

表面修饰二氧化钛纳米粒子的结构表征及形成机理*

邹 玲 乌学东 陈海刚 王大璞

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要 利用溶胶-凝胶法在混合溶剂中制备了硬脂酸表面修饰 TiO₂ 纳米粒子, 对所合成的纳米粒子通过 FTIR、XPS、XRD 和 TEM 对其结构进行表征. 结果确证了表面有机修饰层的存在, 并且是羧酸根与无机内核以双齿配位形式结合; 无机纳米内核的结晶度很低, 但是可以确定为锐钛矿成分, 平均粒径约为 6 ~ 8 nm. 提出了表面修饰纳米粒子的形成机理, 认为在体系中硬脂酸和水之间发生竞争反应, 其过程类似于聚合-阻聚反应, 最后给出了硬脂酸表面修饰 TiO₂ 纳米粒子的结构模型.

关键词: 二氧化钛, 表面修饰, 纳米粒子, 溶胶-凝胶, 竞争反应

近年来, 由于纳米粒子在热、光、电、磁等方面具有独特的性能, 在光电转换、结构陶瓷、催化材料以及半导体材料等许多领域的应用日趋广泛^[1], 有关纳米粒子的制备和结构表征也引起人们越来越大的兴趣^[2, 3]. 但由于纳米粒子具有极大的比表面积和比表面能, 在制备和后处理过程中容易发生粒子间团聚; 同时也为了能够赋予纳米微粒一定的特性或功能化, 近年来发展起来了多种方法, 其中包括 LB 膜^[4]、囊泡法^[5]及表面修饰^[6-8]等. 特别是采用表面修饰的方法, 可以用来制备纳米尺度上无机-有机的高有序材料^[9, 10]. TiO₂ 纳米粒子作为一种典型的半导体和结构陶瓷材料, 人们对其制备及结构表征进行了广泛的研究, 可通过溶胶-凝胶法^[11]、醇盐水解法^[12]、反胶束法^[13]以及沉淀法^[14]等来制备. 本文通过溶胶-凝胶法在混合溶剂中制备了表面硬脂酸修饰的 TiO₂ 纳米粒子, 试图通过表面修饰层的引入, 有效地阻止粒子的长大和相互间团聚, 并且使制得的纳米粒子能够稳定地分散在多种有机溶剂中; 通过 FT-IR、XPS、TEM 及 XRD 对所制得的纳米粒子的结构进行表征, 进而研究其形成机理, 提出结构模型.

1 实验部分

实验中采用的四氯化钛 (TiCl₄) 为化学纯, 将其蒸馏提纯后备用; 硬脂酸亦为化学纯, 并事先在乙醇中进行重结晶提纯. 丙酮为分析纯试剂, 实验前先用无水硫酸钠干燥, 然后进行蒸馏, 收集 56 ~ 57 °C 的馏分; 实验用水为两次蒸馏水, 其它化学试剂均为分析纯.

将 2.82 g (0.01 mol) 硬脂酸溶于 120 mL 的丙酮, 然后按 1: 2 的摩尔比 (硬脂酸与水的摩尔比为 1: 2) 加入一定量的蒸馏水. 由于 TiCl₄ 极易水解, 为了能够比较容易控制反应, 预先将 1.08 mL (0.01 mol) 新鲜蒸馏的 TiCl₄ 用 20 mL 丙酮稀释. 在室温条件下, 将 TiCl₄ 溶液慢慢滴入硬脂酸溶液中, 同时剧烈搅拌. 反应 2 h 后, 将温度升至 50 ~ 55 °C, 继续剧烈搅拌反应 6 h 后, 用旋转蒸发仪蒸干溶剂, 得到胶状物. 将此胶状物用 30 ~ 40 °C 的乙醇彻底淋洗, 真空干燥 48 h 后得到淡黄色粉末. 该产物在丙酮、四氢呋喃及烷烃等有机溶剂中可以稳定、均匀地分散.

制得的纳米粒子的红外分析在 Bio-Rad Win 傅立叶变换红外仪上用 KBr 压片法进行; X 射线光电子能谱分析在 MACRO Lab-MK IIX 射线光电子能谱上进行, 试验采用通过能量为 29.35 eV 的 Mg K_α 线作为激发源, 由于样品中有大量的 -CH₂- 基

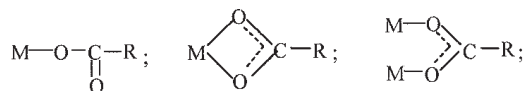
团,选择聚乙烯中 C_{1s} (284.6 eV) 的电子结合能作为参考内标;采用 JEOL-1200 透射电子显微镜测定粒子的形貌和大小,并用 Rigaku D/Max RB 型 X 射线粉末衍射仪考察粒子的结晶状态.

2 结果与讨论

2.1 TiO_2 纳米粒子的结构表征

图 1 所示为硬脂酸 (a) 和硬脂酸修饰的 TiO_2 纳米粒子 (b) 的红外吸收光谱. 图 1a 中, 2850 cm^{-1} 和 2918 cm^{-1} 处的强峰分别对应于 $-CH_2-$ 和 $-CH_3$ 中 C-H 的伸缩振动;而 1464 cm^{-1} 处的尖峰则主要由 $-CH_2-$ 的剪切振动或 $-CH_3$ 的对称变形振动的贡献; $-CH_3$ 的对称变形和 $-CH_2-$ 的摇摆振动在 1372 cm^{-1} 处引起吸收峰;而 721 cm^{-1} 处的信号代表 $-(CH_2)_n-$ ($n \geq 4$) 的面内弯曲振动. 所有以上的吸收峰都是由硬脂酸中的非极性部分——脂肪族长碳链基团所引起的. 至于硬脂酸分子中的极性部分,如 C=O 的伸缩振动在 1704 cm^{-1} 处出现一吸收峰;而 2679 cm^{-1} 处的肩峰则归因于羧酸二聚体的分子间氢键;同时 $-OH$ 的弯曲振动在 1432 和 941 cm^{-1} 两处都产生吸收.

与图 1a 相比,图 1b 中所有由硬脂酸的非极性部分引起的吸收峰依然存在,这表明实验制得的 TiO_2 产物中确实存在长碳链. 而 1704 、 2679 、 1432 和 941 cm^{-1} 各处的峰已消失,证明产物中已无游离的脂肪酸残余. 在 1533 和 1456 cm^{-1} 处出现了两个新的吸收峰,分别与 COO^- 的对称振动和不对称振动相对应,后者由于与 δ_{-CH_2-} (1464 cm^{-1}) 重叠而变宽. 羧酸盐中,羧酸根离子具有一个多电子 π 键 ($\pi_{4/3}$),接受一个金属原子提供的电子后,在 C=O 和 C-O 间形成共轭. Nakamoto 认为^[15],羧酸根离子与金属离子的结合可以有以下三种形式(其中, R 代表 $C_{17}H_{35}$, M 代表金属):



I (Unidentate) II (Chelating) III (Bridging)
I 单齿 II 螯合 III 桥连

在单齿结构(Unidentate)中, C=O 的振动($\nu_{C=O}$)

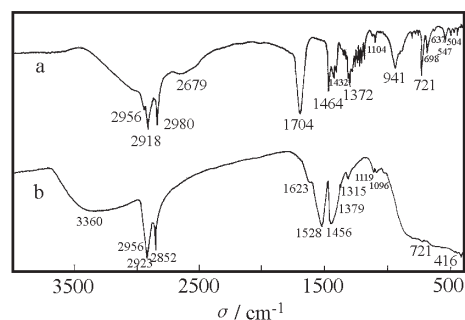


图 1 硬脂酸(a)和表面修饰 TiO_2 纳米粒子(b)红外吸收光谱

Fig. 1 FT-IR absorption spectra of stearic acid (a) and organo-capped TiO_2 nanoparticles (b)

与 COO^- 的不对称振动峰 ($\nu_{as} = 1560\text{ cm}^{-1}$) 相比,位于更高波数处; C-O 的振动峰位置 (ν_{C-O}) 比 COO^- 的对称振动峰 ($\nu_s = 1416\text{ cm}^{-1}$) 更低^[12]. 而在双齿螯合 (Bidentate) 结构中,情况正与此相反. Deacon 和 Philips^[16] 认为,有关羧酸根的配位方式可根据 $\Delta\nu$ ($\nu_{as} - \nu_s$) 的值进行判断:如果 $\Delta\nu$ ($\nu_{as} - \nu_s$) 的值小于自由羧酸根离子的 $\Delta\nu$ 值,则是以螯合 (Chelating) 或桥连 (Bridging) 的形式与金属离子结合;反之,则是以单齿方式结合的. 而通常,桥连结构中的 $\Delta\nu$ 值较大,一般在 $120 - 160\text{ cm}^{-1}$ ^[15] 的范围. 所以,根据图 1b 我们认为,硬脂酸根离子与 Ti 离子是以螯合的方式结合的. 图 1b 中,在 $700 - 500\text{ cm}^{-1}$ 处还有一个高度宽化的峰,这归结为 TiO_6 八面体的晶格振动^[17]. 另外,在 3350 cm^{-1} 处还存在一个宽峰,是 $-OH$ 的伸缩变形,推测这是由于形成的 TiO_2 颗粒内尚有未缩合反应的残余羟基所造成的.

XPS 的探测深度约为 10 nm , 因此对于纳米级粒子中各元素化学状态的检测十分有效. 图 2 所示为样品中 Ti、O 和 C 元素的 X 射线光电子能谱,其电子结合能数据列于表 1. 从图中可看出, Ti $2p$ 的结合能谱有两处能峰: 464.2 和 458.5 eV , 分别对应于 $Ti2p_{1/2}$ 和 $Ti2p_{3/2}$. 其中, $Ti2p_{3/2}$ 的结合能值与 TiO_2 中的 Ti (458.7 eV)^[18] 的相近;对 O $1s$ 的原始结合能谱图进行分析,可解叠为两个能峰,一处位于 531.8 eV , 可归结为 CO_3^{2-} 或 $-OH$ 中的 O^[19];另一处位于 530.2 eV , 与 TiO_2 晶格中的 O $1s$ 的电子结合能^[17] 相同. 至于 C 元素,位于 288.3 eV

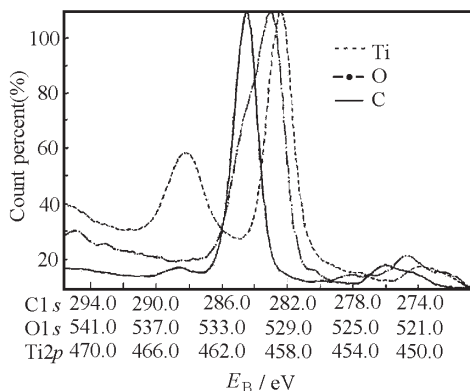


图2 表面修饰的TiO₂纳米粒子的XPS能谱
Fig. 2 XPS patterns of the organo-capped TiO₂ nanoparticles

表1 表面修饰的TiO₂纳米粒子中Ti 2p, O 1s和C 1s的电子结合能

Table 1 Binding energy of Ti 2p, O 1s and C 1s of organo-capped TiO₂ nanoparticles

Elements	E _B / eV	Attribution
C	284.6	-CH ₂ -
	288.3	C=O
O	530.2	TiO ₂
	531.8	C=O or C-O
Ti	458.5	Ti 2p _{1/2} of TiO ₂
	464.2	Ti 2p _{1/2}

处的C 1s的结合能值对应于CO₃²⁻中的C^[20], 而284.6 eV即为参考内标。

图3所示为产物粒子的透射电镜照片, 从图中可以看出所合成的TiO₂纳米粒子粒度分布较均匀, 外形呈球状, 也无明显的团聚现象, 其平均直径为6-8 nm. 这说明表面修饰层的引入很好地阻止了粒子的生长和团聚。

图4所示为硬脂酸修饰的TiO₂纳米粒子的X射线衍射图. 最强峰位于2θ=25.32°处, 这代表TiO₂(锐钛矿型)晶体中的(101)晶面^[14]. 衍射峰被宽化的原因主要是因为粒子尺寸小, 使得其表面效应趋于明显, 导致晶体内部有序度非常低, 同时表面修饰剂的存在阻碍了构晶离子的定向重排, 这也与有机前驱体制备纳米微粒时所得结果类似^[21].

2.2 形成机理及结构模型

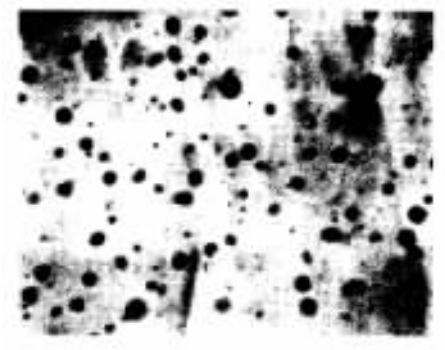
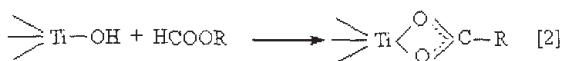


图3 表面修饰的TiO₂纳米粒子的TEM照片 (放大200,000倍)

Fig. 3 TEM image of stearate-capped TiO₂ nanoparticles (magnifies to 200,000)

众所周知, Ti⁴⁺是一个比较强的路易斯酸, 根据软硬酸碱原则, 它能够和强碱如O²⁻、F⁻等形成稳定的化合物. 在本实验中, H₂O和硬脂酸都可以与Ti⁴⁺反应生成稳定产物, 在体系内形成一个竞争



反应, 如式(1)、(2). 在较低温度下, Hoffmann通过测量溶液的pH值可知, TiCl₄的水解在不到2 min内就可进行完全^[4], 而RCOO⁻与Ti⁴⁺结合却需要更高的温度, 但生成的酰基钛化合物稳定且不易水解。

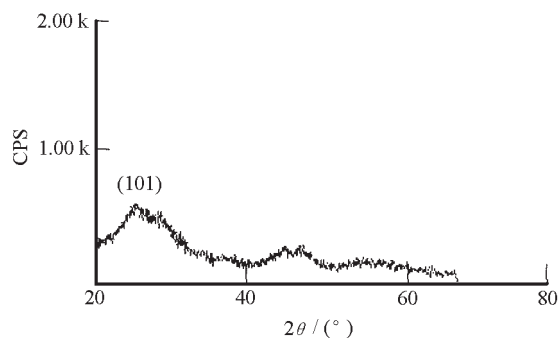


图4 表面修饰TiO₂纳米粒子的XRD谱图

Fig. 4 The XRD pattern of organo-capped TiO₂ nanoparticles

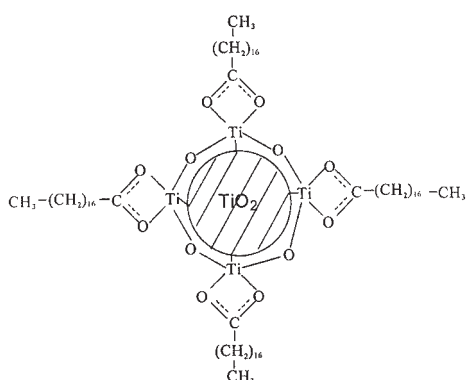


图5 表面有机修饰的TiO₂纳米粒子结构模型

Fig. 5 Proposed structural model for the organo-capped TiO₂ nanoparticles

基于以上分析,对于表面修饰的TiO₂纳米粒子的形成,提出以下机理:反应时,随着TiCl₄的滴加,它将立即发生水解,得到TiO₂或Ti(OH)₄的透明胶体溶液.此时,硬脂酸以物理或化学的方式吸附在粒子表面.随着温度的升高,可能同时发生以上两个缩合反应,反应式[1]相当于粒子的团聚和长大,而反应式[2]将形成稳定的Ti-OOCR键,且再不容易水解;如果Ti⁴⁺与硬脂酸根离子结合,反应将不再按方程式[1]进行,直至反应结束.整个过程与高分子聚合反应类似,其中,-OH是活性反应基团,而羧酸根离子相当于阻聚剂.最后的产物就是在二氧化钛无机内核表面包裹了一层表面有机修饰层,如图5所示.而在粒子表面通过化学键结合的有机长碳链基团增强了粒子的亲油性,从而使得产物能够在有机溶剂中稳定地分散.

3 结论

在混合溶剂中采用溶胶-凝胶法制备了硬脂酸表面修饰的TiO₂纳米微粒,通过FTIR和XPS等分析证实了粒子表面有机层的存在,并且这一修饰层是以化学键与无机内核结合;有机修饰剂的存在对纳米微粒的成核过程和表面配位有很大影响,无机内核主要是锐钛矿晶型,但是由于尺寸效应和表

面修饰剂的存在使得其结晶化程度很低;提出了表面修饰的TiO₂纳米粒子的形成机理是类似于聚合-阻聚竞争反应过程.

References

- 1 Chahavorty D, Giri A K. Chemistry of Advanced Materials. London: Oxford Blackwell Scientific, 1993
- 2 Henglein A. Chem. Rev., 1989, 89: 1861
- 3 Bohern C F, Mastai Y, Polsky R, et al. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 10047
- 4 Yi K C, Fendler J H. Langmuir, 1990, 6: 1519
- 5 Yoichi I, Ryoji T, Mitsunobu I, Hiroaki T, et al. J. Colloid Interface Sci., 1998, 200: 220
- 6 Zhang Z J, Zhang J, Xue Q J. J. Phys. Chem., 1994, 98: 12973
- 7 Wang W, Chen X, Efrima S. J. Phys. Chem. B, 1999, 103: 7238
- 8 Quaroni L, Chumanov G. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 10642
- 9 Stupp S I, Braun P V. Science, 1997, 277: 1242
- 10 Elghanian R, Storhoff J J, Mucic R C, et al. Science, 1997, 277: 1078
- 11 Huang ZH, Qiu KY. Chemical Journal of Chinese Universities, 1997, 18: 803 [黄智华, 丘坤元. 高等学校化学学报(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), 1997, 18: 803]
- 12 Gao L, Chen JY, Huang JH, et al. Journal of Inorganic Materials, 1995, 10: 423 [高 濂, 陈锦元, 黄军华等. 无机材料学报(Wuji Cailiao Xuebao), 1995, 10: 423]
- 13 Joselevich E, Willner I. J. Phys. Chem., 1994, 98: 7628
- 14 Hague D C, Mayo M J. J. Am. Ceram. Soc., 1994, 77: 1957
- 15 Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Wiley, 1978
- 16 Deacon G B, Philips R J. J. Coord. Chem. Rev., 1980, 33: 327
- 17 Shao P L, Mautitz K A, Moore R B. J. Polym. Sci.: Polymer Physics, 1996, 34: 873
- 18 Sayers, C N, Armstrong, N R. Surf. Sci., 1978, 77: 301
- 19 Lausmaa J S. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 1996, 81: 343
- 20 Miot C, Husson E, Proust C, et al. J. Mater. Res., 1997, 12: 2388
- 21 Cho W S, Hamada E, Takayanagi K. J. Appl. Phys., 1997, 81: 3000

Structural Characterization and Formation Mechanism of Surface-Modified Titanium Dioxide Nanoparticles

Zou Ling Wu Xue-Dong Chen Hai-Gang Wang Da-Pu

(*School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240*)

Abstract Surface-modified titanium dioxide nanoparticles are synthesized in organic media *via* sol-gel method. The chemical structure of nanoparticles as well as its formation mechanism are discussed on the basis of Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD). The results confirm the existence of organic layer, which was connected with the inorganic nuclei by bidentate coordination. The average diameter of nanoparticles is about 6-8 nm. Although poor crystallinity obtained, the anatase phase of TiO₂ could be inferred. The existence of organic ligands would greatly impact the nucleation and surface coordination of nanoparticles. The formation mechanism is postulated as a competitive reaction between polymerization and inhibition processes. Finally, the structural model for organo- capped TiO₂ nanoparticles is proposed.

Keywords: Titanium dioxide, Surface modification, Nanoparticles, Sol-gel, Competitive reaction