

## Al(OH)<sub>3</sub> 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 表面的研究

刘少兵<sup>1</sup>, 程绍娟<sup>1</sup>, 张颖<sup>2</sup>, 赵彦生<sup>3</sup>

(1. 洛阳理工学院材料工程系, 河南 洛阳 471023; 2. 军械工程学院, 河北 石家庄 050003;  
3. 太原理工大学化学系, 山西 太原 030024)

**[摘要]** 纳米 SiO<sub>2</sub> 是一种应用广泛、性能优异的无机材料。为了降低纳米二氧化硅的亲水性, 提高亲油性, 增强其与有机基体的相容性, 从而充分发挥纳米 SiO<sub>2</sub> 的纳米效应, 需要对纳米 SiO<sub>2</sub> 的表面进行改性。通过非均匀成核法, 采用 Al(OH)<sub>3</sub> 对纳米 SiO<sub>2</sub> 表面包覆改性以改善纳米 SiO<sub>2</sub> 的表面结构和性能。使用 IR、XPS、XRD 和 Malvern Zetasize 3000HSA 自动电位粒度仪等表征手段, 对表面包覆改性后纳米 SiO<sub>2</sub> 的结构及等电点等进行了测试和分析。结果分析表明: Al(OH)<sub>3</sub> 以无定形结构成功地包覆在纳米 SiO<sub>2</sub> 表面, 包覆后的纳米 SiO<sub>2</sub> 仍为无定形结构, 但其等电点(IPE)的 pH 值从 2.3 变为 7.1。

**[关键词]** 纳米 SiO<sub>2</sub>; 表面改性; 表面包覆; 相容性; 非均匀成核法

**[中图分类号]** TQ423.12

**[文献标识码]** A

**[文章编号]** 1001-3660(2008)04-0023-03

## Surface Modification of Nano-SiO<sub>2</sub> by Al(OH)<sub>3</sub>

LIU Shao-bing<sup>1</sup>, CHENG Shao-juan<sup>1</sup>, ZHANG Ying<sup>2</sup>, ZHAO Yan-sheng<sup>3</sup>,

(1. Material Engineering Department of Luoyang Institute of Technology, Luoyang 471023, China; 2. Ordnance Engineering College, Shijiazhuang 050003, China; 3. Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**[Abstract]** Nano-SiO<sub>2</sub> is an inorganic materials with excellent properties and widely uses. In order to reduce the hydrophilicity, increase the hydrophobicity and improve the compatibility between organic matrix and nano-SiO<sub>2</sub> to make full use of its nano advantage, its surface need to be modified. Nano-SiO<sub>2</sub> surface was modified by Al(OH)<sub>3</sub> from heterogeneous nucleation process to improve the surface structures and properties. The surface structure and the zeta potential of nano-SiO<sub>2</sub> were characterized by IR, XPS, XRD and Malvern Instruments Zetasize Systems. The results indicate that nano-SiO<sub>2</sub> is successfully coated by amorphous Al(OH)<sub>3</sub>. After surface coating nano-SiO<sub>2</sub> is still amorphous and the isoelectric point of SiO<sub>2</sub> is changed from pH 2.3 to 7.1.

**[Key words]** Nano-SiO<sub>2</sub>; Surface modification; Surface coating; Compatibility; Heterogeneous nucleation process

## 0 引言

纳米 SiO<sub>2</sub> 是一种无定型、无毒、无味、无污染的白色粉末状非金属材料, 它具有高韧性、耐高温、耐腐蚀、耐磨、红外吸收等特性<sup>[1]</sup>, 被广泛用作催化剂载体、高效绝热材料、气体过滤材料和高档涂料的填料等<sup>[2]</sup>。在涂料中添加了改性纳米 SiO<sub>2</sub> 粒子后, 不仅可使涂层的附着力、抗冲击、柔韧性等性能得到提高, 还可以提高涂层的耐老化、耐腐蚀、抗辐射性能, 而且会呈现出某些特殊功能, 如自清洁、抗静电、隐身吸波、阻燃等性能<sup>[3]</sup>。但纳米粉末具有极大的比表面积和较高的表面能, 在制备和使用过程中极易发生粒子团聚<sup>[4]</sup>, 同时纳米 SiO<sub>2</sub> 表面亲水疏油, 在有机基体中难以均匀分散, 与有机基体之间结合力差, 易造成界面缺陷, 使材料性能降低<sup>[5-7]</sup>。要解决纳米 SiO<sub>2</sub> 在有机基体中的分散性和与有机基体的相容性问题, 必须对其进行表面改性,

以提高纳米粒子与有机基体间的相容性和界面的反应性<sup>[8]</sup>。

目前, 国内外改性纳米粉体的方法主要是采用有机包覆改性和无机包覆改性 2 种<sup>[9]</sup>, 其中, 无机包覆改性正在成为材料科学和界面与表面科学等领域的一个热门研究课题。这是因为无机包覆不仅可以提高纳米颗粒分散性, 防止产生团聚, 而且可以改善纳米粒子的某些性能<sup>[10]</sup>。本文采用 Al(OH)<sub>3</sub>, 首次通过非均匀成核法对 SiO<sub>2</sub> 进行表面无机包覆, 对包覆后的纳米 SiO<sub>2</sub> 的表面结构与性能进行了研究。

## 1 试验

### 1.1 原料及试剂

纳米 SiO<sub>2</sub>, 平均粒径为 (20 ± 5) nm, 舟山明日纳米材料有限公司。硝酸铝 [Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 9H<sub>2</sub>O, 分析纯]、尿素 [(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OH]、无水乙醇 (分析纯)、冰醋酸 (CH<sub>3</sub>COOH, 分析纯)、醋酸钠 (CH<sub>3</sub>COONa, 分析纯), 以上试剂均购自天津市科密欧化学试剂开发中心。

**[收稿日期]** 2008-04-28

**[作者简介]** 刘少兵 (1979-), 男, 湖北广水人, 硕士, 助教, 主要从事复合材料的教学和科研工作。

## 1.2 纳米 $\text{SiO}_2$ 的表面改性

称取适量  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 用去离子水配制成 500mL 溶液 (0.015mol/L), 将一定量的纳米  $\text{SiO}_2$  和分散剂超声分散于  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶液中, 溶液起始 pH=3, 在高速搅拌下, 以尿素  $[(\text{NH}_2)_2\text{OH}]$  为沉淀剂, 用 HAc-NaAc 的 pH 缓冲溶液维持  $\text{SiO}_2$  溶液的 pH 值为 5~6。将体系的温度控制在 75℃ 左右, 保温 2h, 使  $\text{Al}^{3+}$  在  $\text{SiO}_2$  颗粒表面沉积, 再经离心沉降分离, 去离子水洗涤, 无水乙醇脱水后, 于 110℃ 干燥至恒重, 制得表面包覆  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的纳米  $\text{SiO}_2$ 。

## 1.3 测试与表征

利用 TE1730 型傅立叶红外光谱仪 (IR) 表征样品的表面结构, 利用 ESCALAB 型 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试分析样品的表面元素, 利用英国 Malvern Zetasize 3000HSA 自动电位粒度仪表征样品的等电点和 Zeta 电位随 pH 变化的趋势。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的 IR 分析

图 1 为样品的红外光谱分析图, 其中, 谱线 a 为未改性样品的红外吸收光谱, 3 429 $\text{cm}^{-1}$  和 1 632 $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别是 H—O 反对称振动和 H—O—H 的弯曲振动峰, 1 093 $\text{cm}^{-1}$  处是 Si—O—Si 的反对称伸缩峰, 960 $\text{cm}^{-1}$  处是 Si—OH 的弯曲振动吸收峰, 800 $\text{cm}^{-1}$  处对应 Si—O 键的对称伸缩振动, 463 $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰由 Si—O—Si 键变形振动引起。纳米  $\text{SiO}_2$  这种表面羟基的特殊结构使其表面改性成为可能。谱线 b 为表面包覆  $\text{Al}(\text{OH})_3$  后样品的红外吸收光谱, 与谱线 a 相比, Si—OH 弯曲振动吸收峰明显减弱。其原因是纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒表面的一OH 悬键对金属离子具有强的吸附作用, 在采用  $\text{Al}(\text{OH})_3$  包覆纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒的过程中, —OH 悬键与  $\text{Al}^{3+}$  形成了一Al—OH 新键, 故 Si—OH 弯曲振动吸收峰明显减弱。

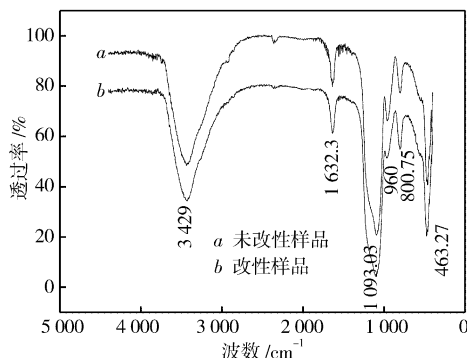


图 1 改性前后  $\text{SiO}_2$  红外吸收光谱图

Figure 1 The IR absorption spectra of samples

### 2.2 XPS 分析

XPS 能够测定表面层中相对含量在 0.1% 以上的各元素的种类和相对含量, 对包覆前后的纳米  $\text{SiO}_2$  进行了 XPS 分析, 如图 2、图 3 所示。包覆前纳米  $\text{SiO}_2$  的 XPS 峰中只能得到 Si、O 峰, 其结合能分别为 106.17、535.04eV, 如图 2 所示。而对包覆后纳米  $\text{SiO}_2$  的 XPS 测试中, 发现了明显的 Al 峰, 如图 3 所示, 其结合能为 77.76eV。这说明  $\text{Al}(\text{OH})_3$  成功地包覆在了纳米

$\text{SiO}_2$  的表面。

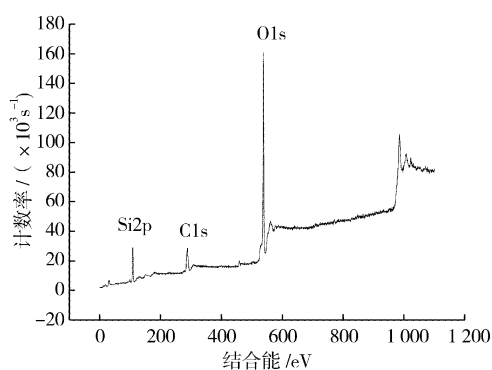


图 2 表面包覆前纳米  $\text{SiO}_2$  的元素全扫描 XPS 图谱

Figure 2 The element full-scan XPS spectrum of uncoated nano- $\text{SiO}_2$

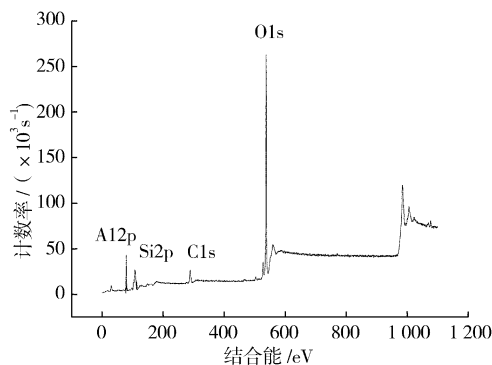


图 3 表面包覆后纳米  $\text{SiO}_2$  的元素全扫描 XPS 图谱

Figure 3 The element full-scan XPS spectrum of coated nano- $\text{SiO}_2$

图 4 为包覆前后纳米  $\text{SiO}_2$  的 Si2p 的 XPS 谱图。从图中可以看出, 包覆后纳米  $\text{SiO}_2$  的 Si 峰强度明显下降。包覆前 Si 的结合能为 106.17eV, 而包覆后 Si 的结合能为 105.48eV, 化学位移减小了 0.69eV。化学位移是由于分子中原子所处化学环境不同而引起的, 主要来自价电子转移引起的势能变化, 价电子的转移与相应元素的电负性有关。

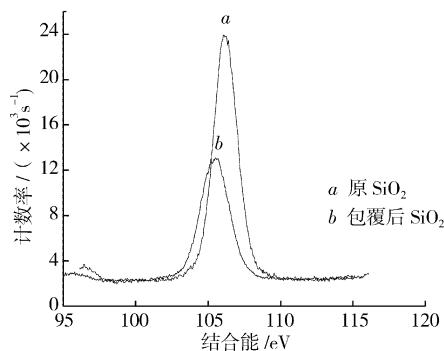


图 4 包覆前后  $\text{SiO}_2$  的 Si2p XPS 谱图

Figure 4 The Si2p XPS spectrum of uncoated and coated nano- $\text{SiO}_2$

原子中的内层电子主要受原子核强烈的库仑作用, 使电子在原子内层具有一定的电子结合能, 同时内层电子又受到外层电子的屏蔽作用, 因此外层电子密度减少时, 屏蔽作用将减弱, 内层电子结合能增大, 反之, 结合能将减少。因包覆于  $\text{SiO}_2$  表面的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  在界面处以 Si—O—Al 键结合, 由于 Si 的电负性比 Al 大, 使 Al 周围的电子向 Si—O 键转移, 进而 Si 周围的电子

密度增大,屏蔽效应增大,电子结合能减小。

### 2.3 物相分析

利用 XRD 对改性前后的样品进行了物相分析,结果如图 5 所示,2 种样品的谱图均表现了典型的纳米尺寸样品的宽衍射谱峰。对比谱线 *a* 和谱线 *b* 发现,改性前后纳米  $\text{SiO}_2$  的晶型和晶体结构没有发生变化,改性前后都是无定形结构。而在谱线 *b* 中没有出现  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的衍射峰,这说明包覆在  $\text{SiO}_2$  表面的  $\text{Al}(\text{OH})_3$  也为无定形结构。虽然改性过程对纳米  $\text{SiO}_2$  的晶型和晶体结构无明显影响,但是改性后试样衍射峰的高度有所降低,说明经过改性后纳米  $\text{SiO}_2$  的相对含量或者纯度有所降低。另外,结合红外分析的结果,可以认为  $\text{Al}$  以离子的形式吸附在  $\text{SiO}_2$  颗粒的表面,并且与  $\text{SiO}_2$  颗粒表面的羟基发生键合形成  $-\text{Al}-\text{OH}$  的表面结构,这种结构中的  $\text{Al}$  离子在一定 pH 条件下进一步水解成为  $\text{SiOAl}(\text{OH})_2^{2+}$ 、 $\text{SiOAl}(\text{OH})_2^+$ 、 $\text{SiOAl}(\text{OH})_3$  等羟基络合物,包覆在  $\text{SiO}_2$  颗粒表面,而不是形成  $\text{SiO}_2-\text{Al}(\text{OH})_3$  的复合物,因此并未改变纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒的无定形结构。

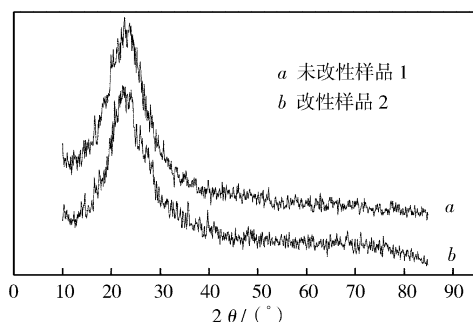


图 5 改性前后  $\text{SiO}_2$  样品的 XRD 图

Figure 5 XRD patterns of unmodified and modified  $\text{SiO}_2$  samples

### 2.4 界面电性能分析

图 6 为改性后纳米  $\text{SiO}_2$  的 Zeta 电位与 pH 值的关系曲线。从图中可以看到,纳米  $\text{SiO}_2$  等电点约为  $\text{pH} = 7.1$ ,与表面包覆前  $\text{SiO}_2$  等电点  $\text{pH} = 2.3$  相比,等电点向 pH 增大的方向发生了较大的偏移。纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒在不同 pH 值条件下的带电性质是由其表面化学性质决定的<sup>[11]</sup>。经  $\text{Al}(\text{OH})_3$  包覆后的纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒的表面结构为  $-\text{Al}-\text{OH}$ ,当 pH 值在等电点以下时, $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{H}^+$  易形成  $-\text{Al}-\text{OH}_2^+$  结构,使纳米  $\text{SiO}_2$  表面带正电荷;当 pH 值在等电点以上时, $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{OH}^-$  易形成  $-\text{Al}-\text{O}^-$  结构,使纳米  $\text{SiO}_2$  表面带负电荷,因而其 Zeta 电位与 pH 值关系表现出了与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  界面电性能相似的情况。

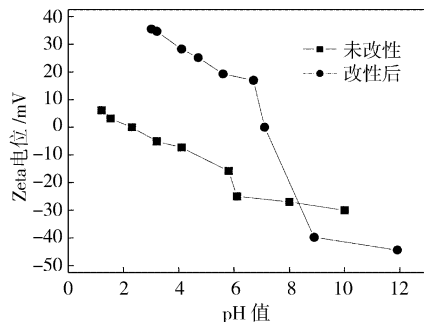


图 6 改性前后  $\text{SiO}_2$  颗粒的 Zeta 电位与 pH 的关系

Figure 6 Zeta potential vs pH value curves of samples

## 3 结 论

- 1) 通过非均匀成核法, $\text{Al}(\text{OH})_3$  以无定形的结构均匀包覆于纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒表面。
- 2) 表面包覆没有改变纳米  $\text{SiO}_2$  内部结构,改性前后都是无定形结构。
- 3) 改性后的纳米  $\text{SiO}_2$  粉体界面电性能发生变化,等电点从  $\text{pH} = 2.3$  偏移至  $\text{pH} = 7.1$ 。

### [参 考 文 献]

- [1] 张京玲,毋伟. 用于阴极电泳漆中的纳米二氧化硅表面改性研究[J]. 材料科学与工程学报,2003,21(2):215-221
- [2] 黄之杰,费逸伟,尚振锋,等. 溶胶-凝胶法制备纳米  $\text{SiO}_2$  及表面亲油改性研究[J]. 表面技术,2006,35(1):62-65
- [3] 陈颖敏,左俊利,李卫忠,等. 纳米  $\text{SiO}_2$  改性醇酸涂料的研究[J]. 涂料工业,2007,37(4):7-10
- [4] 钱翼清. TDI 改性纳米  $\text{SiO}_2$  表面[J]. 功能材料,2001,32(6):652-654
- [5] 毋伟,贾梦秋,陈建峰,等. 硅烷偶联剂对溶胶凝胶法纳米二氧化硅复合材料制备及应用的影响[J]. 复合材料学报,2004,21(2):70-75
- [6] Teofil Jesionowski, Andrzej Krysztafkiewicz. Influence of silane coupling agents on surface properties of precipitated silicas [J]. Applied Surface Science,2001,172:18-32
- [7] Teofil Jesionowski, Jolanta Zurawska, Andrzej Krysztafkiewicz, et al. Physicochemical and morphological properties of hydrated silicas precipitated following alkoxysilane surface modification [J]. Applied Surface Science,2003,205:212-224
- [8] 徐滨士. 纳米表面工程[M]. 北京:化学工业出版社,2004. 81-120
- [9] 汤国虎,叶巧明,连红芳. 无机纳米粉体表面改性研究现状[J]. 材料导报,2003,17(9):33-36
- [10] 李海军,乔学亮,邱小林,等. 纳米氧化物的表面修饰研究进展[J]. 材料导报,2006,20(专辑):26-29
- [11] Bertalan Gy, Marosi Gy, Anna P, et al. Role of interface modification in filled and flame-retarded polymer systems [J]. Solid State Ionics, 2001,141:211-215

专利名称:多层膜在线连续镀制设备的工艺布置

专利申请号:00122078.0 公开号:1338531

申请人:深圳威士达真空系统工程有限公司

地址:518057 广东省深圳市深南大道高新技术工业村 W1A 区一楼

本发明公开了一种多层膜在线连续镀制设备的工艺布置,设备具有装片真空室、过渡真空室、转换真空室、镀膜真空室、缓冲真空室、卸片真空室及独立阀门(A)(B)(C)(D)(E)(F),用于镀制两层或两层以上的复合薄膜,解决了连续镀制多层膜的技术问题,具有操作简便,产品质量高和重复性好,生产效率高等优点,广泛适用于镀膜尤其用于光学、电子方面的多层复合薄膜的镀制行业。