

Study on Surface Modification of Titanium Dioxide

Chenglong Duan^{1,2}, Zhenbin Chen^{1,2*}, Xiaojiao Liu^{1,2}, Xudong Wang^{1,2}, Xueyan Du^{1,2}

¹School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu

²State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu

Email: *zhenbinchen@163.com

Received: May 9th, 2018; accepted: May 17th, 2018; published: May 24th, 2018

Abstract

Surface of titanium dioxide (TiO₂) was modified with silane coupling agent γ -(Methacryloxypropyl) trimethoxy Silane (KH570). The graft ratio (G_r) of TiO₂ was characterized by the silicon molybdenum blue method. Taking the graft ratio of KH570 as an index, effects of pH , the mass ratio of KH570 to TiO₂, reaction time, reaction temperature and the molar number of TiO₂ on the graft ratio were researched through single-factor experiment. The optimum process conditions of surface modification of TiO₂ were as follows: the modification pH was 7.0; the mass ratio of KH570 to TiO₂ was 0.30; the modification time was 24 h; the modification temperature was 45°C and the molar number of TiO₂ was 150. The result of Fourier transform infrared (FTIR) showed that there existed bonding interaction between KH570 and the surface of TiO₂.

Keywords

Titanium Dioxide, Surface Modification, Optimum Process Condition

二氧化钛的表面改性研究

段成龙^{1,2}, 陈振斌^{1,2*}, 刘晓娇^{1,2}, 王旭东^{1,2}, 杜雪岩^{1,2}

¹兰州理工大学材料科学与工程学院, 甘肃 兰州

²兰州理工大学省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州

Email: *zhenbinchen@163.com

收稿日期: 2018年5月9日; 录用日期: 2018年5月17日; 发布日期: 2018年5月24日

摘要

以硅烷偶联剂 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570)为改性剂对二氧化钛进行表面改性, 采用硅

*通讯作者。

钼蓝法对KH570的接枝率(Gr)进行表征,以接枝率为考察指标通过单因素实验研究了反应pH、KH570与二氧化钛的质量比、反应时间、反应温度、二氧化钛目数对接枝率的影响。实验所得最佳改性工艺条件为:改性pH为7.0, KH570与TiO₂质量比为0.30, 改性时间24 h, 改性温度45℃, 二氧化钛的最佳尺寸150目。红外结果表明KH570与二氧化钛表面发生了键合作用。

关键词

二氧化钛, 表面改性, 改性工艺

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

二氧化钛(TiO₂)作为一种重要的无机化工材料,不仅具有较高的化学活性[1],良好的可见光透过性[2],较高的抗紫外能力[3],而且无毒,理化性质稳定,成本低廉,比表面积较大[4],因此在光催化[5]、生物工程[6]、材料学[7]、微电子学[8]、化工等领域[9]具有广泛应用。TiO₂粒子表面含有丰富的羟基,亲水性十分明显,但是在有机体系中分散性差、易于团聚[10],限制了TiO₂在改性聚合物方面的应用。因此,在聚合物/二氧化钛复合材料的制备过程中需要通过有机表面改性来改善二氧化钛在聚合物体系中的相容性和分散性[11]。目前主要的有机表面改性方法有聚合物包覆法[12]、表面活性剂法[13]和偶联剂法[14]。聚合物包覆法是聚合物单体在TiO₂粒子表面发生聚合,完成对粒子的包覆,减少了粒子之间的相互作用力,该方法可以使TiO₂粒子的团聚现象得到缓解,但是包覆时需要先对无机粒子进行改性处理[15]。表面活性剂法是通过阴离子、阳离子或者非离子表面活性剂,对TiO₂进行表面处理,利用表面活性剂独特的性质改善TiO₂表面的极性,从而使TiO₂的团聚和疏油现象得到缓解,目前常用的表面活性剂有十二烷基苯磺酸钠、月桂酸钠、硬脂酸等,有报道指出阴离子表面活性剂的复配体系对TiO₂的改性效果最好。偶联剂作为一种双功能试剂也经常用于TiO₂的改性,其改性过程是利用TiO₂表面的羟基与偶联剂水解后的醇羟基发生反应,偶联剂包覆在TiO₂表面,一方面降低了TiO₂的表面能,另一方面亲油端提高了二氧化钛与有机溶剂或聚合物的亲和力。常用的偶联剂有钛酸酯类、铝酸酯类以及硅烷类偶联剂[16]。硅烷偶联剂因其种类多样,反应简单易操作,被广泛应用于TiO₂的改性。相较于聚合物包覆法和表面活性剂法,硅烷偶联剂法反应条件温和可控,改性后的TiO₂不仅表现出良好的亲油性,而且与聚合物的相容性也得到了增强,是一种较为经济且实用的改性方法。

本文首先对二氧化钛表面进行预处理,然后使用硅烷偶联剂KH570对二氧化钛进行表面改性,使用紫外分光光度计以及傅立叶红外光谱仪分别对KH570的接枝率和结构进行表征,最后通过响应面分析法对改性工艺进行了优化。

2. 实验

2.1. 实验药品及仪器

实验药品:二氧化钛(金红石型 TiO₂, 兰州广源化工有限公司);硅烷偶联剂 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH570, AR, 武汉晨矽化学有限公司);甲醇(CH₃OH, 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司);盐酸(HCl, 分析纯, 浙江航浩化工有限公司);钼酸铵(H₈MoN₂O₄, 分析纯, 廊坊天科生物科技有

限公司); 浓硫酸(浓 H_2SO_4 , 分析纯, 浙江航浩化工有限公司); 冰乙酸(CH_3COOH , 分析纯, 天津市富宇精细化工); L-抗坏血酸(VC, 天津市德恩化学试剂有限公司)。

主要仪器: UV-752N 紫外可见分光光度计; CP225D 型电子天平; DZF-6050 型真空干燥箱; 78HW-1 型恒温磁力加热搅拌器; HH-1 电热数显恒温水浴锅; KQ5200DE 数显台式超声波清洗仪; NicoletNEXUS 670 型傅里叶红外光谱仪; 上海雷磁 PHS-3C 型 pH 计。

2.2. KH570 标准曲线的绘制

准确配置 $5.000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KH570 标准溶液, 将该标准液分别稀释为 $0.600 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.700 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.75 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.8 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.85 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的不同浓度的标准液。然后在波长 660 nm 分别检测各标准溶液的吸光度, 显色方法为硅钼蓝法[17], 记录数据并绘制标准曲线见图 1。标准曲线的回归方程为: $A = 1.044C - 0.5522$, $R^2 = 0.9994$ 。式中, A 代表溶液吸光度, $C(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ 对应于各标准溶液浓度。

2.3. 改性二氧化钛的制备

二氧化钛的前处理: TiO_2 在使用前需要进行酸化处理, 用 $3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 浸泡 TiO_2 24 h, 然后用蒸馏水抽滤、洗涤至 pH 为 7.0, 将其置于 110°C 真空干燥箱中, 干燥 24 h。

二氧化钛的改性: 准确称取 1.000 g TiO_2 粒子, 加入 60 mL 的 KH570 甲醇溶液, 将烧杯放入 45°C 恒温水浴中磁力搅拌 24 h 后, 停止搅拌。

2.4. 硅烷偶联剂接枝率的计算

反应完成后取 10.00 mL 反应残液加至离心管中, 在 6000 rpm 的条件下离心 5 min , 然后取上清液 3.00 mL , 置于 25.00 mL 比色管中, 按顺序加入 3.50 mL 的 HCl ($1.00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)、 2.5 mL 的钼酸铵溶液($50.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 震荡使溶液混合均匀后静置 20 min , 然后加入 5.00 mL 的抗坏血酸-硫酸(VC- H_2SO_4)溶液($4.00 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), 用蒸馏水定容至 25.00 mL , 静置 10 min 后, 在 660 nm 波长下检测吸光度, 参比溶液除加入 3.00 mL 甲醇与被检测液不同外, 其余试剂加入顺序与加入量均和被检测液相同。将所测吸光度代入 KH570 标准溶液的线性回归方程可得残液中 KH570 的浓度, 然后根据式(1)计算接枝率:

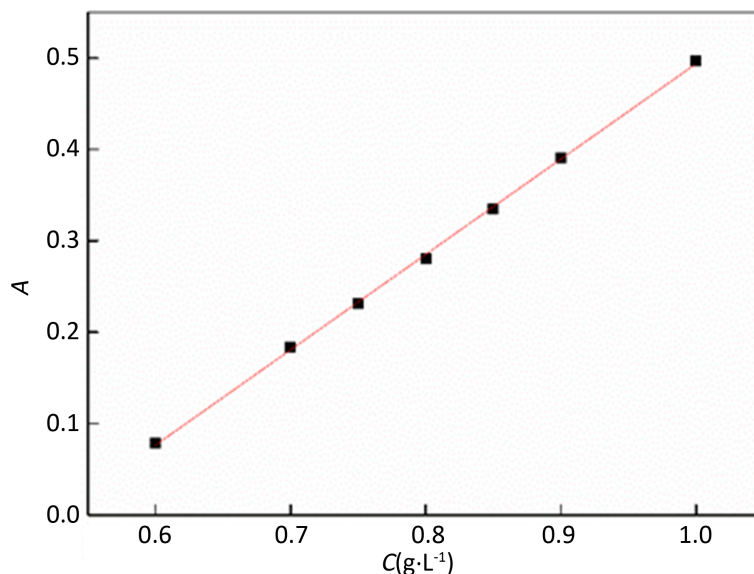


Figure 1. The relationship between absorbance (A) and concentration (C) of KH570
图 1. KH570 吸光度与浓度之间的关系

$$G_r = \frac{(C_0 - C_1)V}{m} \quad (1)$$

其中, G_r 代表接枝率(%); C_0 代表 KH570 的原液浓度; C_1 代表 KH570 的残液浓度($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 通过 KH570 的标准曲线求得; V 代表残液的体积; m 代表改性二氧化钛的质量。

2.5. 检测表征

采用美国 Nicolet NEXUS 670 型傅里叶红外光谱仪, KBr 压片, 扫描范围 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 。

3. 结果与讨论

3.1. TiO_2 改性的单因素实验

3.1.1. 改性 pH 对接枝率的影响

图 2 展示的是不同 pH 条件下 KH570 相对 TiO_2 接枝率的变化趋势图。由图可得, G_r 随着 pH 值的增加, 呈现先上升后下降的趋势, 在 pH 为 7.0 时, G_r 达到最大值为 12.74%。主要因为 H_2O 发生解离后产生的羟基键合在金红石型 TiO_2 的 Ti 原子上, 形成 Ti-OH , Ti-OH 进一步与 H^+ 结合生成 Ti-OH_2^+ , 此时 TiO_2 显电正性[18]。 Ti-OH_2^+ 能够与 KH570 水解后形成的 Si-OH 发生反应, 在 pH 值较高的条件下 KH570 水解较为容易, pH 值较低时 KH570 的水解受到抑制[19]。因此, 当 pH 值小于 7.0 时, KH570 水解出的 Si-OH 数量较少, 接枝到 TiO_2 表面的 KH570 也很少, 改性效果不理想; 当 pH 大于 7.0 时, 虽然 KH570 水解较为容易, 但在较高 pH 条件下体系所含 H^+ 数量很少, 能够生成的 Ti-OH_2^+ 也很少, KH570 与 TiO_2 之间的反应减弱, 因此改性效果也不好[20]。

3.1.2. KH570 用量对接枝率的影响

图 3 为接枝率随不同 KH570 用量的变化趋势图。由图可得, 随着 KH570 与 TiO_2 的质量比的增加, G_r 先增大后减小, 当 KH570 与 TiO_2 的质量比为 0.30 时, 接枝率达到最大为 25.55%。KH570 与 TiO_2 的用量比较小时, 体系中的 KH570 较少, 水解出的 Si-OH 数目自然也较少, 而 TiO_2 表面羟基数目远大于 Si-OH 数目, KH570 不足以与 TiO_2 表面的羟基完全反应, 因此接枝率较低; 另一方面, 分配平衡作用对

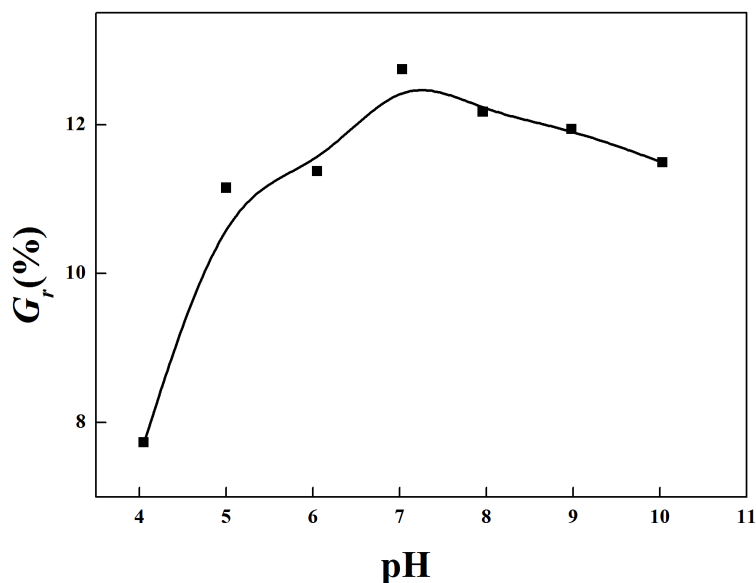


Figure 2. The influence of pH on the graft ratio of TiO_2
图 2. pH 对 TiO_2 接枝率的影响

两者反应的影响较小, 因此 G_r 较低, TiO_2 改性效果较差。随着 KH570 与 TiO_2 质量比的增加, 分配平衡逐渐倾向于 TiO_2 , 同时体系中 Si-OH 的数目也较多, TiO_2 表面的羟基与 Si-OH 的反应速率加快, G_r 逐渐增加, TiO_2 改性效果较好, 亲油性增加。随着 KH570 与 TiO_2 质量比的进一步增加, TiO_2 表面可供反应的作用位点数目减少, 另一方面 G_r 的增加, 导致 TiO_2 的体积变大, 增加了空间位阻作用, 进而使硅烷偶联剂不易靠近, 最终导致 G_r 的下降, 改性效果也变得不好。

3.1.3. 改性时间对接枝率的影响

图 4 为接枝率随改性时间的变化趋势图。由图可得, 在改性时间为 24 h 时, 接枝率达到最大为 25.6%。在反应起始阶段, TiO_2 表面的 Ti-OH 含量较多, 表面张力很大, 与 KH570 水解后形成的 Si-OH 反应速

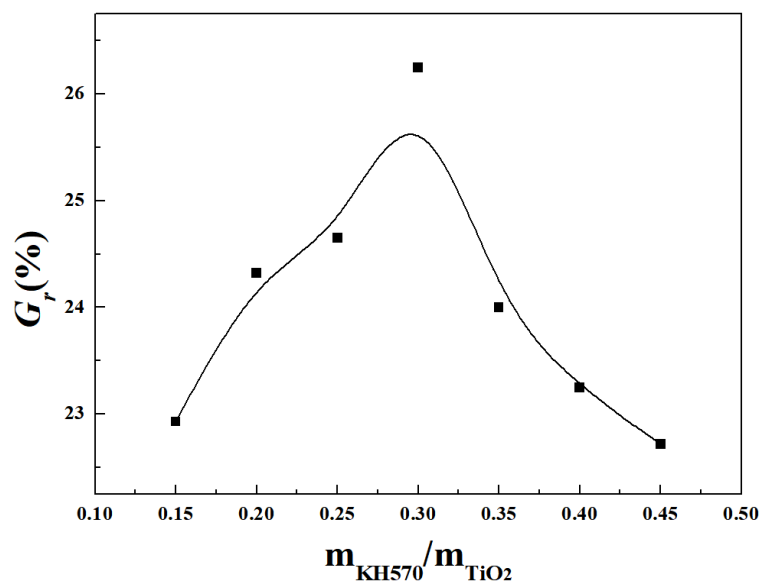


Figure 3. The influence of the amount of KH570 on the graft ratio

图 3. KH570 用量对接枝率的影响

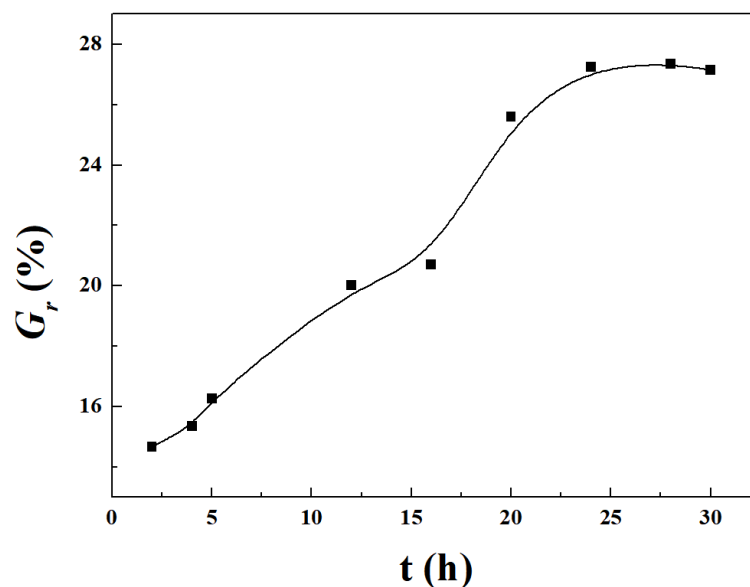


Figure 4. The influence of modification time on the graft ratio of TiO_2

图 4. 改性时间对 TiO_2 改性效果的影响

率较快, 接枝率迅速增加, TiO_2 疏水性能得到改善。在反应时间大于 24 h 后, 一方面因为 TiO_2 表面所含羟基数量减少, 另一方面受空间位阻作用的影响, 剩余的 Ti-OH 与 Si-OH 很难靠近并发生反应, 因此接枝率几乎不会发生变化。

3.1.4. 不同目数 TiO_2 对接枝率的影响

表 1 为不同目数 TiO_2 对接枝率的影响, 由表可得, KH570 接枝率随着 TiO_2 目数的增加先增大后减小。在目数达到 150 目时, 接枝率达到最大为 33.22%。 TiO_2 在低目数的情况下, 粒径较大, 比表面积较小, 在与 KH570 反应时所能接触的有效面积也较小, 因此接枝率较低, 改性效果不好。随着 TiO_2 目数的逐渐增加, 比表面积也逐渐增大, 能够与 KH570 接触的有效面积也开始增多, 接枝率呈现上升的趋势。但是目数过大的 TiO_2 的表面能很高, 容易产生团聚现象, 从而使 KH570 与其接触的有效面积减小, 接枝率降低, 改性效果不好[21]。

3.1.5. 改性温度对接枝率的影响

图 5 为接枝率随着反应温度的变化趋势图, 由图可得在改性温度为 45°C 时接枝率达到最大为 35%。在较低反应温度下, 体系中 KH570 与 TiO_2 反应所需能量不够, 导致 Ti-OH 与 Si-OH 反应速率很低甚至不能发生反应, 因此接枝率很低, TiO_2 改性效果较差。当反应温度过高时, 虽然会加快反应速率, 但同时也伴随着一些副反应的发生, 如 KH570 的分解、自聚等, 因此接枝率受到影响呈现出下降趋势, 改性效果也大打折扣[22]。

3.1.6. TiO_2 改性前后红外表征

图 6 为 TiO_2 改性前后的 FTIR 图谱, 从图中可看出, 3430 cm^{-1} 处为 TiO_2 的羟基($-\text{OH}$)吸收峰, 而改

Table 1. The influence of different mesh number of TiO_2 on the graft ratio

表 1. 不同目数 TiO_2 对接枝率的影响

| 不同目数 | <50 | 50~60 | 80~100 | 100~120 | 120~150 | >150 |
|--------------|------|-------|--------|---------|---------|-------|
| KH570 接枝量(%) | 6.97 | 12.86 | 23.04 | 24.22 | 33.22 | 33.00 |

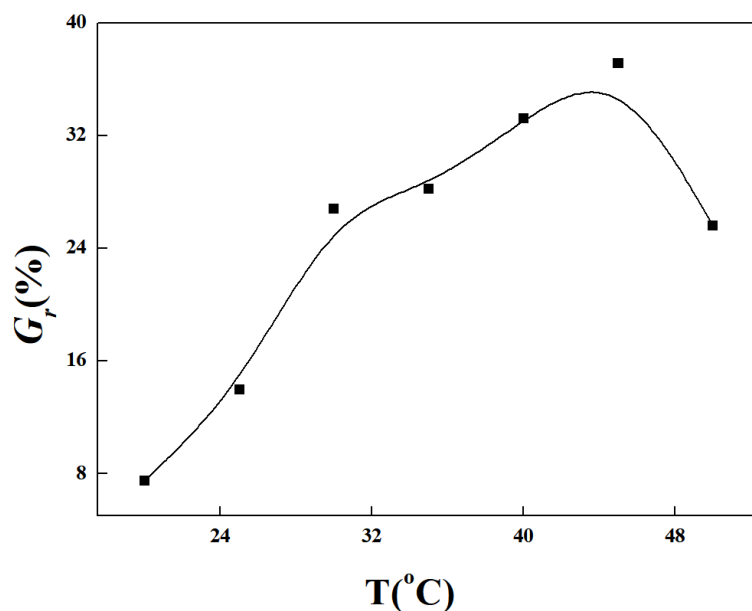


Figure 5. The influence of temperature on the graft ratio of TiO_2

图 5. 温度对 TiO_2 改性效果的影响

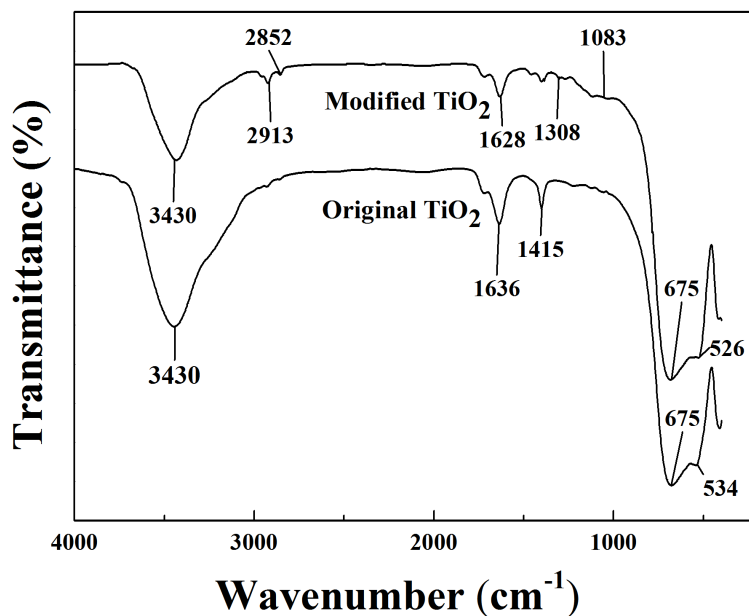


Figure 6. FTIR spectra of original TiO₂ and modified TiO₂
图 6. TiO₂ 改性前后 FTIR 图谱

性后的 TiO₂ 的羟基吸收峰明显减弱, 表明 TiO₂ 表面的羟基数目有所减少, 进一步说明了其与 KH570 发生了反应; 改性后的 TiO₂ 在 2913 cm⁻¹ 和 2852 cm⁻¹ 处有新的吸收峰出现, 可以推测为 KH570 中甲基和亚甲基的伸缩振动造成的; 而在 1083 cm⁻¹ 处较弱的吸收峰可以归因于 KH570 中 Si-O-Si 键的伸缩振动所造成的[23], 由于 KH570 中的 Si-(OCH₃)₃ 水解后形成的硅羟基一部分与二氧化钛表面的羟基发生反应, 另一部分缩合形成 Si-O-Si 键[24]; 以上结果均表明 TiO₂ 与 KH570 发生了化学键合作用。

4. 结论

使用硅烷偶联剂 KH570 为改性剂对二氧化钛进行表面改性, 红外结果表明 KH570 与 TiO₂ 表面发生了化学键合作用; 然后, 以二氧化钛接枝率为考察指标对改性工艺条件进行了优化, 优化结果为: 改性 pH 为 7.0, 改性时间为 24 h, KH570 与 TiO₂ 质量比为 0.30, 改性温度为 45℃, TiO₂ 的最佳尺寸为 150 目, 在此条件下二氧化钛的接枝率为 34.13%, 与预测值接近。

参考文献

- [1] Xiong, L.B., Li, J.L., Yang, B., *et al.* (2012) Ti³⁺ in the Surface of Titanium Dioxide: Generation, Properties and Photocatalytic Application. *Journal of Nanomaterials*, **2012**, 9.
- [2] Fujishima, A., Rao, T.N. and Tryk, D.A. (2000) Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **1**, 1-21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2)
- [3] 马学艳, 王刚, 杨桂军, 等. 复合改性纳米 TiO₂ 的抗紫外性能及其应用[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(1): 101-106.
- [4] Liu, Y., Tian, L., Tan, X., *et al.* (2017) Synthesis, Properties, and Applications of Black Titanium Dioxide Nanomaterials. *Science Bulletin*, **62**, 431-441. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2017.01.034>
- [5] 何东林, 黄洪, 钟理. TiO₂ 可见光催化研究进展及其应用前景[J]. 化工进展, 2015, 34(s1): 104-109.
- [6] 陈春英, 陈春英. 二氧化钛纳米材料生物效应与安全应用[M]. 北京: 科学出版社, 2010.
- [7] 杨青, 张宝华, 毛志平, 等. 聚丙烯/改性纳米二氧化钛复合材料的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(1): 48-51.
- [8] Liu, L. and Chen, X. (2014) Titanium Dioxide Nanomaterials: Self-Structural Modifications. *Chemical Reviews*, **114**,

9890-9918. <https://doi.org/10.1021/cr400624r>

- [9] 张志波, 陈宇涵, 翁景峥. 纳米二氧化钛在涂料中的应用进展[J]. 工程技术: 文摘版, 2016(5): 00082.
- [10] Diebold, U. (2003) The Surface Science of Titanium Dioxide. *Surface Science Reports*, **48**, 53-229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0)
- [11] Chen, X. and Mao, S.S. (2007) Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*, **107**, 2891-2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>
- [12] Shima, J.W. and Kim, J.W. (2002) Zinc Oxide/Polymethylmethacrylate Composite Microspheres by *in Situ* Suspension polymerization and Their Morphological Study Colloids and Surfaces. *Physicochemical and Engineering Aspects*, **207**, 105-111. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(02\)00044-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(02)00044-4)
- [13] 郝喜海, 李慧敏, 李菲, 等. 纳米二氧化钛的表面改性研究[J]. 无机盐工业, 2012, 44(1): 30-32.
- [14] 何丽红, 周超, 李力, 等. 硅烷偶联剂表面改性二氧化钛粒子超疏水性能[J]. 精细化工, 2014, 31(9): 1061-1064.
- [15] 李国辉, 李春忠. 纳米氧化钛颗粒表面处理及表征[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2000, 26(6): 639-641.
- [16] 王琳琳, 秦少雄, 李廷明, 等. 纳米 TiO₂ 的表面改性研究[J]. 长江大学学报(自科版), 2009, 6(4): 161-162.
- [17] 王菊香, 王亚红, 卢迎春, 等. 硅钼蓝分光光度法测定去离子水中的微量二氧化硅[J]. 光谱实验室, 2008, 25(6): 1073-1074.
- [18] 徐惠, 孙涛. 硅烷偶联剂对纳米 TiO₂ 表面改性的研究[J]. 涂料工业, 2008, 38(4): 1-3.
- [19] 王钦清. 二氧化钛改性及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 无锡: 江南大学, 2010.
- [20] 刘晓娇. 茄尼醇分子印迹聚合物的制备及其吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 兰州: 兰州理工大学, 2014.
- [21] 林安, 程学群, 张三平, 等. 纳米二氧化钛表面化学改性及在涂料中的应用[J]. 材料保护, 2002, 35(11): 6-7.
- [22] 王百年, 何晓婷, 刘磊. 二氧化钛的疏水改性及其表征[J]. 能源化工, 2013, 34(4): 36-40.
- [23] 柳建宏, 于杰, 何敏, 等. KH570 用量对纳米 SiO₂ 接枝改性的影响[J]. 胶体与聚合物, 2010, 28(1): 19-21.
- [24] 胡哲, 叶超贤, 李红强, 等. KH570 改性纳米二氧化钛的制备及其分散性研究[J]. 涂料工业, 2011, 41(11): 41-44.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: hjctet@hanspub.org