

用胶溶法制备超微粒二氧化钛

PREPARATION OF ULTRAFINE TITANIUM DIOXIDE
BY PEPTIZATION METHOD

张 启 超 杨 隼 吕 荣 中 许 定 刊*

Zhang Qichao Yang Jun Lu Rongzhong Xu Dingkan

(应用化学系)

(冶金及材料工程系)

摘 要 本文介绍了用胶溶法制备透明性超微粒二氧化钛的方法和原理,对产物进行了 x -射线衍射和电镜分析,并讨论了它在有机溶剂中的分散性。

关键词 超微粒; 二氧化钛; 胶溶法

ABSTRACT The principles of transparent ultrafine titanium dioxide particles prepared with the peptization method are introduced in this paper. The effects on ultrafine particles are discussed, the products are tested by X-ray analysis and electronic microscopy, and the dispersity of the ultrafine titanium dioxide particles in the organic solvents is examined.

KEY WORDS ultrafine particles; titanium dioxide; peptization method

近年来,由于超微粒在磁、催化、烧结、光学等方面所显示的独特性能,使得它作为新型材料极可能在许多领域中得到广泛的应用。国外已组织了大批物理、化学工作者从事超微粒的合成和新机理的研究。

超微粒二氧化钛,具有良好的耐候性、耐化学腐蚀性,抗紫外线能力强,透明性优异,粒度分布均匀,分散好等特点。可用于抗紫外线吸收剂,化妆品原料,透明性薄膜,包装材料、涂料,润滑剂,树脂油墨着色剂,精细陶瓷,触媒等。近年来日本钛工业公司,日本帝国公司相继开发了超细二氧化钛,并在宇部工厂建立了年产数吨的中试装置,并把开发超微粒二氧化钛新产品列为重要科研课题之一^[1,2]。国内对超微粒二氧化钛的研制尚处于空白,还未引起足够的重视。

利用传统的生产二氧化钛的方法,如硫酸法,盐酸法和氯化法^[3]不可能制得超微粒二氧化钛。目前国外合成超微粒二氧化钛的主要方法有固相法,气相法和液相等^[4]。固相法靠超微粉碎难于制得粒度均匀在100nm以下超微粒,气相法技术和材质要求高,而液相法则是制备超微粒较为简便可行的方法,本文采用的胶溶法属于液相法范畴之一,现概述如

本文于1988年7月13日收到

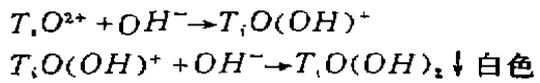
*系应用化学系84级毕业生

下。

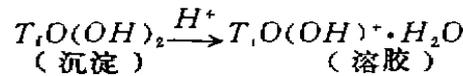
一、化学原理和工艺流程

化学原理简示如下：

沉淀反应：



胶溶反应：



热处理：

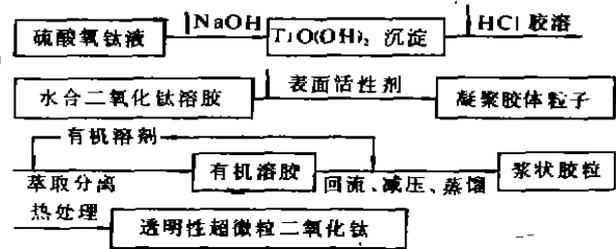


图1 超微粒二氧化钛制备工艺流程

以净化后的硫酸氧钛液为原料，其工艺流程如图1所示：^[5]

二、实验与结果

1. 液胶制备及其稳定性

经沉淀后的 $TiO(OH)_2$ 白色沉淀，水洗除去可溶性 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 等杂质离子后，加入一定浓度、一定体积的HCl溶液胶溶，在60℃以上水浴上胶溶约40分钟即可得到透明的无色二氧化钛水溶胶。

胶溶温度与HCl浓度的关系如图2所示：

阴影区：胶溶效果良好区

阴影上区：过热溶胶凝聚沉淀区

阴影左及下区：不能胶溶区。

实验表明，即使在胶溶效果良好区域内，也存在胶体的稳定性严重不平衡，在胶液温度高，胶溶剂浓度大的区间，溶胶的稳定性明显变差，即常温下稳定存在时间明显变短。若胶溶温度和胶溶剂浓度控制适当，可制得稳定性高透明性好的水溶胶，静置10天后也未见出现混浊。

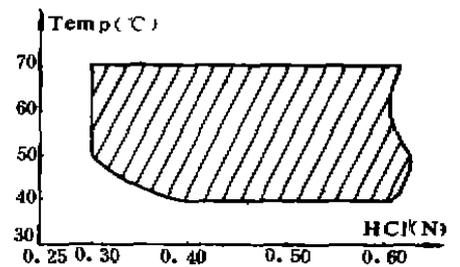


图2 胶液区域图

2. 萃取分离

取上面制得的阳性二氧化钛水溶胶，加入阴离子表面活性剂如DBS使溶胶胶粒转化成憎水性凝聚，然后加有机溶剂剧烈振荡冲洗，使胶体粒子转入到有机相中，与水相分离即得透明性有机溶胶。其原理如图3所示。

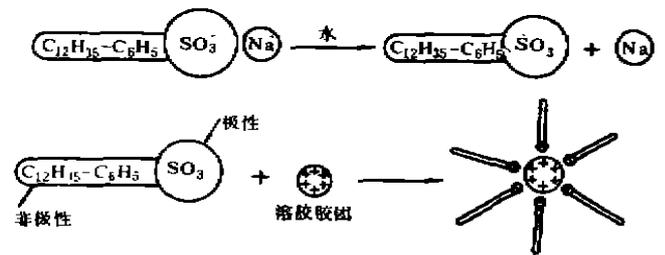


图3 表面活性剂与胶团作用

在萃取分离过程中,表面活性剂用量是否适当,对钛的迁移率有影响,其相互关系见表1。

表1 不同浓度的胶溶剂和DBS用量对迁移率的影响

胶溶剂 HCl 的浓度(M)	DBS 用量(毫升)	迁 移 率 (%)
0.3	47.5	94.8
0.4	45.0	89.1
0.5	40.0	85.3
0.6	35.0	56.5

注:表中所取水溶胶各为100毫升。

钛的迁移率按下式计算:

$$T = Q_1 \times 100 / W_1$$

T——钛的迁移率

Q_1 ——有机溶胶中总钛含量*

W_1 ——水溶胶中总钛含量*

由表可见,随胶溶剂浓度的增大,DBS用量减少,钛迁移率下降,作者认为在胶溶过程中,可能有部分被胶溶剂溶解而形成 $[Ti(H_2O)_6Cl]^{3+}$ 、 $[Ti(H_2O)_5Cl_2]^{2+}$ 、 $[Ti(H_2O)_4Cl_3]^+$ 、 $[Ti(H_2O)_3Cl_4]$ 以及 $[Ti(H_2O)_2Cl_5]^-$ 、 $[TiCl_6]^{2-}$ 等系列配合物,因而迁移率下降。

对于一定浓度和体积的胶溶剂,DBS用量与迁移率的关系如表2所示:

表2 DBS用量与迁移率的关系

DBS 用 量 (毫升)	28.5	30.0	31.5	34.0	36.5
迁 移 率 (%)	59.5	89.1	84.6	73.7	55.4

并图示如下:

1 区: 萃取不完全区

2 区: DBS最佳量区

3 区: 双层吸附区。

* 水溶胶中总钛量的测定法: 取一定量水溶胶经蒸发干固后加入浓硫酸和硫酸铵加热溶解,用铝还原——硫酸铁铵法滴定。

有机溶胶中总钛量的测定法: 用分液漏斗取出全部有机溶胶,蒸发干固后在700°C作1小时焙烧,使DBS分解,然后用浓硫酸和硫酸铵加热溶解焙烧物,用前述法进行测定。

3. 回流、减压蒸馏及热处理

将萃取分离后的有机溶胶,在低于有机溶剂沸点下经迴流除去吸附水后再减压蒸馏除去有机溶剂,在200—220°C进行热处理即得无色的二氧化钛超微粉末。

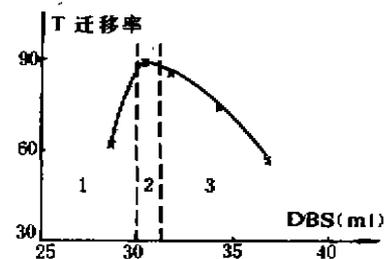


图4 DBS用量与迁移率的关系

三、产品分析

试制产品加入各种有机溶剂中，其分散性能见表3。

表3 超微粒二氧化钛在有机溶剂中的分散性

液 剂	二 甲 苯	甲 苯	苯	环 己 烷	庚 烷
分散级数	D	D	D	D	D
液 剂	正 辛 醇	正 戊 醇	正 丁 醇	丙 三 醇	乙 醇
分散级数	D	D	D	N	S
液 剂	甲 醇	乙 醚	四 氯 化 碳	丙 酮	
分散级数	N	D	D	D	

D——分散性能好，无色透明状。

S——部分分散，有浑浊现象。

N——不分散或分散性差。

结果表明，产品在大多数有机溶剂中具有良好的分散性和透明性。

经x—射线衍射分析，图上有一小峰，证明有小部分晶态存在，大部分为无定形。

产品经冶金及材料工程系电镜室电镜分析，二氧化钛超微粒呈球状，粒度接近100Å。化学分析表明产品中钛含量为58.4%

1987.5-2 CuKα(Mono) 35KV-30mA 4 min
0.5 sec 1 -1 -11.3 mm



图5 超微粒二氧化钛的X-ray衍射图

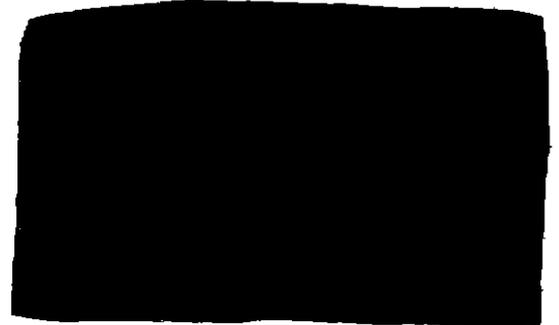
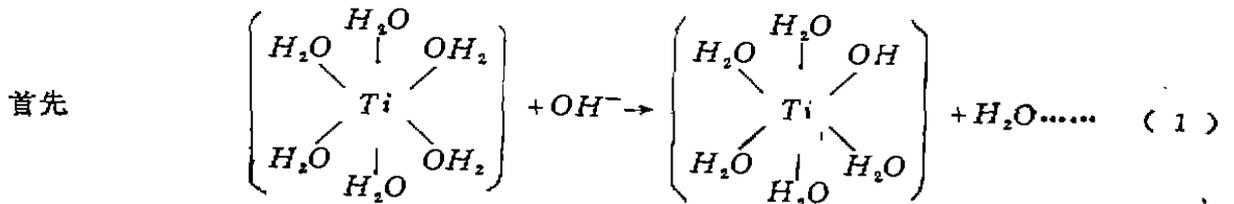


图6 超微粒二氧化钛的电镜照片

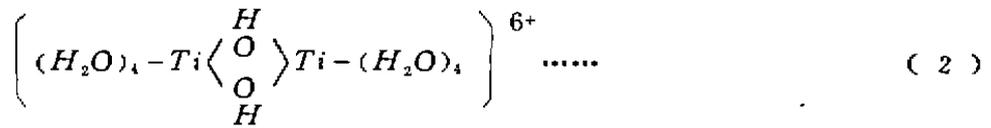
四、讨 论

1. 溶胶的稳定性

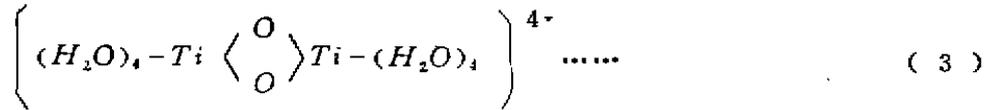
本实验制取超微粒二氧化钛，其关键在于高效地调制出透明性水合二氧钛溶胶。此溶胶为 $nTiO_2 \cdot nH_2O$ 的桥式配合物复杂结构，依维涅尔的配合物理论^[9]，作者认为沉淀胶溶机理如下：



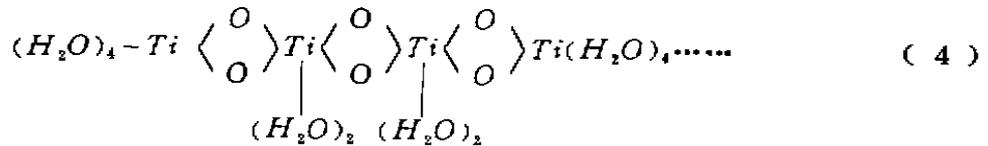
再由 2 个 OH 基为媒介游离 2 个水分子生成双核钛—OH 基双桥式配合物



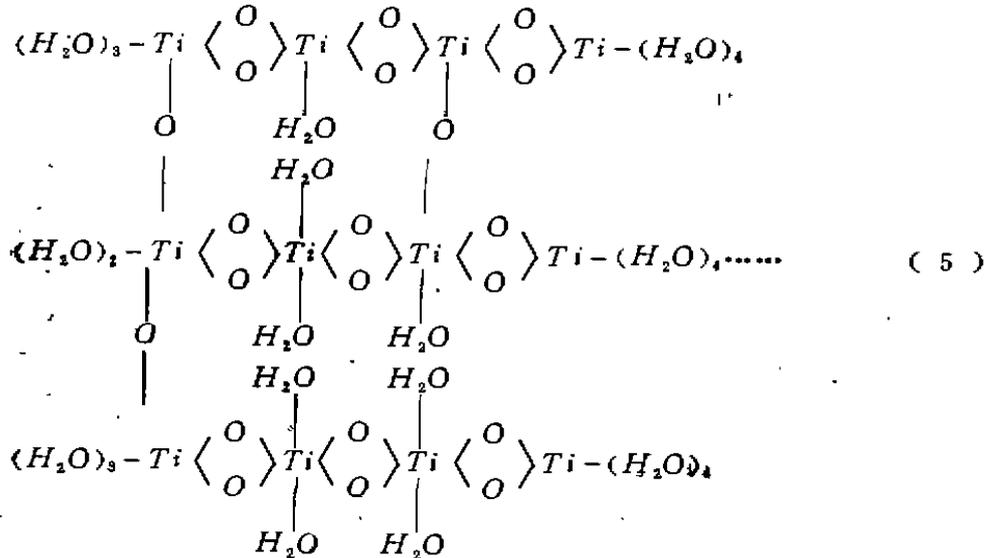
OH 基双桥式配合物从 OH 上依次失去 2 个氢离子，则生成稳定的氧配 (O×O) 键双桥式配合物，



二氧 (Dio×O) 基双桥式配合物中的水分子脱离成为 OH 基，则进一步配合形成四氧基 (Tetra O×O) 桥式多核配合物，

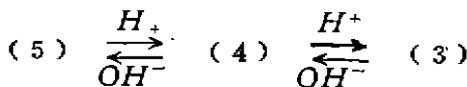


OH 基和 O×O 基桥式配合物依次形成多核配合物，最后结合成网状或锁状的配合物，



(5) 首先成长为胶态状，最后开始沉淀。

胶溶过程可看成上述过程的逆过程。



胶核即 (3)、(4) 的平衡产物

胶核吸附 H⁺ 后形成扩散双电层结构如图 7 所示。

胶体的稳定性由其结构所决定，同时胶粒或胶团全部是溶剂化的，由于胶粒带电及溶剂化的结果，也导致了溶胶稳定性增高。

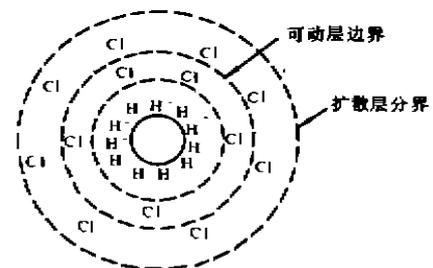


图 7 胶团结构示意图

2. DSB用量对迁移率的影响

由图4可知，在DSB最佳用量2区，两相分层快，水相澄清度高，有机溶胶透明性好。此时阳性胶粒表面电荷全部被阴离子表面活性剂所覆盖，如图8(b)所示。若DSB用量不足，溶胶中有部分表面正电荷未全部被表面活性剂所覆盖，如图8(a)所示，这就导致了溶胶在有机相中分散性差，疏水性不足，萃取不完全，迁移率低。若DSB用量过多，产生双层吸附，如图8(c)所示，水相为乳白，有机溶胶透明性差，迁移率也低。

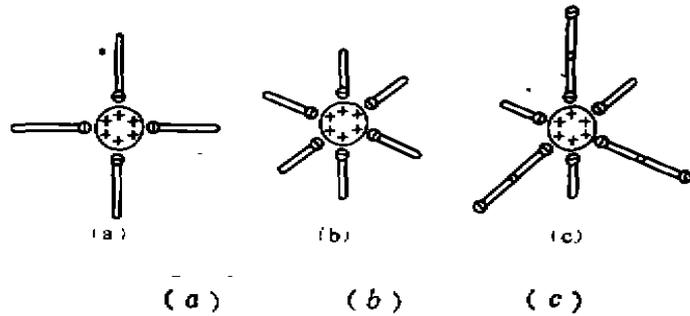


图8 DSB与胶团作用图

结 语

以胶溶法制取超微粒二氧化钛，实验表明具有以下优点：

1. 制得溶胶透明性好，稳定性高，产品分散性好，透明度高。
1. 制备所用有机溶剂可回收循环使用。
3. 无无机付产物，产品纯度高。但原钛液用碱沉淀出 $TiO(H_2O)_2$ 时防止 $Fe(OH)_3$ 共沉，若条件控制不当，会影响产品色相。

参 考 文 献

- [1] 苏威译，超细二氧化钛，无机盐工业，1987，(5)：42
- [2] 苏威译，精细二氧化钛，无机盐工业，1985，(1)：43
- [3] Fredric W. I/E C, 1959, 51(5)：669—670
- [4] 伊藤征司郎，粉体工业，1987，19(5)：29—37
- [5] 伊藤征司郎，色材，1984，57(6)：305—308
- [6] J. Barksdale., Titanium, 1949, 148