

用于纸基材料抗老化的纳米 TiO_2 制备及结构表征

迟聪聪^{a,b,c,d}, 来贤^{a,b,c,d}, 王亮^{a,b,c,d}, 张素凤^{a,b,c,d}

(陕西科技大学 a.轻工科学与工程学院 b.轻化工程国家级实验教学示范中心 c.中国轻工业纸基功能材料重点实验室 d.陕西省造纸技术及特种纸品开发重点实验室, 西安 710021)

摘要: **目的** 对纳米 TiO_2 进行有机无机改性, 使其保持原有的抗紫外特性, 同时降低光催化活性, 实现对纸基材料的抗老化保护。**方法** 以正硅酸乙酯 (TEOS) 为前驱体, 通过溶胶-凝胶法在纳米 TiO_2 表面包覆纳米二氧化硅 (SiO_2) 壳层, 再用硅烷偶联剂 KH570 进行有机改性, 制备无机-有机复合微粒, 对试样进行 SEM, TEM, UV-Vis, XRD, FT-IR 分析表征, 探讨 TEOS 用量对复合微粒形貌、抗紫外效果以及光催化性的影响。**结果** 经过改性后 SiO_2 以无定形态成功包覆于纳米 TiO_2 表面, 且以 $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$ 键结合, 复合微粒的分散性得到明显提高。包覆层的厚度与 TEOS 用量有关, 随着 TEOS 用量的增加, 在不影响复合微粒紫外屏蔽效果的同时, 复合微粒的光催化性能明显降低。**结论** 复合改性降低了纳米 TiO_2 的光催化性, 而对抗紫外性的影响较小, 这对于其在纸质文物抗老化保护液中的应用非常有利。

关键词: 纳米 TiO_2 ; 有机无机改性; 分散性; 抗紫外; 光催化性

中图分类号: TS801.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)19-0037-06

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.19.007

Preparation and Characterization of Nano Titanium Dioxide for the Anti-aging of Paper

CHI Cong-cong^{a,b,c,d}, LAI Xian^{a,b,c,d}, WANG Liang^{a,b,c,d}, ZHANG Su-feng^{a,b,c,d}

(a.School of Light Industry Science and Engineering b.National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education c.Key Laboratory of Paper Based Functional Materials of China National Light Industry d.Shaanxi Provincial Key Laboratory of Papermaking Technology and Specialty Paper Development, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

ABSTRACT: The work aims to conduct organic-inorganic modification of nano- TiO_2 to keep the original anti-UV properties and reduce the photocatalytic activity, so as to realize the anti-aging protection of paper-based materials. Sol-gel method was applied to prepare SiO_2 coatings on the surface of nano- TiO_2 with tetraethoxysilane (TEOS) as precursor and then silane coupling agent of γ -(Methacryloxypropyl) trimethoxy Silane (KH570) was used for organic modification to prepare inorganic-organic composite particles. The sample was characterized and analyzed by Scanning electron microscopy (SEM), Transmission electron microscope (TEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffraction (XRD) and Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis). The influence of TEOS dosage on the microstructure, UV resistance and photocatalysis performance of composite particles was explored. The modified SiO_2 was ly coated on the surface of nano- TiO_2 in amorphous state and bonded as $\text{Si}-\text{O}-\text{Ti}$. The dispersibility of composite particles was improved obviously. The coating thickness was related to TEOS dosage. With the increase of TEOS dosage, the photocatalytic property of composite particles was significantly decreased, while the UV resistance capability almost remained the same. The composite modification of nano- TiO_2 reduces its photocatalytic activity, but has little effect on its UV resistance, which is very beneficial to its application in the anti-aging protection solution of paper cultural relics.

KEY WORDS: nanoascale TiO_2 ; organic-inorganic modification; dispersity; anti-UV; photocatalytic properties

收稿日期: 2018-05-09

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (31600476)

作者简介: 迟聪聪 (1981—), 女, 陕西科技大学副教授, 主要研究方向为功能印刷材料、木质纤维素转化。

与其他人类文化遗产相比,纸基文物或档案相对更脆弱和易损,这是由于纸张的主要化学组成——纤维素和半纤维素容易受到环境中紫外光、热、湿度和酸性气体的影响,发生氧化或降解,使纸张发黄变脆,最终导致纸张老化、强度降低。另外,纸张表面上呈现图文信息的各种颜料、墨色、印泥等,也会在上述环境下发生褪色现象^[1]。

纳米粒子作为表面涂层材料,在抗老化方面具有优势。根据光散射理论可知,粒子对光的散射能力与其折射率和粒径有关,粒径或折射率越大,对光的散射能力也越大;粒径越小,对光的屏蔽能力越强。纳米 TiO₂ 的折射率很高(约 2.71),对光的散射能力较强,同时,较小的粒径较小使其具有很好的紫外线屏蔽效果^[2],且无毒、无味、无刺激性、热稳定性好、不分解、不挥发、散射紫外线能力强,可用于纸质材料的抗老化保护^[3]。然而,未经改性的纳米 TiO₂ 粒径小、表面能高、活性极强,处于热力学非稳定状态,易团聚,同时,高的光催化活性会降解纸张表面纤维,加速老化,因此,有必要对其进行改性,在保证抗紫外性的同时,降低光催化活性。纳米材料的表面改性是近年来的研究热点,目前,纳米 TiO₂ 的改性分为无机包覆改性^[4-6]、微波法改性^[7]、有机改性^[8-9]和复合改性^[10-12]等。

SiO₂ 与基材的相容性较好,且具有优异的疏水性,同时由于有机硅分子链的柔顺性较高,兼具透气性^[13]。在文物保护过程中,有机硅类材料在与基材进行物理结合的同时,也会发生化学键合以形成稳定的硅化物,从而对基材起到明显的加固作用^[14]。文中采用溶胶-凝胶法,在纳米 TiO₂ 表面包覆纳米 SiO₂ 层,通过控制 TEOS 的量制备不同厚度包覆层的核壳结构纳米粒子,然后用硅烷偶联剂进行有机改性,探讨 TEOS 用量对复合微粒形貌、抗紫外性及光催化性的影响。

1 实验

1.1 材料与试剂

实验采用的金红石型纳米 TiO₂、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)由阿拉丁试剂有限公司提供,硅烷偶联剂 KH570 由南京能德化工有限公司提供,正硅酸乙酯(TEOS, 99.5%)、无水乙醇(99.7%)由天津大茂化学试剂厂提供,氨水(质量分数为 25%)由天津市富于精细化工有限公司提供,亚甲基蓝由天津市科密欧化学试剂有限公司提供。去离子水采用实验室纯水/超纯水一体机(Milli-Q Integral 15, 德国)自制。

1.2 纳米 TiO₂ 复合改性

称取 0.5 g 纳米 TiO₂ 分散于 100 mL 乙醇-水溶液(体积比 7:3)中,加入 1%(质量分数)的 PVP,

磁力搅拌至形成均一体系,添加氨水调节 pH 至 8 左右,超声搅拌 20 min,所得溶液记为 A;称取不同质量的 TEOS(硅钛摩尔比分别为 1:2, 1:1, 2:1)溶解于 30 mL 无水乙醇中,机械搅拌后缓慢滴加于溶液 A 中,超声搅拌 2 h 后转移至 80 ℃ 水浴锅中,所得溶液记为 B;配制 27 mL 乙醇与水混合液(其中乙醇与水比例为 12.5:1),向其中加入质量分数为 15% 的 KH570(0.075 g)溶液,搅拌 1 h,充分水解后缓慢滴加于溶液 B 中,机械搅拌反应 6 h。

待反应完成后,将产物用无水乙醇洗涤 3~4 次,放入烘箱干燥 12 h,烘箱温度为 105 ℃,随后用玛瑙研钵研磨,得到无机-有机复合改性的 TiO₂/SiO₂ 纳米粒子。不同纳米二氧化钛试样的改性条件见表 1。

表 1 不同纳米二氧化钛试样的改性条件
Tab.1 Modification conditions of different nano-TiO₂ samples

样品	二氧化钛 质量/g	TEOS 质 量/g	硅钛摩尔比 (TEOS:TiO ₂)	KH570 质 量/g
0 [#]	0.5	0		0
1 [#]	0.5	0.6521	1:2	0.075
2 [#]	0.5	1.3042	1:1	0.075
3 [#]	0.5	2.6085	2:1	0.075

1.3 分析与表征

1.3.1 SEM

将复合微粒于无水乙醇中超声分散 20 min,用一次性滴管移取 1 滴分散后的悬浮液于锡纸上,于真空干燥箱中 60 ℃ 干燥 24 h。试样采用 VEGA-3-SBH 型的扫描电镜进行微观结构分析,加速电压为 10 kV。

1.3.2 TEM

将复合微粒在无水乙醇中超声分散 20 min 后,在铜网上滴加一滴分散好的溶液,于真空干燥箱中 60 ℃ 干燥 24 h。所得试样采用 FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 型透射电子显微镜分析微观结构。

1.3.3 紫外-可见分光光度分析

用 Lambda25 型紫外-可见分光光度计对试样进行分析,扫描波长范围为 200~800 nm。

1.3.4 XRD 分析

用 Bruker D8-Advance XRD 衍射仪对试样进行结晶性分析,测试条件为:2θ 范围为 10°~65°,扫描速度为 0.1 (°)/s。

1.3.5 红外光谱分析

将试样与 KBr 按 1:100 的比例(质量比)在研钵中研磨均匀,然后用压片机压片,压力 10 MPa 左右。试样分析用 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱

仪,分辨率为 4 cm⁻¹,扫描次数为 32,光谱范围为 400~4000 cm⁻¹。

1.3.6 光催化性能分析

称取 20 mg 试样于 250 mL 烧杯中,加入 5 mg/L 的亚甲基蓝水溶液 200 mL,在黑暗条件下磁力搅拌 15 min 并超声处理 20 min,使悬浮液达到吸附-脱附平衡。选用氙灯为可见光源,将混合溶液放入光反应器中照射。测定光降解前后亚甲基蓝在最大吸收波长 665 nm 处的吸光度,通过测定亚甲基蓝的光降解率 D ,来表征复合微粒的光催化活性。

$$D = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100\% \quad (1)$$

式中: A_0 为光降解前亚甲基蓝在 665 nm 处的吸光度; A_t 为光降解反应后亚甲基蓝在 665 nm 处的吸光度。

2 结果与分析

2.1 纳米二氧化钛无机-有机改性机理

用于紫外屏蔽纳米 TiO₂ 的制备示意图 1。经过无机包覆后,将其涂覆于纸张纤维表面,能够有效地减少紫外线与基体的接触,从而达到抗紫外的目的^[14]。硅烷偶联剂 KH570 改性纳米二氧化钛的化学反应式见图 2。纳米 TiO₂ 表面有大量羟基,进行偶联反应时,烷氧基与其表面的微量水反应,水解形成 Si—OH 键,然后与纳米 TiO₂ 表面的羟基形成氢键,这些氢键相互缔合形成网状结构的膜,覆盖在纳米 TiO₂ 表面^[15-16],可有效改善纳米粒子的团聚,提高分散性。

2.2 形貌分析

改性前后纳米 TiO₂ 的 SEM 见图 3。可以看出,市售纳米 TiO₂ 的团聚现象很明显,改性后试样的分散性显著提高。KH570 用量相同时,随着 TEOS 用量的增加,复合微粒的分散效果逐渐提高。由此可以得出,纳米 TiO₂ 表面的 SiO₂ 层对纳米 TiO₂ 的分散性也会有极大的改善作用,随着 TEOS 用量的不断增大, TiO₂ 表面包覆的 SiO₂ 层逐渐增厚,使表面变得圆滑,流动性提高,提高了复合微粒的分散性,减少了团聚粒子。此外在 KH570 作用下,避免了复合粒子的二次团聚。

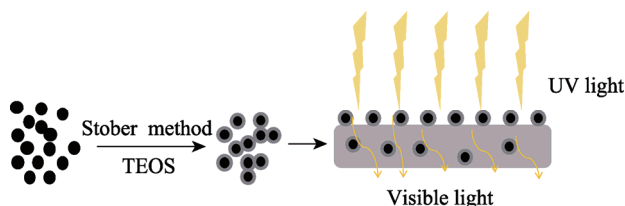


图 1 紫外屏蔽纳米二氧化钛的制备示意

Fig.1 Illustration of preparing UV shielding nano-TiO₂

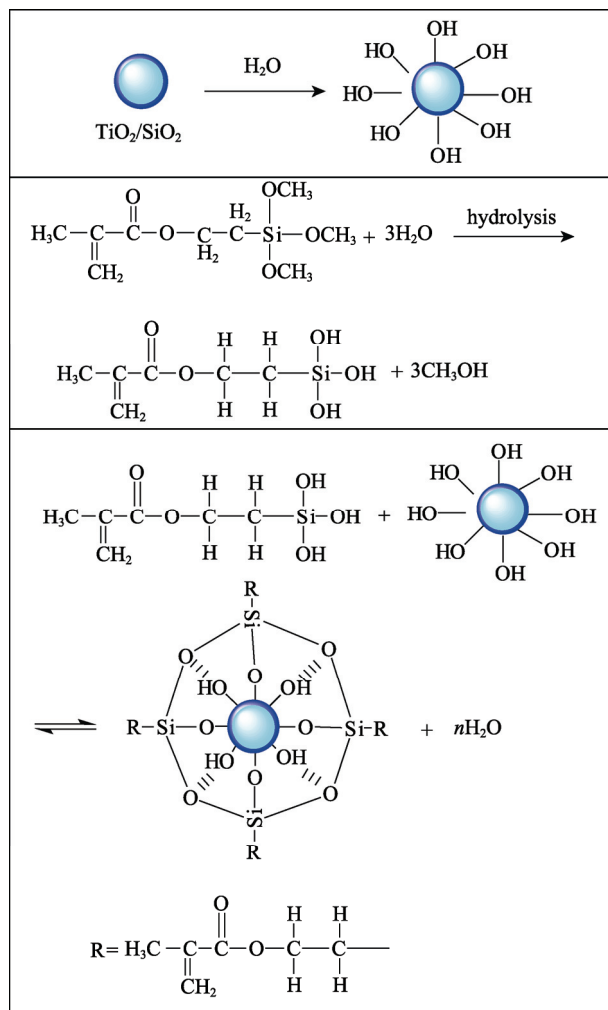


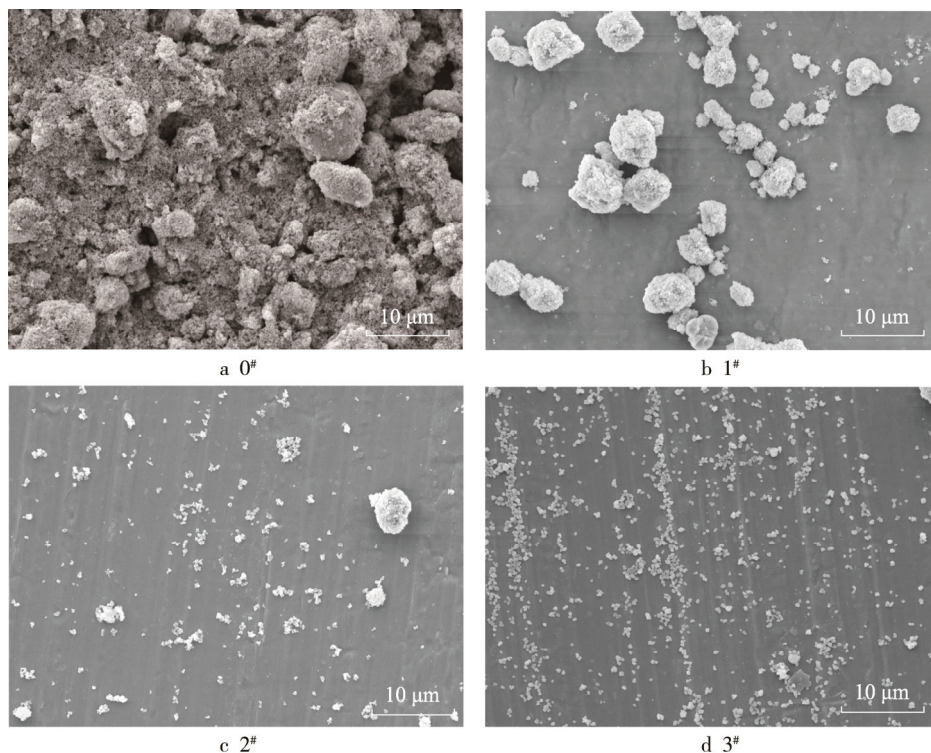
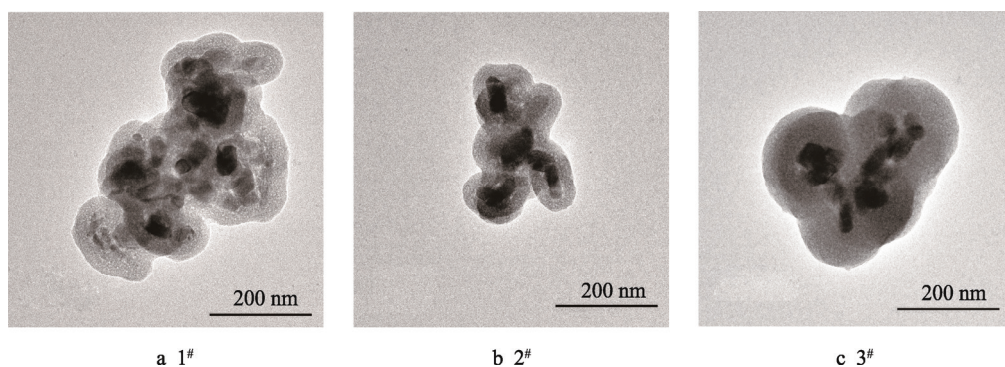
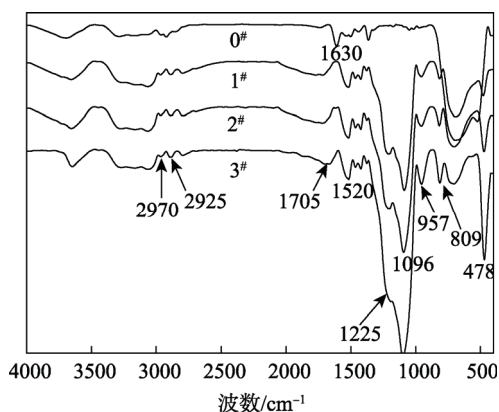
图 2 KH570 改性纳米 TiO₂/SiO₂ 的反应机理
Fig.2 Reaction mechanism of nano-TiO₂/SiO₂ modified by KH570

改性后复合微粒的 TEM 见图 4。可以看出,随着 TEOS 用量的增加,纳米 TiO₂ 表面的 SiO₂ 包覆量不断增加,因此,增加了复合粒子表面羟基的数量。在后续 KH570 有机改性中,羟基的结合位点更多,从而使复合粒子的分散性更好。

2.3 FT-IR 分析

改性前后纳米 TiO₂ 粒子的红外谱见图 5。在 1630 cm⁻¹ 处有一个吸收峰,属于 TiO₂ 特征吸收峰。400~800 cm⁻¹ 的谱带吸收峰是 TiO₂ 的 Ti—O—Ti 键振动吸收峰;与改性前相比,包覆纳米 SiO₂ 后的试样(1[#], 2[#], 3[#]) 在 478 cm⁻¹, 1096 cm⁻¹ 和 1225 cm⁻¹ 处出现了 Si—O—Si 键的弯曲振动和不对称伸缩振动峰,并在 957 cm⁻¹ 处出现了 Ti—O—Si 键的振动吸收峰,且随 TEOS 用量的增加而增强。这表明纳米 SiO₂ 对纳米 TiO₂ 并非简单的物理包覆,二者以 Ti—O—Si 键的化学键形式结合^[16]。

经过硅烷偶联剂 KH570 改性后,试样红外谱图在 2970 cm⁻¹ 和 2925 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰,分别

图3 改性纳米 TiO₂ 复合微粒的 SEM 图Fig.3 SEM micrograph of modified nano-TiO₂ composite particles图4 改性纳米 TiO₂ 复合微粒的 TEM 图Fig.4 TEM of modified nano-TiO₂ composite particles图5 改性前后纳米 TiO₂ 的红外谱图Fig.5 FTIR spectra of nano-TiO₂ with and without modification

为—CH₃ 和—CH₂ 的伸缩振动吸收峰, 在 809 cm⁻¹ 处的吸收峰是由 Si—C 键的伸缩振动引起的, 1705 cm⁻¹ 处的吸收峰为硅烷偶联剂的特征吸收峰。这表明硅烷偶联剂在纳米粒子表面的羟基发生脱水反应生成共价键, KH570 已成功接枝到纳米粒子表面。

2.4 XRD 分析

市售纳米 TiO₂ 为金红石型, 由图 6 可知, 在 2θ 为 23° 左右时, 相较于 TiO₂, 由于二氧化硅的包覆, 出现了峰的变化, 此处微小的馒头峰是样品中的无定形态 SiO₂ 产生的。由于实验中制备纳米复合微粒是在低温下进行的, 并在低温烘干后进行测试, 没有高温煅烧阶段, 因此, 所制备的复合微粒表面为无定形结构的纳米 SiO₂, 即非晶态结构。

在 2θ 为 27.48° , 36.13° , 41.3° , 44.10° , 54.37° , 56.62° , 62.76° 处有明显的衍射峰, 这属于金红石型纳米 TiO₂ 的衍射峰。这说明纳米 SiO₂ 的包覆并未影响纳米 TiO₂ 的晶型结构。同时, 这也说明纳米 SiO₂ 在纳米 TiO₂ 表面的包覆不是彻底致密的, 这有利于纳米粒子对紫外线的屏蔽。

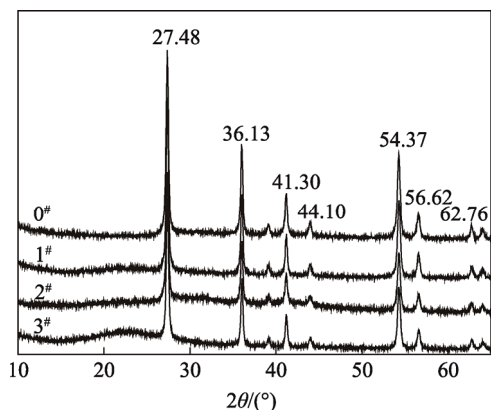


图 6 改性前后纳米 TiO₂ 的 XRD 谱图
Fig.6 XRD spectra of nano-TiO₂ with and without modification

2.5 紫外屏蔽性能研究

对改性前后的纳米 TiO₂ 的紫外屏蔽性能进行分析, 结果见图 7。可以看出, 纳米 TiO₂ 对波长 200~400 nm 之间的紫外光都有吸收作用, 随着 TEOS 量的增加, SiO₂/TiO₂ 粒子的吸光度稍有降低, 但变化不大^[17]。这可能因为 SiO₂ 包覆层并非致密而是无定形结构, 这进一步验证了 XRD 的表征结果。

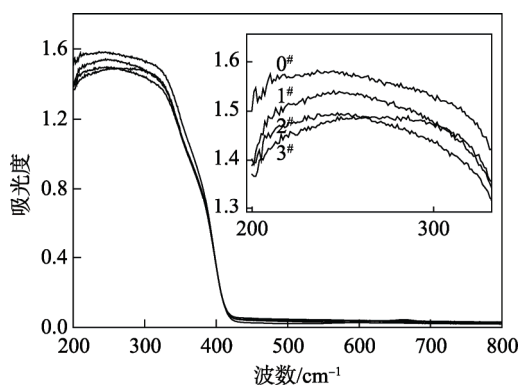


图 7 改性对纳米 TiO₂ 紫外屏蔽性的影响
Fig.7 Effect of modification on the anti-UV properties of nano-TiO₂

2.6 光催化性能表征

由图 8 可知, 纳米 TiO₂ 粉体在氙灯照射下, 随着照射时间的延长, 亚甲基蓝的降解率逐渐增大, 80 min 基本降解完毕, 降解亚甲基蓝的能力较好, 而改性后复合微粒降解亚甲基蓝的能力显著降低。这是由于在氙灯照射下, 纳米 TiO₂ 吸收紫外线后, 会产

生很强的光催化作用, 降解与其接触的有机物, 而纳米 TiO₂ 复合微粒表面被纳米 SiO₂ 包覆, 其光催化能力受到一定程度的屏蔽, 有机物不能与纳米 TiO₂ 直接接触, 从而在一定程度上抑制了其光催化性, 因此, 纳米 TiO₂ 表面包覆纳米 SiO₂ 非常有利于纸质文物的抗紫外老化保护。

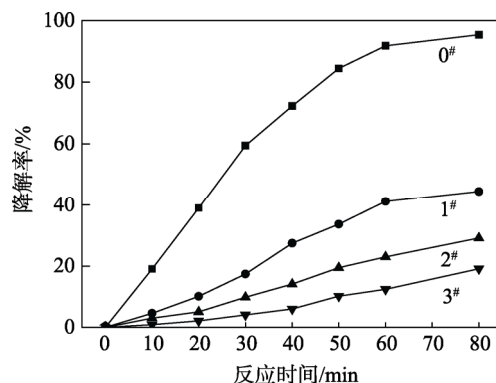


图 8 改性对纳米 TiO₂ 光催化性能的影响
Fig.8 Effect of modification on the photocatalytic properties of nano-TiO₂

3 结语

采用溶胶-凝胶法制备 SiO₂/TiO₂ 核壳结构纳米粒子, 通过改变 TEOS 用量, 可有效控制纳米 TiO₂ 包覆层的厚度。纳米 TiO₂ 经无机包覆和有机改性后, 纳米 SiO₂ 以无定形态结合在纳米 TiO₂ 表面, 分散性得到显著提高。复合改性大大降低了纳米 TiO₂ 的光催化性, 而对抗紫外性的影响不大, 这对于其在纸质文物抗老化保护液中的应用非常有利。

研究尽管降低了纳米粒子的光催化性, 但是对光的紫外屏蔽性并无显著提高, 预计后期会对纳米粒子的制备及复合改性进行优化, 进一步降低微粒的粒径并提高分散性, 提高其紫外屏蔽效果。将上述粒子应用于纸质文物抗老化保护液中, 不仅可发挥其自身对光的屏蔽性能的优势, 同时光催化性能的降低也降低了对纸基材料的破坏, 拓宽其在抗老化方面的应用。

参考文献:

- [1] CARTER H A. The Chemistry of Paper Preservation: Part 1 the Aging of Paper and Conservation Techniques[J]. Journal of Chemical Education, 1996, 73(5): 417—420.
- [2] MOMENTI M M, GHAYEB Y, GHONCHEGI Z. Fabrication and Characterization of Copper Doped TiO₂, Nanotube Arrays by in Situ Electrochemical Method as Efficient Visible-light Photocatalyst[J]. Ceramics International, 2015, 41(7): 8735—8741.

- [3] SOLTANI M, ROHANI A A, RAMAZANI O, et al. UV-curable Coating Process on CMYK-printed Duplex Paperboard, Part II: Effects of Nano-TiO₂ Modification[J]. *Bioresources*, 2016, 11(1): 1930—1940.
- [4] JIANG B, HUANG Y D, ZHAO L W. Diffusion Process of an Ink Drop in Core-shell Silica-titania Pigment Particles[J]. *Materials & Design*, 2016, 92: 114—119.
- [5] 刘德飞, 郑育英, 黄慧民. 水热法制备核壳型纳米 TiO₂/Al₂O₃ 粉体的研究[J]. *材料工程*, 2008(10): 342—345.
LIU De-fei, ZHENG Yu-ying, HUANG Hui-min. Hydrothermal Synthesis and Characterization of Core-shell TiO₂/Al₂O₃ Nano Material[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2008(10): 342—345.
- [6] 赵冬梅. 纳米二氧化钛表面改性及其对玻璃涂料性能影响的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
ZHAO Dong-mei. Surface Modification of Nano-TiO₂ and Its Influence on the Performances of Glass Coatings[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013.
- [7] SIKORA P, CENDROWSKI K, MARKOWSKA-SZCZUPAK A, et al. The Effects of Silica/Titania Nanocomposite on the Mechanical and Bactericidal Properties of Cement Mortars[J]. *Construction & Building Materials*, 2017, 150: 738—746.
- [8] 程学群, 陈琳, 杨丽霞, 等. 微波法改性纳米二氧化钛工艺及机理探讨[J]. *材料保护*, 2003, 36(11): 35—37.
CHENG Xue-qun, CHEN Lin, YANG Li-xia, et al. Process and Mechanism of Nano Titanium Dioxide Modified by Microwave Irradiation[J]. *Materials Protection*, 2003, 36(11): 35—37.
- [9] LIU J H, YU J, LU S J. Influence of KH570 on the Graft Modifying Nano-silica[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2010, 28(1): 19—21.
- [10] ZHOU Y, YU J, WANG X, et al. Preparation of KH570-SiO₂ and Their Modification on the MF/PVA Composite Membrane[J]. *Fibers & Polymers*, 2015, 16(8): 1772—1780.
- [11] BAI Y, LI Z, CHENG B, et al. Higher UV-shielding Ability and Lower Photocatalytic Activity of TiO₂@SiO₂/APTES and Its Excellent Performance in Enhancing the Photostability of Poly (P-phenylene Sulfide)[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(35): 21758—21767.
- [12] 张亮, 陈胜利, 王秀通, 等. 纳米 CdTe/TiO₂ 复合材料对 304 不锈钢的光生阴极保护行为[J]. *表面技术*, 2016, 45(7): 80—84.
ZHANG Liang, CHEN Sheng-li, WANG Xiu-tong, et al. Nano-CdTe/TiO₂ Composite Material for Photogenerated Cathodic Protection of 304 Stainless Steel[J]. *Surface Technology*, 2016, 45(7): 80—84.
- [13] 薛朝华, 张平, 姬鹏婷, 等. TiO₂/SiO₂ 核壳结构微粒的合成及超疏水防紫外线功能织物的制备[J]. *陕西科技大学学报*, 2013, 31(6): 45—50.
XUE Chao-hua, ZHANG Ping, JI Peng-ting, et al. Preparation of TiO₂/SiO₂ Core-shell Particles and Their Coating on Fibers for Superhydrophobic Textiles with UV-shielding Property[J]. *Journal of Shannxi University of Science & Technology*, 2013, 31(6): 45—50.
- [14] WEN B, WANG F, ZHANG S M, et al. ZnO and ZnO-SiO₂ Core-shell Structured Fillers on Properties of Polycarbonate Nanocomposites[J]. *Plastics Rubber & Composites*, 2010, 39(9): 419—424.
- [15] 尚超红, 罗春荣, 向礼琴, 等. 仙人掌状 Ag/TiO₂@PMMA 超材料的制备与纳米平板聚焦效应[J]. *材料导报*, 2013, 27(8): 1—4.
SHANG Chao-hong, LUO Chun-rong, XIANG Li-qin, et al. Preparation and Nano Slab Focusing of Cactus-like Ag/TiO₂@PMMA Metamaterial[J]. *Materials Review*, 2013, 27(8): 1—4.
- [16] LI C, SUN Y, CHENG M, et al. Fabrication and Characterization of a TiO₂/Polysiloxane Resin Composite Coating with Full-thickness Super-hydrophobicity[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 333: 361—369.
- [17] REN Y, CHEN M, ZHANG Y, et al. Fabrication of Rattle-type TiO₂/SiO₂ Core/Shell Particles with Both High Photoactivity and UV-shielding Property[J]. *Langmuir*, 2010, 26(13): 11391—11396.