文章编号:1000-2278(2006)01-0135-04

无机纳米粉体的团聚与表面改性

王宝利 朱振峰

(陕西科技大学材料科学与工程学院,咸阳:712081)

摘 要

综述了纳米粉体团聚的原因,介绍了表面改性的方法,如包覆法、表面化学改性、胶囊化改性以及其它表面改性方法。同时对表面改性机理等进行了探讨。

关键词:纳米粉体,团聚,表面改性

中图法分类号:TQ174.75 文献标识码:A

1 前 言

纳米材料具有独特的光、电、磁、吸附、气敏等性能,在传统材料里引入纳米粉体将大大改善其性能并拓宽其应用领域。随着粉体制备技术的发展,人们已经成功制备出各种纳米粉体,制备方法日趋多样化,如:化学气相沉积法、等离子体法、物理气相沉积法、沉淀法、微乳液法、溶胶-凝胶法、高能球磨法等,许多已实现了工业化生产。此外,对不同分散介质、不同用途的纳米材料进行表面改性和处理,是解决纳米粉体的制备和应用中团聚问题的关键[1-5]。由于纳米粉体表面效应的作用,粉体表面有很多电荷或官能团,其表面能很高,决定了其表面能将倾向于变小而发生团聚现象。对纳米粉体表面进行物理和化学处理,即对微粒表面进行修饰和改性的工作亦称为表面工程[6]。

2 纳米粉体的团聚

固体的超细化过程实质是小粒子的内部结合力不断被破坏,系统总能量不断增加的过程。因此从热力学角度看,纳米粉体粒子间的作用为范德华力和库仑力,因而产生纳米粒子的团聚。纳米粉体的团聚是指原生的纳米粉体颗粒在制备、分离、处理及存放过程中相互连接形成由多个颗粒团聚的现象。纳米粉体的表面效应、小尺寸效应、表面电子效应以及近距离效应使其具有很高的表面活性,比表面积大,颗粒间处于非热力学稳定状态,极易发生团聚。根据团聚机理的不同可分为软团聚和硬团聚。软团聚是指原生粒子之间以点、角相连接形成的团簇或小颗粒吸附在大颗粒上。硬团聚是指原生粒子之间以面相接,不加外界能量无法将其分开,其表面积比单个粒子组成的表面积之和小的多,再分散十分困难[7]。目前对于团聚的机理有如下几种观点:

(1)毛细管吸附理论。毛细管效应一般发生在湿化学法制备纳米粉体时的脱除溶剂和干燥过程的排水阶段。

(2)晶桥理论。在纳米粉体干燥过程中,毛细管吸力使颗粒相互靠近,颗粒间由于表面羟基和部分原子在介质中的溶解-沉析形成晶桥而变得更加紧密。随时间的延长,晶桥使纳米颗粒相互结合,因而形成了较大的块状团聚体。

(3)化学键理论。纳米颗粒表面存在与金属离子结合的非架桥羟基会发生化学反应,从而形成化学键,引起纳米粉体的硬团聚。

$$Me\text{-}OH+HO\text{-}Me \longrightarrow Me\text{-}O\text{-}Me+H_2O$$

(4)氢键理论。该理论认为纳米粉体之间硬团聚的主要原因是颗粒之间存在着氢键。

收稿日期:2005-10-20
作者简介:王宝利,男,硕士生

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

(5) 表面原子扩散理论。大多数液相合成的纳米粉体在刚反应后的颗粒表面原子具有很大的活性,其表面断键引起的原子能量远高于内部原子的能量,容易使颗粒表面原子扩散到相邻颗粒表面并与其对应的原子键合,形成稳固的化学键,从而形成永久性的硬团聚[7-9]。

3 纳米粉体的表面改性

表面改性是对粉体的表面特性进行物理、化学、机械等深加工处理,控制其内应力,增加粉体颗粒间的斥力,降低粉体颗粒间的引力,使粉体表面的物理、化学性质,诸如晶体结构、官能团表面能、表面润湿性、电性表面吸附和反应特性等发生变化,从而赋予纳米粉体新的功能,使得物性得以改善[10]。纳米粉体表面修饰的方法很多,其基本原理都是对粉体的表面进行相应的物理和化学处理,包括表面包覆、表面接枝等,所有的表面修饰和改性都是在纳米微粒的表面进行。其方法主要有:包覆改性法、表面化学改性法、机械化学改性法、沉积化学改性法以及新发展的微胶囊改性法等。

3.1 包覆法

包覆改性是一种较早使用的传统改性方法,是用无机化合物或有机化合物(水溶性或油溶性高分子化合物及脂肪酸皂等)对纳米粉体表面进行包覆,对纳米粒子的团聚起到减弱或屏蔽作用,而且由于包覆物产生了空间位阻斥力,使粒子再团聚十分困难,从而达到表面改性的目的。根据包覆方式的不同可分为表面活性剂法和无机包覆等[11-12]。

(1) 表面活性剂法

根据纳米粒子表面电荷的性质,可采用加入阳离子或阴离子表面活性剂,在其表面形成碳氧链向外伸展的包覆层。表面活性剂是一种具有亲水亲油结构,可降低表面张力、减小表面能,并能对溶液进行乳化、润湿、成膜等功能的有机化合物。表面活性剂亲水基团对固体的吸附性、化学反应活性及其降低表面张力的特性可以控制纳米粉体的亲水性、亲油性、表面活性,同时对纳米粉体的表面进行改性:① 亲水基团与表面基团结合生成新结构,赋予纳米粉体表面新的活性;② 降低纳米粒子的表面能使纳米粒子处于稳定状态;③ 表面活性剂的亲油基团在粒子表面形成空间位阻,防止纳米粒子的再团聚,由此改善纳米粉体在不同介质中的分散性、纳米粒子的表面反应活性、纳米粒子的表面结构等[11-12]。陈东丹等[13]用三乙醇胺、聚丙烯酸钠、十二烷基苯磺酸钠、聚乙二醇等四种表面活性剂对纳米 TiO_2 进行表面改性,改善了纳米 TiO_2 的分散状态,并有效的阻止了其团聚。马运柱[14]等用 N,N—二甲基甲酰胺、十六烷基三甲基溴化铵对(W、Ni、Fe)复合氧化物进行有机包覆,大大降低了在干燥过程中的毛细管作用,减少了颗粒间团聚的机会,阻碍了颗粒向硬团聚转化。

(2) 无机包覆改性

用无机物作改性剂,无机物与纳米粒子表面不发生化学反应,改性剂与纳米粒子间依靠物理方法或范德华力结合。一般利用无机化合物在纳米粒子表面进行沉淀反应,形成表面包覆,再经过一系列处理,使包覆物固定在颗粒表面,可以改变粉体在不同介质中的分散性和稳定性,提高其耐候性,降低了纳米粒子的活性并阻止其团聚。通常用 SiO_2、Al_2O_3 等金属氧化物对无机纳米粉体进行表面改性。Ohmori 等[15]用正硅酸乙酯为原料,通过优化水解条件可以在 Fe_2O_3 表面均匀包覆一层 SiO_2,使其易于分散在非水介质中。利用同样的方法,Giesche 等[16]在碱性碳酸钇的表面包覆了 SiO_2 层,有效的阻止了颗粒的团聚并防止其水解。

3.2 表面化学改性

表面化学改性法是利用有机物分子中的官能团在无机纳米颗粒表面的吸附或化学反应对颗粒表面进行局部包覆,使颗粒表面有机化而达到表面改性的方法。表面改性剂的选用原则是必须能降低粒子的表面能、消除粒子的表面电荷及表面引力。常用的有偶联剂、高级脂肪酸及其盐、不饱和有机酸和有机硅等。

(1) 偶联剂改性

纳米粒子表面经偶联剂处理后可以与有机物产生很好的相容性。偶联剂分子必须具备两种基团,一种与无机物表面能进行化学反应,另一种(有机官能团)与有机物具有反应性或相容性。常见的偶联剂有硅烷偶联剂、钛酯酸偶联剂等。偶联剂都可用一个通式来表示:

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

R—A—X

A 通常是硅原子、钛原子或铝原子等，X 是某些易水解的基团，比如卤素、烷氧基、丙烯酞基等，这些基团与粒子表面的某些基团发生作用，在粒子表面化学成键；X 为有机基团，可以是甲基、乙烯基等，与聚合物分子有很强的亲和力和反应能力。蒋红梅等[17]用钛酯酸偶联剂对纳米 MgO 进行表面改性，表面改性后的纳米氧化镁粒子表面呈疏水性，在有机溶剂中分散性变好，降低了其团聚程度。刘卫平等[18]用硅烷、钛酯酸偶联剂对氧化锌晶须（ZnO_w）进行表面改性，取得了良好的效果。

（2）疏水化处理

疏水化处理是选择有疏水化基团（如长链烷基、链烃基和环烷基等）的有机物取代粉体表面羟基，使烷基等牢固地结合在粉体的表面，呈现出较强的疏水性。该方法适用于表面有羟基的粉体，处理后粉体的分散性好，不易团聚，同时减水效果好。在制备纳米金属氧化物时，加入 PVA（聚乙烯醇），PVA 包含大量自由的强极性羟基基团，在水溶液中这些基团与金属离子之间形成螯合键，紧密包覆在金属离子周围，形成一个有 PVA 链限制形状的有限结构，使合成的纳米粒子的大小被限制，达到表面改性的目的[19]。

（3）聚合物表面接枝

聚合物表面接枝也是常用的表面改性方法。有些无机粉体粒子表面具有可以发生自由基反应的活性点，在适当条件下，高分子聚合物活性单体可在这些活性点上反应接枝于粒子表面上，再引发聚合反应。将聚合物长链接枝在粉体表面，聚合物中含亲水基团的长链通过水化伸展在水介质中起立体屏蔽作用，这样粉体在介质中的分散稳定除了依靠静电斥力外又依靠空间位阻，效果十分明显。这种处理方法可使得接枝前团聚程度大的粉体，接枝以后团聚程度显著降低，不易再团聚，分散稳定性增加。

与颗粒表面接枝的接枝反应一般有 3 种[16]：

颗粒表面的接枝反应。单体在引发剂作用下完成聚合的同时，被无机粒子表面强自由基捕获，使高分子的链与无机粒子表面化学连接，实现了颗粒表面的接枝。

此法仅适用于具有较强的自由基捕捉能力的炭黑等，对于其它无机颗粒的接枝聚合反应不太有效。李玮等人[20]在研究炭黑颗粒表面接枝丙烯酸酚中发现，在一定条件下，丙烯酸单体可以直接接枝在炭黑颗粒表面，从透射电镜（TEM）观察中发现，由于接枝上去的聚丙烯长链含有亲水基团，在水介质中能较好地伸展空间位阻屏障作用，阻止了炭黑粒子的再聚集，使得炭黑粒子分散均匀，分散稳定性增加。

由颗粒开始的接枝聚合。这种方法是单体在引发剂作用下直接从无机粒子表面开始聚合，诱发生长，完成了颗粒表面高分子包覆。

$$\text{颗粒} + R\text{-}N{=}N\text{-}R \xrightarrow{\Delta} \text{颗粒}\text{-}N{=}N\text{-}R$$

与颗粒表面的接枝反应：

$$\text{颗粒}\text{-}OH + OCN\sim P \xrightarrow{\Delta} \text{颗粒}\text{-}OCONH\sim P$$

$$\text{颗粒}\text{-}NCO + HO\sim P \xrightarrow{\Delta} \text{颗粒}\text{-}NHCOO\sim P$$

此法是用颗粒表面的官能团与聚合物的反应，具有接枝相对分子量及数量可控、接枝率较高的特点。钱翼清等[21]用甲苯二异氰酸酯（TDI）对纳米二氧化硅进行表面处理，由于 TDI 中的—NCO 基团与纳米二氧化硅表面的—OH 反应，改善了二氧化硅与聚合物键的连接状况，而且聚合物将无机纳米粒子隔开，防止了团聚。

3.3 胶囊化改性

胶囊化改性是在颗粒表面覆盖均质而且有一定厚度薄膜的一种表面改性方法。由药品药效的缓释性需求而出现的固体药粉的胶囊化是胶囊化改性的最初发展原因。胶囊化改性工艺中一般称内藏物为芯物质或核物质，包膜物为膜物质。胶囊的作用是控制芯物质的放出条件，相间隔离，达到稳定分散的目的。采用原位（In-situ）聚合法可制成聚甲基丙烯酸甲脂包裹的氧化钛和氧化硅颗粒，颜料的无机质壁的改性也常采用胶囊化方法[22]。

4 结束语

目前，纳米粉体表面改性的方法很多，但每一种方法都有其自身的局限性和缺点。改性是以应用为目的，一种方法大多只是在某一方面的应用上有很好的效果。随着纳米粉体应用范围的不断扩大，对表面改

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

性机理、改性方法及设备、改性效果等还需要进一步地完善。纳米改性已成为纳米材料研究和开发中一个极其重要的内容，被视为未来制备新材料的重要手段，因而对其进行深入细致的研究必将有广泛的应用前景。

参 考 文 献

1 Suzuki M Kagawa M etal. Sythesis of ultrafine single-component oxide particles by the spray-ICP technique. J. Mater. Sci., 1999, 27: 679

2 Janos H Fendler, Fiona C Meldrum. The colloid chemical approach to nanostructure materials. Adv. Mater., 1995, 7: 607

3 Hu Liming, Chen Mingheng. Preparation of ultrafine powder: the frontiers of chemical engineering. Mater. Chem phys., 1996, 43: 212

4 卫志贤. 纳米氧化锌中试研究. 无机盐工业, 1999, 31

5 张海平. 微乳液法制取 ZnO 超细粉末. 上海大学学报, 2001, 2: 128

6 高濂, 孙静, 刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性. 北京: 化学工业出版社, 2003, 10

7 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京：科学出版社, 2001: 140

8 汤国虎, 叶巧明, 连红芳. 无机纳米粉体研究现状. 材料导报, 2003, 09: 17

9 李玲. 表面活性剂与纳米技术. 北京: 化学工业出版社, 2004, 12

10 卢寿慈. 粉体加工技术. 北京: 轻工业出版社, 1998

11 刘波, 庄志强, 刘勇. 粉体表面修饰与表面包覆方法的研究. 中国陶瓷工业, 2004, 02

12 Akovali G, Dilsiz N. Studies on the modification of interphase/interface by use of main certain polymer. Polymer Engineering and Science, 1998, 36: 1081

13 陈东丹, 尹红. 表面活性剂对 TiO_2 粉体粒度和形貌的影响. 中国陶瓷工业, 2003, (10) 4: 24-28

14 马运柱, 黄柏云, 范景莲. 表面活性剂对制备(W、Ni、Fe)纳米复合氧化物粉体的影响. 中南大学学报, 2004, (35) 5: 736-741

15 李爱元, 徐国财. 纳米表面改性技术及应用. 化工新型材料, 2002, 10: 30

16 余双平, 邓淑华, 周惠民等. 超微粉体的表面改性技术进展. 广东工业大学学报, 2003, 06

17 蒋红梅, 郭人民. 一种纳米氧化镁表面改性的研究. 无机盐工业, 2005, (37) 1: 26-30

18 刘卫平, 周建萍, 丘克强. 氧化锌表面改性及表征. 塑料工业, 2004, (32) 5: 47-51

19 冯彩梅, 王为民. 粉体表面改性技术及其效果评估. 现代技术陶瓷, 2004, 02

20 李 玮, 谢志明. 丙烯酸酯在碳黑表面接枝聚合的研究. 中山大学学报, 1999, (38) 4: 40-43

21 钱翼清等. TDI 改性纳米 SiO_2 表面功能材料, 2001, 32 (6): 27

22 王 慧, 曾令可, 吴建青. 表面改性技术在陶瓷工业中的应用. 中国陶瓷工业, 2001, 03

ACCUMULATION AND SURFACE MODIFICATION OF INORGANIC NANO-PARTICLES

Wang Baoli Zhu Zhenfeng

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xianyang 712081)

Abstract

The reason of accumulation of nanosize powder and the methods of surface modification such as the surface coating modification, surface reaction, microcapsule and some other methods of modification are introduced. The mechanism of surface modification is also discussed.

Keywords: surface modification, Nano-particles, accumulation

Received date: Oct.20, 2005

About the author: Wang Baoli, male, Master

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net