

## 纳米陶瓷微粒表面改性研究进展\*

李超 杜建华 陈宗浩 韩文政

(装甲兵工程学院材料科学与工程系,北京 100072)

**摘要** 介绍了纳米陶瓷微粒表面改性的常用方法,包括表面活性剂改性法、包覆改性法、酯化反应法、偶联剂法、表面接枝改性法等,以及这些改性方法的适用范围和改性工艺,指出了纳米陶瓷微粒表面改性的意义和应用前景。

**关键词** 纳米陶瓷 表面改性 包覆

## Advance in Research on Surface Modification of Nano-ceramic Particles

LI Chao DU Jianhua CHEN Zonghao HAN Wenzheng

(Department of Material Science and Engineering, Academy of the Armored Force Engineering, Beijing 100072)

**Abstract** This paper introduces the common methods on surface modification of nano-ceramic particles, including surfactant modification, coating modification, esterification reaction modification, coupling agent modification, surface graft modification, as well as their application range and modifying processes, also points out the significance and application prospect of the surface modification of nano-ceramic particles.

**Key words** nano-ceramic, surface modification, coating

### 0 前言

自20世纪90年代中期国际材料会议提出纳米微粒表面工程的新概念以来,纳米微粒表面改性已形成了一个新的研究领域。所谓纳米微粒表面改性就是用物理、化学方法对其表面进行处理,有目的地改变表面的物理、化学性质,如表面原子层结构和官能团、表面疏水性、电性、化学吸附和反应特性等。对该领域研究的意义在于:人们对纳米微粒表面改性可以有更多自由度,可扩大纳米微粒的应用范围<sup>[1]</sup>。纳米微粒中,纳米陶瓷微粒材料由于在硬度、断裂韧度和低温延展性等力学性能方面具有很多优异性能,其作为增强相制备的纳米复合材料具有高强度、高韧性、抗疲劳性好等特性。因此,近年来对纳米陶瓷微粒表面改性的研究取得了很大进展。

### 1 纳米陶瓷微粒的表面物理改性

表面物理改性就是通过吸附、包覆、涂敷等物理作用对微粒表面进行改性,也包括通过等离子射线、紫外线对微粒表面的改性。吸附改性主要通过范德华力将异质材料如表面活性剂吸附到纳米微粒表面,所以也常常被称为表面活性剂改性。包覆或涂敷改性就是将1种或几种物质沉积到纳米微粒表面,形成与微粒无化学结合的异质包覆层。

#### 1.1 表面活性剂改性

表面活性剂在水溶液中有2个基本作用:吸附在微粒表面上降低表面张力;形成胶团,阻止团聚。因此,在纳米陶瓷微粒及纳米陶瓷复合材料的制备过程中,为改善纳米陶瓷微粒在液相中的分散性和稳定性,往往采取表面活性剂改性的方法。表面活性剂的选择不仅要考虑其类型,还要考虑微粒表面的带电

情况和润湿特性。如纳米 $Al_2O_3$ 微粒的等电点较高,常选用阴离子型表面活性剂,如聚丙烯酸(PAA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)。此时,应将pH值控制在中性或弱碱性,以保证表面活性剂的离解和吸附效果。而纳米SiC微粒的等电点较低,阴离子型表面活性剂在其表面上基本不吸附,常选用阳离子型表面活性剂如聚乙烯亚胺(PEI),pH值则应控制在中性或弱酸性。

为了实现纳米陶瓷微粒的稳定分散,阴(阳)离子型表面活性剂在用量、分子量以及溶液的pH值上通常都有最佳点。Hackley<sup>[2]</sup>研究了不同pH值下聚丙烯酸在纳米 $Si_3N_4$ 上的最大吸附量随分子量的变化,发现当pH=3时,吸附量随分子量的对数成正比,分子量越大,吸附量越大;但当pH=5~9时,吸附量与聚合物的分子量基本无关。Jean等<sup>[3]</sup>研究发现,阴离子型表面活性剂聚甲基丙烯酸铵在纳米 $BaTiO_3$ 上的饱和吸附量随pH值的增加逐渐下降,这是 $BaTiO_3$ 表面电荷以及聚甲基丙烯酸铵的离解度变化协同作用所致。而Wang等<sup>[4]</sup>对阳离子型表面活性剂聚乙烯亚胺在纳米 $ZrO_2$ 表面饱和吸附量的研究表明,饱和吸附量从pH=5时的3.2mg/g增加到pH=8时的5.7mg/g,这是因为随pH值的增加,PEI与 $ZrO_2$ 间的静电吸引作用增大。郭小龙等<sup>[5]</sup>在对纳米SiC进行分散时,控制pH值在9~10,加入0.2%~0.3%(wt)分子量为12300的聚甲基丙烯酸铵,获得了高分散高稳定的纳米SiC悬浮液。而文献[6]表明,电解质对表面活性剂的吸附量也有影响,影响程度与体系的pH值有关。

#### 1.2 包覆改性

表面包覆改性的一般过程是首先将作为“核层”的微粒制备成一定浓度稳定分散的悬浮液,然后加入形成“壳层”的盐溶

\* 武器装备预研基金项目(51457070103JB3503)

李超:男,1979年生,硕士生 Tel:010-51132090 E-mail:lichao799@126.com

液,通过改变反应系统的相关条件,使壳层微粒沉积并包覆在核层微粒上,再经处理得到包覆改性的复合粉体。包覆改性主要应用于陶瓷/陶瓷、陶瓷/金属、金属/陶瓷复合粉体的制备。常用的沉淀剂有  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  和尿素等。反应系统中核层微粒的浓度、粒径分布和反应物的浓度对包覆的厚度和形貌都有影响。pH 值、温度、搅拌速度等也是得到均匀包覆层的关键,均匀致密的包覆层要有系统优化的实验条件。包覆改性的方法有溶胶-凝胶法、沉淀法、化学镀法等。

溶胶-凝胶法是一种常用的包覆改性方法,通常是由无机前驱体水解或缩合反应生成氧化物或氢氧化物包覆在核层微粒上,有时还需要进行处理。控制水解或缩合反应的条件是此法的关键。其中,以金属醇盐和硅酸盐作为前驱体最为常见。

溶胶-凝胶法包覆改性效果与微粒粒径、前驱体浓度、陈化时间等有关。孙秀果等<sup>[7]</sup>利用硅酸钠在 pH 值为 8~10 的条件下水解生成  $\text{SiO}_2$ ,对不同粒径的纳米  $\text{TiO}_2$  进行包覆处理。研究发现,粒径为 30nm、包硅含量为 4%~6% 时效果较好。包覆改性效果与陈化时间也有关。邹建等<sup>[8]</sup>用硅酸钠在 pH 值为 9~10 条件下水解对纳米  $\text{TiO}_2$  进行表面改性,研究了陈化时间为 0min、30min、60min、90min、120min 时的包覆效果,发现在 85~95℃,pH 值 9~10 条件下 120min 内即可完成均匀包覆。

沉淀法是通过向溶液中加入沉淀剂使改性离子发生沉淀,在被改性微粒表面析出而对颗粒进行包覆。沉淀法可以相对方便地控制体系中金属离子浓度、沉淀剂的剂量和释放速度,这也是沉淀法包覆改性的关键工艺,控制不好会导致大量沉淀物的生成,形成偏析、偏聚。此法比较适合无机包覆改性。

Zhang 等<sup>[9]</sup>在制备  $\text{Al}(\text{OH})_3$  包覆的纳米  $\text{SiC}$  复合粉体时采取逐滴加入 0.05mol/L 的  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  溶液的方法控制  $\text{Al}^{3+}$  的浓度,并从理论上指出了控制前驱体加入量可以控制包覆层厚度。Zhang 等<sup>[10]</sup>根据置换反应的原理制备了 Cu 包覆纳米  $\text{SiC}$  的复合粉体。试验严格控制了 Cu、SiC 和 Zn 的剂量:Cu:SiC = 3:1(体积比),(Cu+SiC):Zn = 53:47(质量比)。利用沉淀法还可以方便地制备多相包覆层。Yang 等<sup>[11]</sup>以  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  为前驱体,以尿素为沉淀剂,控制质量比  $\text{Si}_3\text{N}_4$ : $\text{Y}_2\text{O}_3$ : $\text{Al}_2\text{O}_3$  = 80:14:6,制得了具有  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面性质的纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  复合粉体。

化学镀法主要用于陶瓷微粒表面包覆金属,实现陶瓷与金属的均匀混合,从而制备金属基陶瓷复合材料。此法关键在于选择和配比镀液中的稳定剂、络合剂和金属离子的浓度,以稳定镀液,保证镀液的镀覆能力,同时还要保证陶瓷微粒的分散稳定性。

田彦文等<sup>[12]</sup>用化学镀法制备了 Ni 包覆  $\text{ZrO}_2$  微粒,试验条件为:酒石酸钠、EDTA 二钠为络合剂,适量的稳定剂,pH 值在 13.0~13.4,水浴温度 90~96℃。结果发现,镀覆时间从 40min 增加到 60min 时,镀覆微粒的平均粒径从 0.2μm 增加到 0.35μm。范启义等<sup>[13]</sup>的研究表明,引入超声波可以实现室温下对纳米  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粒化学镀铜,以 EDTA-2Na 为络合剂,亚铁氰化钾和 2-2' 吡啶砷作为稳定剂时,可以有效地消除或减少复合粉体中的  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

另外,利用高能离子束(如等离子束射线、电弧放电、紫外线等)也可以实现对纳米陶瓷微粒的表面包覆改性。这方面国内的研究很少,国外的 Grabis 等<sup>[14]</sup>利用等离子体对纳米复合微

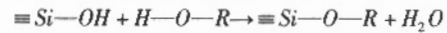
粒  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$  及其烧结添加剂  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  进行表面改性,结果为改性后复合粉体的表面性质与纯纳米  $\text{Si}_3\text{N}_4$  相似。

## 2 纳米陶瓷微粒表面化学改性

表面化学改性就是通过纳米陶瓷微粒表面与改性剂之间的化学反应,改变微粒表面的结构和状态,以达到表面改性的目的。纳米微粒表面原子有大量的悬键,使这些原子具有很高的化学活性,很容易与其他原子结合,这为表面化学改性提供了有利条件。表面化学改性法在纳米陶瓷微粒改性中占有重要地位,广泛应用于陶瓷微粒增强聚合物基复合材料、涂料和高浓度陶瓷浆料制备中,主要有酯化反应法、偶联剂法和表面接枝改性法。

### 2.1 酯化反应法

金属氧化物与醇的反应称为酯化反应。利用酯化反应对纳米陶瓷微粒表面改性是使原来亲水疏油的表面变成了亲油疏水的表面,其对表面弱酸性或中性的纳米微粒最为有效,如  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  等。酯化反应的原理如下:



钱晓静等<sup>[15]</sup>在辛醇中加入纳米  $\text{SiO}_2$ ,用对甲苯磺酸作催化剂,置于微波炉中照射加热反应,结果表明,纳米  $\text{SiO}_2$  与醇发生了酯化反应,微波照射对反应有促进作用。林安等<sup>[16]</sup>采用类酯化反应的方法,将纳米  $\text{TiO}_2$  与高沸点醇、活性添加剂在反应釜中反应,制得表面改性的纳米  $\text{TiO}_2$ ,改善了其亲油性和在有机物中的分散性。周吉高等<sup>[17]</sup>将纳米  $\text{ZrO}_2$  粉体悬浮于 3wt% 的己二酸和硬脂酸的 1,3,5-三甲苯溶液中反应,实验结果表明,己二酸、硬脂酸中的羧基( $-\text{COOH}$ )与纳米  $\text{ZrO}_2$  表面的羟基( $-\text{OH}$ )发生了类似于酸和醇的酯化反应,并在其表面形成了单分子膜,经过改性的纳米  $\text{ZrO}_2$  由极性转化为非极性,表现出良好的流动性。

### 2.2 偶联剂法

偶联剂是一种具有与无机物和有机物分别反应的功能基化合物,其一端能与微粒表面结合,另一端可与分散介质有强的相互作用。因此,偶联剂可以提高陶瓷微粒与聚合物材料的亲和性,实现粉体在其中的均匀分散。目前常用的偶联剂有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂和磷酸酯偶联剂等。

吉小利等<sup>[18]</sup>以乙醇作分散介质,用 1%(相对纳米  $\text{SiO}_2$ ) 的偶联剂 KH-570,制得改性  $\text{SiO}_2$  的乙醇悬浮液。研究发现,纳米  $\text{SiO}_2$  在乙醇中达到纳米级的分散,偶联剂与纳米  $\text{SiO}_2$  表面发生了化学反应。李国辉等<sup>[19]</sup>在经钛酸丁酯预处理后的  $\text{TiO}_2$  悬浊液中加入甲基丙烯酸甲酯,滴加引发剂,制得改性的纳米  $\text{TiO}_2$  粉体。结果表明,钛酸丁酯与  $\text{TiO}_2$  表面的羟基反应生成交联反应物,甲基丙烯酸甲酯则聚合成聚甲基丙烯酸并均匀包覆于微粒表面。

### 2.3 表面接枝改性法

有些纳米陶瓷微粒(如  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等)表面本来就有可以与自由基发生反应的活性点,用化学或物理的方法也可以使微粒表面产生活性点,在适当的条件下,聚合物活性单体可在这些活性点上反应并接枝于表面。表面接枝改性处理可以使纳米陶瓷微粒聚集程度显著降低,分散稳定性增加,充分发挥纳米陶瓷微粒与高分子各自的优点,实现优化设计,制备出具有新功

能的纳米微粒。

钱翼清等<sup>[20]</sup>用甲苯二异氰酸酯(TDI)在纳米 SiO<sub>2</sub> 表面键接有高反应活性的-NCO 基团,从而使聚合物能有效地接枝在 SiO<sub>2</sub> 表面。改性研究表明,反应温度、反应时间、原料配比及活化处理等因素对接枝反应有不同程度的影响。石光等<sup>[21]</sup>对纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒进行干燥处理后,再用硅烷偶联剂 KH-550 进行改性处理,得到了接枝率为 2.21% 的纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 微粒。

### 3 结束语

纳米陶瓷微粒的表面改性技术是纳米陶瓷应用的关键技术,它涉及胶体化学、有机化学、纳米材料学、结晶学、现代仪器分析与测试等诸多领域,其改性的方法与设备、效果表征及机理都需要不断发展和完善。表面改性后纳米陶瓷微粒的表面物理、化学性质发生了相应的改变,人们可以根据需要设计制备出更多性能优异的新型功能材料,比如结构陶瓷材料、复合涂料、复合催化剂、复合阻燃剂、润滑油添加剂、工程塑料和橡胶等。这不仅对扩大纳米陶瓷微粒的应用范围具有重要意义,而且还提供了开发新材料的重要技术。

#### 参考文献

- 1 张立德,牟季美. 纳米材料和纳米[M]. 北京:科学出版社, 2001. 140
- 2 Vincent A Hackley. Colloidal processing of silicon nitride with poly(acrylic acid): I, adsorption and electrostatic interactions [J]. J Am Ceram Soc, 1997, 80(9): 2315
- 3 Jean Jau-Ho, Wang Hongren. Dispersion of aqueous barium titanate suspensions with ammonium salt of poly(methacrylic acid)[J]. J Am Ceram Soc, 1998, 81(6): 1589
- 4 Wang J, Gao L. Adsorption of polyethylene-mineon nanosized zirconia particles in aqueous sus-pensions[J]. J Colloid Interface Sci, 1999, 21(6): 436
- 5 郭小龙,陈沙鸥,戚凭. 纳米 SiC 水悬浮液稳定性的研究[J]. 青岛大学学报, 2001, 3: 29
- 6 刘阳桥. 氧化铝粉体的分散及其水悬浮液流变性研究[D]. 上海:中科院上海硅酸盐研究所. 2001
- 17 Terrones M, Grobert N, Terrones H. Synthetic routes to nanoscale B<sub>x</sub>C<sub>y</sub>N<sub>z</sub>. Architectures Carbon, 2002, 40: 1665
- 18 Micic O I, Spague J R, et al. Synthesis and characterization of InP, GaP and GaInP<sub>2</sub>. J Phys Chem, 1995, 99: 7754
- 19 Hao X P, Cui D L, Shi G X, et al. Synthesis of cubic boron nitride at low-temperature and low-pressure conditions. Chem Mater, 2001, 13: 2457
- 20 信春雨,刘振刚,等. 溶剂热条件下单质直接反应合成 GaP 纳米晶. 纳米材料与结构, 2004, (7): 20
- 21 Krnel K, Tomaz K. Protection of AlN powder against hydrolysis using aluminum dihydrogen phosphate. J Eur Ceram Soc, 2001, 21: 2075

- 7 孙秀果,魏雨,贾振斌. 纳米 TiO<sub>2</sub> 包硅处理及其性能的研究[J]. 半导体技术, 2003, 1: 69
- 8 邹建,高家诚,王勇,等. 纳米 TiO<sub>2</sub> 表面包覆致密 SiO<sub>2</sub> 膜的试验研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 2: 71
- 9 Zhang Juxian, Gao Longqiao. Nanocomposite powders from coating with heterogeneous nucleation processing [J]. Ceram Int, 2001, 27: 143
- 10 Zhang Rui, Gao Lian, Guo Jing kun. Preparation and characterization of coated nanoscale Cu/SiCp composite particles [J]. Ceram Int, 2004, 30: 401
- 11 Yang Juan, et al. Dispersion properties of silicon nitride powder coated with yttrium and aluminum precursors[J]. J Colloid Interface Sci, 1998, 206: 274
- 12 田彦文,邵志财,翟玉春,等. 化学镀法制备 Ni 包覆 ZrO<sub>2</sub> 微粒[J]. 腐蚀科学与防护技术, 1998, 11: 355
- 13 范启义,凌国平,酆剑. 化学镀铜法制备纳米 Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合粉体的研究[J]. 材料科学与工艺, 2002, 12: 357
- 14 Grabis J, Jankovica Dz, Berzins M, et al. Coating of plasma-processed nanosized powders [J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24: 179
- 15 钱晓静,刘孝恒,陆路德,等. 辛醇改性纳米二氧化硅表面的研究[J]. 无机化学学报, 2004, 3: 335
- 16 林安,程学群,张三平,等. 纳米二氧化钛表面化学改性及在涂料中的应用[J]. 材料保护, 2002, 11: 6
- 17 周吉高,李包顺,黄校先,等. 纳米氧化锆粉体的表面改性研究[J]. 无机材料学报, 1996, 6: 237
- 18 吉小利,王君,李爱元,等. 纳米二氧化硅粉体的表面改性研究[J]. 安徽理工大学学报(自然科学版), 2004, 5(增刊): 83
- 19 李国辉,李春忠,吕志敏. 纳米氧化钛颗粒表面处理及表征[J]. 华东理工大学学报, 2000, 12: 639
- 20 钱翼清,范牛奔,孟海兵. TDI 改性纳米 SiO<sub>2</sub> 表面[J]. 功能材料, 2001, 32(6): 652
- 21 石光,章明秋,容敏智,等. 纳米 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 填充环氧树脂复合材料的摩擦学性能[J]. 摩擦学学报, 2003, 5: 211
- 22 李玲,郝霄鹏,于乃森,等. 立方氮化铝纳米晶的溶剂热合成及其对二甲苯催化性质的研究. 人工晶体学报, 2004, (6): 296
- 23 谢德民,石春山. 低含氧量复合氟化物的溶剂热合成及表征. 分子科学学报, 2003, (19): 127
- 24 Lee J Y, Yang J, Deivaraj T C, et al. A novel synthesis route for ethylenediamine protected ruthenium nano particles. J Colloid Inter Sci, 2003, 268: 77
- 25 赵鹏,姚燕燕,等. 醇热还原法制备纳米金属钉颗粒. 中国有色金属学报, 2004, 14(11): 1953
- 26 杨维丰,许小青,等. 溶剂热直接制备 Cu<sub>2</sub>O、Cu 和 CuCl 微粒. 青海科技, 2004, (3): 39

(上接第 29 页)