

有机表面修饰温度对纳米二氧化钛微结构的影响

姚超^{1,2}, 丁永红², 李为民², 王茂华², 陆路德¹, 汪信¹

(1. 南京理工大学 软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094; 2. 江苏工业学院 化工系, 常州 213164)

摘要: 首先制备出纳米二氧化钛水分散液, 然后通过蒸馏的方法, 把纳米二氧化钛粒子由水分散液转移到溶有硬脂酸的甲苯溶液中, 以确保纳米二氧化钛在有机相中进行表面修饰. 然后升温到不同的温度, 利用硬脂酸对纳米二氧化钛进行有机表面修饰, 研究了有机表面修饰温度对纳米二氧化钛微结构的影响. 采用红外光谱 (FT-IR)、X 射线光电子能谱 (XPS)、热分析 (TG-DTG)、X 射线粉末衍射 (XRD) 和透射电镜 (TEM) 等对有机表面修饰前后的纳米二氧化钛进行分析表征. 结果表明, 硬脂酸与纳米二氧化钛表面之间存在双齿配位方式的化学键作用, 硬脂酸在纳米二氧化钛表面形成了均匀的单分子化学修饰层. 随着表面修饰温度的升高, 纳米二氧化钛的晶粒逐渐长大, 硬脂酸在纳米二氧化钛表面的化学包覆量逐渐下降, 硬脂酸分子间排列更加紧密, 硬脂酸包覆层由 1 nm 变为 2 ~ 3 nm. 表面修饰温度对硬脂酸与纳米二氧化钛表面的结合方式影响不大.

关键词: 纳米二氧化钛; 硬脂酸; 微结构; 修饰温度

中图分类号: O614; TB383

文献标识码: A

Effect of Organic Modification Temperature on the Microstructure of Nanoscale Titania

YAO Chao^{1,2}, DING Yong-Hong², LI Wei-Min², WANG Mao-Hua¹, LU Lu-De¹, WANG Xin¹

(1. Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: Nanoscale titania aqueous dispersion was prepared firstly, and then nano-titania particles was transfered into methylbenzene in which stearic acid was dissolved from water by distillation so that the surface modification was carried out in organic system. Nanoscale titania was modified with stearic acid at different temperatures. The samples were characterized by Fourier transform infrared spectra (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and transmission electron microscopy (TEM). The results show that stearic acid is bound on the surface of nanoscale titania by bidentate structure, and even monolayer coverage is obtained. With modification temperature increasing, the crystallite size of nanoscale titania increase, the mass fraction of chemisorbed stearic acid on the surface of nanoscale titania decrease, and the thickness of stearic acid layer changes from 1 nm to 2-3 nm. The modification temperature has little effect on interactions between stearic acid and titania.

Key words: nanoscale titania; stearic acid; microstructure; modification temperature

纳米二氧化钛是一种重要的无机功能材料, 广泛应用于屏蔽紫外线、光电转换、光催化等领域^[1-5]. 纳米二氧化钛表面呈亲水性, 适合于极性体系中使用. 在应用到有机体系中时, 很难分散, 不能发挥纳米二氧化钛的特殊功能. 为了提高其在有机介质中的分散性, 必须对其进行有机表面修饰^[6-9]. Nussbaumer

等^[10]利用十二烷基苯磺酸对金红石型纳米二氧化钛进行表面修饰, 所得产品在甲苯中几乎透明, 可在很广的波长范围内吸收紫外线. 邹玲等^[11]利用溶胶-凝胶法在混合溶剂中制备了硬脂酸表面修饰二氧化钛纳米粒子, 给出了硬脂酸表面修饰二氧化钛纳米粒子的结构模型. 李宗威等^[12]利用表面修饰法合成了

油酸修饰的二氧化钛纳米粒子,研究了油酸浓度对二氧化钛表面覆盖量及在油中分散性能的影响.蒋晓明等^[13]用硬脂酸和己二酸对溶胶-凝胶-超临界干燥法制备的纳米二氧化钛粒子进行表面改性,不仅解决了二氧化钛纳米粒子在有机介质中的分散性问题,而且由于表面修饰层的存在,控制了纳米粒子的进一步长大和团聚.在四球摩擦试验机上考察了表面改性纳米粒子的摩擦学性质,结果表明,脂肪酸修饰的纳米二氧化钛粒子具有突出的减小磨损的性能.温度是纳米二氧化钛有机表面修饰过程中一个关键工艺参数,其对有机表面修饰效果有着重要的影响,但研究有机表面修饰温度对纳米二氧化钛粒径、修饰层厚度和均匀性影响的报道很少.本工作研究了有机表面修饰温度对纳米二氧化钛微结构的影响以及硬脂酸在纳米二氧化钛表面的存在形式和键合状态,同时考察了有机表面修饰前后纳米二氧化钛表面性质和分散性的变化.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硬脂酸(A.R.); 甲苯(A.R.); 金红石相纳米二氧化钛按参考文献^[14]制备,原始粒径:长60~80nm,宽10~15nm,比表面积123.2m²/g.

利用美国 Nicolet460 型傅立叶红外光谱仪表征纳米二氧化钛表面的红外光谱的变化, KBr 压片. 热分析由 SDT Q600 热分析仪(美国 TA 公司)表征,氮气气氛,升温速率 10℃/min,从室温升温至 100℃,恒温 1h,然后升温到 1000℃. 纳米二氧化钛粒子的形貌和包覆层的微观结构由 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)分析. 纳米 TiO₂ 的物相用 D/Max 2500 PC 型 X 射线衍射仪(日本 Rigaku 公司)测定,利用金红石相二氧化钛的(110)面衍射峰的半高宽,由 Scherrer 公式计算其晶粒尺寸. 采用 ASAP2010MC 型氮吸附仪(美国 Micromeritics 公司)测量比表面积. QM-3SP04 球磨机(南京大学仪器厂). KQ2200DB 型数控超声波清洗器(昆山超声波仪器厂).

1.2 实验步骤

实验首先制备出纳米二氧化钛水分散液,然后通过蒸馏的方法,把纳米二氧化钛粒子由水分散液中转移到溶有硬脂酸的甲苯溶液中进行有机表面改性. 具体做法是:取 30g 纳米二氧化钛粉体置于 300mL 氧化铝陶瓷罐中,加入 120g 去离子水和 0.6g 六偏磷酸钠,用氢氧化钠水溶液调节到体系的 pH 值为 9.0 左右,再加入 300g ϕ 1mm 的氧化锆球,在球磨机上以 200r/min 的速度球磨 60min,制得纳米二氧化钛水分散液. 向 500mL 的三口烧瓶中加入 200g

甲苯,然后加入 10g 硬脂酸,加热使硬脂酸完全溶解在甲苯中,最后加入纳米二氧化钛水分散液. 将三口烧瓶置于电热套中,剧烈搅拌并加热至沸点,通过冷凝器将加热产生的蒸汽冷凝,冷凝液通过分液器把甲苯和水分离,水排出系统,而甲苯重新回流到三口烧瓶中. 当蒸汽温度升至甲苯的沸点(约 110.6℃)时,恒温 4h,停止加热,蒸馏过程结束. 将蒸馏所得含纳米二氧化钛的甲苯悬浮液装入内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,在 200~260℃ 下进行溶剂热处理 24h. 冷却至室温,反应产物经固-液分离,分离的固体分散在 60℃ 的无水乙醇中,超声洗涤 30min,固-液分离,如此反复超声洗涤 4 次,再将洗涤所得纳米二氧化钛放在 100℃ 下鼓风干燥 12h,粉碎后即得经硬脂酸表面修饰的样品.

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 是硬脂酸、纯纳米二氧化钛和表面修饰后所得纳米二氧化钛的红外光谱图. 图 1a 为硬脂酸的 FT-IR 谱图,图中 2917.3 和 2849.0cm⁻¹为 C-H 键伸缩振动吸收峰; 2674.6cm⁻¹处的肩峰归属于二聚体之间的氢键; 1701.6cm⁻¹为 C=O 键伸缩振动吸收峰; 1467.0cm⁻¹为 C-H 键变形振动吸收峰; 1186.4~1297.5cm⁻¹为 C-O 键变形振动吸收峰; 939.9cm⁻¹为 O-H 面外弯曲振动吸收峰. 由图 1c 可见,改性后纳米二氧化钛粉体在波数为 2917.0、2849.2 和 1467.0cm⁻¹处均出现了硬脂酸中非极性部分-脂肪族碳链的吸收峰;而相应硬脂酸中极性部分的吸收峰如:2674.6、1701.6 和 939.9cm⁻¹却明显减弱或消失,说明纳米

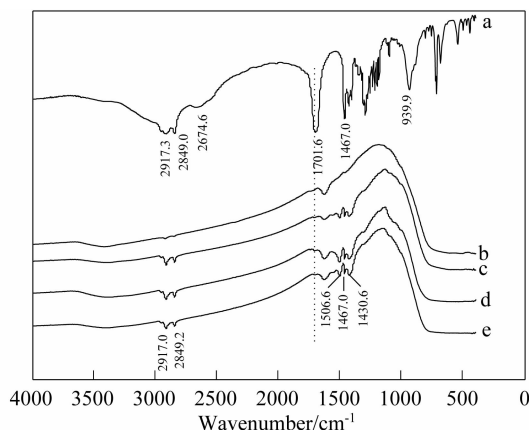


图 1 纳米 TiO₂ 粉体和硬脂酸的红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of nanosized TiO₂ powders and stearic acid

a: Stearic acid; b: Nanosized TiO₂ before modification; c: Nanosized TiO₂ modified with stearic acid at 110.6℃ for 4h; d: Nanosized TiO₂ modified with stearic acid at 200℃ for 24h; e: Nanosized TiO₂ modified with stearic acid at 260℃ for 24h

二氧化钛表面物理吸附的硬脂酸很少. 表面修饰后的纳米二氧化钛在 1506.6 和 1430.6cm^{-1} 处出现了新的强吸收峰, 为羧酸根(COO^-)的不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, $\Delta v(v_{\text{as}} - v_{\text{s}}) = 70\text{cm}^{-1}$, 说明了硬脂酸与纳米二氧化钛表面是以双齿配位方式结合的^[11, 15]. 从图 1 中的 $c \sim e$ 可见, 随着表面修饰温度的升高, 纳米二氧化钛的红外谱变化不大, 表明硬脂酸与纳米二氧化钛表面的化学键合状态没有发生变化.

2.2 XPS 分析

对纯纳米二氧化钛和不同有机表面修饰温度下所得纳米二氧化钛进行了 XPS 分析, 以污染碳(电子结合能 284.6eV)为内标, 得到图 2. 由图 2 的 $\text{C}1\text{s}$ 谱可见, 有机表面修饰后, $\text{C}1\text{s}$ 的峰高明显增大, 说明了纳米二氧化钛表面有机修饰层的存在, 而且有机表面修饰温度越高, 样品中 $\text{C}1\text{s}$ 的信号越强, 表明纳米二氧化钛表面有机修饰层的厚度增加. 图 2 的 $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{Ti}2\text{p}$ 谱显示, 有机表面修饰后, $\text{O}1\text{s}$ 的结合能增加 0.3eV ($529.20 \rightarrow 529.50\text{eV}$), $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 的结合能增加 0.2eV ($457.85 \rightarrow 458.05\text{eV}$). 这是由于纳米 TiO_2 表面存在大量的 $\text{Ti}-\text{OH}$, 部分活性较高的羟基可与硬脂酸中的羧基反应, 当纳米 TiO_2 粒子表面的 $\text{Ti}-\text{OH}$

中的 H 原子被 C 所取代时, 由于 C 原子的电负性比 H 原子的大($\text{H}: 2.20, \text{C}: 2.45$), 会造成 $\text{Ti}-\text{O}-\text{C}$ 结构中 O 原子周围的电子密度减少, 屏蔽效应降低, $\text{O}1\text{s}$ 的电子结合能增加. 由于表面羟基中的 H 原子与 Ti 原子均是间接相连, 所以 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 的结合能的变化相对较小. 从图 3 和图 4 还可以看出, 有机表面修饰温度由 110.6°C 升高到 260°C , $\text{O}1\text{s}$ 和 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 的结合能并未发生变化, 这进一步说明硬脂酸与纳米二氧化钛表面的化学结合方式与有机表面修饰温度无关. 结合 FT-IR 和 XPS 的结果可以得到硬脂酸与纳米二氧化钛表面的化学反应机理, 如图 3 所示.

2.3 热分析

实验结果表明, 硬脂酸的分解温度范围是 $180 \sim 370^\circ\text{C}$, 分解温度峰值是 298°C . 硬脂酸钠的分解温度是 $400 \sim 540^\circ\text{C}$, 分解温度峰值是 495°C . 因此, 分解温度范围的差异可以帮助理解硬脂酸是以游离的硬脂酸还是以硬脂酸盐的形式存在于纳米二氧化钛表面. 不同表面修饰温度下所得纳米二氧化钛粉体的 DTG 和 TG 曲线如图 4 所示. 由图 4 的 DTG 曲线可见, 不同表面修饰温度下所得纳米二氧化钛粉体的 DTG 曲线均为单峰, 且失重变化主要发生在 300°C 以上. 因此, 纳米二氧化钛表面的硬脂酸主要

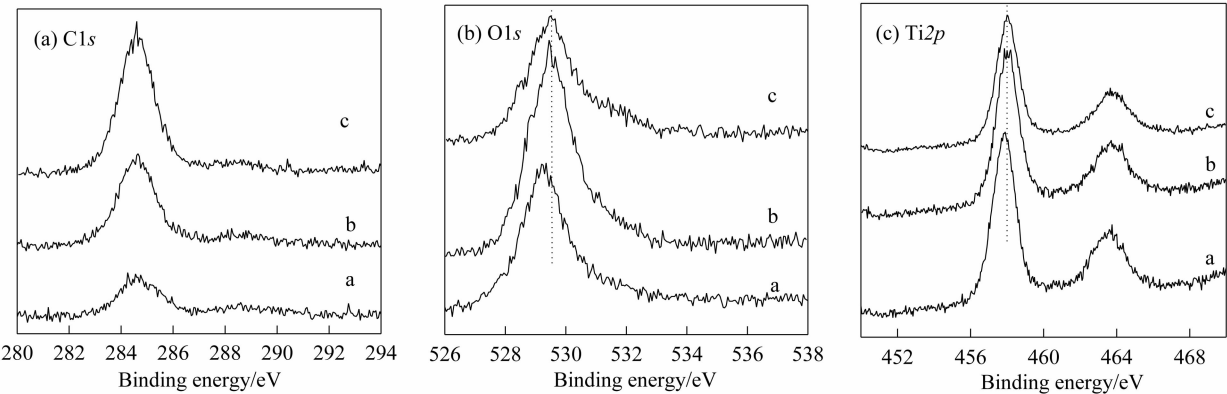


图 2 $\text{C}1\text{s}$ (a)、 $\text{O}1\text{s}$ (b)和 $\text{Ti}2\text{p}$ (c)的 XPS 图谱
Fig. 2 XPS spectra of $\text{C}1\text{s}$ (a), $\text{O}1\text{s}$ (b) and $\text{Ti}2\text{p}$ (c)

a: Nanosized TiO_2 before modification; b: Nanosized TiO_2 modified with stearic acid at 110.6°C for 4h;
c: Nanosized TiO_2 modified with stearic acid at 260°C for 24h

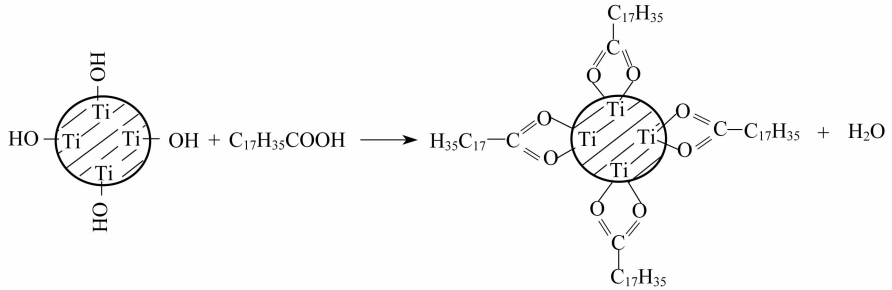


图 3 纳米 TiO_2 和硬脂酸的反应机理示意图
Fig. 3 Reaction mechanism of nanosized TiO_2 with stearic acid

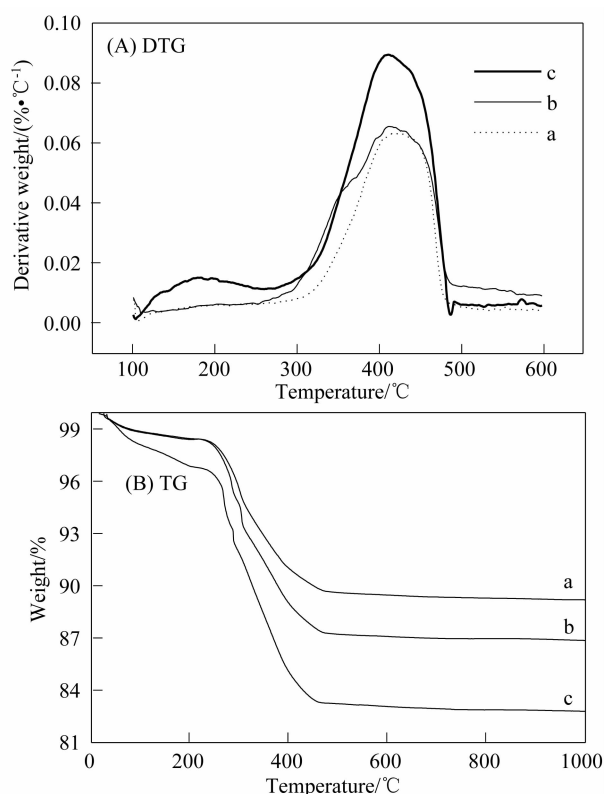


图4 不同表面修饰温度下所得纳米TiO₂的DTG(A)和TG(B)曲线

Fig.4 DTG and TG curves of the nanosized TiO₂ powders modified at different temperatures

(a) Nanosized TiO₂ modified with stearic acid at 260°C for 24h; (b) Nanosized TiO₂ modified with stearic acid at 200°C for 24h; (c) Nanosized TiO₂ modified with stearic acid at 110.6°C for 4h

为化学吸附^[16],这与红外光谱分析相一致.图4中TG曲线显示,随着表面修饰温度的升高,纳米二氧化钛表面化学吸附的硬脂酸量逐渐减少.这是由于随着表面修饰温度的升高,纳米二氧化钛的粒径逐渐长大(见XRD分析),比表面积减小(110、200和260°C下所得样品的比表面积分别为116.4、105.8和79.3m²/g),导致纳米二氧化钛的反应活性点减少.另外,从图4的TG曲线还可以看出,在200°C以下,表面修饰温度为110°C下所得的样品失重率约3.08%,主要为纳米粒子表面的物理吸附水和化学结合水.表面修饰温度为200和260°C下所得的样品失重率分别为1.49%和1.55%,二者基本相等.说明表面修饰温度≥200°C,可以减少纳米二氧化钛粉体的含水量,提高纳米二氧化钛表面的疏水性.

2.4 XRD分析

不同表面修饰温度下所得纳米二氧化钛的XRD图谱如图5所示.由图5可见,表面修饰前后纳米二氧化钛均为金红石相结构,随着表面修饰温度的升高,金红石相纳米二氧化钛的衍射峰逐渐变得尖锐,说明晶粒发育逐渐完善,晶粒尺寸不断长大.

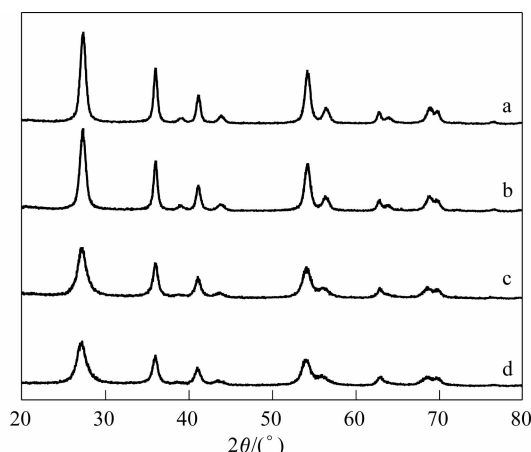


图5 不同表面修饰温度下所得纳米TiO₂的XRD图谱

Fig.5 XRD patterns of the nanosized TiO₂ powders modified at different temperatures

a: At 260°C for 24h; b: At 200°C for 24h; c: At 110.6°C for 4h; d: Before modification

2.5 TEM分析

图6是不同修饰温度下所得纳米二氧化钛的TEM和HRTEM照片.图6(a)表明,纳米二氧化钛呈长条状:长60~80nm,宽10~15nm,远大于XRD的计算结果(7~8nm).说明这是由更细的二氧化钛微晶形成的聚集体,因为纳米微晶粒径小、比表面积大、表面能高,会自发地相互聚集成为一个集合体.图6(c)显示,经过260°C溶剂热处理24h,纳米二氧化钛的颗粒表面已变得光滑,颗粒之间界面变得明显,说明纳米TiO₂微晶已相互溶合成长条状的完整颗粒,晶粒尺寸也相应变大,与XRD结果一致.HRTEM结果表明,纳米二氧化钛表面存在连续的有机修饰层,说明表面修饰效果较好.比较图6中的(b)和(d)还可以发现,110°C下表面修饰层的厚度为1nm左右,而260°C下所得样品的有机修饰层厚度增至2~3nm,接近硬脂酸分子的长度(约为2.5nm)^[17].这证明硬脂酸在纳米二氧化钛表面状态为单分子化学修饰层,且有机表面修饰温度的升高,会使硬脂酸分子之间的排列更加紧密,硬脂酸分子与纳米二氧化钛粒子表面的接触角度趋向于90°.这是由于随着有机表面修饰温度的升高,纳米二氧化钛微晶会相互溶合而长大,比表面积的减少会使化学吸附的硬脂酸分子排列得更加紧密和有序.

3 结论

1) 硬脂酸以双齿配位的方式键合在纳米二氧化钛表面,并形成了均匀的单分子化学修饰层;表面修饰温度虽然对硬脂酸与纳米二氧化钛表面的化学结合方式影响不大,但可以调整纳米二氧化钛粒径,提

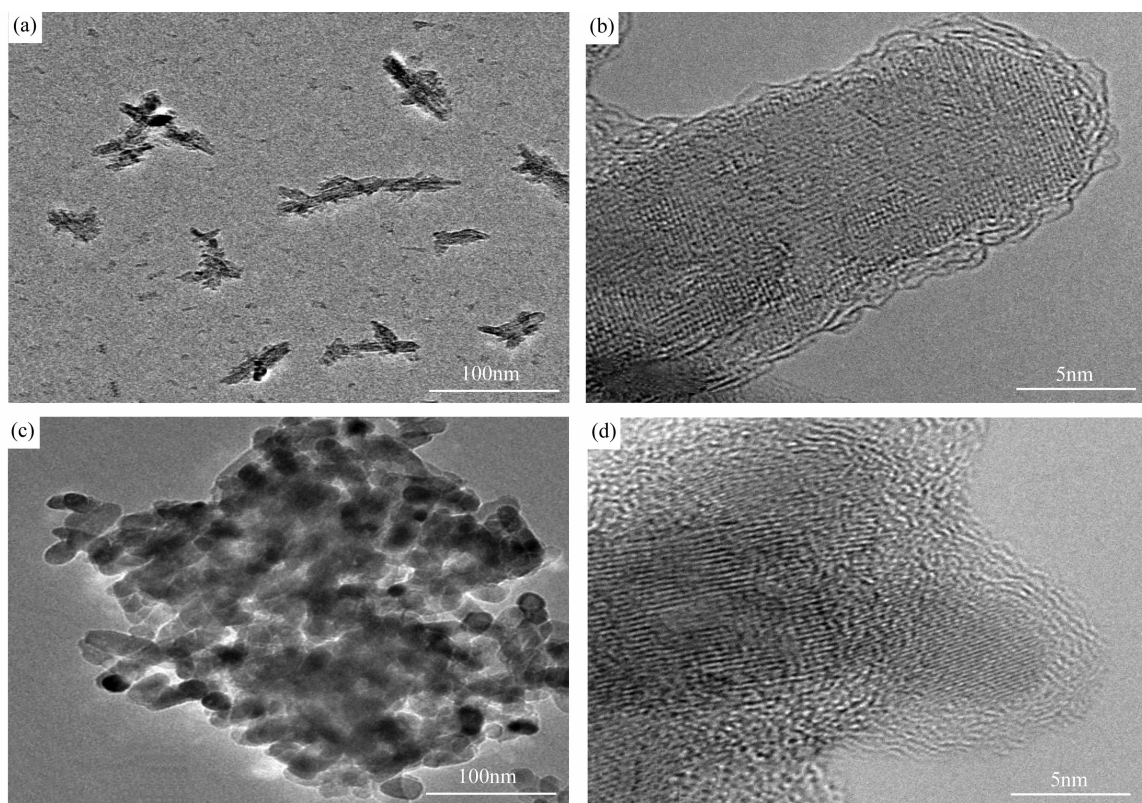


图6 纳米TiO₂的TEM和HRTEM照片

Fig. 6 TEM and HRTEM images of the nanosized TiO₂ powders

(a) and (b) Nanosized TiO₂ modified with stearic acid at 110.6°C for 4h; (c) and (d) Nanosized TiO₂ modified with stearic acid at 260°C for 24h

高纳米二氧化钛表面的疏水性,改善有机表面修饰效果。

2) 随着表面修饰温度的升高,纳米二氧化钛的晶粒逐渐长大,比表面积逐渐减小,硬脂酸在纳米二氧化钛表面的化学包覆量逐渐下降,硬脂酸包覆层明显变厚,硬脂酸分子之间的排列更加紧密。

参考文献:

- [1] Siddiquey I A, Ukaj E, Furusawa T, *et al. Materials Chemistry and Physics*, 2007, **116**(6):162-168.
- [2] Kobayashi M, Kalriess W. *Cosmetics & Toiletries*, 1997, **112**(6): 83-86.
- [3] Kuo C Y, Lu S Y. *Nanotechnology*, 2008, **19**(9):957051-957058.
- [4] Koo H J, Kim Y J, Lee Y H, *et al. Advanced Materials*, 2008, **20**(1): 195-199.
- [5] Yurdakal S, Palmisano G, Loddo V, *et al. Journal of the American Chemical Society*, 2008, **130**(5): 1568-1569.
- [6] 姚超,高国生,林西平,等(YAO Chao, *et al.*). *无机材料学报* (Journal of Inorganic Materials), 2006, **21**(2): 315-321.

- [7] Nakayama N, Hayashi T. *Colloids and Surfaces*, 2008, **317**(1-3): 543-550.
- [8] Thistlethwaite P J, Hook M S. *Langmuir*, 2000, **16**(11): 4993-4998.
- [9] 张立德,牟季美. *纳米材料与纳米结构*. 北京:科学出版社, 2001;2.
- [10] Nussbaumer R J, Caseri W, Tervoort T, *et al. Journal of Nanoparticle Research*, 2002, **4**(4): 319-323.
- [11] 邹玲,乌学东,陈海刚,等. *物理化学学报*, 2001, **7**(4): 305-309.
- [12] 李宗威,朱永法. *化学学报*, 2003, **61**(9): 1484-1487.
- [13] 蒋晓明,王晓勇,陈月珠. *石油学报(石油加工)*, 2002, **8**(1): 61-65.
- [14] Shu Y, Hitoshi H, Daisaku M, *et al. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2004, **163**(1-2): 1-8.
- [15] Lu Y Q, Miller J D. *J. Colloid Interface Sci.*, 2002, **256**(1): 41-52.
- [16] Capelle H A, Britcher L G, Morris G E. *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **268**(2): 293-300.
- [17] 肖方玉,姚钟麒,金道森. *物理化学学报*, 1995, **11**(2): 118-122.