



# 硬脂酸改性纳米 ZnO 的研究

周 莉<sup>1</sup>, 魏珂瑶<sup>1</sup>, 张建中<sup>2</sup>, 吴海艳<sup>1</sup>

(1. 辽宁石油化工大学 化学与材料科学学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 抚顺职业技术学院 化工系, 辽宁 抚顺 113006)

**摘要:** 采用酯化反应法, 以水为溶剂, 采用硬脂酸对纳米 ZnO 的表面进行改性, 对改性效果进行测试表征。其最佳工艺条件为: 硬脂酸质量分数为 6%, 反应温度为 90 ℃, 反应时间为 90 min。结果表明, 改性后的 ZnO 粒子呈纳米级的分散, 亲油化度值达到 72.31%, 吸水率达到 3.04%; 经表面改性的纳米 ZnO 表现了很好的亲油疏水性; 改性后的纳米 ZnO 表面引入了硬脂酸的官能团, 使其表面羟基的数目明显减少, 其改性机理为纳米 ZnO 表面羟基与硬脂酸分子中的羧基发生了类似醇和酸的酯化反应。

**关键词:** 硬脂酸; 表面改性; 纳米粒子; 酯化反应

中图分类号: TB383 文献标志码: A

文章编号: 1008-5548(2012)03-0019-04

## Modification of ZnO Nano-particles with Stearic Acid

ZHOU Li<sup>1</sup>, WEI Keyao<sup>1</sup>,

ZHANG Jianzhong<sup>2</sup>, WU Haiyan<sup>1</sup>

(1. School of Chemistry and Material Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001; 2. Department of Chemical Technology, Fushun Vocational Technical Institute, Fushun 113006, China)

**Abstract:** Using the distilled water as solvent, stearic acid was used to modify the surface of ZnO nano-particles by esterification method. The effect of modification was measured and characterized. The optimum conditions were that the mass fraction of stearic acid, reaction temperature and reaction time were 6%, 90 ℃, 90 min, respectively. The results show that the modified ZnO nano-particles are dispersed in nano-level and the lipophilic value and water absorption are 72.31% and 3.04% respectively. The modified ZnO nano-particles have well lipophilic. IR spectra shows that the functional groups of stearic acid are introduced to the surfaces of modified ZnO nano-particles, and the number of hydroxyl groups on the surfaces is significantly reduced. The modification mechanism is that the hydroxyl groups on the surfaces of ZnO nano-particles react with the carboxyl groups of stearic acid by esterification.

**Key words:** stearic acid; surface modification; nano-particles; esterification

纳米氧化锌由于其优异的光学性能和独特的电

子特性, 在许多领域都受到越来越多的关注<sup>[1-2]</sup>。由于纳米 ZnO 平均粒径小, 比表面积大且表面能高, 因而极易团聚, 也给纳米 ZnO 的分散带来很大的困难, 不利于纳米 ZnO 在有机介质中发挥其独特作用, 因此有必要对其进行表面改性。纳米 ZnO 表面改性不仅可以减少纳米粒子之间的相互作用, 消除表面高势能, 还可以调节其疏水性, 改善其与有机基体之间的润湿性和结合力, 从而最大限度地发挥其优异性能<sup>[3-9]</sup>。

由于硬脂酸成本低, 且改性效果良好, 因此采用酯化反应法改性纳米 ZnO 在工业生产中更具有经济价值, 有利于工业化生产。目前用硬脂酸改性纳米 ZnO 的研究, 多采用有机溶剂(如乙醇、异丙醇等)<sup>[10-11]</sup>, 本文中则在水体系中进行表面改性反应, 方法简便易操作, 且成本较低。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

纳米 ZnO 粉体, 平均粒径 30 nm, 舟山纳米材料有限公司; 硬脂酸(SA), 化学纯, 沈阳市华东试剂厂; 氢氧化钠, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 沈阳东兴试剂厂; 甲醇; 分析纯, 天津市博迪化工有限公司。

### 1.2 实验设备

SHB-III(A)型循环水多用真空泵, 河南省巩义市予华仪器有限责任公司; DZ-1A 型真空干燥箱, 天津市泰斯特仪器有限公司; KQ-B 型超声清洗器, 上海科导超声仪器有限公司; WQF-520 型红外光谱仪, 北京瑞利分析仪器公司; Tecnai G2 20 型透射电镜, 荷兰 FEI 公司。

### 1.3 纳米 ZnO 的表面改性

采用湿法对纳米 ZnO 进行表面改性, 为了选择合适的溶剂, 分别以蒸馏水和无水乙醇为介质, 对其改性效果进行比较。

#### 1.3.1 以蒸馏水为溶剂的改性实验

将一定量的硬脂酸和 NaOH 置于三口烧瓶中, 加入适量沸腾的蒸馏水, 搅拌并升温至指定温度, 待硬脂酸全部溶解后, 将纳米 ZnO 粉体缓慢加入到三口烧

收稿日期: 2011-11-03, 修回日期: 2012-01-05。

基金项目: 辽宁省科学技术计划项目, 编号: 2009304002。

第一作者简介: 周莉(1970—), 女, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料及高分子复合材料合成方面的研究。E-mail: zhoulijb@163.com。

瓶中,恒温搅拌一定时间。抽滤,用无水乙醇洗涤几次,再用蒸馏水洗涤数次,经过烘干、研磨、筛分,即得硬脂酸表面改性的纳米 ZnO。

### 1.3.2 以乙醇为溶剂的改性实验

将一定量的硬脂酸和无水乙醇置于三口烧瓶中,搅拌至其混合均匀,然后将纳米 ZnO 缓缓加入瓶中,加热至指定温度,恒温回流。待反应进行一定时间后,抽滤,并用无水乙醇洗涤数次,经过烘干、研磨、筛分,得到表面改性的纳米 ZnO。

## 1.4 纳米 ZnO 改性效果的表征

### 1.4.1 亲油化度的测定

将 1.000 g 改性纳米 ZnO 粉体置于烧杯中,加入 40.00 mL 蒸馏水,用甲醇进行滴定,当漂浮于水面上的粉体完全润湿时,记录所用甲醇的体积,采用以下公式进行计算:

$$\alpha = \frac{V}{40+V} \times 100\%, \quad (1)$$

式中: $\alpha$  为亲油化度,%; $V$  为甲醇加入的体积,mL。

### 1.4.2 吸水率的测定

将 1.000 g 经干燥改性纳米 ZnO 粉体均匀铺洒在表面皿上,然后放入装有适量水的干燥器内,一定时间后,称量粉体的质量,计算其增加的质量,按以下公式计算其吸水率:

$$\tau = \frac{m-1}{1.000} \times 100\%, \quad (2)$$

式中: $\tau$  为吸水率,%; $m$  为处理后粉体的质量,g。

### 1.4.3 分散性实验

分别称取两份一定量改性前后的纳米 ZnO 粉体置于比色管中,然后一份加入 50 mL 蒸馏水,另一份加入 50 mL 环己烷,超声分散 15 min 后取出竖直放在试管架上,观察不同时间纳米 ZnO 在蒸馏水和环己烷中的分散情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶剂的选择

分别选取蒸馏水和乙醇为溶剂,不同溶剂对纳米 ZnO 表面改性效果的影响如表 1 所示。由表可见,采用蒸馏水作为溶剂改性纳米 ZnO 时,粉体的亲油化度值略优于乙醇,而两者的吸水率值相差不大,可见采用蒸馏水和乙醇改性纳米 ZnO 均可取得较理想的效果。大多数学者不选取水为溶剂,是因为虽然纳米

表 1 不同溶剂对纳米 ZnO 的改性效果的影响

Tab.1 Effect of different solvents on modification results of ZnO nano-particles

| 溶剂  | 硬脂酸质量分数/% | 温度/℃ | 时间/min | 亲油化度/% | 吸水率/% |
|-----|-----------|------|--------|--------|-------|
| 乙醇  | 4         | 80   | 120    | 70.58  | 3.03  |
| 蒸馏水 | 6         | 90   | 90     | 72.31  | 3.04  |

ZnO 可以在水中很好地分散,但硬脂酸不易溶于水。为了解决这一问题,采用沸水以提高其溶解度,并且硬脂酸形成钠盐后溶解度提高,所以实验中加入了氢氧化钠(硬脂酸与氢氧化钠的物质的量比为 2:1),取得了良好的效果。

## 2.2 纳米 ZnO 表面改性的实验条件选择

### 2.2.1 硬脂酸用量

控制反应温度为 90 ℃,反应时间为 90 min,不同硬脂酸用量下的亲油化度和吸水率的实验结果如图 1 所示。可以看出,随着硬脂酸用量的变化,亲油化度和吸水率值也相应发生变化。当硬脂酸的质量分数为 6% 时,改性效果最好,这可能是因为此时纳米 ZnO 表面包覆了一层硬脂酸,若减小硬脂酸用量,纳米 ZnO 表面的羟基不能与足量的改性剂反应,达不到好的改性效果;若用量继续增加,多余的硬脂酸分子会相互作用,长链之间相互缠绕,阻碍改性的有效进行,改性效果也会降低。

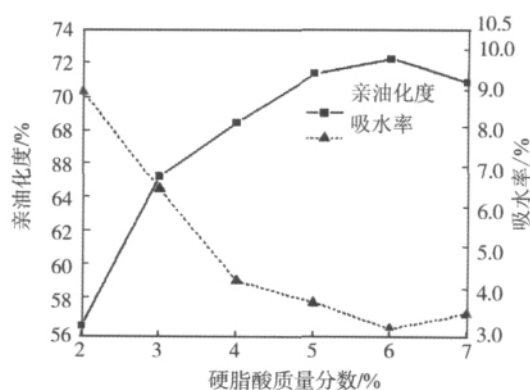


图 1 硬脂酸用量对改性纳米 ZnO 亲油化度和吸水率的影响

Fig.1 Effects of stearic acid on degree of oil-affinity and water-sorption of ZnO nano-particles

### 2.2.2 反应温度

在硬脂酸质量分数为 6%, 反应时间为 90 min 时,反应时间对亲油化度和吸水率的影响见图 2。可以看出,随着反应温度的升高,亲油化度先升高后降低,

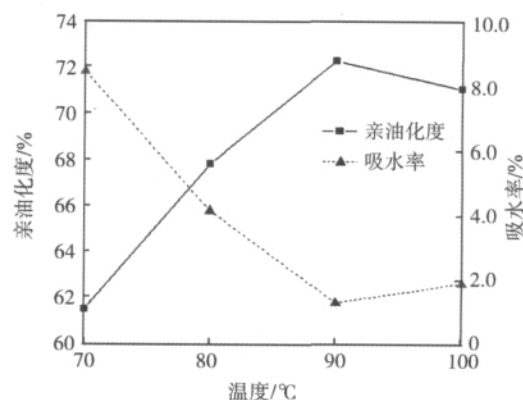


图 2 反应温度对纳米 ZnO 亲油化度和吸水率的影响

Fig.2 Effects of reaction temperature on the degree of oil-affinity and water-sorption percent of ZnO nano-particles

而吸水率先降低后升高,当反应温度为 90 ℃ 时,两者分别出现最大值和最小值,变化一致。纳米 ZnO 除了与硬脂酸发生化学反应外,其表面还有物理吸附作用,达到吸附平衡时,两者之间的反应比较完全,温度过低时,不利于反应的进行,吸附效果也不好;如果温度过高,分子的热运动加剧,吸附不稳定,反而影响了改性效果,因此反应温度应控制在 90 ℃ 为宜。

### 2.2.3 反应时间

给定硬脂酸质量分数为 6%, 反应温度为 90 ℃, 反应时间与改性后纳米 ZnO 的亲油化度和吸水率的关系如图 3 所示。由图可见,控制的反应时间不同,得到的改性效果有很大区别。反应开始时,硬脂酸的羧基与纳米 ZnO 的羟基发生酯化反应,且纳米 ZnO 表面存在物理吸附作用,从而使亲油化度迅速增大而吸水率迅速减小。经过一定反应时间后,由于空间位阻效应,表面上的羟基不可能完全参与反应,过多的硬脂酸开始在纳米 ZnO 表面附着,改性效果反而降低,因此反应时间控制在 90 min 为宜。

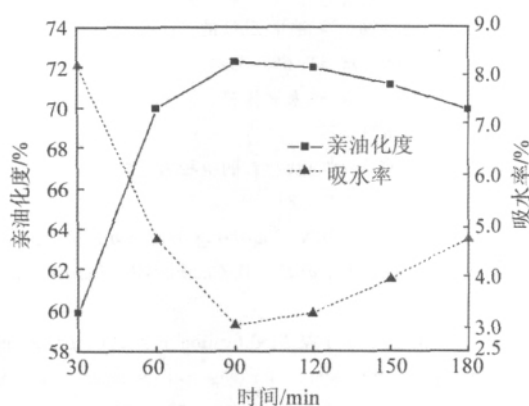


图3 反应时间对纳米 ZnO(30 nm)亲油化度和吸水率的影响

Fig.3 Effects of reaction time on degree of oil-affinity and water-sorption of ZnO nano-particles

综上所述,对于平均粒径为 30 nm 的纳米 ZnO 粉体,以蒸馏水作溶剂,用硬脂酸表面改性时处理的最佳工艺条件为:硬脂酸质量分数为 6%,反应温度为 90 ℃,反应时间为 90 min。在最佳反应条件下,亲油化度值可以达到 72.31%,吸水率可以达到 3.04%。

### 2.3 分散性实验

为了验证改性前后纳米 ZnO 的极性,分别将平均粒径为 30 nm 的 ZnO 溶于蒸馏水和环己烷中,观察其分散效果。结果表明,未经表面改性的纳米 ZnO 在水中可以均匀分散,在环己烷中则无法分散,经过一定时间(30 min)后基本全部沉淀于试管底部。经硬脂酸改性的纳米 ZnO 全部漂浮在水面上,且能保持很长时间(15 d),即使剧烈振荡也不分散,反而会出现沾壁现象;但改性纳米 ZnO 在环己烷则均匀分散,可以较长时间不分层(15 d)。由此可知,未经表面改性的纳

米 ZnO 是亲水疏油的,而经表面改性的纳米 ZnO 则具有明显的亲油疏水性,说明改性效果明显。

### 2.4 红外光谱分析

图 4 为纳米 ZnO 和经硬脂酸表面改性后的纳米 ZnO 的红外光谱图。在曲线 a 中,434  $\text{cm}^{-1}$  处为纳米 ZnO 中 Zn—O 的骨架峰,3 418  $\text{cm}^{-1}$  处为纳米 ZnO 表面 O—H 的伸缩振动吸收峰,1 630  $\text{cm}^{-1}$  处为 O—H 的弯曲振动峰,前者很宽,说明未经表面改性的纳米 ZnO 表面存在大量的羟基。其原因是纳米 ZnO 粒子表面锌原子数目远远大于氧原子数目,故存在氧空位;而由于纳米材料的表面效应,几乎所有的氧空位都暴露于纳米 ZnO 表面,则粒子中单独存在的一部分锌原子就会与空气中的氧结合,使氧原子在纳米粒子表面形成物理或化学吸附,进而与空气中的水分子结合,也就形成了大量的羟基。

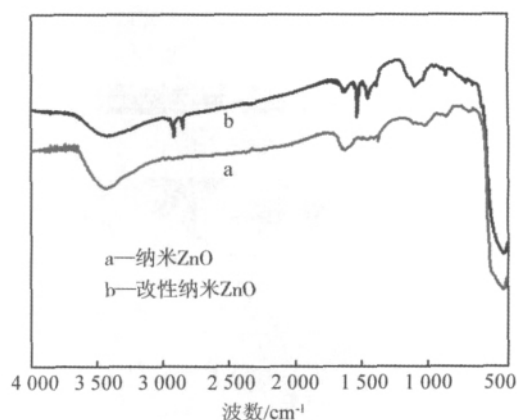
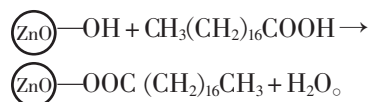


图4 纳米 ZnO 和经硬脂酸表面改性后的纳米 ZnO 的红外光谱图  
Fig.4 IR spectra of ZnO nano-particles and ZnO nano-particles modified by stearic acid

在曲线 b 中,3 418  $\text{cm}^{-1}$  处的 O—H 伸缩振动峰和 1 630  $\text{cm}^{-1}$  处的 O—H 弯曲振动峰明显减弱,即改性后纳米 ZnO 表面羟基的数目明显减少;2 916  $\text{cm}^{-1}$  处为硬脂酸烷基中 C—H 键的反对称伸缩振动峰,2 848  $\text{cm}^{-1}$  为 C—H 键的对称伸缩振动峰,说明改性后的纳米 ZnO 粉体表面存在烷基。此外,曲线 b 中 1 114  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为钠离子的吸收峰,这是在表面改性过程中引入的。可以发现,改性后的纳米 ZnO 表面 O—H 的数目减少,且引入了烷基,说明纳米 ZnO 的表面改性实验取得了良好的效果。

对于用硬脂酸改性纳米 ZnO 的机理,目前主要有两种观点,一种认为是单纯的物理吸附;另一种认为是化学吸附,即纳米 ZnO 表面的羟基与硬脂酸分子中的羧基发生了类似醇和酸的酯化反应。比较两曲线可以看出,除曲线 b 中还增加了 1 541、1 466  $\text{cm}^{-1}$  两个峰,其分别为 COO 的不对称和对称伸缩振动峰,说明在纳米 ZnO 表面,硬脂酸以类似酸根的形式存在,该处峰相对较强,表明大部分硬脂酸都与纳米 ZnO 发生

了反应。其反应表达式可简单地表示为:



## 2.5 改性纳米 ZnO 的形貌

图 5 是经硬脂酸表面改性前、后的纳米 ZnO 的透射电镜图像。由图可见,改性后的纳米 ZnO 粒子分散性明显改善,ZnO 粒子呈纳米级的分散。

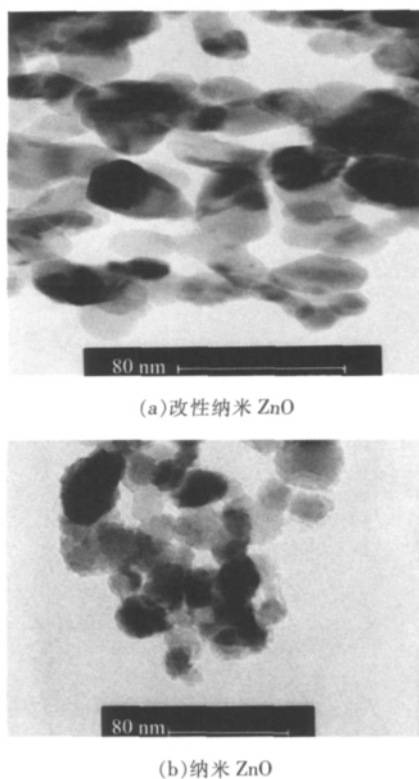


图 5 硬脂酸表面改性前、后的纳米 ZnO 的透射电镜图像  
Fig.5 TEM images of ZnO nano-particles and ZnO nano-particles modified by stearic acid

## 3 结论

采用硬脂酸对纳米 ZnO 的表面进行改性,使硬脂酸与纳米 ZnO 表面大量的悬浮羟基发生反应,在纳米 ZnO 的表面形成一层分子覆盖膜,改善了纳米 ZnO 的团聚及其亲水疏油性。所得结论如下:

1)采用蒸馏水为溶剂,加入适量的 NaOH 固体,可以使硬脂酸很好地溶解在水中,从而取得良好的改性效果,与用无水乙醇作溶剂改性纳米 ZnO 的效果相差不多。

2)以水为溶剂,对平均粒径为 30 nm 的 ZnO 粉体的表面改性,处理的最佳工艺条件为:硬脂酸质量分数为 6%,反应温度为 90 ℃,反应时间为 90 min。在最佳条件下,亲油化度值可达到 72.31%,吸水率可达到 3.04%。改性后的纳米 ZnO 粒子分散性好,呈纳米级的分散。

3)改性后的纳米 ZnO 表现了很好的亲油疏水性,说明采用硬脂酸改性纳米 ZnO 效果明显。通过对改性前、后纳米 ZnO 红外光谱图分析可以看出,纳米 ZnO 表面已引入了硬脂酸的官能团,使其表面羟基的数目明显减少,极性减小,非极性增大,推测其改性机理为纳米 ZnO 表面羟基与硬脂酸分子中的羧基发生了类似醇和酸的酯化反应。

## 参考文献 (References):

- [1] AI Dawei, WANG Zhisheng, ZHOU Anguo. Protective effects of nano-ZnO on the primary culture mice intestinal epithelial cells in vitro against oxidative injury[J]. World Journal of Agricultural Sciences, 2010, 6(2): 149-153.
- [2] 吴莉莉, 邹科, 赵金博, 等. 纳米 ZnO 的形态控制及其发光性能[J]. 人工晶体学报, 2009, 38(3): 689-692.
- [3] 刘莹, 何领好, 宋锐, 等. 纳米氧化锌表面修饰的研究进展[J]. 化学通报, 2007 (11): 823-827.
- [4] 苏小莉, 曹智, 李庆华. 纳米氧化锌的机械力化学表面改性[J]. 化学研究, 2008, 19 (2): 74-77, 83.
- [5] XIE Wei, PAN Tingting, QIAN Jianzhong, et al. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles[J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 119(2/3): 71-81.
- [6] PEH C K N, KE L, HO G W. Modification of ZnO nanorods through Au nanoparticles surface coating for dyesensitized solar cells application[J]. Materials Letters, 2010, 64(12): 1372-1375.
- [7] VERIANSAVAH B, KIM J D, MIN B K. Continuous synthesis of surface-modified zinc oxide nanoparticles in supercritical methanol[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2010, 52(1): 76-83.
- [8] HAN Zhiyue, ZHANG Jingchan, YANG Xiuying. Synthesis and photoelectric property of poly (3-octylthiophene)/zinc oxide complexes[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2010, 94(2): 194-200.
- [9] HONG R Y, LI J H, CHEN L L, et al. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles[J]. Power Technology, 2009, 189(3): 426-432.
- [10] 岳美娥, 周惠娣, 陈建敏. 表面修饰纳米 ZnO 对粘结固体润滑涂层摩擦学性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 87(22): 113-115.
- [11] 钱建中, 洪若瑜, 王健. 纳米氧化锌的合成及表面改性[J]. 化学研究, 2004, 15(2): 18-20.