

纳米 TiO₂ 有机表面改性的研究

姚 超^{*,1,2} 丁永红² 林西平² 杨绪杰¹ 陆路德¹ 汪 信¹

(¹ 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

(² 江苏工业学院, 常州 213016)

摘要: 利用硅烷偶联剂(KH-550)对表面包覆氧化硅的金红石相纳米 TiO₂ 进行了有机表面改性。采用红外光谱(IR)、X 射线光电子能谱(XPS)、热分析(TG-DTA)、BET、透射电镜(TEM)、润湿性和分散性实验等对表面改性前后的纳米 TiO₂ 进行了表征。红外光谱和 X 射线光电子能谱表明, KH-550 以化学键合的方式结合在纳米 TiO₂ 的表面, 并形成了有机包覆层。经测量, 纳米 TiO₂ 表面的 KH-550 的质量分数约为 2.0%。讨论了产生 KH-550 理论包覆量与实际包覆量差异的原因。TEM、TG 和 BET 得出的结果显示, 在纳米 TiO₂ 有机表面改性过程中存在明显的团聚现象, 改进分散纳米 TiO₂ 的方法是提高有机改性效果的关键。润湿性实验和分散性实验表明, 经 KH-550 表面改性的纳米 TiO₂ 同时具有亲水性和亲油性。

关键词: 纳米 TiO₂; KH-550; 有机表面改性; 分散性

中图分类号: O614.41[†]; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)05-0638-05

Study on Organic Surface Modification of Nanosized TiO₂

YAO Chao^{*,1,2} DING Yong-Hong² LIN Xi-Ping² YANG Xu-Jie¹ LU Lu-De¹ WANG Xin¹

(¹ School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

(² Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016)

Abstract: The surface organic modification of nanosized TiO₂ pre-coated with silica in the rutile phase with silane coupling reagent KH-550, was studied. The prepared samples were characterized by FTIR, XPS, BET, TEM, TG and DTA techniques. According to the spectra of FTIR and XPS, it was inferred that the KH-550 was bound on the surface of nanosized TiO₂ particles and an organic coating layer also formed. The mass fraction of KH-550 on the surface of nanosized TiO₂ was measured to be about 2.0%. The influence factors which resulted in difference between experimental quantity and theoretical quantity of KH-550 bound on the surface of nanosized TiO₂ were discussed. Data from TEM, TG and BET indicated that there was an obvious agglomeration in the process of modification and that the improvement of dispersive methods of nanosized TiO₂ was the key to the improvement of the surface organic modification result. The wetting and dispersivity experiment showed that nanosized TiO₂ modified with KH-550 had both hydrophilicity and lipophilicity.

Key words: nanosized TiO₂; KH-550; organic surface modification; dispersivity

纳米 TiO₂ 是一种重要的无机功能材料, 广泛应用于随角异色涂料、屏蔽紫外线、光电转换、光催化等领域。当纳米 TiO₂ 用于光电转换和光催化材料时, 主要考虑的是其反应活性; 当纳米 TiO₂ 作为紫

外线屏蔽剂而用于防晒化妆品、涂料、塑料、化纤、橡胶等时, 则希望其具有良好的光化学稳定性和分散性。纳米 TiO₂ 的耐久性主要是通过无机表面处理实现的。对纳米 TiO₂ 的无机表面处理通常用液相沉积

收稿日期: 2004-10-25。收修改稿日期: 2005-01-27。

国家自然科学基金(No.50372028, No.50373019), 江苏高新技术(No.BG2002011)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: yc518@263.net

第一作者: 姚 超, 男, 36 岁, 副教授, 博士研究生; 研究方向: 纳米材料的制备及表面处理。

法,即采用SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂、ZnO、Fe₂O₃等多种金属氧化物对纳米TiO₂进行单组分包覆或多组分复合包覆^[1-3]。纳米TiO₂经过无机表面处理之后,表面呈亲水性,适合于极性体系中使用。但如果加入非极性体系中时,则难以分散,不能体现纳米TiO₂的特殊功能。为改善纳米TiO₂在有机体系的相容性和分散性,改进添加纳米TiO₂复合体系的性能,还必须对纳米TiO₂进行有机表面处理^[4]。目前,大多研究者利用脂肪酸或表面活性剂对纳米TiO₂进行有机表面改性的研究很少,且多以专利形式出现^[8,9],理论研究更鲜有报道。本文首先利用氧化硅对金红石相纳米TiO₂进行无机表面处理,然后再用硅烷偶联剂(KH-550)对纳米TiO₂进行有机表面改性,研究了硅烷偶联剂在纳米TiO₂表面的存在形式和键合状态,有机表面处理前后纳米TiO₂表面性质的变化。

1 实验部分

1.1 试剂

四氯化钛(工业级,天津化工厂),碳酸钠(A.R.),浓盐酸(A.R.),浓硫酸(A.R.),硅酸钠(A.R.),醋酸(A.R.),硅烷偶联剂 KH-550(NH₂-CH₂-CH₂-CH₂-Si(OC₂H₅)₃,南京曙光化工厂)。

1.2 仪器与分析表征

利用美国 Nicolet460 型傅立叶红外光谱仪表征纳米TiO₂表面的红外光谱的变化;采用英国 VG 公司的 ESCALAB MK II X 射线光电子能谱仪 (Al K α 为激发源)探测改性前后纳米TiO₂表面的元素组成和电子结合能变化;热分析由 SDT Q600 热分析仪(美国 TA 公司)表征,空气气氛,升温速率为 10 °C·min⁻¹;比表面积在 ASAP2010MC 氮吸附仪上(美国 Micromeritics 公司)测试;改性前后纳米TiO₂粒子的形貌由 H-800 透射电子显微镜(日本 Hitachi 公司)观察。ME-100 高剪切混合乳化机(南通罗斯混合设备有限公司),KQ2200DB 型数控超声波清洗器(昆山超声波仪器厂)。

1.3 实验过程

1.3.1 纳米TiO₂的无机表面处理

金红石相纳米TiO₂按文献^[10]中的方法合成。将合成的纳米TiO₂滤饼配成 50 g·L⁻¹ 的悬浮液,用 1 mol·L⁻¹ 的硅酸钠水溶液把悬浮液的 pH 值调节到 9.5,先用乳化机高速分散 30 min 再超声分散 30 min,然后升温至 85 °C。在搅拌的同时,向纳米TiO₂

悬浮液中并流滴加 1 mol·L⁻¹ 的硅酸钠水溶液和 1 mol·L⁻¹ 的稀硫酸,维持反应温度 85 °C, pH=9.0~10.0,滴加速度 1.0~1.2 mL·min⁻¹,硅酸钠的用量为 $m(\text{SiO}_2):m(\text{TiO}_2)=3:10$,硅酸钠水溶液滴完后,熟化 30 min,用 1 mol·L⁻¹ 的稀硫酸调节 pH=7.0,继续搅拌 30 min。过滤,用去离子水洗涤除去可溶性盐,然后用正丁醇对所得滤饼进行共沸蒸馏,脱除其中的水分,最后,将纳米TiO₂置于马弗炉中,在 700 °C 下煅烧 2 h,即得到经氧化硅表面包覆的纳米TiO₂粉体。

1.3.2 纳米TiO₂的有机表面改性

将经氧化硅表面包覆的纳米TiO₂粉体配制成 50 g·L⁻¹ 的悬浮液,用 $w=5\%$ 的醋酸水溶液调节 pH=4.0,先用乳化机高速分散 30 min 再超声分散 30 min,移入 500 mL 的三口烧瓶中,加入 $m(\text{KH-550}):m(\text{SiO}_2/\text{TiO}_2)=1:5$ 的硅烷偶联剂,放在恒温水槽中维持反应温度 80 °C,在快速搅拌的条件下反应 4 h,然后过滤、洗涤,滤饼在 100 °C 下干燥 12 h,粉碎后即得到经 KH-550 改性的样品。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 是 KH-550 和有机表面改性前后纳米TiO₂的红外光谱图。由图 1 可见,未改性纳米TiO₂粉体在波数为 1089.7 cm⁻¹ 处有很强的 Si-O-Si 键振动吸收峰,在波数为 950 cm⁻¹ 左右出现了 Ti-O-Si 键的振动吸收峰^[11],这说明纳米TiO₂表面存在大量氧化硅,且氧化硅与TiO₂间存在化学键的作用。经 KH-550 表面改性后,纳米TiO₂粉体在波数 2926.8 cm⁻¹、1471.1 cm⁻¹ 和 1390.1 cm⁻¹ 处均出现与 KH-550 相

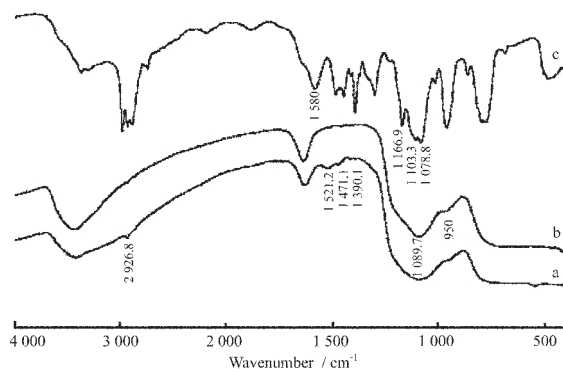


图 1 纳米TiO₂和KH-550的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of nanosized TiO₂ and KH-550
a: nano-titania coated with SiO₂ and modified with KH-550; b: nano-titania coated with SiO₂; c: KH-550

对应的吸收峰,而未改性纳米 TiO_2 粉体则不存在上述吸收峰,这说明纳米 TiO_2 的表面存在 KH-550。改性后, 1089.7 cm^{-1} 处的 Si-O-Si 键振动吸收峰的明显变宽也说明了 KH-550 的存在,这是由于 KH-550 中的 Si-O-C 键在波数为 1078.8 cm^{-1} 、 1103.3 cm^{-1} 和 1166.9 cm^{-1} 处有 3 个强的吸收峰,与 Si-O-Si 键振动吸收峰在同一吸收带上, Si-O-C 键与 Si-O-Si 键吸收峰的叠加造成了波数为 1089.7 cm^{-1} 峰的宽化。另外,有机表面改性后, N-H 弯曲振动吸收峰向低波数移动($1580 \rightarrow 1521.2$),这可能是表面改性剂中的氨基转化成铵离子造成的。由于 Si-O-Si 键和 Ti-O-Ti 键的强宽吸收带的影响,无法判断 KH-550 是否与纳米 TiO_2 表面的氧化硅发生了化学反应,产生了新的化学键,因此,需要借助 XPS 进一步研究。

2.2 XPS 分析

对有机表面改性前后的纳米 TiO_2 进行了 XPS 分析。以污染碳(电子结合能 284.6 eV)为内标,得到图 2~4。由图 2 可见,表面改性后,在结合能为 401.0 eV 处出现了 N1s 的峰,这与红外光谱分析相一致,表明纳米 TiO_2 的表面存在 KH-550。由图 3 可见,有机表面改性后, $\text{Ti}2p_{3/2}$ 的结合能几乎不变,但 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 峰变低。这是由于氧化硅的表面包覆使核体 TiO_2 与 KH-550 之间有一隔离层,有机表面改性对 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 影响极小。 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 峰变低是由于 XPS 探测深度只有 5 nm 左右,而 KH-550 的表面改性产生了有机包覆层,使纳米 TiO_2 表面的总包覆层厚度增加(未处理前,纳米 TiO_2 表面只有氧化硅的包覆层),导致 TiO_2 中 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 的信号减弱。XPS 的表面元素分析显示,有机表面改性以后, $n(\text{Si}):n(\text{Ti})$ 的值由 1.105 增加至 1.228 ,这也说明了有机包覆层的存在和 $\text{Ti}2p_{3/2}$ 信号的减弱。由图 4 可见,有机改性前后 $\text{Si}2p$ 的结合能分别为 102.7 eV 和 102.4 eV 。包覆氧化硅以后,纳米 TiO_2 颗粒表面主要由氧化硅组成,存在大量 Si-O-H;有机表面改性时,改性剂分子中 $-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 会水解生成 $-\text{Si}(\text{OH})_3$, $-\text{Si}(\text{OH})_3$ 再与纳米 TiO_2 表面存在的 Si-O-H 发生反应,形成 Si-O-Si 键。 $\text{Si}2p$ 向低能方向位移是由于一方面 Si 的电负性比 H 的小,造成 O 和 Si 的周围的电子密度增加,屏蔽效应增加,使 Si-O-Si 中的 $\text{Si}2p$ 的电子结合能比 Si-O-H 的低。另一方面, $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ 中的烃基有给电子效应,使 $\text{Si}2p$ 的电子屏蔽效应增加,从而也导致 $\text{Si}2p$ 的电子结合能降低。此外,改性前后, $\text{Si}2p$ 的峰宽不同,也说明了不同化学环境 Si 的存在。因此, XPS 分

析表明,有机表面改性后,纳米 TiO_2 的无机包覆层表面外还存在 KH-550 的有机包覆层, KH-550 与纳

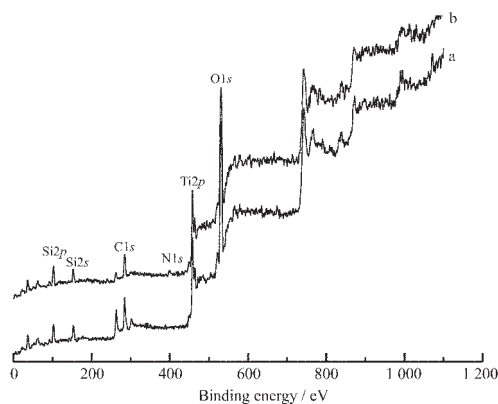


图 2 样品的 XPS 宽程扫描谱

Fig.2 XPS spectra

a: nano-titania coated with SiO_2 ; b: nano-titania coated with SiO_2 and modified with KH-550

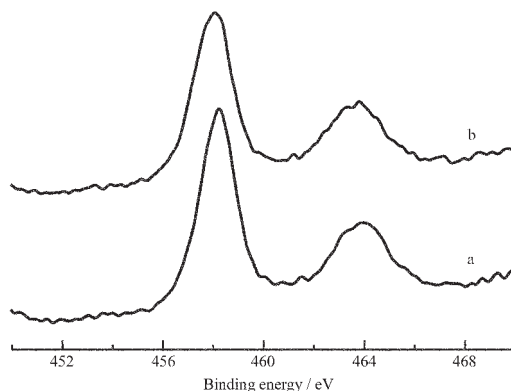


图 3 $\text{Ti}2p$ 的 XPS 谱

Fig.3 XPS spectra of $\text{Ti}2p$

a: nano-titania coated with SiO_2 ; b: nano-titania coated with SiO_2 and modified with KH-550

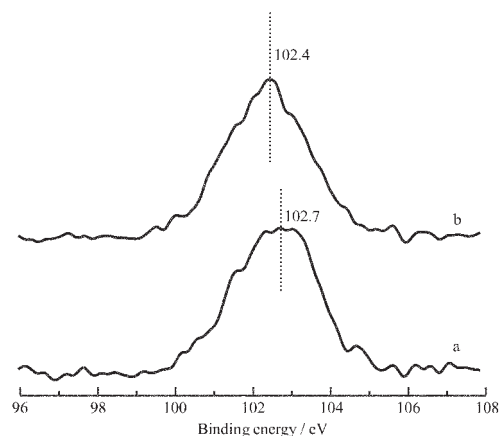


图 4 $\text{Si}2p$ 的 XPS 谱

Fig.4 XPS spectra of $\text{Si}2p$

a: nano-titania coated with SiO_2 ; b: nano-titania coated with SiO_2 and modified with KH-550

米TiO₂表面发生了化学反应,产生了Si-O-Si键。

2.3 热分析

KH-550改性前后纳米TiO₂粉体的TG和DTA曲线分别如图5和图6所示(空气气氛,升温速率为10℃·min⁻¹)。由图5可见,在200℃以下,未经改性的纳米TiO₂失重率约2.85%,主要为纳米粒子表面的吸附水;经KH-550改性后,在同样温度范围内的失重率为1.75%,吸附水量明显减少,说明改性后纳米粒子表面的疏水性增加。在200~600℃之间,未经改性的纳米TiO₂失重率约1.17%,主要为纳米粒子表面的羟基减少所致。经KH-550改性后失重率约为3.2%,主要为纳米TiO₂粒子表面的KH-550燃烧造成的,对应DTA曲线250~434℃之间有一明显的放热峰,而未经改性的纳米TiO₂则无热效应出现。热分析表明纳米TiO₂表面包覆约有2.0%~3.2%的KH-550,但这只占KH-550投料量的12.0%~19.3%。实验中还发现,当 $m(\text{KH-550}):m(\text{TiO}_2)$ 为1:10~3:10时,纳米TiO₂表面接枝的KH-550量基本不

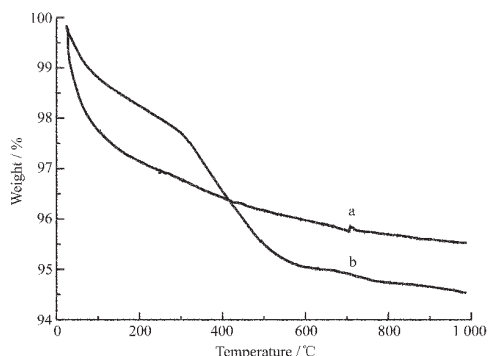


图5 KH-550改性前后纳米TiO₂粉体的TG图

Fig.5 TG curves of nanosized TiO₂

a: nano-titania coated with SiO₂; b: nano-titania coated with SiO₂ and modified with KH-550

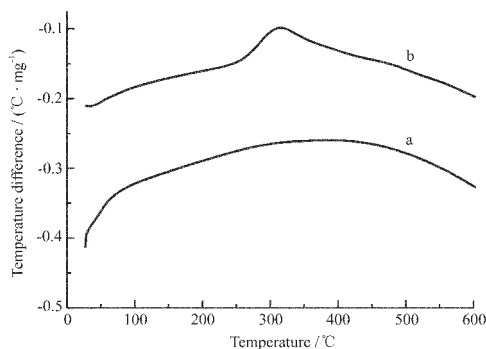


图6 KH-550改性前后纳米TiO₂粉体的DTA图

Fig.6 DTA curves of nanosized TiO₂

a: nano-titania coated with SiO₂; b: nano-titania coated with SiO₂ and modified with KH-550

变。KH-550的理论用量可根据(1)式计算^[2]:

$$m(\text{O}):m(\text{T})=A_{\text{T}}/A_{\text{O}} \quad (1)$$

式中, $m(\text{O}):m(\text{T})$ 为改性剂与核体质量比, A_{T} 为改性前核体的比表面积($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), A_{O} 为改性剂的最小包覆面积($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。已知KH-550的最小包覆面积为 $354 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,改性前,纳米TiO₂的比表面积是 $95.59 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,计算出KH-550理论用量是 $m(\text{KH-550}):m(\text{TiO}_2)=0.27$ 。造成KH-550的实际包覆量与理论用量差别的原因有以下几点:首先是纳米粒子的团聚现象,由于纳米TiO₂粒子小,表面能高,极易形成团聚体,在表面改性前,虽经超声和高剪切机械分散,也无法确保把纳米TiO₂分散成单个粒子状态,相当部分纳米TiO₂是以团聚体形式被包覆起来(见TEM分析),因此纳米TiO₂具有的实际反应面积要比比表面积小得多。其次,已接枝到纳米TiO₂表面的KH-550分子会产生空间位阻作用,使未反应的KH-550分子无法接近纳米TiO₂表面。另外,无机表面处理后,为了使氧化硅包覆层与纳米TiO₂核体结合得更加紧密,进行了700℃的热处理,这会使纳米TiO₂粒子表面的活性羟基数量减少。

2.4 TEM分析

图7为KH-550改性前后纳米TiO₂粒子分散于

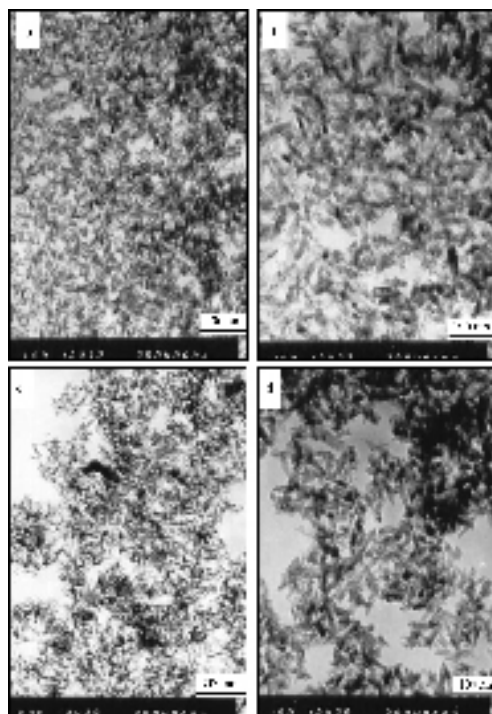


图7 纳米TiO₂的TEM照片

Fig.7 TEM images of the nanosized TiO₂ powder

a, b: nano-titania coated with SiO₂; c, d: nano-titania coated with SiO₂ and modified with KH-550

水中的 TEM 照片(未包覆氧化硅纳米 TiO_2 的形貌参见文献^[10])。由图 7 可见, 纳米 TiO_2 粒子呈长条状, 长 40~60 nm, 宽 10~20 nm 左右; 有些纳米粒子聚集成团聚体, 团聚体的尺寸为 100~300 nm, 可能有一部分包覆反应是在团聚体上进行的。因此, 如何在表面处理过程中提高分散性, 是下一步研究工作的重点。图 7 还显示, 有机表面改性后, 纳米 TiO_2 粒子团聚现象并未加剧, 反而分散性有所改善, 这可能是因为: 一方面是 KH-550 分子中的氨基具亲水性; 另一方面是纳米 TiO_2 粒子接枝的有机长链具有空间位阻作用, 可以起一定的防团聚作用。

2.5 润湿性实验

润湿性实验采用毛细管浸透速度法。将一定量的纳米 TiO_2 粉体装入下端用脱脂棉封闭的玻璃管内, 压紧至固定的刻度, 然后将测量管垂直放置, 并使下端与液体接触, 测量液体浸润粉体层的高度和时间^[13]。根据 Washburn 方程

$$h^2 = \frac{C r \sigma \cos \theta}{2 \eta_L} t \quad (2)$$

式中, h 为液体浸润粉体层的高度, C 为常数, t 为液体浸润粉体层的时间, r 为粉体颗粒间孔隙毛细管的平均半径, σ 为液体表面张力, θ 为前进润湿角, η_L 为液体的粘度。 h^2 与 t 之间符合直线关系, 直线斜率越大, 粉体表面与溶剂间的润湿性越强。图 8 给出了改性前后纳米 TiO_2 与水的 $h^2 \sim t$ 关系。由图 8 可以看出, 经 KH-550 改性后纳米 TiO_2 与水的 $h^2 \sim t$ 的斜率明显小于未改性纳米 TiO_2 的斜率, 说明改性后纳米 TiO_2 的表面性质发生了变化, 纳米 TiO_2 表面的疏水性增加。

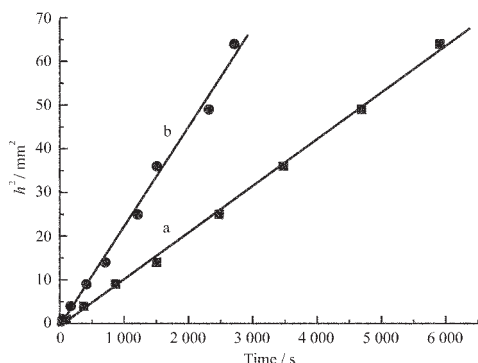


图 8 改性前后纳米 TiO_2 与水的 $h^2 \sim t$ 关系

Fig.8 $h^2 \sim t$ plot of the nanosized TiO_2 powder and water
a: nano-titania coated with SiO_2 and modified with KH-550; b: nano-titania coated with SiO_2

2.6 分散性实验

称取一定量改性前后的纳米 TiO_2 样品分别加

入去离子水和正己烷中, 超声分散 30 min, 装入比色管(外贴刻度), 竖直放在试管架上, 观测不同时间纳米 TiO_2 的沉降高度和沉降体积。发现改性前的纳米 TiO_2 只能分散于水中, 而不能分散在正己烷中; 而改性后的纳米 TiO_2 在水和正己烷中均能分散, 并且在水中的分散稳定性比未改性的纳米 TiO_2 要好。这表明改性前的纳米 TiO_2 表面具有亲水性, 改性后的纳米 TiO_2 表面同时具有亲水性和亲油性。这是由于改性剂分子中氨基是极性基团, 而烃基是非极性基团造成的。改性后, 纳米 TiO_2 在水中分散性的改善是由于纳米 TiO_2 表面接枝了改性剂分子, 使纳米 TiO_2 粒子间的势垒增加, 在一定程度上抑制了因纳米粒子相互碰撞而引起的凝并现象。

参考文献:

- [1] ZHAO Xu(赵旭), YANG Shao-Feng(杨少凤), ZHAO Jing-Zhe(赵敬哲), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese University)*, **2000**, **21**(11):1617~1620
- [2] ZOU Jian(邹建), GAO Jia-Cheng(高家诚), WANG Yong(王勇), et al. *Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao(Chinese J. Mater. Sci. & Eng.)*, **2004**, **22**(1):71~73
- [3] Okuda H, Futamata H, Sakai A, et al. *JP 06 345438[P]*, **1994**.
- [4] YAO Chao(姚超), YANG Guang(杨光), LIN Xi-Ping(林西平), et al. *Riyong Huaxue Gongye(China Surfactant Detergent & Cosmetics)*, **2004**, **34**(4):252~255
- [5] Nussbaumer R J, Caseri W, Tervoort T, et al. *Journal of Nanoparticle Research*, **2002**, **4**:319~323
- [6] ZOU Ling(邹玲), WU Xue-Dong(乌学东), CHEN Hai-Gang(陈海刚), et al. *Wuli Huaxue Xuebao(Acta Phys. -Chim. Sinica)*, **2001**, **17**(4):305~309
- [7] LI Zong-Wei(李宗威), ZHU Yong-Fa(朱永法). *Huaxue Xuebao(Acta Chim. Sinica)*, **2003**, **61**(9):1484~1487
- [8] Deusser H, Kerner D, Meyer J, et al. *US 5415936[P]*, **1995**.
- [9] Kerner D, Meyer J. *DE 19929845 [P]*, **2001**.
- [10] YAO Chao(姚超), WU Feng-Qin(吴凤芹), LIN Xi-Ping(林西平), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chin. J. Inorg. Chem.)*, **2003**, **19**(12):1311~1316
- [11] Leboda R, Gunko V M, Marciniak M, et al. *J. Colloid Interface Sci*, **1999**, **218**:23~39
- [12] ZHENG Shui-Lin(郑水林). *Surface Modification of Powder* (粉体表面改性). Beijing: China Building Materials Industry Press, **1995**.
- [13] SHENG Zhong(沈钟), WANG Guo-Ting(王国庭). *Colloid and Surface Chemistry*(胶体与表面化学). Beijing: Chemical Industry Press, **1997**.