

Surface Modification and Characterization of Nano-Sized TiO₂/ZnO

Guo-hong Wang¹, Zhi-gang Wang², Lin Xu¹, Ting-ting Yin¹, Chen-xin Wang¹

¹College of Chemistry and Environment Engineering, Hubei Normal University, Huangshi, China, 435002

²School of Chemistry and Material Engineering; Huangshi Institute of Technology; Huangshi, China, 435003

Email: wanggh2003@163.com

Abstract: The surface modification of nano-sized TiO₂/ZnO power and the effect factors were studied, the optimal modifying agent and condition were found. The prepared samples were characterized by FTIR, TEM and TG techniques. The results showed sodium laurate was the best modifying agent and optimal condition was 15% dosage, pH 5 and 1.5 h, its lipophilic degree was 86.3 %. According to the spectra of FTIR and TG, it was inferred that the sodium laurate was bound on the surface of nano-sized TiO₂/ZnO and the mass fraction of the sodium laurate on the surface of nanosized TiO₂/ZnO was about 14 %. The TEM and dispersibility experiment showed nanosized TiO₂/ZnO modified with sodium laurate could be better dispersed in toluene.

Keywords: Surface modification; nano-sized TiO₂/ZnO; lipophilic degree; characterization

纳米 TiO₂/ZnO 的表面改性及表征

王国宏¹, 王志刚², 徐凇¹, 殷婷婷¹, 王晨欣¹

¹湖北师范学院化学与环境工程学院, 中国, 黄石, 435002

²黄石理工学院化学与材料工程学院, 中国, 黄石, 435003,

Email: wanggh2003@163.com

摘要: 本文研究了复合纳米 TiO₂/ZnO 有机表面改性的影响因素, 确定了最优改性剂和改性条件。采用红外光谱(IR)、热分析(TG)、透射电镜(TEM)和分散性实验对表面改性前后的复合纳米 TiO₂/ZnO 进行了表征。实验结果表明, 以月桂酸钠为改性剂、用量为 15%、pH 值为 5、改性时间为 1.5 h 时, 改性后的纳米 TiO₂/ZnO 的亲油化度达到 83.6%。红外光谱和热分析显示, 月桂酸钠以化学键合的方式结合在纳米 TiO₂/ZnO 的表面, 其质量分数约为 14%。透射电镜(TEM)和分散性实验表明, 经月桂酸钠有机表面改性的纳米 TiO₂/ZnO 具有亲油疏水性能, 能较好地分散于有机溶剂二甲苯中。

关键词: 表面改性; 纳米 TiO₂/ZnO; 亲油化度; 表征

1 引言

纳米 TiO₂、ZnO 等半导体材料, 由于具有很高的化学稳定性、热稳定性、非迁移性、无毒、无刺激性等优点, 被广泛应用于光催化^[1-3]、化妆品^[4-6]、印染^[7]、太阳能电池^[8-10]、传感器^[11]等领域。纳米 TiO₂、ZnO 在使用过程中大多是与有机物相混, 而将其直接添加到有机物中存在一定困难, 如粒子表面能高, 极易聚集成团; 表面亲水疏油, 呈强极性, 在有机介质中难以润湿和分散, 与高分子材料之间无结合力, 易造成

界面缺陷, 导致材料性能下降。因此必须对纳米 TiO₂、ZnO 进行表面改性, 目的是改善纳米粉体表面的物理性质, 提高纳米 TiO₂、ZnO 在有机介质中的分散能力和亲和力, 改善加工工艺, 从而最大限度地提高材料性能^[12]。几种复合纳米粒子对材料可以产生明显的协同作用, 改善其性能, 具有单一组分无可比拟的优越性。纳米 TiO₂ 或 ZnO 单组分的有机表面改性有很多报道, 并取得了一定的进展。但目前还没有关于复合纳米 TiO₂/ZnO 的表面改性, 并提高其在有机溶剂中分散性的相关报道。本文先将纳米 TiO₂/ZnO 置于去离子水中, 使用超声波分散仪分散打浆, 以亲油化度^[13]为考核指标, 分别以十二烷基苯磺酸钠、月桂酸钠、Span80、硬脂酸、WD-20 硅烷偶联剂为改性剂处理纳米 TiO₂/ZnO, 并对改性剂

基金信息: 湖北省教育厅优秀中青年人才项目(Q20082202)和湖北省教育厅高校产学研项目(CXY2009B030)。

的用量、pH 值、改性时间进行了研究，得到了纳米 TiO₂/ZnO 表面改性的优化工艺条件。并运用红外光谱、沉降实验和透射电镜等对粉体的改性效果进行了表征。这项工作将为纳米粉体的表面改性提供新的视野。

2 实验

2.1 试剂和仪器

十二烷基苯磺酸钠（分析纯），月桂酸钠（分析纯），Span-80（分析纯），硬脂酸（分析纯），WD-20 硅烷偶联剂（分析纯），蒸馏水，氢氧化钠（分析纯），浓盐酸（分析纯），甲醇（分析纯），二甲苯（分析纯），纳米 TiO₂、ZnO（上海华东理工大学国家超细粉末工程研究中心）。

超声波分散仪（SK12000H 上海科技超声仪器有限公司），20SXB 红外光谱仪（美国 Nicolet 公司）Diamond 热重差热综合分析仪（美国 PE 公司），JEM-100CX II 透射电子显微镜（日本电子）

2.2 实验方法

表面改性方法一般分干法和湿法，本实验采用湿法。将 2.0g 纳米 TiO₂/ZnO 加入 150mL 水中，超声预分散；再加入五种一定量备选改性剂（十二烷基苯磺酸钠、月桂酸钠、Span-80、硬脂酸、硅烷偶联剂），超声分散一定时间后过滤，用甲苯洗涤四次，干燥，得到改性纳米 TiO₂/ZnO。以亲油化度为检测指标优选改性剂，并确定优化改性条件。

2.3 亲油化度的测定^[13]

亲油化度的大小是评价改性效果的标准之一，将表面改性的纳米 TiO₂/ZnO 置于 50mL 水中，加入甲醇。当漂浮于水面上的粉体完全润湿时，记录甲醇的加入量（a mL），则

$$\text{亲油化度} = \frac{a}{50+a} \times 100\%$$

3 结果与讨论

3.1 改性剂的选择

按节 1.2 的方法,在 pH=7 的条件下,加入 0.2g 备选改性剂。实验结果如图 1。

图 1 表明，用月桂酸钠、硬脂酸、硅烷偶联剂改性的样品亲油化度较高；用月桂酸钠、硅烷偶联剂改性的样品分散性好，综合成本等因素，选用月桂酸钠为改性剂。

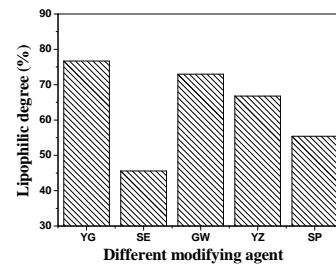


Figure 1. The influence of different modifying agent on the lipophilic degree

图 1 不同改性剂对亲油化度影响的柱形图

3.2 改性条件优化

3.2.1 pH 值对亲油化度的影响

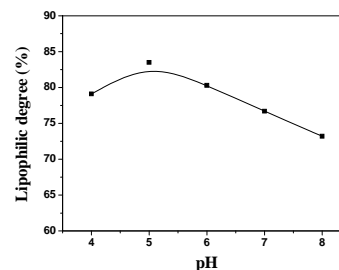


Figure 2. The effect of the pH value on the lipophilic degree

图 2 pH 值对亲油化度的影响

图 2 表明，当 pH<5 时，随着 pH 值的增加，亲油化度逐渐增加，当 pH>5 时，pH 值增加，亲油化度降低。这是因为复合 TiO₂/ZnO 纳米粒子，如 ZnO 或 TiO₂ 表面原子因具有不饱和的化学键而倾向于在水中离子配位，最易发生的过程是表面羟基化，即表面 M 原子(M 表示 Zn 或 Ti)以 M-OH 形式存在且随着周围环境 pH 的变化，或与水中的 H⁺ 结合成为 M-OH₂⁺，而使复合纳米粒子表面带有正电荷；或倾向于释放 H⁺ 转化为 MO⁻而使复合纳米粒子表面带有负电荷。当在等电点时^[14-16]（如图 2 中 pH=5），TiO₂/ZnO 表面 M-OH 结合和释放的 H⁺ 等量，TiO₂/ZnO 表面静电荷为零，配位结合的水最少，即亲油化度最高，pH 值低于或高于等电点时的 pH 值时，都会使 TiO₂/ZnO 表面因带正电荷或负电荷，而降低其亲油化度。

3.2.2 改性剂用量对亲油化度的影响

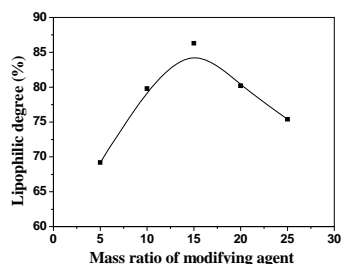


Figure 3. The effect of different mass-ratio of modifying agent on the lipophilic degree

图3 改性剂用量的大小对亲油化度的影响图

图3表明随着改性剂用量的增加,亲油化度先增加后减小,其中质量比为0.15时,亲油化度最大为86.3%,继续增加质量比,亲油化度开始下降。这是由于改性剂用量太小时,因为颗粒改性反应不完全,有部分颗粒未被改性或改性不好;用量过大不仅增加成本,还可能达到临界胶束浓度(CMC),将会发生双层吸附憎水链间相互作用,第二层吸附的活性基团的憎水基朝内,亲水基朝外,使颗粒水溶性增强,在有机溶剂分散性差,从而影响改性颗粒的稳定性,故用量选15%。

3.2.3 改性时间对亲油化度的影响

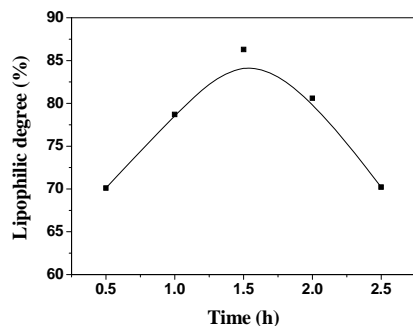


Figure 4. The influence of the modification time on the lipophilic degree

图4 改性时间对亲油化度的影响

图4表明,随着改性时间的加长,亲油化度先增加后降低,在 $t = 1.5$ h时达最大为86.3%,这可能是因为月桂酸钠对纳米复合 TiO_2/ZnO 的表面包覆既有化学改性反应,又是含有物理吸附;后者包括吸附及脱附过程,在超声波作用下, $t < 1.5$ h吸附速率很

快,而脱附速率很慢,亲油化度增加,而随后 $t > 1.5$ h,吸附速率减慢但脱附速率显著增加,亲油化度减小,故选 $t = 1.5$ h为最佳改性时间。

3.3 改性纳米 TiO_2/ZnO 的表征

3.3.1 试样的红外光谱分析

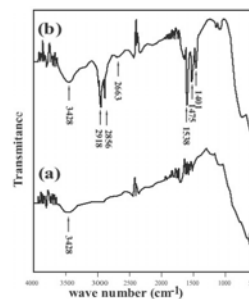
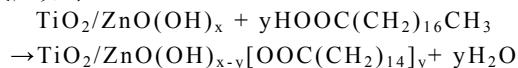


Figure 5. The infrared spectrum of nanosized ZnO-TiO_2 before (a) and after (b) modification

图5 月桂酸钠有机表面改性前(a)和后(b)纳米 ZnO-TiO_2 的红外光谱

改性前后,在 $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ 之间有一个 3428 cm^{-1} 左右的吸收峰,可知纳米 ZnO-TiO_2 表面有 $-\text{OH}$ 。但图5(b)却出现另外几个峰, 2856 cm^{-1} 处是链状烷烃的 C-H 键伸缩振动峰, 2663.21 cm^{-1} 处是饱和脂肪酸中 O-H 键的伸缩振动峰, 1476 cm^{-1} 和 1401 cm^{-1} 为链状烷烃的 C-H 键面内弯曲振动峰,结合实际所用的表面改性剂,说明纳米复合 ZnO-TiO_2 粉体包覆的物质是月桂酸钠 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}]$ 。同时还增加了一个 1537 cm^{-1} 吸收峰,乃是 $(\text{RCOO})_2\text{-Zn}$ 或 $(\text{RCOO})_4\text{-Ti}$ 的伸缩吸收峰,在 $1700\text{ cm}^{-1}\sim 1725\text{ cm}^{-1}$ 范围内,没有吸收峰,表明游离羧基 COOH 中的 C=O 未出现,说明月桂酸钠与纳米 ZnO-TiO_2 表面的 $-\text{OH}$ 发生了类似与酸与醇之间的酯化反应^[17],可能的反应如下:



改性后的纳米复合 TiO_2/ZnO 表面接枝了非极性基团 $-\text{OOC}(\text{CH}_2)_{14}$,其展露在外与其他有机介质亲和,降低了界面张力,由亲水疏油转变为亲油疏水性。

3.3.2 热分析

月桂酸钠改性后纳米 ZnO-TiO_2 粉体的TG曲线如图6所示。由图6可见,从室温 $\sim 209.5^\circ\text{C}$,出现第一个失重梯级,失重率为0.6%,失

重的为表面吸附水；从 209.5~307.6℃，出现第二个大失重梯级，失重率为 0.7%，失重的为表面结合水；从 307.6~450.3℃，出现第三个大失重梯级，失重率为 11.7%，失重是包覆的月桂酸钠中的 C、O 等元素，并且此温度区间为 142.7℃，表明改性后的纳米 ZnO-TiO₂ 粉体具有较好的热稳定性。而最终的产物为复合 ZnO-TiO₂ 及氧化钠。月桂酸钠的分子式为 CH₃(CH₂)₁₀COONa，分子量为 222，在热分解的过程中，2CH₃(CH₂)₁₀COONa → Na₂O，即 444g (2mol) 的月桂酸钠，理论上讲有 382g 的 C、O 等元素被热解，剩下 62gNa₂O，由此可以推算纳米 ZnO-TiO₂ 粉体的包覆率 14.0%。我们在前面的改性剂用量中，加入了最佳改性剂用量 15%，理论上推算出来的包覆率 14%略小于实际用量，说明该改性过程的效果较好。

Figure 6. The TG curve of nanosized ZnO-TiO₂ after modification
图 6 月桂酸钠改性后纳米 ZnO-TiO₂ 粉体的 TG 曲线

3.3.3 沉降体积测定^[18]

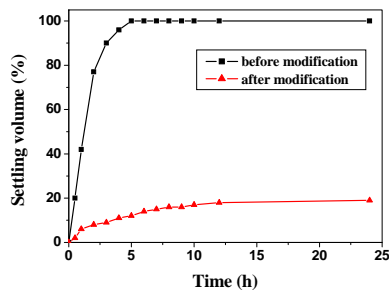


Figure7. The settlement curve of nanosized ZnO-TiO₂ in xylene before and after modification
图 7 改性前后的纳米 ZnO-TiO₂ 在二甲苯中的沉降曲线

称取 0.5g 表面改性前后的纳米 ZnO-TiO₂ 粒子，置于带磨口的刻度量筒中，加入少量二甲苯待纳米粉体充分润湿后，再加二甲苯至 20mL，在超声波分散 2min，在室温下静置 12h，记录不同沉降时间与相应的沉降体积（或清液高度）。

从以上两曲线对比可看出，未改性的纳米 ZnO-TiO₂ 在二甲苯中分散不稳定，约 5.0 小时就完全沉淀，改性后的纳米 ZnO-TiO₂ 二甲苯中分散较稳定，经过 10 小时才有 17%的分层，24 h 后只有约 19%的分层，改性效果较好。这是因为改性后的纳米 ZnO-TiO₂ 非极性基团展露在外与二甲苯

介质亲和，界面张力降低，从而使改性后 ZnO-TiO₂ 颗粒相互分离。

3.3.4 透射电镜 (TEM) 测试与分析

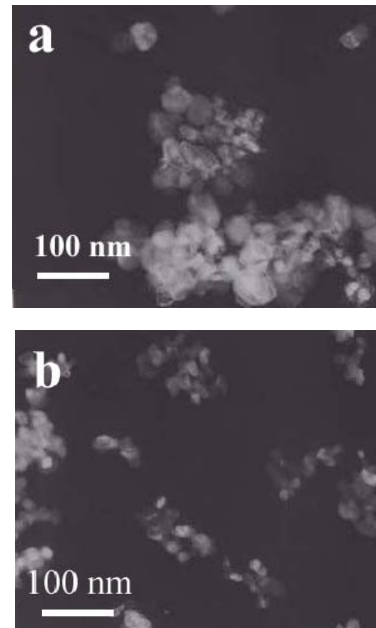


Figure 8. The TEM morphology of nanosized-FeOOH before (a) and after (b) modification
图 8 改性前(a)和后(b) 复合纳米 ZnO-TiO₂ 的 TEM 图

将改性前后的纳米 ZnO-TiO₂ 先在水乙醇体系中，通过超声波分散 15min，制成悬浮液，各取少量上述乳液滴在带有碳膜的电镜用铜网上，待乙醇挥发后，放入电镜透镜样品台，然后用 JEM-100CX II 透射电子显微镜(日本电子)分析其形貌，如图 8。

从图 8 (a) 可以看出，未改性的的纳米复合材料呈明显的聚集态，难以区分单个的纳米微粒。这主要是因为改性前的纳米 ZnO-TiO₂ 表面富含连生的羟基，连生的羟基彼此形成氢键的缔合羟基，氢键作用使颗粒间形成接枝现象^[19]。而从图 8 (b) 可见，月桂酸钠包覆改性的纳米 ZnO-TiO₂ 颗粒清晰，成不太规则的球形，粒径在 25~35nm 范围内，多数在 30nm 而且基本不发生团聚。并且由于疏水基团 CH₃(CH₂)₁₀COO⁻ 的存在，使得包覆的复合纳米粒子易分散于有机溶剂二甲苯中。

4 结论

(1) 五种备选改性剂中，月桂酸钠的改性效果最好

- (2)最佳改性条件为:月桂酸钠的用量(质量比)为 15%, pH 值为 5,改性时间为 1.5 h, 其中月桂酸钠的用量影响较大。
- (3) 月桂酸钠与复合纳米 ZnO-TiO₂ 表面的-OH 发生了类似与酸与醇之间的酯化反应, 改性后的复合纳米 ZnO-TiO₂ 颗粒表面极性大为降低, 粒度均匀, 能较好地分散于有机溶剂二甲苯中。

References (参考文献)

- [1] G. Marci, V. Augugliaro, M.J. Lopez-Munoz [J]. *J Phys. Chem. B*, 2001, 105 (5): 1026
- [2] Jingchang Zhang, Qing Li, Weiliang Cao, Preparation of Nanosized TiO₂-ZnO Composite and Its Photocatalytic Performance for Degradation of Phenl [J], *Chinese Journal of Catalysis*, 2003,24(11):831-834(Ch).
张敬畅, 李青, 曹维良. 超临界流体干燥法制备纳米 TiO₂/ZnO 复合催化剂及其对苯酚降解的光催化性能 [J]. *催化学报*, 2003, 24(11):831-834
- [3] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photocatalysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 1972, 238: 37~38
- [4] T. Iwasaki, M. Satoh, T. Masuda, owder design for UV-attenuating agent with high transparency for visible light [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35:4025-4029.
- [5] Lademann, S. Schanzer, U. Jacobi, et al. Optical investigations to avoid the disturbing influences of furrows and wrinkles quantifying penetration of drugs and cosmetics into the skin by tape stripping [J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2005, 10 (1): 127.
- [6] Zhe Li, Ping Zhang, Jing Ran, et al., Capability to Shield Ultraviolet Radiation and Preparation Method of Nano-composite powder of TiO₂/ZnO, *Sichuan Nonferrolls Metals*, 2005, 3: 29-32 (Ch).
李哲, 张萍, 冉瑾, 等. 屏蔽紫外线纳米 ZnO/TiO₂ 复合粉体的制备与性能研究 [J].*四川非磁性金属*, 2005, 3:29- 32.
- [7] Yong Shen, Weiting Qin, Huifang Zhang, et al. Ultraviolet resistance finish with modified nanooxide [J], *Dyeing and Finishing*, 2003, 29(9): 1-4 (Ch)
沈勇, 秦伟庭, 张惠芳.改性纳米氧化物的抗紫外整理研究[J].*印染*, 2003, 9 :1-4
- [8] K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, et al. Nanostructured ZnO Electrodes for Dye-sensitized Solar Cell Applications [J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 148(123): 57-64.
- [9] W.J. Jeong, S.K. Kim, G.C. Park, Preparation and Characteristic of ZnO Thin Film with High and Low Resistivity for an Application of Solar Cell[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 506-507: 180-183.
- [10] D.R. Sahu, J.L. Huang, Design of ZnO/Ag/ZnO Multilayer Transparent Conductive films [J]. *M aterial Science and Engineering B*, 2006, 130 (123): 295-299.
- [11] M. Purica, E. Budianu, E. Rusu, ZnO thin Films on Semiconductor Substrate for Large Area Photodetector Applications [J]. *Thin Solid Films*, 2001, 383 (122): 284-286.
- [12] Guisheng Zeng, Jianping Zou, Qiang Peng, et al. Surface modification of T-ZnOw with silane coupling agent KH-570 [J]. *Gong-neng Cailiao*, 2010. 41 (3), 410-413 (Ch).
曾桂生, 彭 强, 温珍海等, 硅烷类偶联剂 KH-570 对 T-ZnOw 的表面改性研究, *功能材料*, 2010, 41(3):410-413
- [13] Cao Yao, Yonghong Ding, Xiping Lin, et al. Study on organic surface modification of nanosized TiO₂. *Wuji Huaxue Xuebao*, 2005, 21(5), 638-642(Ch).
姚超, 丁永红,林西平, 纳米 TiO₂ 有机表面改性的研究[J]. 2005, 21(5), 638-642
- [14] Guohong Wang, Dinghong Li. Surface modification of Nanometer CaCO₃ [J]. 2005, 35 (11) : 10-13.(Ch)
王国宏, 李定或, 纳米 CaCO₃ 的表面改性研究[J].*涂料工业*, 2005, 35 (11) : 10-13
- [15] R. R. Bacsá, J. Kiwi. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1998, 16 (1): 19-29
- [16] J.G. Yu, Y.R. Su, B. Cheng et al., Effects of pH on the microstructures and photocatalytic activity of mesoporous nanocrystalline titania powders prepared via hydrothermal method [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006,258 (1-2):104-112.
- [17] Hongmei Zou, Yan Ou, Jingdong Lin, et al. Study on Surface Modification of Nano-scale TiO₂ by Hexadecanoic Acid [J]. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 2005, 44(6): 9-12(Ch)
邹红梅, 欧延, 林敬东等. 纳米 TiO₂ 的棕榈酸表面改性研究 [J].*厦门大学学报(自然科学版)*, 2005, 44(6): 886-888.
- [18] Xunqiu Wang, Ming Zhou, Denggao Jiang, Study on process of surface modification of nanometer calcium carbonate with compound coupling agent[J]. *Industrial Minerals and Processing*, 2005, (4): 9-12(Ch)
王训道, 周铭, 蒋登高, 等.复合偶联剂改性纳米 CaCO₃ 工艺研究 [J].*化工矿物与加工*, 2005, (4): 9-12
- [19] Zhaohui Ouyang, Lin Wu, Kongbiao Li, et al. Surface Modification of Nano-SiO₂ in Gas Phase [J], *Chemical Industry and Engineering Progress.*, 2005, 24(11): 1265-1268(Ch).
欧阳兆辉, 伍林, 李孔标等. 气相法改性纳米二氧化硅表面 [J].*化工进展*, 2005, 24(11): 1265-1268.