by Zeta potential analyzer, SEM, TEM and FTIR etc. The results showed that the optimal conditions for coating were as follows: the mass concentration of titanium dioxide being 10%, the dosage of aluminum sulfate 4%, the temperature 60 °C and the stirring rate 290 r/min. The primary factor influencing the coating was the concentration of titanium dioxide, and that a low concentration was better for the coating of the surface of the rutile titanium dioxide.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was adsorbed on the surface of the rutile titanium dioxide in the form of covalent bond and Al-O-Ti bond formed.

**Key words:** orthogonal experiment; rutile titanium dioxide;  $\text{Al}_2\text{O}_3$

## 0 引言

钛白粉  $\text{TiO}_2$  是一种性能优良的白色颜料, 具有

较佳的白度和光亮性, 被广泛用于涂料、塑料、橡胶等行业中<sup>[1-2]</sup>。但因为  $\text{TiO}_2$  本身的晶格缺陷, 它在吸收来自紫外线的能量时, 易造成晶格缺氧, 导致

收稿日期: 2014-09-22

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51174085, 51374102), 湖南省教育厅基金资助项目(13C029), 湖南省科技计划基金资助项目(2011GK4055)

作者简介: 侯清麟(1956-), 男, 湖南安仁人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事化学工程与技术方面的研究,

E-mail: qinglinhou@aliyun.com

通信作者: 段海婷(1977-), 女, 湖南郴州人, 湖南工业大学讲师, 博士, 主要从事化学工程与技术方面的教学与研究,

E-mail: 549127052@qq.com

涂层产生黄变、失光、粉化等物理化学变化,影响产品寿命<sup>[3-5]</sup>。因此,对金红石型钛白粉表面进行其他材料的包覆处理是非常必要的,可以使其与外界介质(如水、空气等)之间形成一道屏障,从而阻止或降低新生态氧对有机介质的作用,提高产品的耐候性。

氧化铝是常用的包覆剂,由于氧化铝的反射波长范围比 $\text{TiO}_2$ 的宽<sup>[6]</sup>, $\text{TiO}_2$ 表面包覆一层氧化铝除了能隔绝 $\text{TiO}_2$ 与有机介质的直接接触外,还能反射部分紫外线,避免 $\text{TiO}_2$ 过多地吸收紫外线而发生光化学反应<sup>[7]</sup>,有效提高体系的耐候性。

近年来,国内对金红石型钛白粉的表面处理工艺有了一定的研究<sup>[8]</sup>,但是包覆效果不佳,高档金红石型钛白粉仍然需要进口<sup>[9]</sup>。因此,优化包覆工艺,获得较佳的包覆效果,对我国钛白粉行业的发展具有重大意义。目前,大多数关于钛白粉生产工艺方面的研究,采用单一变量实验法,工作量大,检测费用昂贵。为了能更好地找出金红石型钛白粉包膜的优化工艺条件,本研究采用正交试验法,以六偏磷酸钠(sodium hexameta-phosphate, SHMP)为分散剂,以金红石型钛白粉的质量浓度、包膜剂用量、包膜温度和搅拌速度为影响因素,选择正交表 $L_9(3^4)$ 安排实验<sup>[10]</sup>,对金红石型钛白粉表面包 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的工艺进行优化,以期工业化生产钛白粉提供一定的理论参考依据。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

1) 试剂。金红石型钛白粉,衡阳天友化工有限公司;硫酸铝、六偏磷酸钠、硫酸、氢氧化钠,均为国产分析纯。

2) 仪器。JBV-Ⅲ型变频调速搅拌机,中南大学自动开发系统;DTH-2006低温恒温槽,宁波天恒仪器厂;pHS-25pH计,梅特勒-托利多;ZJ-2B型磁天平,南京大学恒通科技开发公司;SHZ-D(Ⅲ)循环水式真空泵,上海予正仪器设备有限公司;DDS-320精密电导率仪,上海大普仪器有限公司;DZF-6050MBE电热真空干燥箱,上海大普仪器有限公司;Zeta电位分析仪,MPT-2型,英国马尔文仪器有限公司;JSM-5900型扫描电子显微镜、JEM-2011型场发射高分辨透射电子显微镜,均为日本电子公司(JEOL)生产;傅里叶红外光谱仪,NEXUS670型,美国Thermo公司。

### 1.2 包膜实验

将一定质量浓度的金红石型钛白浆液加入三口

烧瓶中;调节搅拌器的转速和水浴温度,加入SHMP溶液,并且滴入浓度为0.1 mol/L的氢氧化钠溶液以控制体系的pH值为9.5~10.5,进行分散处理;调节水浴温度,以适当的速度滴入硫酸铝溶液,并且滴入浓度为0.1 mol/L的氢氧化钠溶液,以控制体系的pH值为9.5~10.5,进行包膜处理;调节水浴温度为60~65℃,陈化2 h;将陈化后的浆液倒入漏斗中进行抽滤、洗涤,直至浆液的电导率合格;将滤饼移至瓷坩埚中,在温度为140℃的烘箱中连续干燥7 h,粉碎即可得产品。

### 1.3 表征实验

采用Zeta电位分析仪测量样品的Zeta电位;采用扫描电子显微镜观察样品的表面形貌;采用场发射高分辨透射电子显微镜检测样品颗粒表面的膜层形貌和元素成分;采用傅里叶红外光谱仪对样品粉末进行红外光谱测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Zeta电位分析

以金红石型钛白粉的质量分数、包膜剂用量、包膜温度和搅拌速度为影响因素,以包膜后金红石型钛白粉的Zeta电位值为指标<sup>[11]</sup>,进行实验分析。正交试验设计的因素与水平如表1所示,正交试验方案与样品的Zeta电位值如表2所示,所得正交试验结果如表3所示。

表1 正交试验设计因素与水平

Table 1 Factors and levels of the orthogonal experiment

因素 水平	钛白粉质量 分数/%	包膜剂添加 质量分数/%	包膜温度/ ℃	搅拌速度/ ( $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )
1	10	1	40	270
2	30	4	60	290
3	50	7	80	310

表2 正交试验方案与样品Zeta电位值

Table 2 Scheme of the orthogonal experiment and data of the Zeta potential

试验 号	钛白粉质量 分数/%	包膜剂添加 质量分数/%	包膜温 度/℃	搅拌速度/ ( $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ )	Zeta电 位/mV
1	10	1	40	270	21.5
2	10	4	60	290	55.7
3	10	7	80	310	31.1
4	30	1	60	310	20.7
5	30	4	80	270	27.2
6	30	7	40	290	23.2
7	50	1	80	290	26.1
8	50	4	40	310	19.7
9	50	7	60	270	20.2

表3 正交试验结果

Table 3 Result of the orthogonal experiment

项目	因素			
	钛白粉质量 分数 / %	包膜剂添加 质量分数 / %	包膜温度 / ℃	搅拌速度 / ( $r \cdot \min^{-1}$ )
S1	36.1	22.77	21.47	22.97
S2	23.7	34.20	32.20	35.00
S3	22.0	24.83	28.13	23.83
极差	14.10	11.43	10.73	12.03
较优水平	10%	4%	60℃	290 r/min
主次因素	钛白浓度	搅拌速度	包膜剂用量	包膜温度

注: S1, S2, S3 为因素中每个水平出现 3 次 Zeta 电位的平均值; 极差为 S1, S2, S3 中最大值与最小值之差; 较优水平为 S1, S2, S3 中的最大值。

由表 3 可见, 4 个因素对钛白粉包膜均有一定程度的影响, 其中钛白粉的质量分数对包膜的影响最大, 搅拌速度和包膜剂添加质量分数的影响次之, 包膜温度的影响最小。同时, 由表 3 还可得出金红石型钛白粉表面包  $Al_2O_3$  的优化工艺条件为: 钛白粉的质量分数为 10%, 包膜剂添加质量分数为 4%, 包膜温度为 60℃, 搅拌速度为 290 r/min。由表 2 可知, 优化的工艺条件正好对应 2 号样品的包膜条件。

## 2.2 扫描电镜分析

图 1 是金红石型钛白粉在不同包膜条件下的扫描电镜照片。图中 1~3 号样品的钛白粉质量分数为 10%, 4~6 号样品的钛白粉质量分数为 30%, 7~9 号样品的钛白粉质量分数为 50%。

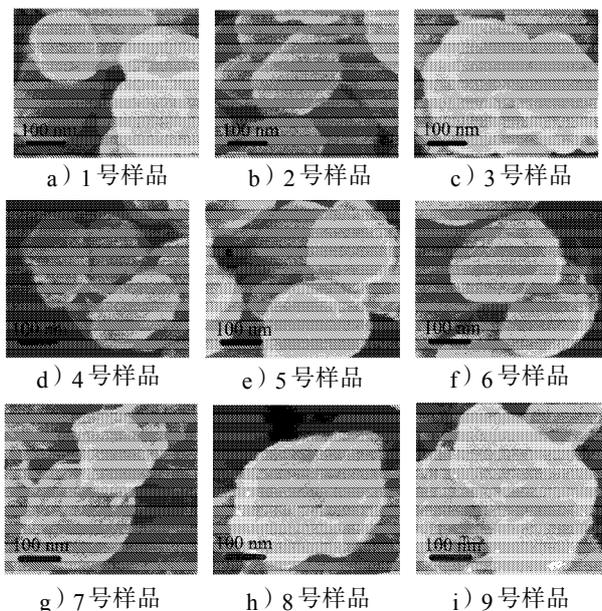


图1 不同包膜条件的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of different coating conditions

由图 1 可见: 1~3 号样品的颗粒都比较规则, 样品的外形轮廓都比较光滑, 出现的团聚现象也比较少, 以成膜包覆为主, 并且在这 3 个样品中, 2 号样

品的颗粒最规整, 出现的团聚现象最少, 表面形貌明显优于 1 号和 3 号样品; 4~6 号样品均出现了一定的团聚现象, 且样品表面均出现了少量的突起; 7~9 号样品表面的突起很多, 颗粒都粘在一起, 团聚现象严重, 以成核包覆为主。

通过以上对图 1 的分析可知: 低浓度下包覆的样品表面形貌, 较高浓度下的包覆效果好; 优化工艺条件下包膜的 2 号样品的形貌是 9 个样品中最佳的, 这也进一步说明了钛白粉质量分数为 10%, 包膜剂添加质量分数为 4%, 包膜温度为 60℃, 搅拌速度为 290 r/min 是最佳的包膜条件。

钛白粉浆液的质量分数为 10% 的包膜效果要优于质量分数为 30% 和 50% 的, 这是因为当浆液浓度较低时, 更有利于浆液的分散。当浆液的分散性较好时,  $Al^{3+}$  与  $TiO_2$  颗粒能均匀地分布在溶液中, 当  $Al^{3+}$  与  $OH^-$  反应之后, 立刻与  $TiO_2$  发生碰撞, 与  $TiO_2$  表面的  $OH^-$  反应形成  $Al-O-Ti$ , 形成包覆的核点, 使  $Al(OH)_3$  在与  $TiO_2$  的碰撞中不断地被吸引到这个核点上来, 在这些核点上继续生长, 从而形成一层致密的  $Al_2O_3$  膜层。当溶液的分散性较差时, 包膜剂无法均匀地分散到  $TiO_2$  颗粒的周围, 造成局部浓度过高,  $TiO_2$  和包膜剂各自成团,  $Al^{3+}$  迅速与  $OH^-$  反应, 在短时间内容易发生自身成核反应<sup>[12]</sup>, 难以在  $TiO_2$  颗粒表面形成核点, 即使形成了核点,  $Al(OH)_3$  与  $TiO_2$  的碰撞机率小, 也很难在核点上继续生长, 难以形成连续、均匀、致密的膜层。因此, 低浓度下更有利于  $Al_2O_3$  在  $TiO_2$  表面成膜。

为了检验优化工艺条件下样品的包膜效果, 后续实验中通过对基料和优化工艺条件下包膜的 2 号样品进行对比分析。

## 2.3 透射电镜分析

图 2 是基料和 2 号样品的透射电镜照片。

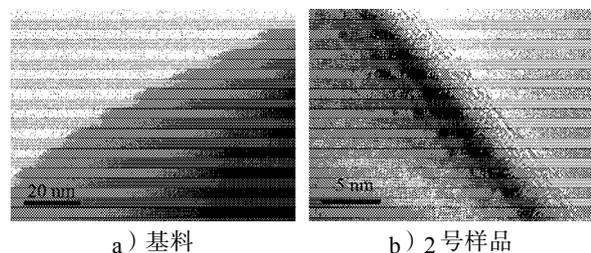


图2 基料和 2 号样品的 TEM 照片

Fig. 2 TEM images of the ground mass and No 2 sample

由图 2 可见: 未经表面包覆的基料表面非常光滑, 无任何包覆物, 且样品中只存在一种晶格, 即金红石型钛白粉的晶格; 经过表面包覆后, 一层约 3 nm 的包覆层出现在 2 号样品表面, 包覆层表面均匀、连续, 以成膜包覆为主, 并且在包覆后, 2 号样

品表层出现了新的晶格, 这层晶格致密、连续, 与里层金红石型钛白粉的晶格有着明显的区别。

## 2.4 能谱分析

图3所示为基料和2号样品的能谱图。

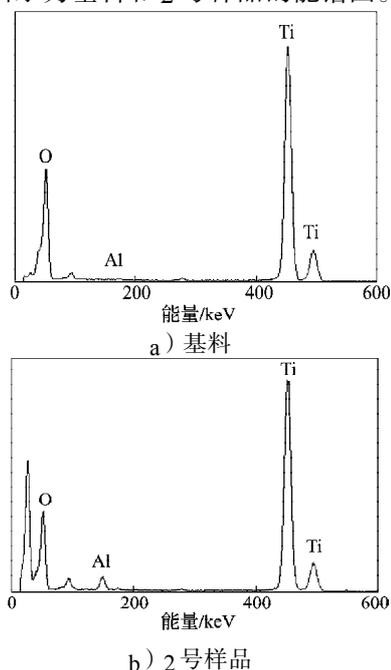


图3 基料和2号样品的能谱图

Fig. 3 EDS spectra of the ground mass and NO 2 sample

由图3可见: 基料和2号样品的能谱图中均出现了Al的吸收峰, 很明显, 包膜前的基料中Al吸收峰的强度不大, 包膜后的2号样品中Al吸收峰的强度显著增加。这说明经过表面处理后, 金红石型钛白粉颗粒表面已经被包覆上了一层铝膜。

包膜前的金红石型钛白粉中之所以会出现Al的吸收峰, 是因为在硫酸法生产金红石型钛白粉的过程中加入了硫酸铝作为水合 $\text{TiO}_2$ 的晶型稳定剂, 因此未经表面包覆的基料中会含有少量 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[1]</sup>。

## 2.5 红外光谱分析

图4为基料和2号样品的红外吸收光谱图。

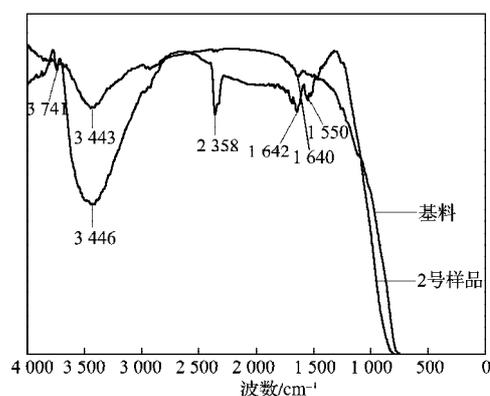


图4 基料和2号样品的FT-IR图

Fig. 4 FT-IR spectra of the ground mass and NO 2 sample

由图4可以看出: 基料在 $3443\text{ cm}^{-1}$ 处和2号样品在 $3446\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰, 为样品颗粒表面吸附水的O—H伸缩振动产生的特征吸收峰; 基料在 $1640\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰和2号样品在 $1642\text{ cm}^{-1}$ 处出现的吸收峰, 为样品颗粒表面吸附水的O—H的平面变角振动产生的特征吸收峰<sup>[13-15]</sup>。包膜后的2号样品, 在 $3741\text{ cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰, 这在矿物基团M—OH的伸缩振动特征峰的范围之内, 再结合能谱分析可知, 此种矿物质为Al, 即此吸收峰为Al—OH的特征吸收峰<sup>[6]</sup>,  $1550\text{ cm}^{-1}$ 和 $2358\text{ cm}^{-1}$ 处出现的新的吸收峰属于Al—O—Ti的振动引起的特征吸收峰。

包膜后的金红石型钛白粉出现了Al—O—Ti和Al—OH的振动吸收峰, 且Al—O—Ti吸收峰的强度要明显高于Al—OH的吸收峰。这说明在包铝过程中, 包膜物 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与金红石型钛白粉粒子表面的OH发生了反应, 以化学键的形式进行了键合; 包膜过程以成膜包覆为主, 有小部分的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 发生了自身的成核包覆。

## 3 结论

1) 采用正交试验优化了金红石型钛白粉的包膜条件, 确定了包铝的优化工艺条件为: 钛白粉质量分数为10%, 包膜剂添加质量分数为4%, 包膜温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 搅拌速度为 $290\text{ r/min}$ 。

2) 通过扫描电镜和透射电镜分析得出, 影响金红石型钛白粉表面包膜的首要因素是钛白粉的质量分数, 且低质量分数下更有利于金红石型钛白粉颗粒的表面成膜。

3) 通过能谱分析和红外光谱分析得出, 经过表面包覆, 金红石型钛白粉颗粒的表面被成功地包覆上了一层 $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 并且以化学键的形式键合, 形成了Al—O—Ti键。

## 参考文献:

- [1] Dransfield G, Guest P J, Lyth P L. Photoactivity Tests of  $\text{TiO}_2$ -Based Inorganic Sunscreens Part 1: Non-Aqueous Dispersions[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2000, 59(1/2/3): 147-151.
- [2] 陈水清, 侯清麟, 段海婷, 等. 基于正交实验法的钛白粉硅铝二元包覆工艺研究[J]. 湖南工业大学学报, 2012, 26(6): 4-7.  
Chen Shuiqing, Hou Qinglin, Duan Haiting, et al. The Technology Study of Titanium Dioxide Pre-Coated with

- Silica-Alumina by Orthogonal Test Method[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2012, 26(6): 4-7.
- [3] Zhang Yunsheng, Yin Hengbo, Wang Aili, et al. Deposition and Characterization of Binary  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  Coating Layers on the Surfaces of Rutile  $\text{TiO}_2$  and the Pigmentary Properties[J]. Applied Surface Science, 2010, 257(4): 1351-1360.
- [4] 吴海霞, 李 蓓, 王亭杰, 等. 钛白粉硅铝二元包覆与光催化屏蔽特性[J]. 过程工程学报, 2009, 9(增刊2): 39-44.
- Wu Haixia, Li Bei, Wang Tingjie, et al. Silicon and Alumina Coating of  $\text{TiO}_2$  Particles and Sealing of Photo-Catalysis[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2009, 9(S2): 39-44.
- [5] 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.
- Lin Yulan, Wang Tingjie, Qin Cao, et al. Organic Modification on the Sub-Micron Particles of  $\text{TiO}_2$  Pre-Coated with  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ [J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2001, 22(1): 104-107.
- [6] 王振英. 塑料专用型钛白粉的制备及应用研究[D]. 济南: 山东大学, 2008: 9-20.
- Wang Zhenying. Preparation and Application of Titanium Dioxide for Plastic[D]. Jinan: Shandong University, 2008: 9-20.
- [7] Godnjavec J, Znoj B, Veronovski N, et al. Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes as Titanium Dioxide Surface Modifiers for Transparent Acrylic UV Blocking Hybrid Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2012, 74(4): 654-659.
- [8] 侯清麟, 王靖文, 段海婷, 等. 正交实验优化金红石型钛白粉铝包膜工艺研究[J]. 湖南工业大学学报, 2014, 28(5): 5-9.
- Hou Qinglin, Wang Jingwen, Duan Haiting, et al. The Optimization Process of the Rutile Titanium Dioxide Zirconium-Aluminum Coating Through Orthogonal Experiment[J]. Journal of Hunan University of Technology, 2014, 28(5): 5-9.
- [9] [佚名]. 我国钛白粉行业发展变化分析[J]. 中国粉体工业, 2012(1): 50-51.
- [Anon]. The Analysis of Development and Change of the Titanium Dioxide Industry in China[J]. China Powder Industry, 2012(1): 50-51.
- [10] 方开泰, 马长兴. 正交与均匀试验设计[M]. 北京: 科学出版社, 2001: 35-77.
- Fang Kaitai, Ma Changxing. Orthogonal and Uniform Experiment Design[M]. Beijing: Science Press, 2001: 35-77.
- [11] 段海婷, 侯清麟, 罗 焱, 等. 正交实验优化  $\text{ZrO}_2$  包覆钛白粉工艺研究[J]. 功能材料, 2013, 44(11): 1667-1671.
- Duan Haiting, Hou Qinglin, Luo Chi, et al. The Orthogonal Experiment Coated Titanium Dioxide  $\text{ZrO}_2$  Optimization Process[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(11): 1667-1671.
- [12] 魏明坤, 肖 辉, 刘 利.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  包覆石墨颗粒的制备及表征[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(8): 916-919.
- Wei Mingkun, Xiao Hui, Liu Li. Preparation and Characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Coating Graphite Powders[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2004, 32(8): 916-919.
- [13] 吴瑾光. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用. 上卷[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994: 599-664.
- Wu Jinguang. Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Application: Volume One[M]. Beijing: Science and Technology Literature Press, 1994: 599-664.
- [14] 吴明明, 王吉清, 谈 瑛, 等. 利用四氯化硅制备二氧化硅粉体的研究[J]. 包装学报, 2011, 3(2): 25-29.
- Wu Mingming, Wang Jiqing, Tan Ying, et al. Preparation of Silica Powders with Silicon Tetrachloride[J]. Packaging Journal, 2011, 3(2): 25-29.
- [15] 邓中文, 郑玉婴, 龙 海, 等.  $\text{TiO}_2$  负载管状高岭土光催化剂的制备及其表征[J]. 功能材料, 2013, 44(6): 874-877.
- Deng Zhongwen, Zheng Yuying, Long Hai, et al. Preparation and Characterization of  $\text{TiO}_2$  Supported Tubular Kaolinite[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(6): 874-877.
- [16] 吴瑾光. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用. 下卷[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1994: 133.
- Wu Jinguang. Modern Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Application: Volume Two[M]. Beijing: Science and Technology Literature Press, 1994: 133.

(责任编辑: 廖友媛)