

癸二酸对纳米 ZnO 的有机表面修饰研究

聂天琛¹ 姚超^{*1,2} 李锦春¹ 杨绪杰² 陆路德² 汪信²

(¹江苏工业学院化工系,常州 213164)

(²南京理工大学化工学院,南京 210094)

摘要: 利用癸二酸对纳米 ZnO 进行有机表面修饰。采用红外光谱(IR)、热分析(TG-DTA)、X 射线光电子能谱(XPS)、透射电镜(TEM)、润湿性实验、分散性实验等对表面改性前后的纳米 ZnO 进行表征。红外光谱、TEM 及 XPS 表明,在纳米 ZnO 表面包覆有癸二酸的有机层。热分析显示,包覆量约为 14.5%。润湿性及分散性实验表明,经癸二酸改性的纳米 ZnO 的表面性质由亲水变为疏水。

关键词: 纳米 ZnO; 癸二酸; 有机表面修饰

中图分类号: O614.24+1; TB383; O614

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1954-05

Organic Modification of Nanosized ZnO with Sebacic Acid

NIE Tian-Chen¹ YAO Chao^{*1,2} LI Jin-Chun¹ YANG Xu-Jie² LU Lu-De² WANG Xin²

(¹Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou, Jiangsu 213164)

(²School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract: The surface organic modification of nanosized ZnO was studied. The prepared samples were characterized by FTIR, XPS, HRTEM, and TG-DTA techniques. It is inferred from FTIR, TEM and XPS results that sebacic acid is coated on the surface of nano-ZnO. Data from TG-DTA indicate that the mass fraction of sebacic acid on the surface of nano-ZnO is about 14.5%. The wetting and dispersity experiments show that the surface property of nano-ZnO modified by sebacic acid is changed from hydrophilicity to hydrophobicity.

Key words: nanosized-ZnO; sebacic acid; organic surface modification

纳米 ZnO 是一种面向 21 世纪的新型高功能精细无机产品,其粒径介于 1~100 nm,由于颗粒尺寸的细微化,颗粒比表面积急剧增加,使得纳米 ZnO 产生了其本体块状物料所不具备的表面效应、小尺寸效应和宏观隧道效应等,因而使得纳米 ZnO 在磁、光、电、敏感性等方面具有一般氧化锌产品无法比拟的特殊性能和新用途^[1-3]。纳米 ZnO 表面亲水疏油,呈强极性,在有机介质中难于均匀分散,与基料之间没有结合力,易造成界面缺陷,导致材料性能下降。所以,必须对纳米 ZnO 进行表面改性,以消除表面高能势,调节疏水性,改善与有机基料之间的润湿

性和结合力,从而最大限度地提高材料性能和填充量,降低原料成本^[4]。纳米 ZnO 粉体的团聚现象一直是纳米 ZnO 粉体应用中最难解决的问题。因此对纳米 ZnO 粉体进行表面修饰成为其在应用中必要的处理手段^[5,6]。

本工作利用共沸蒸馏的方法对纳米 ZnO 进行有机改性,共沸蒸馏的目的是使浆体中包裹的水分以共沸物的形式被脱除,从而防止和减轻纳米粒子硬团聚的形成^[7]。本工作先将纳米 ZnO 中的水分蒸馏出去,然后把纳米 ZnO 转移到溶有癸二酸的正丁醇溶液中,升温到一定温度,对纳米 ZnO 进行有机

收稿日期:2007-07-16。收修改稿日期:2007-09-03。

江苏省科技攻关(No.BE2006373),江苏省博士后科研资助计划(No.0602020B),常州市科技攻关(No.CE2005016),常州青年科技人才培养计划资助项目(No.CQ2006009)。

*通讯联系人。E-mail:yc518@263.net

第一作者:聂天琛,女,22岁,硕士研究生;研究方向:纳米材料的制备及表面处理。

表面改性,使纳米 ZnO 有机表面改性和防团聚处理一步完成,得到了团聚程度较小的纳米 ZnO 粉体^[8]。本工作研究了癸二酸在纳米 ZnO 表面的存在形式和键合状态,以及纳米 ZnO 在改性前后的性质变化。

1 实验部分

1.1 试剂

纳米 ZnO,自制;癸二酸,上海国药集团化学试剂有限公司,分析纯;二甲苯,上海国药集团化学试剂有限公司,分析纯;无水乙醇,上海国药集团化学试剂有限公司,分析纯。

1.2 仪器与分析表征

利用美国 Nicolet 型傅立叶红外光谱仪表征纳米 ZnO 表面的红外光谱的变化;热分析由 SDT Q600 热分析仪(美国 TA 公司)表征,空气气氛,升温速率为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,快速升温至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,然后以恒定的升温速率升温至 $1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$;采用英国 VG 公司的 ESCALABMK II X 射线光电子能谱仪(AI $K\alpha$ 为激发源)探测改性前后纳米 ZnO 表面的元素组成和电子结合能变化。改性前后纳米 ZnO 粒子的形貌由 JEM-2010 型高分辨透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)观察。

1.3 实验过程

首先向 500 mL 的三口烧瓶中加入 100 mL 的正丁醇,再加入一定量的癸二酸,投料量分别取: $m(\text{癸二酸}):m(\text{ZnO})=0.3:10, 0.5:10, 0.8:10, 1.0:10, 1.5:10, 2.0:10$,然后加入 150 mL 固含量为 4.3% 的纳米 ZnO 水分散液。将三口烧瓶置于电热套中,剧烈搅拌并加热至恒沸点,通过冷凝器将加热产生的蒸汽冷凝,冷凝液通过分液器把正丁醇和水分离,水排出系统,而正丁醇重新回流到三口烧瓶中。当蒸汽温度升至正丁醇的沸点(约 $117\text{ }^{\circ}\text{C}$)时,恒温 4 h,停止加热。冷却至室温,用真空抽滤泵抽滤、无水乙醇洗涤,把固液分离后的固体分散在无水乙醇中,磁力搅拌 10 min,如此反复洗涤 3 次。再将洗涤所得纳米 ZnO 放在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下鼓风干燥 4 h,粉碎后即得癸二酸改性的样品。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

图 1 是纳米 ZnO、癸二酸和改性后纳米 ZnO 的红外光谱图。图 1c 是癸二酸的 IR 谱图,图中, $2\ 935$ 、

$2\ 871\text{ cm}^{-1}$ 为 C-H 键伸缩振动吸收峰; $2\ 669\text{ cm}^{-1}$ 处的肩峰属于二聚体之间的氢键; $1\ 697\text{ cm}^{-1}$ 为羧酸的特征 C=O 伸缩振动吸收峰; $1\ 429\text{ cm}^{-1}$ 为 C-H 弯曲振动吸收峰; $1\ 184\sim 1\ 301\text{ cm}^{-1}$ 为 C-O 弯曲振动吸收峰; $1\ 410$ 和 930 cm^{-1} 为 O-H 弯曲振动吸收峰^[9]; 由图 1c 可见,在 $2\ 924, 2\ 849$ 和 $1\ 456\text{ cm}^{-1}$ 处均出现了与癸二酸中非极性部分的吸收峰,而相应癸二酸中极性部分的吸收峰如: $1\ 697, 1\ 184\sim 1\ 301\text{ cm}^{-1}$ 却明显减弱或消失,说明纳米 ZnO 表面游离的癸二酸很少。并在 $1\ 534$ 和 $1\ 456\text{ cm}^{-1}$ 处出现新峰,说明癸二酸很可能与纳米 ZnO 表面产生了化学键的结合^[10]。 $1\ 534$ 和 $1\ 456\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰可能为癸二酸锌中羧酸根 (COO^-) 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动引起的。图 2 为脂肪酸中的羧基与金属离子的四种结合方式,分别称为离子型、单齿配位、双齿配位、桥连^[11]。 $1\ 534$ 和 $1\ 456\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰的 $\Delta\nu(\nu_{\text{as}}-\nu_{\text{s}})=78\text{ cm}^{-1}$,说明了大部分癸二酸与纳米 TiO_2 是以双齿配位型结合的^[12,13]。

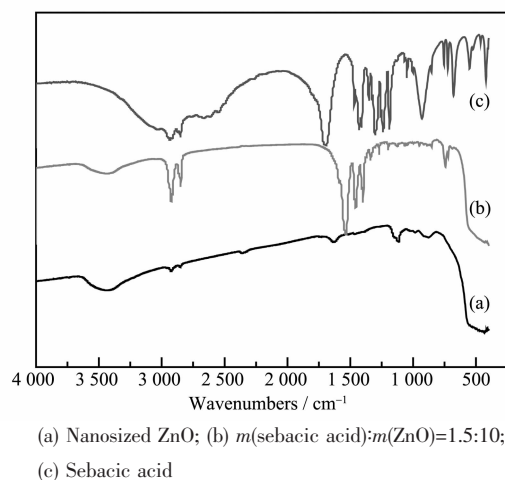


图 1 纳米 ZnO 粉体和癸二酸的红外光谱图
Fig.1 Infrared spectra of nanosized ZnO powders and sebacic acid

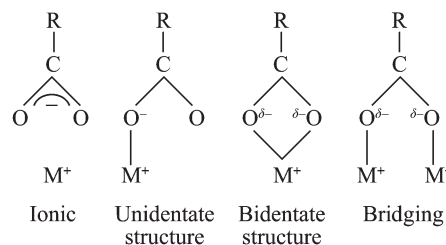


图 2 羧基与金属离子的结合方式

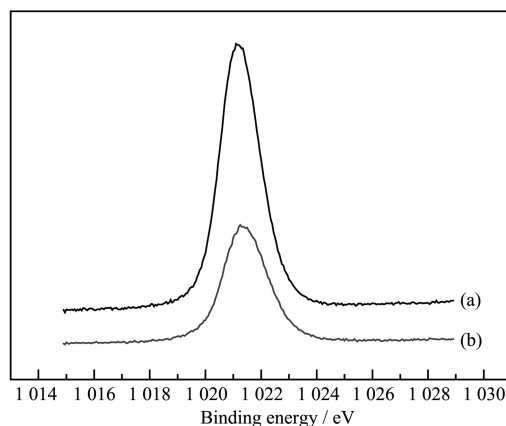
Fig.2 Bonding type between carboxy and metal ions

2.2 XPS 分析

对有机表面改性前后的纳米 ZnO 进行了 XPS

分析。以污染碳(电子结合能 284.6 eV)为内标,得到图 3、图 4。图 3 是表面改性前后的纳米 ZnO 的 $Zn2p_{3/2}$ 的高分辨图谱,图 4 为表面改性前后纳米 ZnO 的 $O1s$ 的经高斯函数拟合的 XPS 图谱。图 3 显示,改性前后 $Zn2p_{3/2}$ 的结合能几乎不变,但 $Zn2p_{3/2}$ 峰变低,说明纳米 ZnO 表面有机包覆层存在,导致 ZnO 中 $Zn2p_{3/2}$ 的信号减弱,故改性后 $Zn2p_{3/2}$ 峰变低。采用高斯函数对改性前后的 $O1s$ 谱线进行拟合,结果如图 4 和表 1 所示,改性前后颗粒表面均存在两种状态的 O, $O1s$ 在 530.0 处的峰来自于 ZnO 的晶格 O,而另一个峰则为 ZnO 表面的羟基氧。改性前后晶格 O 的结合能几乎不变,而改性后的羟基氧的结合能增加 0.1 eV (531.4 \rightarrow 531.5),且高结合能处的 O 含量明显增加。这是由于纳米 ZnO 表面存在大量的 Zn-OH,部分活性较高的羟基可与癸二酸中的羟基螯合反应和酯化反应,当纳米 ZnO 表面的 Zn-OH 中的 H 原子被 C 所取代时,由于 C 原子的电负性比 H 原子大(H:2.2,C:2.5)^[14],会造成

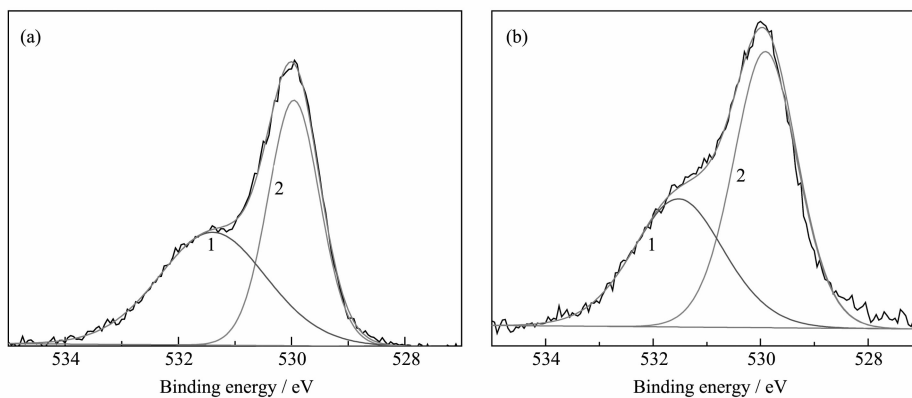
Zn-O-C 结构中 O 原子周围的电子密度减少,屏蔽效应降低, $O1s$ 的电子结合能增加。由于表面羟基中的 H 原子与 Zn-O-C 结构中的 C 原子电负性相差不大,且与 Zn 原子均是间接相连,所以 C、H 电负性的差异不会明显影响到 $Zn2p_{3/2}$ 结合能的变化。



(a) Nano-ZnO; (b) Nano-ZnO modified with sebacic acid

图 3 $Zn2p_{3/2}$ 的 XPS 谱图

Fig.3 XPS spectra of $Zn2p_{3/2}$



(a) Nano-ZnO; (b) Nano-ZnO modified with sebacic acid

图 4 $O1s$ 的 XPS 谱图

Fig.4 XPS spectra of $O1s$

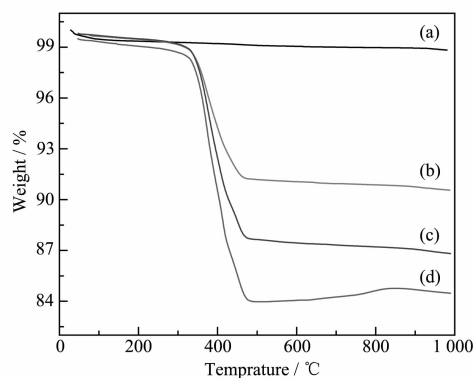
表 1 改性前后 $O1s$ 峰的拟合参数

Table 1 Fitting parameters for the $O1s$ peak

Sample	E_{b1}/eV	E_{b2}/eV	Area ₁ /%	Area ₂ /%	Area ₂ /Area ₁
Unmodified	530.0	531.4	51.4	49.0	1.9
Modified	529.9	531.5	60.4	39.7	0.8

2.3 热分析

癸二酸改性前后的纳米 ZnO 粉体的 TG-DTA 曲线分别如图 5 和图 6 所示。由图 5 可见,在 200℃ 以下,未经改性的纳米 ZnO 失重率约为 0.64%,主要为纳米粒子表面的吸附水,经癸二酸改性后,在同样的温度范围内投料 $m(\text{癸二酸}):m(\text{ZnO})=1.5:10$ 的失重率为 0.34%,吸附水量明显减少,说明改性

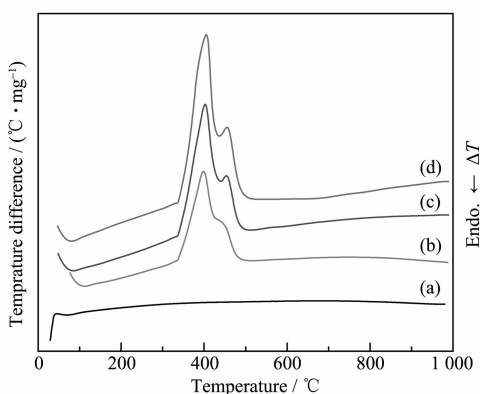


(a) Nano-ZnO; (b) $m(\text{sebacic acid}):m(\text{ZnO})=1.0:10$;

(c) $m(\text{sebacic acid}):m(\text{ZnO})=1.5:10$; (d) $m(\text{sebacic acid}):m(\text{ZnO})=2.0:10$

图 5 改性前后纳米 ZnO 粉体的 TG 曲线

Fig.5 TG curves of the nanosized ZnO powders



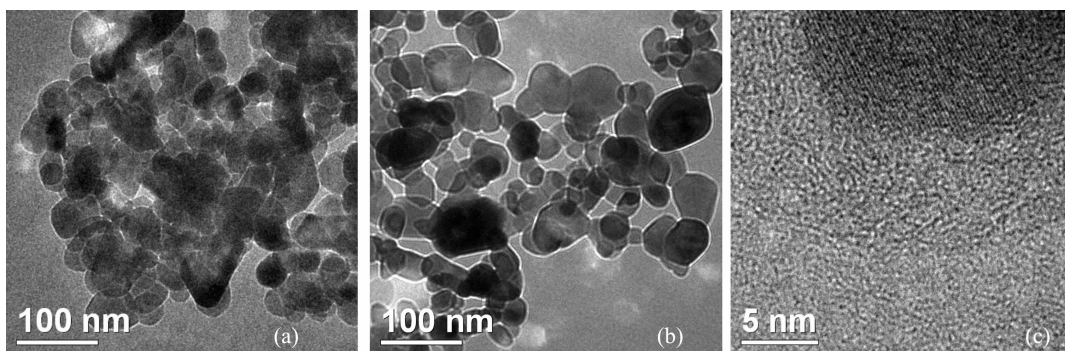
(a) Nano-ZnO; (b) $m(\text{sebacic acid}):m(\text{ZnO})=1.0:10$;
 (c) $m(\text{sebacic acid}):m(\text{ZnO})=1.5:10$;
 (d) $m(\text{sebacic acid}):m(\text{ZnO})=2.0:10$

图 6 癸二酸改性前后的纳米 ZnO 粉体的 DTA 曲线
 Fig.6 DTG curves of nano-ZnO modified with sebacic acid

后纳米 ZnO 粒子表面的疏水性增加, 在 200~600 °C 之间, 未经改性的纳米 ZnO 失重率约为 0.30%, 主要为纳米粒子表面羟基减少所致^[10], 经癸二酸改性后投料量 $m(\text{癸二酸}):m(\text{ZnO})=1.5:10$ 的失重率为 12.05%, 主要为纳米 ZnO 粒子表面的癸二酸燃烧造成的。因为对应 DTA 曲线 250~434 °C 之间有一明显的放热峰, 而未经改性的纳米 ZnO 则无放热效应出现。图 5 和图 6 可以看出, 纳米 ZnO 的表面癸二酸的饱和吸附量约为 14.5%。

2.4 HRTEM 分析

图 7 是癸二酸改性前后纳米 ZnO 粉体的 HRTEM 照片。从图 7a 和 b 可以看出, 经癸二酸改性后, 纳米 ZnO 的团聚情况得到明显改善。从图 7c 可以清晰地看到在纳米 ZnO 表面有一层有机包覆层, 厚度约为 5 nm。若把纳米 ZnO 颗粒近似成球形, 经计算, 纳米 ZnO 表面的包覆量为 14.1%, 这与前面热分析的结果基本一致。



(a) Nano-ZnO; (b) Nano-ZnO modified with sebacic acid; (c) Nano-ZnO modified with sebacic acid

图 7 改性前后纳米 ZnO 粉体的 HRTEM 照片

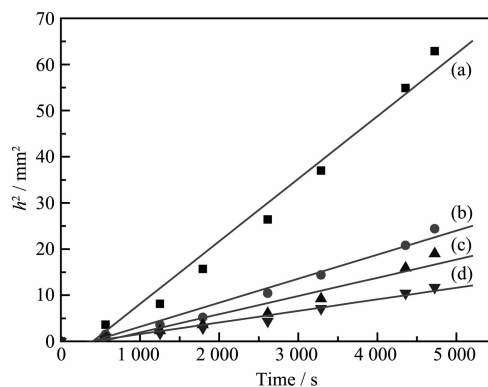
Fig.7 HRTEM images of the nanosized ZnO powders

2.5 润湿性实验

润湿性实验采用毛细管浸透速度法。将一定量的纳米 ZnO 粉体装入下端用脱脂棉封闭的玻璃管内, 压紧至固定的刻度, 然后将测量管垂直放置, 并使下端与液体接触, 测量液体浸润粉体层的高度和时间^[7]。根据 Washburn 方程

$$h^2 = \frac{Cr\sigma\cos\theta}{2\eta_L}t$$

式中, h 为液体浸润粉体层的高度, C 为常数, t 为液体浸润粉体层的时间, r 为粉体颗粒间孔隙毛细管的平均半径, σ 为液体表面张力, θ 为前进湿润角, η_L 为液体的黏度。 h^2 与 t 之间符合直线关系, 直线斜率越大, 粉体表面与溶剂间的润湿性越强。图 8 给出了改性前后纳米 ZnO 与水的 $h^2 \sim t$ 关系。图 8 可以看出, 经癸二酸改性后纳米 ZnO 与水的 $h^2 \sim t$ 斜率



(a) Nano-ZnO; (b) $m(\text{sebacic acid}):m(\text{ZnO})=1.0:10$;
 (c) $m(\text{sebacic acid}):m(\text{ZnO})=1.5:10$;
 (d) $m(\text{sebacic acid}):m(\text{ZnO})=2.0:10$

图 8 改性前后纳米 ZnO 粉体与水的 $h^2 \sim t$ 关系

Fig.8 $h^2 \sim t$ plot of the nanosized ZnO powders and water

明显小于未改性纳米 ZnO 的斜率,说明改性后纳米 ZnO 的表面性质发生了变化,纳米 ZnO 表面的疏水性增加,且随着投料量的增加,疏水性也随着增大。

2.6 分散性实验

称取一定量改性前后的纳米 ZnO 粉体样品,分别加入去离子水和正己烷中。超声分散 30 min,装入比色管,竖直放在试管架上,观测不同时间纳米 ZnO 粉体的沉降高度和沉降体积。分散性实验结果表明,经葵二酸改性的纳米 ZnO 全部漂浮在水面上;而未经表面改性的纳米 ZnO 在水中可以均匀分散。经葵二酸改性的纳米 ZnO 在正己烷中均可以较长时间(7 d)不分层,说明具有良好的分散性;未经表面改性的纳米 ZnO 则无法在正己烷中分散。因此,经葵二酸表面改性的纳米 ZnO 表面具有明显的疏水性。

3 结 论

(1) 葵二酸以化学键合的方式吸附在纳米 ZnO 表面,并形成了一层有机包覆层,包覆层厚度约为 5 nm。

(2) 经葵二酸表面修饰后,纳米 ZnO 的表面性质由亲水转为亲油性,葵二酸在纳米 ZnO 表面的最大化学包覆量约为 14.5%。

参考文献:

- [1] ZU Yong(祖庸), LEI Yan-Ying(雷阎盈), WANG Xun(王训). *Huagong Xinxing Cailiao(New Chemical Materials)*, **1997**,**27**(3):14~16
- [2] ZHANG Li-De(张立德), MOU Ji-Mei(牟季美). *Nanosized Material(纳米材料学)*. Shenyang: Liaoning Press, **1994**.
- [3] YU Jian-Qun(俞建群), JIA Dian-Zeng(贾殿增), ZHENG Feng(郑峰). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1999**,**15**(1):95~98
- [4] DU Zhen-Xia(杜振霞), JIA Zhi-Qian(贾志谦), RAO Guo-Ying(饶国瑛), et al. *Beijing Huagong Daxue Xuebao(Journal of Beijing University of Chemical Technology)*, **1999**,**26**(2):83~85
- [5] Tang Lanqin, Zhou Bing, Tian Yumei, et al. *Colloids and Surfaces*, **2007**,**296**:92~96
- [6] Honga Ruoyu, Pan Tingting, Qian Jianzhong, et al. *Chemical Engineering Journal*, **2006**,**119**:71~81
- [7] SHEN Zhong(沈钟), WANG Guo-Ting(王国庭). *Colloid and Surface Chemistry(胶体与表面化学)*. Beijing: Chemical Industry Press, **1997**.
- [8] QIU Hai-Bo(仇海波), GAO Lian(高濂), FENG Chu-De(冯楚德), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **1994**,**9**(3):365~369
- [9] WANG Zhong-Lin(王中林). *Characteration of Nanosized Materials(纳米材料表征)*. Beijing: Chemical Industry Press **2005**.
- [10] YAO Chao(姚超), DING Yong-Hong(丁永红), LIN Xi-Ping(林西平), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**,**21**(5):638~642
- [11] Lu Y Q, Miller J D. *Colloid Interface Sci.*, **2002**,**256**:41~52
- [12] ZOU Ling(邹玲), WU Xue-Dong(乌学东), CHEN Hai-Gang(陈海刚), et al. *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2001**,**17**(4):305~309
- [13] Capelle H A, Britcher L G, Morris G E. *Colloid Interface Sci.*, **2003**,**268**:293~300
- [14] WU Gang(吴刚). *Characteration and Application of Material Structure(材料结构表征及应用)*. Beijing: Chemical Industry Press, **2002**.