

金红石二氧化钛表面二氧化硅纳米膜成膜机理

葛 晨, 刘于民, 任 敏, 殷恒波, 王爱丽, 柳春艳, 张东芝, 陈 俊, 奉 辉, 姚恒平

(江苏大学 化学化工学院, 镇江 212013)

摘 要: 研究以硅酸钠为原料, 利用液相沉积法在以硫酸氧钛为原料制备的金红石型二氧化钛表面包覆二氧化硅纳米膜。使用透射电镜分析二氧化钛表面二氧化硅包覆膜的形貌, 结合红外光谱与 X 射线光电子能谱分析技术研究金红石型二氧化钛表面包覆二氧化硅纳米膜的成膜过程以及成膜机理。以激光粒度测定仪分析二氧化硅包覆二氧化钛样品在水溶液中的分散程度。实验表明, 二氧化硅包覆层与基底二氧化钛之间存在 Si—O—Ti 键。将反应液 pH 值控制在不同的范围内可以在二氧化钛颗粒表面包覆不同形貌的二氧化硅包覆层, 形成岛状膜或连续致密膜。粒径分析表明二氧化硅包覆能够很好地提高二氧化钛的分散程度。

关键词: 二氧化钛; 二氧化硅; 纳米膜; 岛状包覆; 致密包覆

中图分类号: TQ 621.1

文献标识码: A

Formation mechanism of nanosilica film on rutile TiO₂

GE Chen, LIU Yu-min, REN Min, YIN Heng-bo, WANG Ai-li, LIU Chun-yan, ZHANG Dong-zhi,
CHEN Jun, FENG Hui, YAO Heng-ping

(Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: SiO₂-coated TiO₂ powders were prepared by chemical deposition method starting from rutile TiO₂ and Na₂SiO₃. The SiO₂-coated TiO₂ powders were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, transmission electron microscopy and laser particle size instrument. The formation mechanism of the nanosilica film on TiO₂ surface was investigated. The silica coating layers were anchored on TiO₂ surfaces via the Ti—O—Si bonding at the interface. The evolution of island-like coating and uniform coating layers depend upon reaction temperature and pH. After coating, the dispersibility of SiO₂-coated TiO₂ powders in water is promoted.

Key words: TiO₂; SiO₂; nanofilm; island coating; uniform coating

二氧化钛, 俗称钛白粉, 是一种白色无机颜料, 具有无毒、无害、化学稳定性高, 不透明性、白度和光泽度优异, 在所有的白色颜料中遮光系数最高等优点, 目前被认为是世界上性能最好的一种白色颜料。由于二氧化钛颗粒具有很强的光催化作用, 在太阳光尤其是紫外线的照射下能降解油漆中的成膜剂, 造成漆膜黄变、粉化等现象, 严重影响二氧化钛颜料的使用性能, 因此必须对其进行表面处理。通过无机薄膜包覆, 封闭二氧化钛颗粒的光催化作用, 并提高二氧

化钛颗粒在溶剂中的分散性, 从而有效提高颜料的耐候性, 充分发挥其优良的光学性能。二氧化钛颗粒的无机表面包覆膜的种类可分为疏松膜与致密膜两种, 通常采用的包膜材料为 SiO₂、Al₂O₃、ZrO₂ 等多种金属氧化物。国外以四氯化钛为原料制备的金红石型二氧化钛经包覆后具有良好的颜料性能, 我国生产的金红石型二氧化钛主要以硫酸氧钛为原料, 包覆后颜料性能与前者有较大的差别。有关二氧化钛颗粒包覆的研究报道多为专利文献^[1-3], 侧重于包膜工艺参数的探

基金项目: 江苏省新产品基金资助项目(200470); 镇江市产学研资助项目(200473)

收稿日期: 2007-09-26; **修订日期:** 2008-01-03

通讯作者: 殷恒波, 教授, 博士; 电话: 0511-88787591; E-mail: yin@ujs.edu.cn

索, 对包覆机理研究较少。但是包覆层的性质受反应条件的影响较大。因此对于硫酸氧钛为原料制备的二氧化钛表面包覆机理与反应条件对包覆膜形貌影响的研究, 有助于指导该二氧化钛表面进行控制性包膜^[4-6]。

本文作者采用液相沉积法, 研究反应条件如反应温度、pH 值对二氧化硅包覆膜形貌的影响。使用透射电镜、红外光谱、X 射线光电子能谱以及激光粒径测试技术, 探讨二氧化钛表面上二氧化硅连续致密膜、岛状膜的成膜机理。

1 实验

1.1 试剂

二氧化钛为硫酸法生产的金红石型二氧化钛, 一次粒子平均粒径为 300 nm。九水硅酸钠、氢氧化钠、硫酸、六偏磷酸钠均为分析纯试剂。实验用水为蒸馏水。

1.2 实验方法

将 75 g 二氧化钛颗粒分散于 750 mL 蒸馏水中, 加入 2 mL 浓度为 50 g/L 的六偏磷酸钠溶液作分散剂, 制成悬浮液, 超声分散 20 min。然后, 将 TiO_2 悬浮液移至一定温度的恒温水浴中。在快速搅拌情况下, 用 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液调节 pH 至指定值。分别用两台蠕动泵将 0.5 mol/L 的 Na_2SiO_3 溶液和 0.1 mol/L 的 H_2SO_4 溶液加入到 TiO_2 悬浮液中。在实验过程中保持 Na_2SiO_3 溶液的进料速度不变, 加料时间 3 h。调节 H_2SO_4 溶液的进料速度, 以保持反应溶液的 pH 值恒定。加料完毕后, 陈化 2 h。对样品进行抽滤、洗涤至滤液的电导率小于 20 mS/m, 将滤饼在 105 °C 下烘干 24 h, 得最终包覆样品。具体实验条件如下:

1) 反应温度的影响: 搅拌速率 500 r/min, 硅酸钠与二氧化钛的摩尔比为 1:25, pH=9.5, 加料时间 3 h, 反应温度 30~90 °C。

2) pH 值的影响: 搅拌速率 500 r/min, 反应温度 90 °C, 加料时间 3 h, 硅酸钠与二氧化钛的摩尔比为 1:15, 反应液 pH 值在 7~12 范围内。

1.3 样品分析

取少量用 SiO_2 包覆后 TiO_2 样品置于无水乙醇中, 超声分散 10 min, 后将其滴在喷有不定型石墨的铜网上, 晾干后, 用 Philips Tecnnai-12 型透射电子显微镜 (TEM, 加速电压为 120 kV) 观察二氧化钛颗粒表面二

氧化硅包覆层的形貌及厚度。取少量用 SiO_2 包覆后 TiO_2 样品和 KBr 混合研磨, 采用 KBr 压片技术, 用 Nicolet Nexus470 型红外光谱仪测定样品中元素的化学状态。采用 ESCALB MK-II 型 X 射线电子能谱仪分析 SiO_2 包覆后 TiO_2 样品的 O 1s、Ti 2p 与 Si 2p。取少量用 SiO_2 包覆后 TiO_2 样品置于 150 mL 蒸馏水中, 超声分散 20 min, 制成样品悬浮液, 用 BIC-90 型激光粒径仪测量用 SiO_2 包覆后 TiO_2 样品的粒径分布。

2 结果与讨论

2.1 反应温度对包覆程度的影响

在包覆剂硅酸钠与二氧化钛的摩尔比为 1:25, pH=9.5 的条件下, 不同反应温度时制备样品的 TEM 像如图 1 所示。

反应温度为 30 °C 时, 二氧化硅未能在二氧化钛表面形成包覆层; 当反应温度升高到 50 °C 时, 可以观察到在二氧化硅在二氧化钛表面形成疏松岛状包覆, 水平方向颗粒平均粒径约为 7.5 nm, 岛状包膜厚度约为 4 nm; 当温度达到 80 °C 时, 二氧化硅在二氧化钛表面形成致密岛状包覆, 水平方向颗粒平均粒径约为 9.5 nm, 岛状包膜厚度约为 5 nm。当温度达到 90 °C 时, 在样品颗粒表面除了有平均粒径约为 13 nm 的颗粒状 SiO_2 构成的岛状膜以外, 还形成了部分膜厚约为 5 nm 的连续致密薄膜。由此可见, 包覆反应温度的提高有利于连续致密包覆膜的形成。

2.2 反应液 pH 值对包覆程度的影响

包覆剂硅酸钠与二氧化钛的摩尔比为 1:15, 反应温度为 90 °C, 使用不同 pH 值的反应液进行二氧化硅包覆二氧化钛时, 制备的样品的包覆程度与包膜形貌明显不同(图 2)。反应液 pH 值为 7~8.5 时, SiO_2 在二氧化钛表面形成了致密的岛状包覆, 水平方向颗粒平均粒径约为 17 nm, 岛状包膜厚度约为 8 nm; 当 pH 值为 9~10 时, 除了 SiO_2 在二氧化钛表面形成了致密的岛状包覆, 大部分的 SiO_2 包覆层为连续的致密膜状包覆。当 pH 值为 9 时, 膜厚约为 6.5 nm, 当 pH 值为 10 时, 膜厚约为 5 nm。当反应液的 pH 值高于 10 时, 包覆后的二氧化钛表面形貌与原料二氧化钛的表面形貌一致, SiO_2 不能在二氧化钛颗粒表面形成包覆层。

由此可见, SiO_2 在二氧化钛表面成膜不仅受反应温度影响, 同时受反应液 pH 值的影响。透射电镜分析表明, 将反应液的 pH 值控制在不同的范围可以在二氧化钛表面形成不同形貌的二氧化硅包覆层。

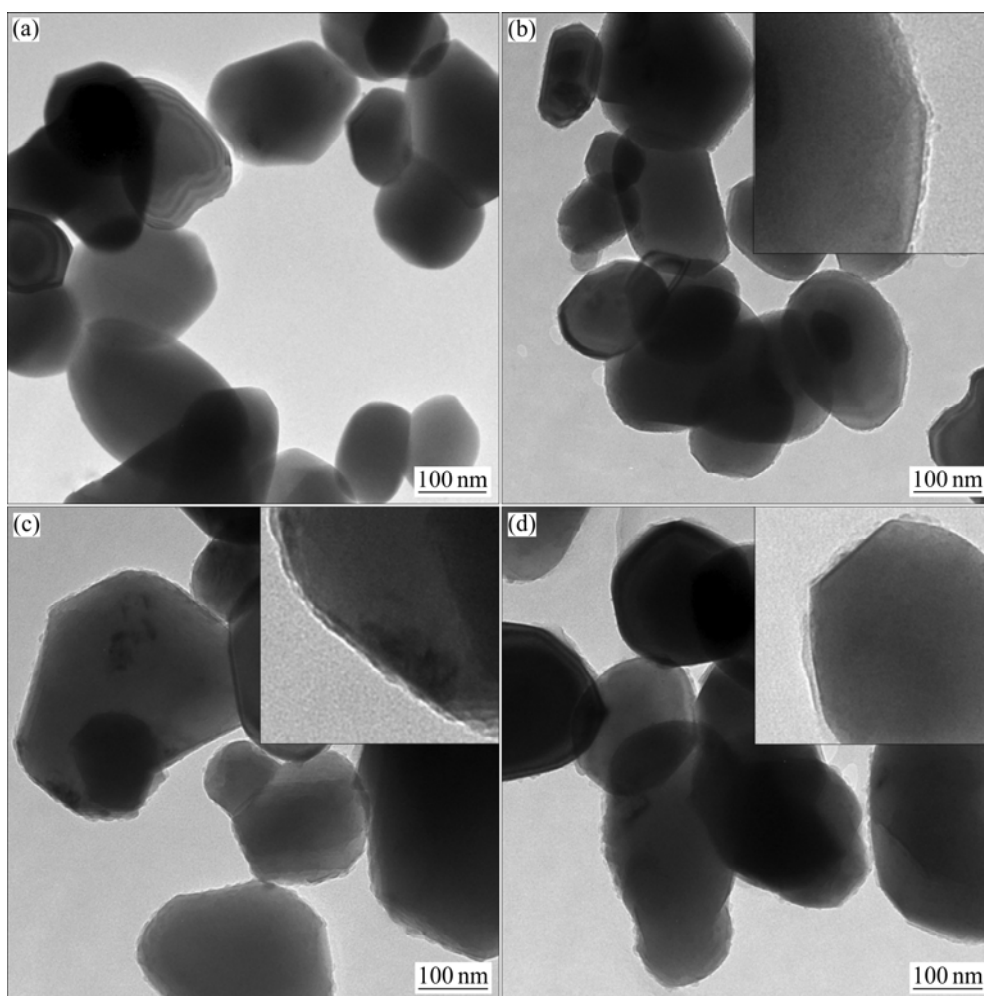


图1 硅酸钠与二氧化钛的摩尔比为 1:25, 包覆液 pH 为 9.5 时, 反应温度对包膜程度和形貌的影响

Fig.1 TEM images of SiO_2 -coated TiO_2 samples prepared at pH 9.5 and different reaction temperatures with mole ratio of Na_2SiO_3 and TiO_2 of 1:25: (a) 30 °C; (b) 50 °C; (c) 80 °C; (d) 90 °C;

2.3 红外光谱分析

在 pH=9.5, 反应温度 90 °C 条件下, 使用不同硅酸钠量包覆的二氧化钛样品的红外光谱如图 3 所示。样品的红外光谱中出现的 668.44 cm^{-1} 和 794.05 cm^{-1} 吸收峰为 TiO_2 的 Ti—O 键的振动吸收峰。 SiO_2 包覆的 TiO_2 样品在 955.73 cm^{-1} 出现 Si—O—Ti 键的振动吸收峰, 这是因为硅酸钠酸化时生成的 Si(OH)_4 具有很强的反应活性, 与 TiO_2 表面的 Ti—OH 反应, 形成 Ti—O—Si 键, 这说明 SiO_2 是以化学键合形式结合于 TiO_2 表面的^[7-8]。当硅酸钠与二氧化钛摩尔比为 1:25 时, 包覆后的样品在 $1\,089.24\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,231.39\text{ cm}^{-1}$ 处出现了由 Si—OH 基团聚合成 Si—O—Si 键引起的吸收峰^[8-9], 且这两个吸收峰随反应液中硅酸钠含量的增加而增强。这说明随着反应液中硅酸钠含量的增加, 结合在 TiO_2 表面的 Si—OH 与酸化生成的 Si(OH)_4 缩聚形成 Si—O—Si 键, SiO_2 膜厚度增加, 包覆更加

完全。

2.4 XPS 分析

采用 X 射线光电子能谱(XPS)对不同包覆量样品进行分析, 进一步研究二氧化硅在 TiO_2 表面的键和状态。以污染碳(电子结合能 284.5 eV)为内标, 获得样品中 Ti、Si 及 O 元素的结合能如图 4~6 所示。由图 4 可见, 纯二氧化钛样品的 O1s 的结合能为 529.1 eV ; 当硅酸钠与二氧化钛摩尔比分别为 1:75, 1:25 及 1:7.5 时, 包覆后样品的 O 1s 的结合能分别 529.4 、 532.25 和 532.65 eV 。结合能约为 529 eV 的 O 1s 归属于二氧化钛中的氧, 而结合能约为 532 eV 的 O 1s 归属于二氧化硅中的氧。二氧化钛与二氧化硅的 O 1s 结合能的变化, 揭示了二氧化钛与包覆层二氧化硅之间有化学结合, 即二氧化硅包覆层通过 Ti—O—Si 键结合到二氧化钛表面上^[10]。这一点与红外分析的结果一致。

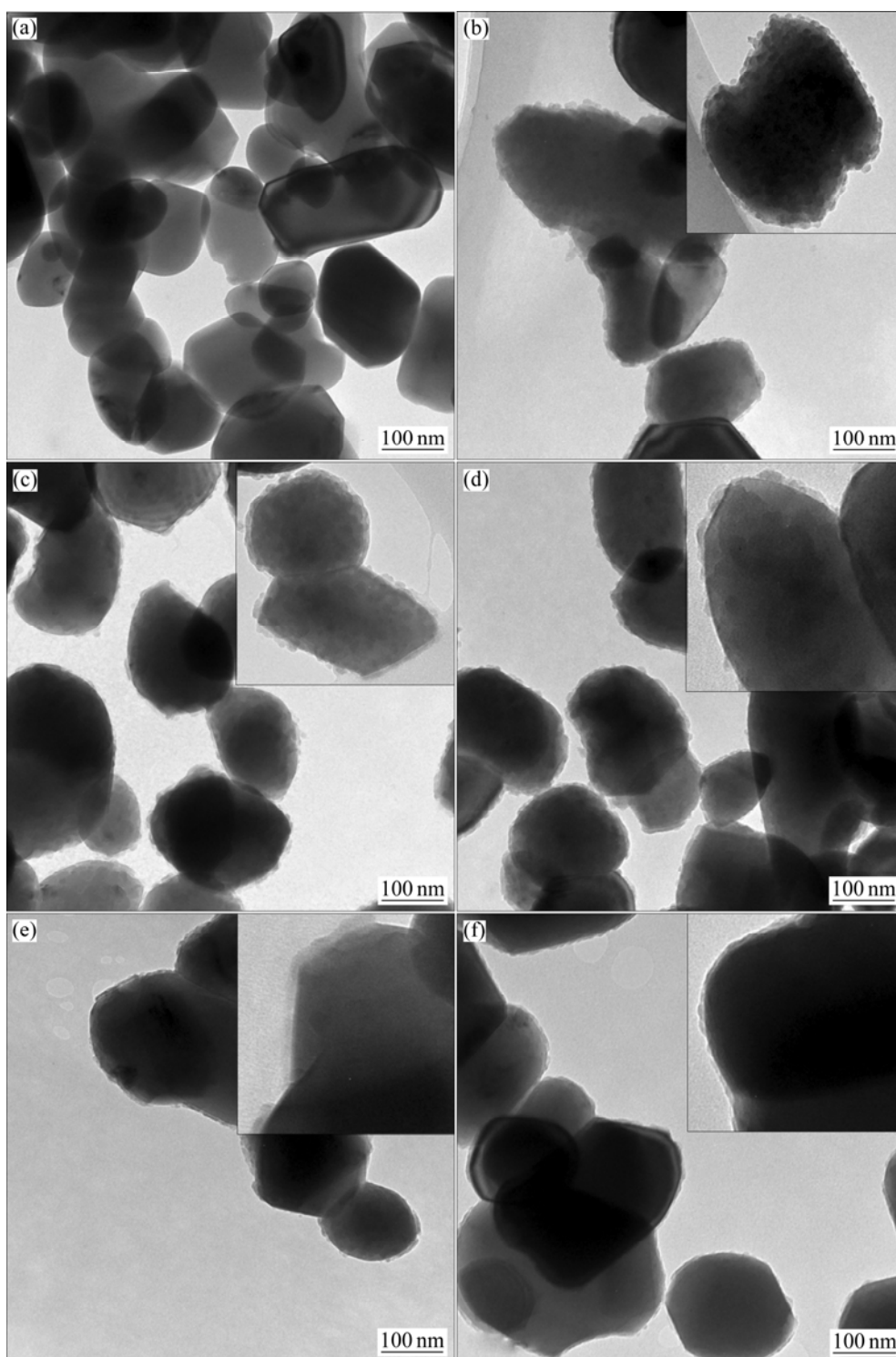


图 2 包覆剂硅酸钠与二氧化钛的摩尔比为 1:15, 反应温度为 90 °C 时, 不同包覆液 pH 值对包膜程度和形貌的影响

Fig.2 TEM images of SiO_2 -coated TiO_2 samples prepared at 90 °C and different pH values with mole ratio of Na_2SiO_3 and TiO_2 of 1:15: (a) Naked TiO_2 ; (b) pH=7; (c) pH=8; (d) pH=8.5; (e) pH=9; (f) pH=10;

纯二氧化钛样品的 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 的结合能为 457.65 eV; 当硅酸钠与二氧化钛摩尔比分别为 1:75、1:25 和 1:7.5 时, 包覆后样品的 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 的结合能分别 457.95、458.3 eV 和 458.3 eV(图 5), 包覆后样品的 $\text{Si } 2p$ 的结合能分

别 101.65、103 和 103.45 eV(图 6)。透射电镜分析表明, 随着反应液中硅酸钠含量的增加, 二氧化硅包覆层厚度增加。随着包覆量的提高, $\text{Si } 2p$ 的结合能与 $\text{Ti } 2p_{3/2}$ 结合能逐渐增大。可以推断, $\text{Si } 2p$ 的结合能与

由图 4~6 还可以看出,硅酸钠与二氧化钛摩尔比分别为 1:25 及 1:7.5 时, Ti 2p_{3/2} 的结合能不发生变化。可以认为,当硅酸钠与二氧化钛摩尔比为 1:25 时,二氧化硅在 TiO₂ 颗粒表面形成完全的包覆层,二氧化硅与二氧化钛的表面反应已经结束,进一步提高二氧化硅的包覆量不改变钛的化学状态。但是随着硅酸钠含量的增加, Si 2p 的结合能一直在增加,这与二氧化硅包覆量有关^[12]。

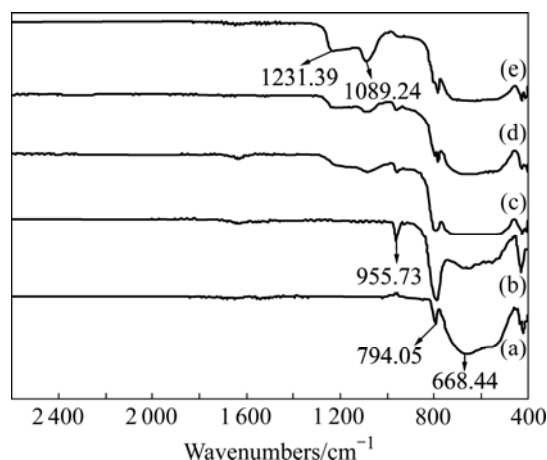


图 3 反应液 pH=9.5, 反应温度为 90 °C 时, 反应液中不同硅酸钠含量时制备的不同包覆量样品的红外谱

Fig.3 FTIR spectra of samples prepared at pH 9.5 and reaction temperature of 90 °C with different mole ratios of Na₂SiO₃ and TiO₂: (a) Naked TiO₂; (b)–(e) SiO₂ coated TiO₂ samples with different mole ratios of Na₂SiO₃ to TiO₂ ((b) 1:75; (c) 1:25; (d) 1:15; (e) 1:7.5)

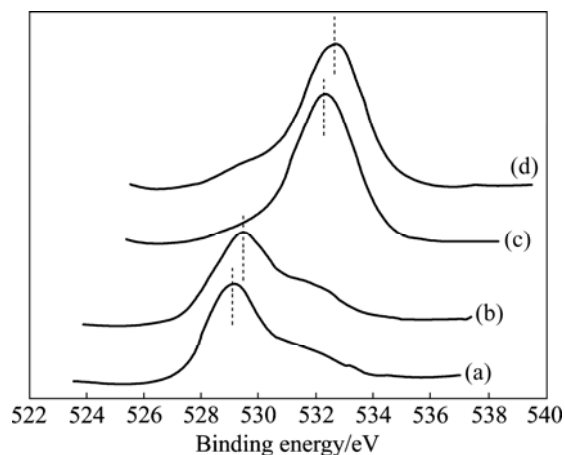


图 4 O 1s 的 XPS 谱

Fig.4 X-ray photoelectron spectroscopy of O 1s of samples prepared at reaction temperature of 90 °C and pH 9.5: (a) Naked TiO₂; (b)–(d) with different mole ratios of Na₂SiO₃ and TiO₂ ((b) 1:75; (c) 1:25; (d) 1:7.5)

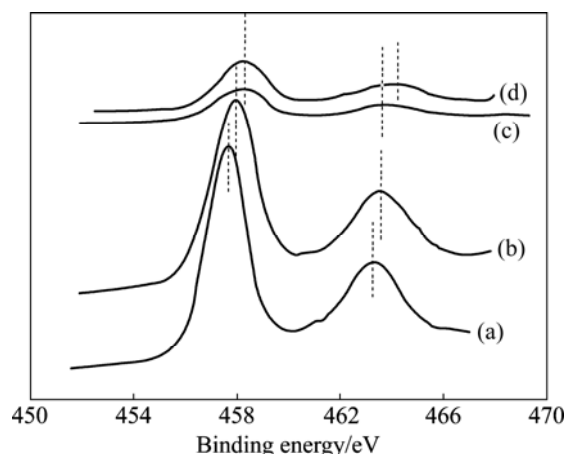


图 5 Ti 2p 的 XPS 谱

Fig.5 X-ray photoelectron spectroscopy of Ti 2p of samples prepared at 90 °C and pH 9.5 with different mole ratios of Na₂SiO₃ and TiO₂: (a) Naked TiO₂; (b) 1:75; (c) 1:25; (d) 1:7.5

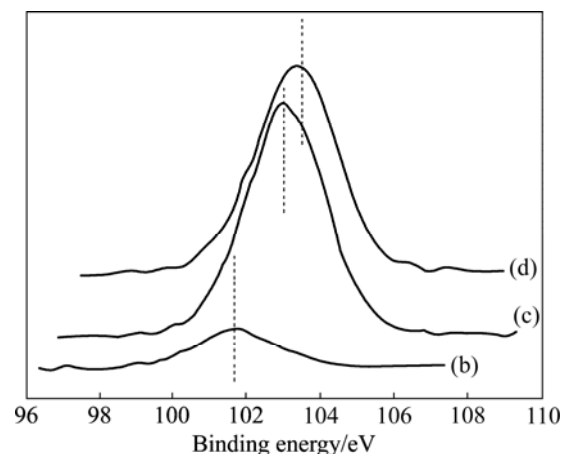


图 6 Si 2p 的 XPS 谱

Fig.6 X-ray photoelectron spectroscopy of Si 2p of samples prepared at 90 °C and pH 9.5 with different mole ratios of Na₂SiO₃ and TiO₂: (b) 1:75; (c) 1:25; (d) 1:7.5

2.5 成膜过程分析

未经表面处理的金红石二氧化钛的等电点为 pH=3.5。实验中,溶液的 pH≥7, pH 值高于金红石二氧化钛等电点的 pH 值, TiO₂ 表面的羟基失去质子而带负电^[13-15]。水解后的硅酸钠生成聚合硅酸,与二氧化钛表面靠 Ti—O—Si 键结合,形成包覆。

在 pH=7~9 的范围内,硅酸钠快速水解形成大量硅酸胶团,这些硅酸胶团与二氧化钛表面靠 Ti—O—Si 键结合,以岛状的形式结合在二氧化钛表面,构成了二氧化钛表面岛状包覆膜。在 pH=9~10 的范围内,硅酸钠在水溶液中以 Si(OH)₄ 的形式存在,其可以与带负电的二氧化钛表面脱水形成以单一原子

形式结合的 Ti—O—Si 键, 导致连续二氧化硅连续致密膜的生成。在 $\text{pH} > 10$ 时, 硅酸钠在水溶液中应该以带负电的硅酸根的形式存在, 难以与表面带负电荷的二氧化钛表面结合形成 Ti—O—Si 键, 不能产生二氧化硅包覆。

2.6 粒径分布分析

由图 7 可以看出, 原料二氧化钛的粒子分布呈 2

种形式, 平均粒径约为 250 nm 的一次粒子约占总粒子数的 87%, 平均粒径约为 800 nm 的二次粒子约占总粒子数的 13%。在包覆溶液 pH 值为 7~8.5 时, 平均粒径约为 250 nm 的一次粒子约占总粒子数的 75%, 平均粒径约为 800 nm 的二次粒子约占总粒子数的 25%。在包覆溶液 pH 值为 9 时, 平均粒径约为 300 nm 的一次粒子约占总粒子数的 98%, 平均粒径约为 800 nm 的二次粒子约占总粒子数的 2%。在包覆溶液

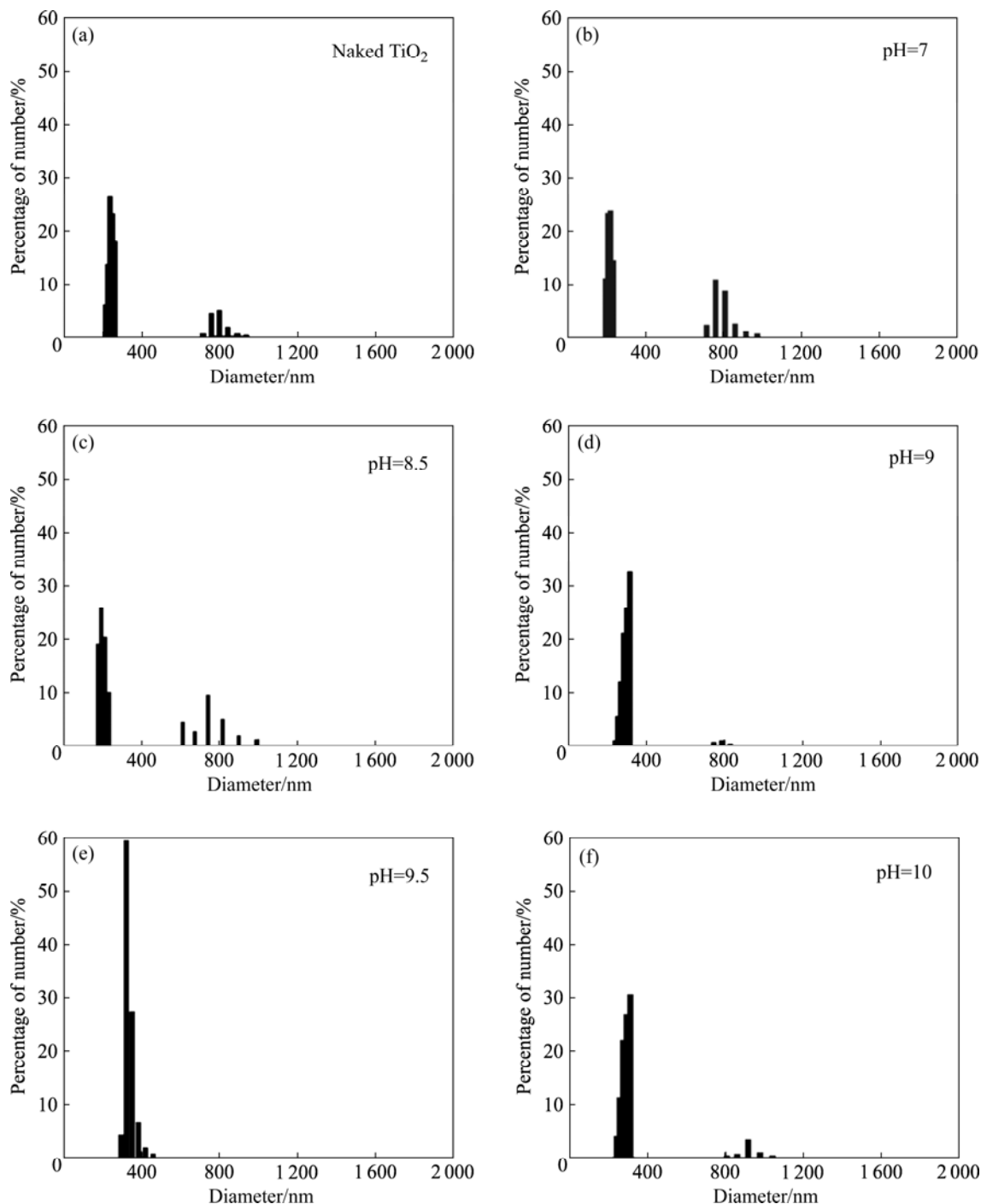


图 7 反应液 pH 值对粒径分布的影响

Fig.7 Particle size distributions of samples prepared at reaction temperature of 90 °C and different pH values with mole ratio of Na_2SiO_3 to TiO_2 of 1:15.

pH 值为 9.5 时, 平均粒径约约为 300 nm 的一次粒子占总粒子数的 100%, 没有团聚的二次粒子出现。随 pH 值的进一步提高, 当 pH=10 时, 平均粒径约为 300 nm 的一次粒子约占总粒子数的 95%, 平均粒径约为 900 nm 的二次粒子约占总粒子数的 5%。在高 pH 值 (9~10) 下进行包覆时, 包覆后产品有较高的分散性。透射分析表明, 反应液 pH 值为 7~8.5 时, SiO₂ 在二氧化钛表面形成了致密的岛状包覆; 当 pH 值为 9~10 时, 大部分的 SiO₂ 包覆层为连续的致密膜状包覆。可以看出, 连续致密包覆膜的生成, 有利于二氧化钛颗粒的分散。

3 结论

1) 不同实验条件如反应温度、反应液 pH 值对金红石型二氧化钛表面包覆的 SiO₂ 膜的形貌有很大的影响。实验探讨了在二氧化钛表面形成二氧化硅岛状膜与连续致密膜的条件。对包覆和未包覆的样品的红外和 XPS 分析, 证实了二氧化硅膜与二氧化钛颗粒之间是以 Si—O—Ti 键进行结合。

2) 粒径分析表明, 二氧化钛表面二氧化硅膜的形貌影响了颗粒在水中的分散程度。

REFERENCES

- [1] BARRY H P, O'Donnell D. Improved pigments and their preparation. EP 0078633 A1[P]. 1983-05-11.
- [2] BETTLER C R, JACOBSON H W, BALOGA M R, LEWIS M H. Improved titanium dioxide pigment coated with boron-modified silica and alumina. WO 96/15197[P]. 1996-05-23.
- [3] ZHOU H, LI K, LI H, WEI K, LUO X, SHEN H. TiO₂ pigment and the preparation method. CN 200510122928.8[P]. 2005-12-05.
- [4] POWELL Q H, FOTOU G P, KODAS T T, ANDERSON B. Coating of TiO₂ with metal oxides by gas-phase reactions[J]. J Aerosol Sci, 1995, 26(Suppl 1): 557-558.
- [5] ATOU Y, SUZUKI H, KIMURA Y, SATO T, TANIGAKI T, SAITO Y, KAITO C. Novel method for the preparation of silicon oxide layer on TiO₂ particle and dynamic behavior of silicon oxide layer on TiO₂ particle[J]. Physica E, 2003, 16: 179-189.
- [6] LIN Y L, WANG T J, JIN Y. Surface characteristics of hydrous silica-coated TiO₂ particles[J]. Powder Technology, 2002, 123: 194-198.
- [7] GAO X, WACHS I E. Titania-silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties[J]. Catalysis Today, 1999, 51: 233-254.
- [8] HWANG S T, HAHN Y B, NAHM K S, LEE Y S. Preparation and characterization of poly(MSMA-co-MMA)-TiO₂/SiO₂ nanocomposites using the colloidal TiO₂/SiO₂ particles via blending method[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2005, 259: 63-69.
- [9] PFUCH A, HEFT A, WEIDL R, LANG K. Characterization of SiO₂ thin films prepared by plasma-activated chemical vapour deposition[J]. Surf Coat Tech, 2006, 201: 189-196.
- [10] INGO G M, RICCUCCI C, BULTRINI G, DIRÈ S, CHIOZZINI G. Thermal and microchemical characterisation of sol-gel SiO₂, TiO₂ and xSiO₂-(1-x)TiO₂ ceramic materials[J]. J Thermal Analysis and Calorimetry, 2001, 66: 37-46.
- [11] TADA H. Photoinduced oxidation of methylsiloxane monolayers chemisorbed on TiO₂[J]. Langmuir, 1996, 12: 966-971.
- [12] PARK O K, KANG Y S. Preparation and characterization of silica-coated TiO₂ nanoparticle[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2005, 257/258: 261-265.
- [13] YIN H, WADA Y, KITAMURA T, KAMBE S, MURASAWA S, MORI H, SAKATA T, YANAGIDA S. Hydrothermal synthesis of nanosized anatase and rutile TiO₂ using amorphous phase TiO₂[J]. J Mater Chem, 2001, 11: 1694-1703.
- [14] 覃操, 王亭杰, 金涌. 液相沉积法制备 TiO₂ 颗粒表面包覆 SiO₂ 纳米膜[J]. 物理化学学报, 2002, 18(10): 884-889.
QIN Chao, WANG Tint-jie, JIN Yong. The coating process of nano-scale hydrous silica film on TiO₂ particles by chemical deposition in aqueous solution[J]. Acta Phys Chim Sin, 2002, 18(10): 884-889.
- [15] 丁延伟, 范崇政. 纳米二氧化钛表面包覆的研究[J]. 现代化工, 2001, 21(7): 18-22.
DING Yan-wei, FAN Chong-zheng. Research on surface coating of nanoscale titania[J]. Modern Chemical Industry, 2001, 21(7): 18-22.

(编辑 陈爱华)