

# 无定形纳米 $\text{ZrO}_2$ 表面改性研究

## Surface Modification of Amorphous $\text{ZrO}_2$ Nanoparticles

马士玉, 郑少华, 郭洪娜, 丁海洋

( 济南大学 材料科学与工程学院, 济南 250022)

MA Shi-yu, ZHENG Shao-hua, GUO Hong-na, DING Hai-yang

(The School of Materials Science & Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China)

**摘要:** 采用溶胶-凝胶法制得粒径为 57nm 的无定形纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子。用硅烷偶联剂 KH560、KH570、A151、钛酸酯、硬脂酸等表面活性剂对其表面进行修饰。修饰后对改性效果进行激光粒度, 红外光谱, 扫描电镜, 透射电镜, X 射线衍射分析。实验证明: A151 改性效果较好, 改性后无机纳米粒子表面的羟基和有机集团发生化学键结合, 无机纳米粒子表面性质由亲水憎油向亲油憎水转变。

**关键词:** 纳米添加剂; 表面改性; 纳米  $\text{ZrO}_2$ ; 润滑油

中图分类号: TH117 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0366-04

**Abstract:** At first, 57nm  $\text{ZrO}_2$  was produced by the sol-gel methods. The nanometer  $\text{ZrO}_2$  was modified with KH-560, KH-570, A151, titanate and stearic acid. Then the powder was analyzed by laser particle analyser, IR pattern, SEM, TEM, XRD. Results indicated that A151 was the best modifier, surface-modified nanoparticles  $\text{ZrO}_2$  had a good dispersity in organic solvents exhibit a rather uniform size distribution.

**Key words:** nanometer additive; surface modified;  $\text{ZrO}_2$  nanoparticle; lubrication

纳米粒子的表面改性是指通过物理、化学等方法对纳米粒子表面进行处理, 使纳米粒子表面的活性羟基和不饱和悬空键与改性剂分子间的结合力增强, 有效地降低纳米粒子的表面结合能, 从而实现纳米粒子的分离<sup>[1]</sup>。目前, 纳米粒子表面改性的方法主要有酸、醇改性, 表面活性剂改性, 偶联剂(硅烷、钛酸酯等)改性, 聚合物包覆改性, 制备改性同步法, 无机物改性法等<sup>[2~9]</sup>。

本工作采用溶胶-凝胶法制备了无定形纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子, 采用硅烷偶联剂 KH560、KH570、A151、钛酸酯、硬脂酸和铝锆偶联剂等表面活性剂对其表面进行修饰。以紫外分光光度分析(UV-2600, 中国上海)、能谱分析(S-2500, 日本)、红外光谱分析(Nicolet 380, 美国)和透射电镜分析(JEM2010, 日本), 透射电镜(TEM)作为分析手段, 对改性效果和机理进行了分析和总结。

## 1 实验

### 1.1 无定形纳米 $\text{ZrO}_2$ 的制备和表征

以  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和氨水为原料, 采用溶胶-凝胶法制备出前驱体, 经 350℃煅烧, 制备出无定形  $\text{ZrO}_2$

纳米粒子。采用激光粒度分析(LS13320, 美国贝克曼公司)纳米粒子的粒径; 并用红外光谱分析(FIS-165, 美国 DBe-Rod)来分析无定形纳米颗粒的表面官能团。

### 1.2 无定形纳米 $\text{ZrO}_2$ 的表面改性

无定型纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子表面存在着大量的羟基( $-\text{OH}$ ); 采用硅烷偶联剂 KH560、KH570、A151、钛酸酯、硬脂酸和铝锆偶联剂等表面活性剂对其进行表面改性。这些表面活性剂都含有可水解的官能团 X, 水解后往往生成  $-\text{OH}$ 。 $-\text{OH}$  可以和  $\text{ZrO}_2$  粒子表面的羟基( $-\text{OH}$ )反应实现化学键合。而这些表面活性剂的长炭链具有疏水性 Y 基团可与高分子基料进行物理化学结合, 有效地改变无机物和有机物之间的界面状态, 提高无机物在有机体系中的分散性和防沉降性<sup>[10]</sup>。

将表面活性剂加入到 95% 的酒精中, 水解 1h, 调节 pH 值 3~5, 加入无定型的纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒, 超声分散, 加热搅拌, 反应 8h, 沉降 24h。然后, 烘干、研磨, 便得到改性好的纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子。

选出改性效果最优的表面活性剂作为改性剂, 对无定形纳米  $\text{ZrO}_2$  进行修饰。经实验证明 A151 改性效果最佳, 以下分析中的表面活性剂均为 A151。将改

性好的 ZrO<sub>2</sub> 纳米粉体加入 10<sup>#</sup> 机械油中, 配成浓度为 1%( 质量分数) 的溶液, 进行紫外分光光度测试, 以吸光度作为考察指标, 对改性后的 ZrO<sub>2</sub> 纳米粉体的油溶性进行表征。

2 结果与分析

2 1 无定形纳米 ZrO<sub>2</sub> 的表征

2 1 1 粒径分析

对溶胶-凝胶法制备的无定形纳米 ZrO<sub>2</sub> 进行激光粒度分析, 测得其平均粒径为 57nm, 中位粒径为 56nm, 粒度分布范围较窄, 主要集中在 45~ 70nm 之间, 且 99% 的颗粒都在 100nm 以下。该纳米 ZrO<sub>2</sub> 是

经 350℃ 煅烧而得到的, 所以其为无定形结构<sup>[11]</sup>。

2 1 2 表面官能团分析

图 1 为溶胶-凝胶法制备的无定形纳米 ZrO<sub>2</sub> 的表面官能团分析及其表面结构的示意图。从图 1a 中可以看出: 3424cm<sup>-1</sup> 处有较宽大的吸收峰, 为水和羟基的伸缩振动吸收; 1632 cm<sup>-1</sup> 处物理吸附水的红外吸收, 该纳米粉体比表面积很大, 吸附能力强, 吸附量多, 大量的物理吸附水产生强的 1632cm<sup>-1</sup> 吸收峰; 1460cm<sup>-1</sup> 处为配位羟基的弯曲振动吸收; 1348 cm<sup>-1</sup> 为桥羟基的吸收。配位羟基与桥羟基的存在利于对纳米 ZrO<sub>2</sub> 的表面改性。从图 1b 中可以看出, 无定形纳米 ZrO<sub>2</sub> 的表面含有大量羟基, 它的大量存在为改性提供了理论支持。

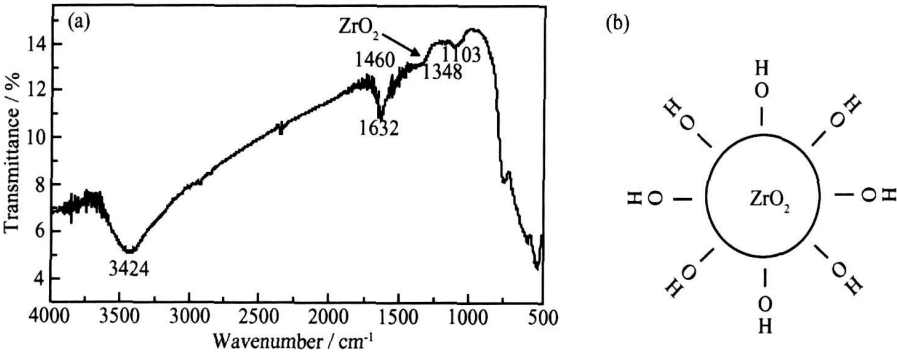


图 1 纳米 ZrO<sub>2</sub> 表面官能团分析结构

(a) 纳米 ZrO<sub>2</sub> 红外光谱分析; (b) 纳米 ZrO<sub>2</sub> 表面官能团示意图

Fig 1 Analyse structure of nano-ZrO<sub>2</sub> surface function

(a) IR pattern of nano-ZrO<sub>2</sub>; (b) structure of nano-ZrO<sub>2</sub> surface

2 2 改性效果分析

2 2 1 TEM 分析

图 2a 和图 2b 分别是改性前后纳米 ZrO<sub>2</sub> 的 TEM 照片。通过改性前后纳米 ZrO<sub>2</sub> 的 TEM 对比可以发

现: 改性前纳米颗粒之间团聚严重, 改性后的纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒比改性前分散均匀, 二次团聚体明显减少。其原因是纳米 ZrO<sub>2</sub> 颗粒改性后, 颗粒的比表面积减小, 活性减弱, 空间位阻增大, 有效地抑制了颗粒之间

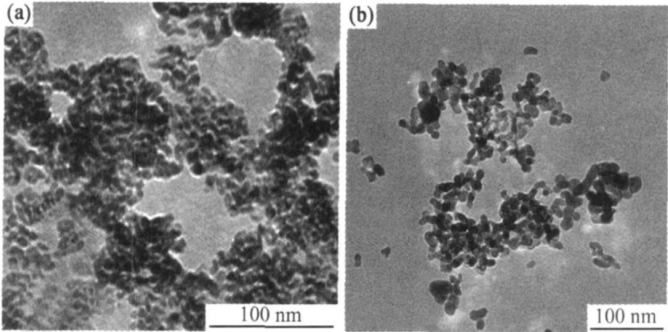


图 2 改性前(a)和改性后(b)纳米 ZrO<sub>2</sub> 的 TEM 照片

Fig 2 TEM photographs of nano-ZrO<sub>2</sub> (a) and the modified nano-ZrO<sub>2</sub> (b)

的团聚。

2.2.2 元素化学键合分析

由图 3 能谱分析显示, 改性后的纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体的化学成分发生了变化, 出现了外来元素硅。如图 4 所示, 改性后纳米  $\text{ZrO}_2$  的红外光谱图发生了很大变化。首先  $1632\text{cm}^{-1}$  处物理吸附水的红外吸收峰明显弱化,  $1348\text{cm}^{-1}$  处桥羟基的红外吸收峰基本消失。同时在  $1110\text{cm}^{-1}$  出现了  $\text{Si}-\text{O}-$  的吸收振动峰,  $2865\text{cm}^{-1}$  与  $2930\text{cm}^{-1}$  处分别出现了  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2-$  的红外吸收峰,  $1739\text{cm}^{-1}$  处出现了  $-\text{CO}-\text{O}-$  的红外吸收峰,  $1556\text{cm}^{-1}$  处出现了  $-\text{NH}_2$  的红外吸收峰, 这些硅烷特征吸收峰的存在说明在改性纳米  $\text{ZrO}_2$  的过程中, 硅烷偶联剂与纳米  $\text{ZrO}_2$  发生了键合

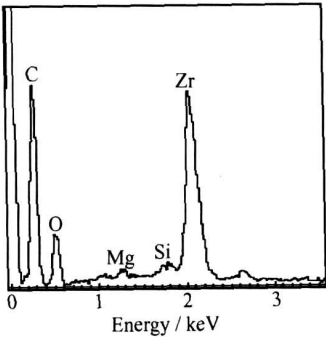


图 3 改性后  $\text{ZrO}_2$  粉体的 EDS 分析

Fig 3 EDS spectrum of modified  $\text{ZrO}_2$

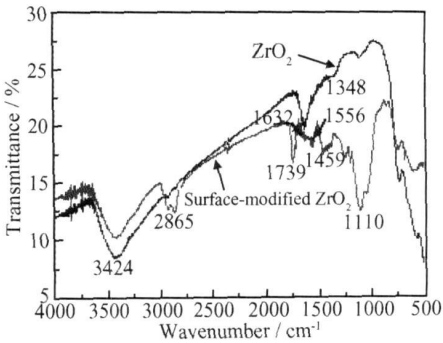


图 4 改性前后纳米  $\text{ZrO}_2$  的红外光谱图

Fig 4 IR patterns of  $\text{ZrO}_2$  and modified  $\text{ZrO}_2$

反应, 实现了对纳米  $\text{ZrO}_2$  的包覆改性。

由改性前后纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒表面官能团的变化可推测出改性原理, 如图 5 所示。改性过程共分为四个步骤。首先硅烷偶联剂水解, 与 Si 相联的  $\text{Si}-\text{X}$  基水解成  $\text{Si}-\text{OH}$ , 在水中形成低聚物, 如图 5a 所示; 第二步, 在超声状态下, 团聚的纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒充分分散, 硅烷分子在纳米  $\text{ZrO}_2$  颗粒表面定向排列, 如图 5b 所示; 第三步, 溶液中低聚物中的  $\text{Si}-\text{OH}$  与  $\text{ZrO}_2$  表面的  $-\text{OH}$  形成氢键, 如图 5c 所示; 第四步, 在溶液加热干燥过程中伴随脱水反应, 低聚物硅氧烷与  $\text{ZrO}_2$  在表面形成共价键结合, 形成了硅氧烷包覆层, 如图 5d 所示。

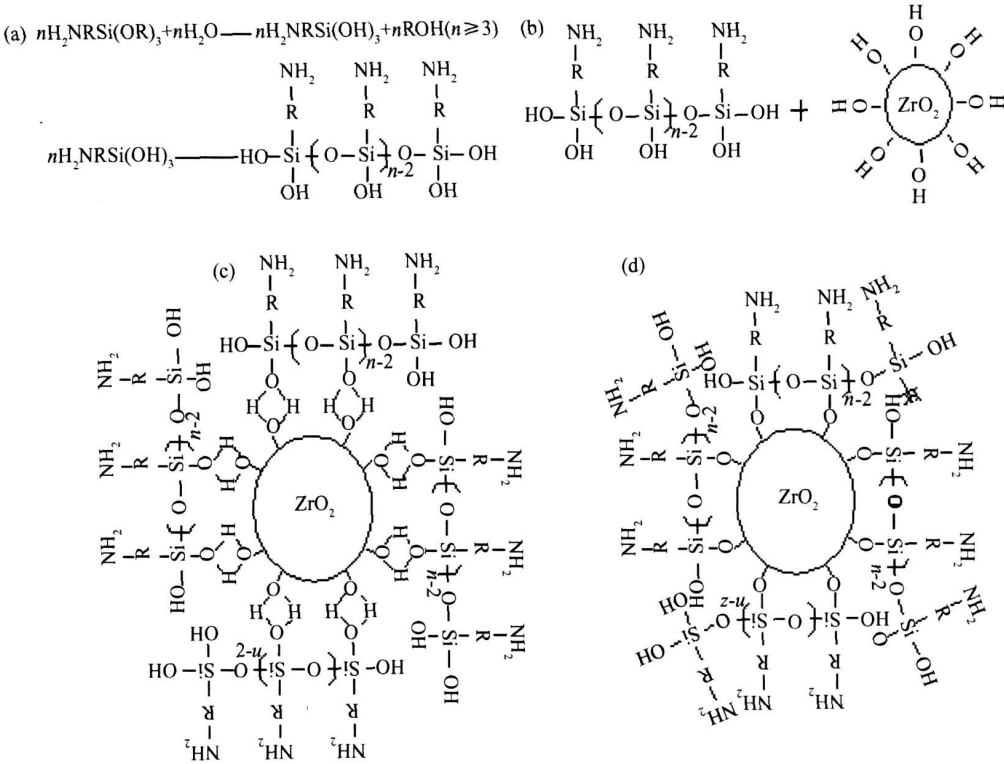


图 5 硅烷偶联剂对纳米  $\text{ZrO}_2$  粒子表面改性模型 (a) 水解; (b) 化合反应; (c) 化学键合反应; (d) 产品

Fig 5 Reaction model of silane coupling agent modified nano- $\text{ZrO}_2$

(a) hydrolysis; (b) combination reaction; (c) chemical bond reaction; (d) the final product

## 2.3 油溶性实验

图6为将改性后 $\text{ZrO}_2$ 纳米粉体加入到 $10^\#$ 机械油中,由紫外分光光度计测出的吸光度随时间变化的曲线。吸光度越大说明改性效果越好,也说明改性后的纳米粉在基础油中的稳定性和分散性也越好。因为纳米粉体加入到油中,作为一种固体颗粒具有遮光性,在测量中表现为吸光度的增加,吸光度越大说明相同体积的基础油中溶解的改性纳米 $\text{ZrO}_2$ 的量越大,既相溶性越好。由图6可知56h后,A151改性后的 $\text{ZrO}_2$ 纳米粉体吸光度随时间的延长趋于稳定不变状态,而未改性的纳米 $\text{ZrO}_2$ 粉体吸光度一直还在下降,而加入量是相同的,说明纳米粉体改性后在油中分散性好,且形成了稳定悬浮,与油的相溶性较好。未改性的原粉吸光度随时间的延长呈线性下降趋势,在油中沉降较快,与油的相溶性不好。

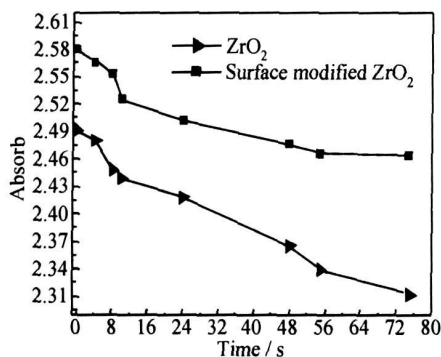


图6 改性前后 $\text{ZrO}_2$ 纳米颗粒吸光度比较

Fig 6 Absorb-light ability of nan $\text{ZrO}_2$  and the modified nan $\text{ZrO}_2$

## 3 结论

(1) 无定形纳米 $\text{ZrO}_2$ 的表面有大量的羟基,它们可以和有机表面活性剂的一些活性官能团发生化学反应,实现键合,硅烷偶联剂A151的改性效果最佳。

(2) 改性后的无机纳米粒子表面和有机长链相连,使纳米 $\text{ZrO}_2$ 的表面性质由亲水向亲油的转变,且改性后的纳米 $\text{ZrO}_2$ 能够稳定均匀的分散在 $10^\#$ 机械油中。

### 参考文献

- [1] 黄勇, 巫峡, 曹云峰, 等. 纳米 $\text{SiO}_2$ 表面改性及其应用[J]. 江苏工业学院学报, 2006, 18(4): 60–64.
- [2] LI Zong-wei, ZHU Yong-fa. Surface modification of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles with oleic acid[J]. Applied Surface Science, 2003, 211(4): 315–320.
- [3] 王宏新, 陆路德, 杨绪杰, 等. 纳米 $\text{SiO}_2$ 改性紫外光固化树脂涂料[J]. 南京理工大学学报, 2005, 29(3): 323–325.

- [4] 左美祥, 黄志杰, 张玉敏, 等. 纳米 $\text{SiO}_2$ 在涂料中的分散及改性作用[J]. 现代涂料与涂装, 2001, 2(1): 1–3.
- [5] 毋伟, 陈建峰, 屈一新. 硅烷偶联剂的种类和结构对二氧化硅表面聚合物接枝改性的影响[J]. 硅酸盐学报, 2004, 32(5): 570–575.
- [6] 郭润德, 童筱莉, 王锐兰. ACR原位乳聚包覆HPMC处理的纳米 $\text{SiO}_2$ 溶胶研究[A]. 全国第三届纳米材料和技术应用会议论文集[C]. 北京: 中国材料研究学会, 2003.
- [7] 毋伟, 陈建峰, 李永生, 等. 溶胶-凝胶法纳米 $\text{SiO}_2$ 原位改性研究[J]. 材料科学与工艺, 2005, 13(1): 41–45.
- [8] LOXLEY A, VINCENT B. Fabrication of asymmetrically coated colloid particles by microcontact printing techniques[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 208(1): 49–62.
- [9] 钱晓静, 刘孝恒, 陆路德. 微波辐射下纳米二氧化硅接枝正辛醇的表面改性[J]. 合成化学, 2005, 13(1): 80–82.
- [10] 陆锦成. 钛酸酯偶联剂[J]. 涂料工业, 1994, (6): 42–45.
- [11] 马士玉, 郑少华, 苏登成, 等.  $\text{SiO}_2$ 纳米颗粒作为润滑添加剂的抗磨减摩性能[J]. 润滑与密封, 2008, 33(5): 54–58.
- [12] ZHENG Shao-hua, GUAN Rui-fang, GUO Qiu-ju, et al. The design of surface modification of amorphous  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles as a lubricant additive[J]. Surface Review and Letters, 2007, 14(6): 1047–1052.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50572034)

收稿日期: 2008-06-14; 修订日期: 2008-08-22

作者简介: 马士玉(1983—), 男, 硕士生, 研究方向: 微纳米粉体加工与处理, 联系地址: 山东省济南大学西校区材料科学与工程学院(250022). E-mail: mashiyyu1212@163.com

通讯作者: 郑少华(1955—), 男, 教授, 硕士生导师, 研究方向: 微纳米粉体加工与处理, 联系地址: 山东省济南大学西校区材料科学与工程学院(250022). E-mail: mse\_zhengsh@ujn.edu.cn

(上接第365页)

- [10] 贺德龙, 赵廷凯, 孙伟, 等. 微量氧对单壁碳纳米管生长的辅助催化作用研究[J]. 纳米材料与应用, 2007, 4(1): 12–16.
- [11] LAVRENTIEV V, ABE H, YAMAMOTO S, et al. Formation of carbon nanotubes under conditions of  $\text{Co} + \text{C}_{60}$  film[J]. Physica B, 2002, 323: 303–305.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20576086)

收稿日期: 2008-06-14; 修订日期: 2008-08-21

作者简介: 范玮卫(1980—), 男, 硕士, 从事碳纳米材料的相关研究, 联系地址: 太原理工大学煤科学与技术教育部与山西省重点实验室试验基地(030024). E-mail: wufanww@163.com

通讯作者: 吕永康, 教授, 博士生导师, 电话: 0351-6014736, E-mail: lykang@tyut.edu.cn