

纳米 TiO₂ 粉体分散工艺优化

胡海霞^{1,2}

(1. 浙江工业职业技术学院 纺织工程学院, 浙江 绍兴 312000; 2. 浙江理工大学 材料与纺织学院, 浙江 杭州 310018)

摘要:为了充分利用纳米 TiO₂ 粉体的光催化特性,采用物理分散与化学分散相结合的方法,以蒸馏水为介质,对纳米 TiO₂ 粉体进行均匀分散;用体积沉降率评价法优选最佳分散剂,并通过正交实验得出纳米 TiO₂ 粉体的最佳分散工艺条件;采用透射电镜和激光衍射粒度仪对分散效果进行表征。结果表明,纳米 TiO₂ 粉体的最佳分散工艺条件如下:纳米 TiO₂ 粉体的质量分数为 1%,以质量分数分别为 0.5%、1%的聚丙烯酰胺、聚乙二醇为复合分散剂,分散液 pH 为 7.0,高速剪切乳化机作用时间为 30 min,转速为 5 000 r/min,超声波作用时间为 10 min;分散液中纳米 TiO₂ 粉体的粒径主要集中在 30~50 nm,粒径分布均匀,分散效果稳定。

关键词: 纳米 TiO₂ 粉体;分散工艺;分散剂;优化

中图分类号: TB383, TQ134.1[†]

文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2014)02-0068-04

Optimization of Dispersion Process for TiO₂ Nano-powders

HU Haixia^{1,2}

(1. Department of Textile Engineering, Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000; 2. School of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: To make full use of the photocatalytic property of TiO₂ nano-powders, the methods of physical and chemical dispersion were combined to make TiO₂ nano-powders steady dispersed using the distilled water as medium. The best dispersant was selected by the method of volume sedimentation rate evaluation. The best dispersion process conditions of TiO₂ nano-powders were concluded by the orthogonal experiments. The dispersion effect of TiO₂ nano-powders was characterized by TEM and laser diffraction particle size analyzer. The results show that the best dispersion process conditions of TiO₂ nano-powders are that the mass ratio of TiO₂ nano-powders is 1%, taking ammonium polyacrylate and polyethyleneglycol as the compound dispersant with mass ratios of 0.5% and 1%, pH value of the dispersed solution is 7.0, the high shear action time is 30 min, the revolution is 5 000 r/min and the ultrasonic action time is 10 min. The particle size of TiO₂ nano-powders in the dispersed solution is mainly concentrated between 30 to 50 nm with uniform particle size

收稿日期:2013-08-30,修回日期:2013-09-25。

基金项目:浙江省绍兴市科技局计划项目(公益性技术应用研究计划项目),编号:2012B70014。

作者简介:胡海霞(1982—),女,讲师,博士研究生,研究方向为纳米光催化材料及其在纺织中的应用。E-mail: 15167019298@163.com。

distribution and steady distribution effect.

Key words: TiO₂ nano-powder; dispersion process; dispersant; optimization

在诸多的纳米半导体光催化剂中,纳米 TiO₂ 粉体具有化学性质稳定,光照后不发生光腐蚀,无害、无毒,光催化活性高,反应条件温和等优点,备受研究者的关注^[1-2]。在实际应用中,纳米 TiO₂ 粉体因表面能大、比表面积大、表面配位不足等特性,分散到介质中时很容易出现团聚问题,从而失去了纳米微粒应有的特性^[3-4]。本文中根据静电稳定机制和空间位阻等分散原理,通过正交实验优选最佳的分散剂和分散工艺,制备均匀稳定分散的纳米 TiO₂ 粉体光催化剂,并采用透射电镜和激光衍射粒度仪对分散效果进行表征。

1 实验

1.1 材料与仪器

主要材料包括:纳米 TiO₂ 复合粉体,粒径为 30~50 nm,浙江省杭州万景新材料有限公司;月桂酸钠(C₁₂H₂₃NaO₂),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;聚氧乙烯山梨糖醇酐单油酸酯(C₂₄H₄₄O₆),化学纯,天津市登峰试剂厂;十二烷基苯磺酸钠(C₁₈H₂₉NaSO₃),化学纯,天津市福晨化学试剂厂;六偏磷酸钠((NaPO₃)₆),分析纯,天津市登峰试剂厂;三乙醇胺(C₆H₁₅NO₃),分析纯,天津市纵横兴工贸有限公司化工试剂分厂;聚乙二醇(HO(C₂H₄O)_nH)、聚丙烯酰胺((C₃H₅NO)_n),分析纯,天津市化学试剂六厂;蒸馏水,自制。

主要仪器包括:BME100LX-S 型高剪切乳化机,上海威宇机电制造有限公司;D40-2F 型电动搅拌机,浙江省杭州仪表电机厂;JY98-3D 型超声波细胞粉碎机,浙江省宁波新芝生物科技股份有限公司;Mastersizer 2000 型激光粒度仪,英国马尔文公司;JEM-3010 型透射电镜(TEM),日本电子株式会社;BS110S 型电子天平,北京赛多利斯天平有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 分散机理与方法

纳米粉体在水中分散的 3 个步骤如下:水润湿颗

粒聚集体; 在机械作用下聚集体被打开为独立的原生粒子或较小聚集体; 通过物理包覆或化学反应稳定原生粒子或较小聚集体, 阻止颗粒再次聚集^[5]。分散法有物理分散和化学分散法^[3]。物理分散法主要借助外界的冲击力打开团聚体之间的软团聚, 实现粒子的分散。化学分散法主要在进行物理分散的同时添加合适的分散剂和分散介质, 增大粒子的润湿力, 改变颗粒表面的电性质以阻止或减少分散粒子的再次团聚。

实验中采用高速剪切乳化机的剪切力和超声波的空化作用将纳米颗粒团聚体之间的作用力打开, 使粉体颗粒均匀分散^[6], 同时选择合适的分散剂改变粒子的表面性能, 以达到稳定分散的效果。

1.2.2 实验设计方案

实验主要分为 2 个部分: 一是分散剂的选择; 二是针对最佳分散剂进行实验, 以分散液 pH、乳化时间、乳化机剪切转速和超声波超声时间为影响因素, 设计 L₉(3⁴) 的正交实验方案, 以分散液的体积沉降率为评价指标, 对实验结果进行极差分析, 得出最佳分散工艺参数。

1.2.3 分散液的制备

先将分散剂加入到蒸馏水中, 搅拌均匀后加入纳米 TiO₂ 粉体, 搅拌, 调节 pH; 将搅拌均匀的混合液用高速剪切乳化机乳化一定的时间; 将高速剪切后的混合液置于超声波细胞粉碎机中, 设定超声作用时间, 将采用不同种分散剂分散的整理液在相同条件下放入带有刻度的试管中静置 7 d, 然后观察记录。

1.2.4 分散效果的评价

纳米粉体在液相中分散效果的评价方法常采用体积沉降法、电镜测试法以及粒度仪测试法。实验中先采用体积沉降法确定分散剂的类型, 用正交实验优化分散工艺中的各工艺参数, 对最佳实验方案制备的分散液, 通过 TEM 与激光衍射粒度仪进行测试, 更准确、清晰地表征纳米 TiO₂ 粉体在分散液中的分散效果。

2 结果与讨论

2.1 分散剂的选择

2.1.1 单组分分散剂

分散剂的浓度直接影响分散效果。选择实验参数如下: TiO₂ 质量为 1 g, 去离子水体积为 100 mL, 高速剪切乳化机转速为 4 000 r/min, 剪切作用时间为 30 min, 超声波功率为 1 000 W, 作用时间为 10 min。将 7 种不同的分散剂分别对纳米 TiO₂ 粉体进行分散实验, 然后在相同条件下, 放入带有刻度的试管中静置 7 d, 计算上层清液占整个分散液的体积分数即体积沉降率来衡量分散效果的好坏, 体积沉降率越小, 分散效果越好。根据实验所得数据得出分散剂质量与体积沉降率的关系如表 1 所示。由表可知, 分散剂用量对纳米粉体分散效果的影响几乎呈相同的趋势, 即每种分散剂体现出的共同趋势如下: 纳米 TiO₂ 粉体分散液的体积沉降率开始随着分散剂浓度的增大而减小, 当分散剂浓度达到一定数值后, 沉积率反而随着分散剂浓度的增大而增大, 表明每种分散剂都有一个最佳浓度值。7 种分散剂的最佳质量用量为 1.0~1.5 g, 即分散剂质量分数为 1%~1.5% 时, 纳米粉体的体积沉降率均较小, 其中以聚乙二醇的分散效果最理想, 其纳米 TiO₂ 粉体体积沉降率最小值为 0.27%, 分散剂在整个分散体系中的质量分数为 1%。

分散剂的主要作用是润湿纳米颗粒表面。当分散剂浓度为最佳值时, 分散稳定性最好, 润湿效果最佳; 小于最佳浓度值时, 分散剂不能充分润湿颗粒表面, 不利于颗粒分散; 大于最佳浓度值时, 颗粒过饱和和吸附, 颗粒表面的亲水性下降, 不利于有效分散^[7]。

2.1.2 复合分散剂

根据各分散剂的不同性质和查阅相关资料, 把它们进行两两复合, 观察其分散效果。复合分散剂 A、B、C、D、E、F、G、H、I 的组分配比及沉降 7 d 不同复合分散剂对纳米 TiO₂ 粉体分散效果的体积沉降率比如表 2 所示。由表可知, 相对于单组分分散剂, 复合分散剂

表 1 不同分散剂在不同用量下的体积沉降率
Tab. 1 Volume sedimentation rate of different dosage dispersants

分散剂 质量/g	体积沉降率/%						
	C ₂₄ H ₄₀ O ₆	C ₆ H ₁₅ NO ₃	C ₁₂ H ₂₃ NaO ₂	C ₁₈ H ₂₉ NaSO ₃	(NaPO ₃) ₆	HO(C ₂ H ₄) _n H	(C ₃ H ₅ HO) _n
0.5	0.56	0.52	0.48	0.55	0.67	0.42	0.42
1.0	0.36	0.30	0.42	0.63	0.52	0.27	0.38
1.2	0.39	0.31	0.35	0.69	0.43	0.29	0.36
1.5	0.33	0.29	0.28	0.67	0.45	0.35	0.43
1.8	0.37	0.30	0.38	0.72	0.53	0.46	0.48
2.0	0.42	0.33	0.45	0.78	0.66	0.57	0.58
2.5	0.45	0.35	0.56	0.88	0.78	0.68	0.71

· 粉体纳米技术 ·

表 2 不同复合分散剂的组分配比及体积沉降率

Tab. 2 Composition dosage and volume sedimentation rate of different compound dispersants

复合分散剂编号	复合分散剂的组成及质量配比	复合分散剂总质量分数/%	体积沉降率/%
A	$m(\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6) : m((\text{NaPO}_3)_6) = 1 : 1$	1.5	0.28
B	$m(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3) : m((\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})_n) = 1 : 1$	1.5	0.31
C	$m(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NaO}_2) : m(\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}) = 1 : 1$	2.0	0.25
D	$m(\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaOS}_3) : m((\text{NaPO}_3)_6) = 1 : 1$	1.5	0.35
E	$m(\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6) : m(\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}) = 1 : 1$	2.0	0.68
F	$m(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NaO}_2) : m((\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})_n) = 1 : 1$	1.5	0.24
G	$m((\text{C}_3\text{H}_5\text{NO})_n) : m(\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}) = 1 : 2$	1.5	0.15
H	$m(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NaO}_2) : m(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3) = 2 : 1$	1.5	0.22
I	$m(\text{C}_{24}\text{H}_{44}\text{O}_6) : m(\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NaO}_2) = 2 : 1$	1.5	0.25

注:沉降时间为 7 d。

的分散效果明显改善,尤其是复合分散剂 G(聚丙烯酸铵为 0.5 g,聚乙二醇为 1.0 g)的分散效果有较大突破,体积沉降率仅为 0.15%。其原因是分子量较大的聚乙二醇吸附在颗粒表面,高分子长链在介质中充分伸展成厚度为几纳米到几十纳米的吸附层,颗粒的相互聚集被空间位阻效应有效阻止。聚丙烯酸铵高分子链可离解的基团使其带电,吸附在颗粒表面可增大其带电量,除了位阻效应,还有静电稳定机理,因此分散性提高。使用复合分散剂能使各类分散剂优势互补,能够使其具有静电稳定的同时具有空间位阻的功能,这两方面协同作用的结果是使颗粒的分散效果更稳定。

2.2 分散工艺正交实验

根据分散剂优化选择的实验结果,选择聚乙二醇与聚丙烯酸铵的质量比为 1:2 的复合分散剂作为最终分散剂对纳米 TiO_2 粉体进行分散实验。设计 $L_9(3^4)$

正交实验表及分析结果如表 3 所示。由表可知,分散工艺影响因素由主到次为分散液 pH、超声波作用时间、剪切机转速、剪切作用时间。最优方案如下:分散液 pH 为 7.0,剪切作用时间为 30 min,剪切机转速为 5 000 r/min,超声波作用时间为 10 min,这样工艺条件下的 TiO_2 粉体体积沉降率最小为 0.14%。pH 因素的影响最大,原因可以用静电机制解释:pH 的调节使颗粒表面集聚电荷形成双电层,粒子之间的吸引力被双电层间的排斥力有效抵消,有利于微粒分散^[8-9]。其次是超声波的超声时间,原因是超声时间过短,达不到充分分散的目的;相反,如果超声波能量大,作用时间过久,就会导致温度升高,增大颗粒碰撞概率,能够导致颗粒二次团聚^[10]。

2.3 分散效果表征

为了更好地说明分散效果,对纳米 TiO_2 粉体分散前的状态进行表征,结果如图 1(a)所示。将最佳实验方

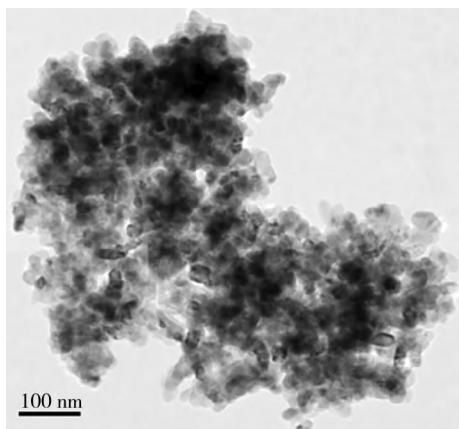
表 3 分散工艺参数正交实验及极差分析结果

Tab. 3 Orthogonal test result of dispersion process parameter

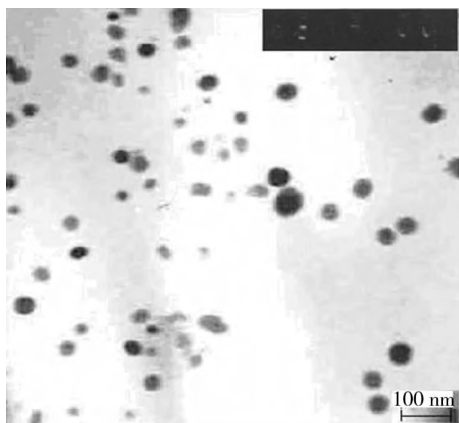
项目	分散液 pH	剪切机转速/($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	剪切作用时间/min	超声波作用时间/min	上层清液的体积分数/%
实验 1	9	4 000	20	10	0.22
实验 2	9	5 000	30	5	0.23
实验 3	9	3 000	40	15	0.24
实验 4	5	4 000	30	15	0.22
实验 5	5	5 000	40	10	0.21
实验 6	5	3 000	20	5	0.28
实验 7	7	4 000	40	5	0.20
实验 8	7	3 000	20	15	0.18
实验 9	7	5 000	30	10	0.14
T_{i1}	0.69	0.64	0.68	0.57	
T_{i2}	0.71	0.58	0.59	0.71	
T_{i3}	0.52	0.70	0.65	0.64	
K_{i1}	0.230	0.213	0.227	0.190	
K_{i2}	0.237	0.193	0.197	0.237	
K_{i3}	0.173	0.233	0.217	0.213	
极差 R	0.064	0.040	0.030	0.047	

注: T_{i1} 为第 i 列中 1 水平所对应实验测试的指标(体积沉降率)之和, T_{i2} 、 T_{i3} 以此类推, i 取值 1、2、3、4; K_{i1} 为 T_{i1} 的平均值。

案制备的 TiO₂ 分散液, 采用 TEM 和激光衍射粒度仪进行测试和表征, 结果如图 1(b) 所示。可以看出, 分散前纳米粉体处于团聚状态; 通过上述分散方法得到的分散液中, 纳米 TiO₂ 粉体团聚颗粒基本被全部打开, 粒径分布范围较窄, 粒径主要集中在 30~50 nm。激光粒度测试结果显示, 粒径为 31.6 nm 的粒子的平均粒子数分数为 18.9%, 粒径为 42.8 nm 的平均粒子数分数为 51.2%, 粒径为 52.7 nm 的平均粒子数分数为 29.9%。



(a) 分散前



(b) 分散后

图 1 TiO₂ 纳米粉体分散前、后的透射电镜图像Fig. 1 TEM images of TiO₂ nano-powders before and after dispersion

3 结论

1) 基于粉体分散理论, 分别进行单分散剂与复合分散剂对纳米 TiO₂ 粉体分散效果的比较, 采用体积沉降率评价方法选出分散效果最好的分散剂为聚丙烯酸铵与聚乙二醇的质量比为 1:2 的复合分散剂, 分散液放置 7 d 后粉体的体积沉降率仅为 0.15%。

2) 利用正交实验和极差分析, 得出影响纳米 TiO₂ 粉体分散效果的最佳的分散工艺参数如下: 分散液 pH 为 7.0, 剪切乳化机的作用时间为 30 min, 转速为 5 000 r/min, 超声波作用时间为 10 min。

3) 通过扫描电镜和激光衍射粒度分析仪对分散液进行测试表明, 所得到的分散液中纳米 TiO₂ 粒子分散稳定, 粒径主要分布在 30~50 nm。

参考文献 (References):

- [1] YU J C, LIN J, KWOK R W M. Ti_{1-x}Zr_xO₂ solid solutions for the photocatalytic degradation of acetone in air[J]. Journal of Physical Chemistry: B, 1998, 102 (26): 5094-5098.
- [2] 李红娟, 何唯平. 纳米二氧化钛分散性能与光催化活性研究[J]. 涂料工业, 2010, 40 (1): 29-33.
- [3] 马文有, 田秋, 曹茂盛, 等. 纳米颗粒分散技术研究进展: 分散方法与机理: 1[J]. 中国粉体技术, 2002, 8 (3): 31-34.
- [4] 王兰君. 石灰法生产氢氧化镁工艺研究[J]. 盐业与化工, 2010, 39 (6): 22-23.
- [5] 吴敏, 程秀萍, 葛明桥. 纳米 SiO₂ 的分散研究[J]. 纺织学报, 2006, 27 (4): 85-87.
- [6] 彭牛生, 刘维良, 刘绍洋. 多壁碳纳米管负载纳米二氧化钛的制备及其分散性研究[J]. 材料工程, 2010 (增刊 2): 377-380.
- [7] 孙静, 高濂, 郭景坤. 分散剂用量对几种纳米氧化锆粉体尺寸表征的影响[J]. 无机材料学报, 1999, 14 (3): 465-469.
- [8] 程海斌, 刘桂珍, 李立春, 等. 纳米 Fe₃O₄ 的电位和分散稳定性[J]. 武汉理工大学学报, 2003, 25 (5): 4-6.
- [9] 周细应, 李卫红, 何亮. 纳米颗粒的分散稳定性及其评估方法[J]. 材料保护, 2006, 39 (6): 59-62.
- [10] 贾晓林, 谭伟. 纳米粉体分散技术发展概况[J]. 非金属矿, 2003, 26(4): 3-5.