

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2014.05.002

# 正交试验优化金红石型钛白粉锆铝包膜工艺研究

侯清麟, 王靖文, 段海婷, 陈 隆, 侯熠徽

(湖南工业大学 包装与材料工程学院, 湖南 株洲 412007)

**摘 要:** 以金红石型钛白粉为原料, 以分散剂用量、锆铝包膜剂的比例、搅拌速度和陈化时间为影响因素, 采用  $L_9(3^4)$  正交试验, 研究了金红石型钛白粉表面锆铝二元包膜的最佳工艺条件。通过 Zeta 电位分析确定了较佳的工艺条件, 同时利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、傅里叶红外光谱仪、X 射线粉末衍射仪等对所得基料 A 和最佳包覆条件下包膜的样品 B 的结构和性能进行了表征。结果表明: 在分散剂添加质量分数为 1.0%, 锆铝包膜剂的质量之比为 2:1, 搅拌速度为 270 r/min, 陈化时间为 2 h 的条件下,  $ZrO_2$  和  $Al_2O_3$  能通过 Ti—O—Zr 和 Zr—O—Al 键键合在金红石型钛白粉的表面, 形成较为稳定的包覆层。

**关键词:** 正交试验; 金红石型钛白粉; 锆; 铝

中图分类号: O648.2+2

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2014)05-0005-05

## Orthogonal Experiment Optimization of the Rutile Titanium Dioxide Zr-Al Coating Process

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

(School of Packaging and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Taking rutile titanium dioxide as raw material and the amount of dispersant, the coating agent ratio of zirconium and aluminum, the stirring velocity and ageing time as influencing factors, the  $L_9(3^4)$  orthogonal experiment is conducted to study the optimum technical conditions for zirconium and aluminum dualistic coating on the rutile titanium dioxide. The optimum conditions is determined through Zeta potential analyzing, and the structure and performance of the obtained base material A and the coated sample B are characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), fourier transform infrared spectrometer (FT-IR) and X-ray powder diffractometer (XRD) etc. Experimental results demonstrate that the stable  $ZrO_2$  and  $Al_2O_3$  coating is formed through Zr—O—Ti and Zr—O—Al bonding on the surface of the rutile titanium dioxide under the conditions that the dispersant mass fraction is 1.0%, the zirconium and aluminum mass ratio is 2:1, the stirring velocity is 270 r/min and the ageing time is 2 hours, respectively.

**Keywords:** orthogonal experiment; rutile titanium dioxide; zirconium; aluminum

收稿日期: 2014-06-09

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), 湖南工业大学自然科学基金资助项目 (2011HZX12, 2012HZX03)

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

## 0 引言

二氧化钛  $\text{TiO}_2$  俗称钛白粉, 是性能优良的白色颜料, 被广泛应用于涂料、塑料、橡胶等领域中, 其用量占全部白色颜料用量的 80%<sup>[1-2]</sup>。未经表面处理的  $\text{TiO}_2$ , 由于晶格本身的光化学活性, 易使其周围的有机物氧化降解, 产生黄变、失光、粉化等物理化学变化, 影响产品的寿命。通过表面包膜处理, 可使  $\text{TiO}_2$  与介质 (如水、空气等) 间形成一道屏障, 让光学反应难于发生, 从而提高产品的耐候性能。

目前, 选用无机单物质包覆钛白粉的生产工艺已比较成熟<sup>[3]</sup>, 但单物质包覆对提高钛白粉的性能有限。如采用单铝包覆虽能阻止或减少光化学反应的发生, 提高体系耐候性, 但氧化铝在  $\text{TiO}_2$  表面的附着力较差。研究表明, 若  $\text{TiO}_2$  在包铝之前即包覆一层过渡金属氧化物, 不仅能促进包覆层与  $\text{TiO}_2$  粒子间的附着力, 还能更好地提高钛白粉的光稳定性<sup>[4]</sup>。为了获得性能优异的钛白粉, 本研究拟采用金属锆作为过渡层, 在金红石型钛白粉表面进行锆和铝的二元包膜, 并探讨其最佳工艺条件。

传统研究中多采用单一变量法进行实验, 实验量大, 检测费用昂贵, 为了能更好、更快地找出金红石型钛白粉包覆的最佳工艺, 本实验采用正交试验方法。以金红石型钛白粉为原料, 以分散剂用量、包膜剂比例、搅拌速度和陈化时间为影响因素, 选择正交表  $L_9(3^4)$  安排试验, 只需进行 9 次试验即可优选出二元包覆铝和过渡金属锆的最佳包膜工艺条件<sup>[5-6]</sup>。

## 1 试验

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 硫酸法金红石型钛白粉, 衡阳天友化工有限公司; 硫酸铝、氧氯化锆、六偏磷酸钠 (sodium hexameta-phosphate, SHMP)、硫酸、氢氧化钠, 均为国产分析纯试剂。

仪器: JBV-III 型变频调速搅拌器, 中南大学自主开发系统; TDH-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, 上海沪粤明科学仪器有限公司。

### 1.2 实验步骤

1) 配制质量浓度为 30% 的金红石型钛白浆液, 并加入三口烧瓶中, 安装好实验装置; 调节搅拌速度 (280 r/min) 和水浴温度 (60~65 °C), 然后加入分

散剂 SHMP, 并控制溶液 pH 值为 9.5~10.5, 进行分散处理。2) 根据正交表  $L_9(3^4)$ , 调节水浴温度至所需包膜温度, 滴入氧氯化锆溶液, 控制溶液的 pH 值 (9.5~10.5) 进行锆包膜处理, 包膜完成后调节水浴温度 (60~65 °C), 进行 2 h 的陈化处理。3) 以同样步骤进行铝包膜和陈化处理。4) 将陈化后的浆液进行抽滤、洗涤处理, 直至其电导率合格。5) 将滤饼移入瓷坩埚中, 在温度为 140 °C 的烘箱中连续干燥 7 h, 粉碎后即得金红石型钛白粉锆铝包膜产品。

### 1.3 表征与测试

采用英国马尔文仪器有限公司生产的 MPT-2 型 Zeta 电位分析仪测量样品的 Zeta 电位; 采用日本电子公司 (Japan Electron Optics Laboratory) 生产的 JSM-5900 型扫描电子显微镜观察样品的表面形貌, JEM-2011 型场发射高分辨透射电子显微镜检测样品表面的膜层形貌和元素成分; 采用德国布鲁克 AXS 有限公司生产的 D8-ADVANCED 型 X 射线粉末衍射仪检测样品的晶型; 采用美国 Thermo 公司生产的 NEXUS670 型傅里叶红外光谱仪测量样品的红外光谱测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的 Zeta 电位分析

以分散剂用量、包膜剂比例、搅拌速度和陈化时间为影响因素, 以包膜后的钛白粉的 Zeta 电位值为指标进行正交试验分析。试验为 4 因素 3 水平, 选取正交表  $L_9(3^4)$  安排试验。正交试验设计因素与水平如表 1 所示, 所得正交试验结果如表 2 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	分散剂添加 质量分数 / %	包膜剂 比例	搅拌速度 / (r · min <sup>-1</sup> )	陈化 时间 / h
1	0.5	1:1	270	1
2	1.0	1:2	290	2
3	1.5	2:1	310	3

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of the orthogonal experiment

项目	分散剂添加 质量分数 / %	包膜剂 比例	搅拌速度 / (r · min <sup>-1</sup> )	陈化 时间 / h
$S_1$	47.886	59.376	58.254	58.447
$S_2$	61.062	48.219	53.080	60.746
$S_3$	58.467	59.821	56.082	48.223
极差	13.176	11.602	5.174	12.523
较优水平	1.0	2:1	270	2
主次因素	分散剂用量	陈化时间	包膜剂比例	搅拌速度

注:  $S_1, S_2, S_3$  为因素中各水平出现 3 次 Zeta 电位平均值; 极差为  $S_1, S_2, S_3$  中最大与最小值之差; 较优水平为  $S_1, S_2, S_3$  中最大值。

分析表 2 中数据可知, 影响金红石型钛白粉表面

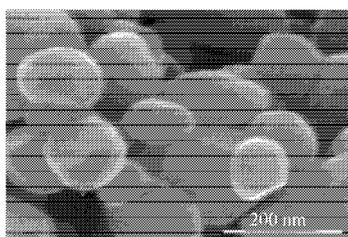
包膜最主要的因素是分散剂的用量, 其次是陈化时间和包膜剂比例, 搅拌速度的影响较小。同时还可得出金红石型钛白粉表面包覆铝的最佳工艺为: 分散剂添加质量分数为 1.0%, 铝包膜剂质量之比为 2:1, 搅拌速度为 270 r/min, 陈化时间为 2 h。

粉体能否在溶液中良好分散是颗粒能否顺利进行包膜的前提条件, 因此分散剂的用量成为本实验中影响包膜质量最主要的因素。本实验选用的 SHMP 分散剂是一种直链的多磷酸盐玻璃体, 它的分子长链中带有大量  $\text{PO}_3^-$  基团, 因而能增加颗粒 Zeta 电位的绝对值, 提高体系稳定性。由于其为阴离子型分散剂, 它通过化学吸附附着在钛白粉颗粒表面, 当吸附作用饱和时, 加入过多 SHMP, 由于  $\text{Na}^+$  对双电层的压缩作用会减小钛白粉颗粒 Zeta 电位的绝对值, 从而降低体系稳定性<sup>[7]</sup>。当分散剂用量为钛白粉质量的 0.5% 时, SHMP 的吸附量较少, 体系未能良好分散; 当分散剂用量为钛白粉质量的 1.0% 时, SHMP 的吸附量较多, 体系分散性良好; 当分散剂用量为钛白粉质量的 1.5% 时, SHMP 的用量已超过吸附的饱和值, 这时  $\text{Na}^+$  对双电层起压缩作用, 降低了体系的分散性。因此, 分散剂用量为钛白粉质量的 1.0%, 是本研究设定用量中的最佳用量。

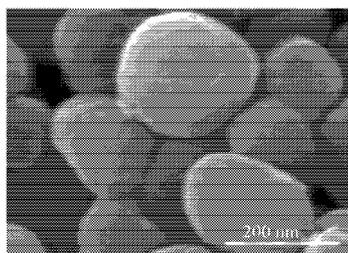
为了检验最佳工艺下的样品性能, 后续试验中对基料 A 和在最佳包覆条件下进行包膜的样品 B 进行对比检测与分析。

## 2.2 扫描电镜分析

图 1 所示为样品 A 和样品 B 的扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 图。



a) 样品 A



b) 样品 B

图 1 样品的 SEM 图

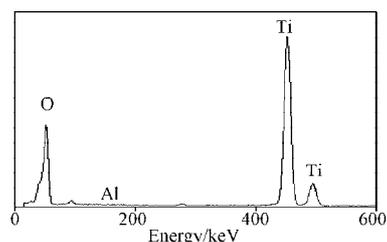
Fig. 1 SEM images of the samples

由图 1 可看出, 未经表面包覆的样品 A 和经过表面包覆的样品 B, 其颗粒表面有着明显的区别: 样品 A 中, 颗粒表面光滑, 无任何包覆物; 样品 B 中, 有少量凸起小颗粒, 这是因小部分包膜剂出现了自身的成核包覆。样品 B 的颗粒表面呈雾状, 明显没有样品 A 的表面光滑, 这说明经过表面包覆, 金红石型钛白粉颗粒表面可能有了新物质的存在。

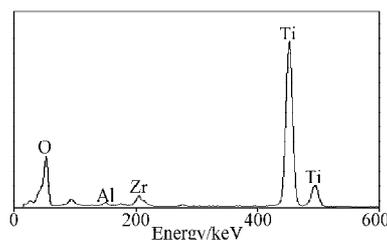
## 2.3 元素成分和结构分析

### 2.3.1 能谱分析

图 2 所示是试验所得基料 A 和最佳包覆条件下包膜的样品 B 的能谱图。



a) 样品 A



b) 样品 B

图 2 样品的能谱图

Fig. 2 EDS spectra of the samples

由图 2 可见, 未经表面包覆的样品 A 中没有出现 Zr 的特征吸收峰, 而经表面包覆后的样品 B 中出现了明显的 Zr 特征吸收峰。这一结果表明: 经过表面包覆后, 金红石型钛白粉中有了 Zr 的化合物出现。样品 A 和 B 的能谱图中均出现了 Al 的吸收峰, 但样品 A 中 Al 的吸收峰强度很小, 样品 B 中 Al 的吸收峰明显增强。样品 A 中会出现 Al 的特征吸收峰, 是因为在硫酸法生产金红石型钛白粉的过程中, 添加了硫酸铝作为水合  $\text{TiO}_2$  的晶型稳定剂<sup>[8]</sup>, 因此, 样品中会存在少量的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。样品 B 中 Al 特征吸收峰强度的增加, 说明经过表面包覆, 金红石型钛白粉中铝化合物的量有了明显的增加。

### 2.3.2 XRD 分析

图 3 所示是样品 A 和样品 B 的 XRD (X-ray powder diffractometer) 图。由图 3 可见, 样品 A 的衍射峰为  $\text{TiO}_2$  的衍射峰, 这与标准卡 PDF-# 21-1276 显示的数据完全吻合。样品 A 中并未出现明显  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的衍射峰, 说明基料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量很小, 不足以形成衍射峰。

样品 B 中出现了新的衍射峰, 经分析得出, 在  $2\theta$  分别为 34.172, 35.244, 50.049, 62.711 时出现的衍射峰为  $ZrO_2$  的衍射峰, 这与 PDF-# 37-1413 所显示的数据吻合; 在  $2\theta$  分别为 24.383, 25.260, 39.188 时出现的衍射峰为  $Al_2O_3$  的衍射峰, 这与 PDF-# 31-0026 所显示的数据吻合<sup>[9-10]</sup>。由此可知, 锆包覆物和铝包覆物以  $ZrO_2$  和  $Al_2O_3$  的形式包覆于金红石型钛白粉表面。

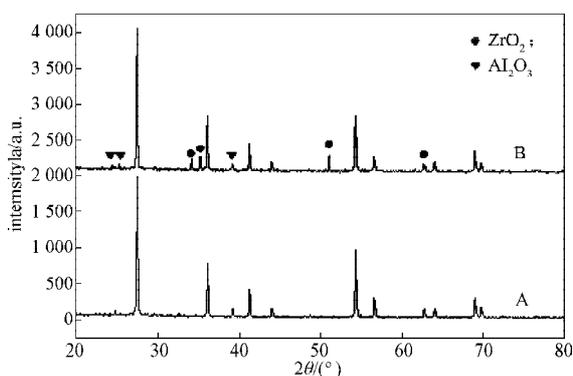


图 3 样品的 XRD 图

Fig. 3 XRD patterns of samples

### 2.3.3 红外光谱分析

图 4 所示是样品 A 和样品 B 的红外吸收光谱 (fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 图。

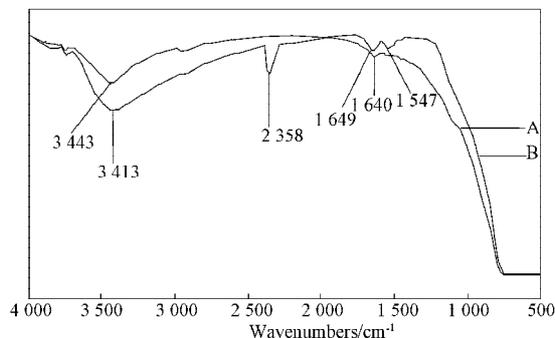


图 4 样品的 FT-IR 图

Fig. 4 FT-IR spectra of samples

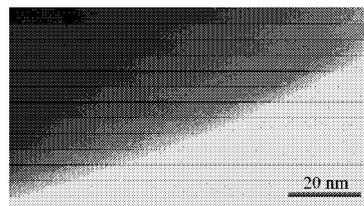
由图 4 可知, 样品 B 的光谱图中出现了谱线的红移与蓝移, 且同一谱带出现了强度的加强与减弱, 这是由包覆后的金红石型钛白粉中出现新的基团导致的<sup>[11]</sup>。样品 A 和 B 在  $450\sim 800\text{ cm}^{-1}$  范围内均出现了宽的吸收带, 这是  $TiO_2$  的振动吸收引起的<sup>[12]</sup>。样品 A 在  $3443\text{ cm}^{-1}$  处、样品 B 在  $3413\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰, 为样品颗粒表面吸附水的 O—H 伸缩振动产生的特征吸收峰; 样品 A 在  $1640\text{ cm}^{-1}$  处、样品 B 在  $1649\text{ cm}^{-1}$  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>[13-14]</sup>。

由图 4 还可看出, 经表面包覆的样品 B 中 O—H 伸缩振动特征吸收峰和平面变角振动特征吸收峰的

强度都有了明显的减弱, 这是因为金红石型钛白粉颗粒表面的羟基与  $Zr(OH)_4$  发生了化学键合, 形成了 Ti—O—Zr 键。样品 B 在  $2353\text{ cm}^{-1}$  和  $1547\text{ cm}^{-1}$  处出现了新的特征吸收峰, 这是经过锆铝包膜后在二氧化钛表面形成的 Ti—O—Zr 键和 Zr—O—Al 键振动产生的特征吸收峰。

### 2.4 透射电镜分析

图 5 所示是样品 A 和样品 B 的透射电镜 (transmission electron microscopy, TEM) 图。



a) 样品 A



b) 样品 B

图 5 样品 A 和样品 B 的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of the sample A and sample B

由图 5 可见, 未经表面包覆的样品 A 表面光滑, 无任何包覆物, 且样品中只存在 1 种晶格; 包覆后的样品 B 表面出现了明显的包覆层, 由其晶格图可知, 样品中出现了 3 种晶格。经分析, 第 1 层为金红石型钛白粉晶格, 第 2 层为锆包覆层晶格, 第 3 层为铝包覆层晶格。由此可确定, 经表面包膜处理后, 金红石型钛白粉表面包覆了  $ZrO_2$  和  $Al_2O_3$  包覆层。

包锆的过程中, 硫酸锆以离子的形式存在于钛白粉浆液中,  $Zr^{4+}$  受到溶液中负电场的吸引作用, 被金红石型钛白粉表面的羟基吸引, 通过 Ti—O—Zr 键键合到金红石型钛白粉表面, 形成  $ZrO_2$  的包覆层。包铝的过程中, 由于 Zr 的电负性为 1.33, 而 Al 的电负性为 1.61, Al 的电负性大于 Zr 的, 因此包膜时 Zr 周围的电子密度减小, 屏蔽效应减小, 电子结合能增加, 形成 Zr—O—Al, 使 Al 键合到金红石型钛白粉表面, 形成  $Al_2O_3$  的包覆层。

## 3 结论

1) 通过正交试验, 优化了金红石型钛白粉锆铝二元包膜的包覆条件, 并得出了包膜的最佳条件: 分

散剂的添加质量分数为 1.0%，铝包膜剂的质量之比为 2:1，搅拌速度为 270 r/min，陈化时间为 2 h；其中，SHMP 的用量是影响包膜的最主要因素。

2) 通过对基料和最佳包膜工艺下包膜的样品进行扫描电镜分析，可知金红石型钛白粉表面可能有了新物质的存在。

3) 通过元素成分分析可知，钛白粉表面出现的新物质为  $ZrO_2$  和  $Al_2O_3$ ，并以 Ti—O—Zr 和 Zr—O—Al 键键合在金红石型钛白粉颗粒表面。

4) 通过透射电镜分析可知， $ZrO_2$  和  $Al_2O_3$  在金红石型钛白粉表面形成了相应的晶格层。

由以上结论，可最终确定通过正交试验优化的最佳包膜条件，成功地在金红石型钛白粉表面进行了铝和铝的二元包膜。

#### 参考文献:

- [1] 倪海霞, 徐海, 张四清, 等. 金红石型钛白铝包膜工艺的改进[J]. 上海涂料, 2012, 50(10): 26-28.  
Ni Haixia, Xu Hai, Zhang Siqing, et al. Improvement of Rutile Titanium Dioxide Zirconium-Aluminum Coating Process[J]. Shanghai Coatings, 2012, 50(10): 26-28.
- [2] Zhu Yunfeng, Dan Yi. Photocatalytic Activity of Poly(3-Hexylthiophene)/Titanium Dioxide Composites for Degrading Methyl Orange[J]. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2010, 94: 1658-1664.
- [3] 段海婷, 侯清麟, 罗焱, 等. 正交实验优化  $ZrO_2$  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  $ZrO_2$  Optimization Process[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(11): 1667-1671.
- [4] Wei Bingxin, Zhao Lin, Wang Tingjie. Photo-Stability of  $TiO_2$  Particles Coated with Several Transition Metal Oxides and Its Measurement by Rhodamine-B Degradation[J]. Advanced Powder Technology, 2013(24): 708-713.
- [5] 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.
- [6] 陈水清, 侯清麟, 段海婷, 等. 基于正交实验法的钛白粉铝二元包膜工艺研究[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.
- [7] 夏启斌, 李忠, 邱显扬, 等. 六偏磷酸钠对蛇纹石的分散机理研究[J]. 矿冶工程, 2002, 22(2): 51-54.  
Xia Qibin, Li Zhong, Qiu Xianyang, et al. Investigation of Action Mechanism Between Sodium Hexametaphosphate and Serpentine[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2002, 22(2): 51-54.
- [8] 裴润. 硫酸法钛白生产[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982: 151-162.  
Pei Run. Titanium Dioxide Production by Sulfuric Acid Method[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1982: 151-162.
- [9] 田卓, 段小明, 杨治华, 等. AlN 添加量对 BN 基复合陶瓷热学性能与抗热震性的影响[J]. 无机材料学报, 2014, 29(5): 503-508.  
Tian Zhuo, Duan Xiaoming, Yang Zhihua, et al. Effects of AlN Content on the Thermal Properties and Thermal Shock Resistance of BN Matrix Composite Ceramic[J]. Journal of Inorganic Materials, 2014, 29(5): 503-508.
- [10] 黄春艳, 李凌琰, 贺诗阳, 等. 磁性  $MnFe_2O_4/Ag$  复合纳米粒子的制备与抑菌性能测试[J]. 湖南工业大学学报, 2013, 27(2): 21-25.  
Huang Chunyan, Li Lingyan, He Shiyang, et al. The Preparation and Antibacterial Property Testing of Magnetic  $MnFe_2O_4/Ag$  Composite Nanoparticles[J]. Journal of Hunnan University of Technology, 2013, 27(2): 21-25.
- [11] 方梅仙, 吴佑实.  $ZrO_2$  纳米微粒红外振动特征[J]. 山东矿业学院学报, 1996, 15(3): 761-764.  
Fang Meixian, Wu Youshi. The Infrared Vibrational Characteristics of  $ZrO_2$  Nano Particles[J]. Journal of Shandong Mining Institute, 1996, 15(3): 761-764.
- [12] 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.
- [13] 冯计民. 红外光谱在微量物证分析中的应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 45.  
Feng Jimin. The Infrared Spectrometry Application in Trace Evidence Analysis[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 45.
- [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.

(责任编辑: 廖友媛)