

球形硅微粉的制备与表面改性技术研究进展

沈王强^{1,2}, 任念祖¹, 叶俊良¹, 张坤铭¹, 郭敏娜¹, 魏光耀²

1. 合肥工业大学 材料科学与工程学院, 安徽 合肥 230009; 2. 凯盛石英材料(黄山)有限公司, 安徽 黄山 245400

摘要:【目的】开展球形硅微粉的制备与表面改性技术研究, 以实现球形硅微粉的可控制备和功能性应用, 更好地发挥球形硅微粉作为无机填料在覆铜板、环氧塑封料、化妆品、药物输送、催化等领域的应用潜力。【研究现状】综述球形硅微粉的制备与表面改性技术, 制备技术包含物理法和化学法, 物理法包括火焰熔融法、等离子体法等, 化学法包括溶胶-凝胶法、微乳液法、化学沉淀法、喷雾法和气相等, 表面改性技术主要涉及有机改性、化学腐蚀改性和聚合物接枝改性等, 系统总结制备技术和表面改性技术的种类、特点及影响因素等。【结论与展望】提出现在主流的制备技术及表面改性技术在工业化应用中仍存在一定的局限性; 认为未来球形硅微粉的重要研究方向将聚焦于开发绿色高效的制备技术、改进现有的改性技术、研发新型改性剂以及深入探究改性剂的改性机理。

关键词: 球形硅微粉; 表面改性; 接枝改性

中图分类号: TD985; TD321; TB44

文献标志码: A

引用格式:

沈王强, 任念祖, 叶俊良, 等. 球形硅微粉的制备与表面改性技术研究进展[J]. 中国粉体技术, 2025, 31(4): 53-65.

SHEN Wangqiang, REN Nianzu, YE Junliang, et al. Research progress on preparation and surface modification techniques of spherical silica micropowder[J]. China Powder Science and Technology, 2025, 31(4): 53-65.

硅微粉, 即二氧化硅微粉, 是一种超细颗粒材料, 具有介电性能优异、热膨胀系数小、导热系数大、化学稳定性高、耐高温、硬度高等一系列优异特性, 作为一种无机填料被广泛应用于众多领域, 如覆铜板、环氧塑封料、涂料、油漆、橡胶、陶瓷、化妆品、药物输送、催化等^[1-10]。

按照形态, 硅微粉可分为角形硅微粉以及球形硅微粉。角形硅微粉通过扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)可以看到其颗粒形状是不规则的角形, 球形硅微粉的则是球形^[11]。与角形硅微粉相比, 球形硅微粉在电学、热学、耐腐蚀性、流动性等方面的性能更为优异。这是因为: 1) 球形硅微粉的纯度高, 二氧化硅质量分数达99.9%以上, 保障了材料的可靠性; 2) 假设标准球体的球形度为1, 球形硅微粉球形度能达到0.93以上, 整体球化率在90%以上, 表面光滑, 具有规则的几何形状; 3) 球形硅微粉多为非晶态。这些形貌特点使得球形硅微粉作为填料时, 堆积更紧密, 从而提高流动性和堆积密度, 还能更均匀地分散在基体材料中, 且可以更好地与基体材料的界面结合。此外, 球形硅微粉具有导热系数大、线性热膨胀系数小、介电性能优异等特征。综上所述, 球形硅微粉的独特几何形状和表面特性更有利于提高复合材料的整体性能。如与角形硅微粉相比, 球形硅微粉能够显著降低覆铜板和环氧塑封料的线性膨胀系数, 从而显著提高电子产品的可靠性。用球形硅微粉制成的环氧塑封料应力集中小、强度高, 相较于角形硅微粉更适合用于集成电路芯片封装, 同时球形硅微粉可以减少相关产品制造时对设备和模具的磨损。此外, 球形硅微粉在药物输送^[2]、化妆品(粉底霜、粉饼、口红等)^[3]、环境催化^[4]等领域也有广阔的应用前景。

科技的不断进步和下游产业需求的增长对硅微粉的品质要求在不断提高, 球形硅微粉因优异的性质

收稿日期: 2024-12-16, 修回日期: 2025-03-03, 上线日期: 2025-05-14。

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 22001084; 安徽省自然科学基金项目, 编号: 2408085MB030。

作者简介: 沈王强(1992—), 男, 副教授, 博士, 硕士生导师, 全国博士后创新人才支持计划入选者, 合肥工业大学黄山学者“学术骨干”, 研究方向为新型无机非金属与粉体材料制备与表征。E-mail: shenwq@hfut.edu.cn。

通信作者: 魏光耀(1982—), 男, 高级工程师, 研究方向为石英矿采选及深加工等。E-mail: wgy0206@163.com。

能而成为未来发展的主要方向,其市场需求也在不断扩大。球形硅微粉的研究不仅涉及材料科学的前沿领域,也关系到国家产业的发展战略。近年来,国内外对球形硅微粉的研究主要集中在制备技术、表面改性技术等方面,基于此,本文中综述球形硅微粉的制备技术与表面改性技术,旨在为相关领域的研究者提供参考。

1 球形硅微粉的制备技术

球形硅微粉的制备技术主要分为物理法和化学法两大类,其中,物理法包括火焰熔融法、等离子体法等,化学法包括溶胶-凝胶法、微乳液法、化学沉淀法、喷雾法和气相法等。

1.1 物理法

1.1.1 火焰熔融法

火焰熔融法是一种将高纯石英砂进行研磨、筛分和提纯等处理后,送入燃气-氧气产生的高温场中,使粉体在高温下熔融,然后冷却,最终形成高纯度球形硅微粉的技术。该方法的成球原理是粉体颗粒在高温火焰区吸收热量变成熔融状态,随后在表面张力作用下形成球体,达到产品呈现球形的目的^[12]。因为火焰熔融法一般以高纯度石英砂为原料,所以制得的球形硅微粉的纯度高。在火焰熔融过程中,粉体表面的棱角等不平整的部分会被高温熔融并重新排列,因此制得的球形硅微粉的球化率高,表面光滑,在应用中具有更好的分散性、流动性和相容性。谢强等^[13]以角形硅微粉为原料,采用火焰熔融法制得纯度高且粒径均匀的球形硅微粉,产品的球化率达到97%,球形硅微粉的质量分数为99.6%。他们通过控制温度分布解决了球形硅微粉团聚的难题,通过控制原料粉的粒径制备出不同粒径规格的球形硅微粉,该研究为开发具有发展前景的球形硅微粉生产工艺技术,减少球形硅微粉的进口量,提供了一定的参考价值。Hou等^[14]利用实验结合有限元模拟方法,系统地研究了各种粒径的角形硅微粉原料和不同工艺参数对球形硅微粉球化度的影响。实验结果表明,粉末球化仅在熔融状态下发生,粉末球化度主要取决于熔融时间和原料粉的粒径,同时也会受到气体流速的影响。当气体体积流量为40 L/min时,粒径为20 μm的二氧化硅粉末的球化率达到最大;当气体体积流量为45 L/min时,所有颗粒的熔化时间均小于0.08 s,难以将粒径大于40 μm的粉末球化。陈颜^[15]采用火焰熔融法制备球形硅微粉,研究了原料、温度、气体流速对球化效果的影响。研究结果表明,原料粉的粒径越大、形貌越不规则,球化所需能量越大。随着前驱体粒径的增大,球化产物的中值粒径增大,粒径分布变宽,球形度降低;前驱体形貌越规则,球化产物的球形度越高。温度是影响产物粒径与球形度的关键因素,其次为进料速度,最后为炉内气体流量。该研究在一定程度上解决了高温火焰法制备的球形硅微粉粒径分布宽、粒径大等问题,大幅度减少了细小颗粒大面积附着在球形硅微粉表面的现象,但目前单次进料量较小,距离大规模持续生产仍然有一定距离,在放大制备量的过程中,对于长期不间断进料导致的炉内温度不稳定情况无法很好解决。

1.1.2 等离子体法

等离子体法是一种利用等离子体的高能量来处理材料的技术。在球形硅微粉的制备中,将经过超细磨和化学除杂处理的硅微粉置于等离子体反应器中,硅微粉由等离子炬的高温区快速熔化后,在表面张力的作用下形成球形液滴,经快速冷却后形成球形颗粒。这种方法可以实现硅微粉的纯化和球形化,能够对球形度进行控制,同时减少化学试剂的使用,具有污染小、效率高、流程短、易于控制的优势,是一种绿色、高效的制备技术,但初次投入成本较大。

孙增青等^[16]采用等离子体法,以天然石英矿石经破碎研磨、物理分选的产物为原料,或以高纯石英砂生产过程的细粒级副产物超细磨至微纳米级后的产物为原料,制得微纳米级4N5级以上的球形硅微粉,制得的球形硅微粉的形貌如图1所示。从图中可以看出,球形硅微粉的球形度较好,且粒径均匀。该方法可以同步对石英砂进行提纯和球形化,并对粒径及球形度进行控制,制得的硅微粉可以满足高端硅基材料的需求。张恒嘉等^[17]采用等离子体法,用硅酸钠、正己烷和正十六烷基三甲基溴化铵制成硅源溶液,利用等离子体反应器制得球形硅微粉,产品成球率达99.9%,分散度高,粒度可控,生产能耗低且安全性高。

综上所述,火焰熔融法和等离子体法在制备球形硅微粉方面各有优劣。火焰熔融法能够制备出表面光滑、球形化率高且粒径均匀的球形硅微粉,但原料粉的粒度、火焰温度、气体流速等工艺参数会对球形硅微粉的粒径和球形化度产生较大的影响,因此在生产过程中,须合理设置这些工艺参数。火焰熔融法在进一步提高球形硅微粉纯度和精确控制粒径分布方面存在一定的难度,能耗也相对较高。在实际生产过程中,可以引入模拟计算,提高生产效率。等离子体法则具有高温高能量、制得的球形硅微粉纯度高、粒径可控精度高以及球形度高等优势,能够满足高端领域对球形硅微粉纯度和粒径的严格要求,但该方法设备成本高,技术难度大,能耗高,产能相对较低。与等离子体法相比,火焰熔融法工艺成熟简单,成本较低,容易控制,生产效率高,更容易实现工业化大规模生产^[18],是更具发展前途的生产球形硅微粉的制备技术。

1.2 化学法

1.2.1 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法就是在液相环境中,金属有机或无机化合物发生水解、缩合等一系列化学反应后,形成溶胶体系;溶胶体系经陈化后,体系中的胶粒会缓慢聚合形成凝胶,凝胶经过干燥、固化等处理后即得产品的一种方法^[19-21]。此方法的优点是制得的粉体纯度高、均匀性好、反应条件温和,但是在干燥时颗粒的收缩性大,易出现团聚,制备过程中会产生有害废物。溶胶-凝胶法是目前合成球形硅微粉的主要方法之一。

在球形硅微粉的制备中,传统的溶胶-凝胶法是以正硅酸乙酯为原料,氨水为催化剂,正硅酸乙酯水解反应会产生氢氧化硅,在这个过程中,使用氨水作为催化剂提高正硅酸乙酯水解反应的速度。水解产生的氢氧化硅会发生缩聚反应,首先形成硅氧键(Si—O—Si),然后逐渐形成三维网络结构的溶胶,最后经干燥和热处理后得到球形硅微粉^[22-23]。Wang等^[24]以正硅酸乙酯为原料,盐酸为催化剂,通过溶胶-凝胶法合成粒径为4~7 μm的球形硅微粉,该球形硅微粉经盐酸活化和3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯修饰后,可用于手性高效液相色谱柱的填充。

在发展过程中,研究者们积极探索,改进传统溶胶-凝胶法,发展出多种方案,为球形硅微粉的制备提供更多的参考^[25-27]。Luo等^[28]采用半间歇溶胶-凝胶工艺制得球形硅微粉。他们将正硅酸乙酯的乙醇溶液添加到由氯化钾、氨水、乙醇和水组成的混合溶液中制备球形硅微粉,并研究了反应因素对球形硅微粉尺寸和粒径分布的影响。研究表明,正硅酸乙酯、氯化钾、水和氨水的浓度都会影响球形硅微粉的粒径。与传统的溶胶-凝胶法相比,半间歇溶胶-凝胶法通过控制正硅酸乙酯的加入速率和电解质、水、氨水、正硅酸乙酯的浓度,更容易获得微米级且粒径分布窄的球形硅微粉。李盛凯^[29]采用改进溶胶-凝胶工艺,以正硅酸乙酯为硅源,三乙烯四胺为催化剂,无水乙醇和去离子水为溶剂,研究了正硅酸乙酯的浓度,三乙烯四胺的浓度,氯化钾、温度、无水乙醇和去离子水的比例等因素对球形硅微粉形貌和粒径的影响。研究结果表明,球形硅微粉的粒径会随着正硅酸乙酯浓度、氯化钾的浓度、无水乙醇和去离子水比例的增大而增大,但是会随着三乙烯四胺浓度的增大和温度的升高而减小。他们通过优化实验方案,制得粒径为230 nm~1.5 μm的单分散球形硅微粉,并通过放大大量制备,单次制备的球形硅微粉的最大质量可达500 g。

由于正硅酸乙酯价格昂贵并有一定的毒性,研究者在寻找其他种类的硅源方面也做了大量工作,不仅拓宽了硅源的来源,也实现了资源的有效利用。Imoisili等^[30]以南非粉煤灰为原料,在溶胶-凝胶法的基础上辅以水热法,制备出纳米级的球形硅微粉,粒径为48~87 nm,平均粒径为67 nm,球形度好,纯度达98.56%。Priyan等^[31]以低成本的稻壳作为二氧化硅来源,以聚乙二醇为溶剂,通过微波辅助溶胶-凝胶法合成了具有粒径可控和介孔特性的球形硅微粉,研究结果表明,通过控制聚乙二醇的浓度,可以制得粒径为100~500 nm的球形硅微粉。

溶胶-凝胶法制备的球形硅微粉纯度高,粒径分布均匀,但是普遍存在团聚现象,如何解决这一问题将是今后研究的重点。

1.2.2 微乳液法

微乳液法是利用表面活性剂,将2种原本互不相溶的溶剂乳化成均匀的微小的分散体系,这些微小

的分散体系如同一个个微小反应器,固相粒子的形核、生长等过程被限制在单个微小反应器内,最终制得细小的球形颗粒的一种方法^[32]。该方法制得的粉体分散性更好,粒径可控且分布窄,但是相对复杂,所用的表面活性剂价格较贵,导致生产成本较高。

刘亚^[33]以硅酸钠、甲基三甲氧基硅烷等为硅源,聚氧乙烯(20)山梨醇酐单硬脂酸酯、油酸山梨坦等为乳化剂,制得纯度高、球形率高达98%以上的球形硅微粉。该硅微粉球体粒度分布均匀,球体颗粒之间无团聚,球体表面致密光滑,流动性好。余佳佳等^[34]以有机硅烷(硅酸甲酯、硅酸乙酯、甲基三甲氧基硅烷等)作为原料,水解后通过乳化反应形成微乳液,控制体系pH大于8,固液分离后得到球形硅微粉,再经干燥、高温煅烧后制得低放射性非晶态球形硅微粉。该研究中的微乳液为油包水结构,这种结构可以避免球形硅微粉产生孔洞,提高良品率。油相溶液采用非极性非水溶性有机溶剂,可回收利用,绿色环保,对人体和环境无害。

在微乳液法制备球形硅微粉中,表面活性剂起到降低界面张力、形成吸附膜、调节亲水亲油平衡以及增加微乳液的流动性等多重作用,从而保证微乳液的稳定性和均匀性,实现球形硅微粉的高效制备。很多研究者在表面活性剂的选择上做了大量的工作。2020年,Cai等^[35]以氯硅烷残留液为原料,在由3种不同的表面活性剂(辛基苯基聚氧乙烯醚、十六烷基三甲基溴化胺、十二烷基硫酸钠)与正己醇、环己烷和氨水组成的反相微乳液体系中,制备球形硅微粉,并研究了不同表面活性剂形成的反相微乳液区域大小、界面曲率与稳定性以及球形硅微粉的制备过程。结果表明,相对其他2种体系,由非离子型表面活性剂辛基苯基聚氧乙烯醚组成的体系具有更大的反相微乳液区域,更适合制备球形硅微粉,制得的球形硅微粉具有均匀的球形度和良好的分散性,平均粒径为31 nm。2023年,Cai等^[36]采用辛基苯基聚氧乙烯醚-正己醇-环己烷-氨水组成的反相微乳液体系,以氯硅烷残留液为原料制备球形硅微粉,并研究了不同反应条件对球形硅微粉颗粒形貌、粒径和分散性的影响,研究结果表明,氯硅烷残液浓度、反相微乳液体系的亲水亲油平衡值、氨水浓度、表面活性剂浓度等因素会影响球形硅微粉的粒径。

1.2.3 化学沉淀法

化学沉淀法通常以硅酸盐为硅源、无机酸或有机酸为酸化剂,适时加入表面活性剂,控制反应条件制得沉淀物,沉淀物经洗涤、干燥、煅烧后制得球形硅微粉。该方法工艺简单易控制,对设备要求低,制备的球形硅微粉粒径均匀,但因制备过程包括煅烧,极易造成硬团聚,所以制备出的球形硅微粉分散性差。吴启玥^[37]以偏硅酸钠为硅源、无机酸(盐酸)或有机酸(柠檬酸、酒石酸、抗坏血酸、乙酸乙酯等)为催化剂,采用化学沉淀法成功制得球形硅微粉。该产品球形度较高,分散性好,粒径可以控制在32 nm~6 μm。吴启玥还研究了沉淀剂种类、反应物浓度、反应时间以及温度等条件对球形硅微粉形貌的影响规律。

传统的化学沉淀法一般采用硅酸盐为硅源,但硅酸盐的价格相对较高,会增加球形硅微粉的生产成本,因此,有不少研究者致力于开发新的硅源,以降低生产成本。近些年,不少研究者将目光聚焦到了稻壳上,因为全世界每年大约产生2亿t稻壳,并且稻壳中二氧化硅的平均质量分数约为10.6%,在报道的生物材料中二氧化硅的含量最高,这意味着稻壳可以成为一种环境友好且廉价的硅源,所以,许多研究者将重点放在利用稻壳中的二氧化硅上。Jang等^[38]从稻壳中直接提取硅酸盐溶液作为硅源,加入硝酸和聚合物添加剂作为沉淀剂,获得粒径为2~10 μm的球形硅微粉。他们在制备过程中省略了稻壳的酸浸和热解过程,简化了合成过程。研究表明,在温和条件下从稻壳中萃取硅酸盐,并在沉淀步骤中使用聚乙二醇添加剂,对于获得球形二氧化硅微粒至关重要,此外,球形硅微粉的孔隙率可以通过调节煅烧温度来控制。Kim等^[39]也从稻壳中提取硅酸盐,使用乙酸和聚乙二醇作为沉淀剂,通过调节沉淀过程中的温度,得到球形硅微粉的粒径为250 nm~1.4 μm,且球形硅微粉呈现均匀的球形。上述2项研究的区别是后者使用的沉淀剂为乙酸,没有使用硝酸等强酸,无须使用特殊设备,整个合成过程更加安全、环保。

化学沉淀法制备球形硅微粉过程中,在适当的条件下制备硅源溶液,并且在沉淀步骤中合理地选择沉淀剂,对于获得高品质的球形硅微粉至关重要。

1.2.4 喷雾法

喷雾法是一种制备粉体的常用技术,在制备球形硅微粉时,通常是將二氧化硅前驱体注入喷雾设备中,二氧化硅前驱体被雾化成细小液滴,在表面张力的作用下,液滴会趋于球形,经干燥后即得球形硅微粉^[40]。喷雾法制得的球形硅微粉纯度高,球形度好,粒径可控,表面光滑,并可实现连续生产,污染小,对环境友好。Zhu等^[41]以二氧化硅溶胶作为前驱体,通过一步式超声喷雾热解的方法制得球形硅微粉。超声波喷雾热解反应器原理如图1所示。由图可见,二氧化硅溶胶经超声雾化器产生的前驱体液滴进入管式炉中,经过干燥、沉淀、脱水和致密化等过程转变为球形硅微粉。研究表明,制得的产物为干燥、单一、规则、光滑的球形硅微粉,粒径为1.0~1.4 μm。二氧化硅溶胶中二氧化硅的质量分数会影响球形硅微粉的粒径分布,当二氧化硅的质量分数为10%时,产品的粒径分布最窄。该方法在工业化生产中表现出巨大的潜力,因为所使用的唯一的化学试剂二氧化硅溶胶无毒并已实现工业化生产,此外,超声波喷雾热解法是一个连续的、可实现大规模生产的方法。Ajiz等^[42]以硅酸钠为硅源,γ-氨基丙基三乙氧基硅烷为胺源,在稳定的胶体相中制备二氧化硅-胺纳米流体作为前驱体溶液,采用喷雾辅助直接共缩合法成功制备了胺功能化球形硅微粉。该研究中,将来自γ-氨基丙基三乙氧基硅烷的胺与二氧化硅纳米流体分别进行浓缩处理。在此过程中,通过控制γ-氨基丙基三乙氧基硅烷缩合速率的过程,可以防止前驱体中二氧化硅沉淀的产生。随后,通过喷雾干燥技术,在200 °C的温度条件下处理二氧化硅-胺前驱体溶液,同时完成球形硅微粉的制备和表面改性。

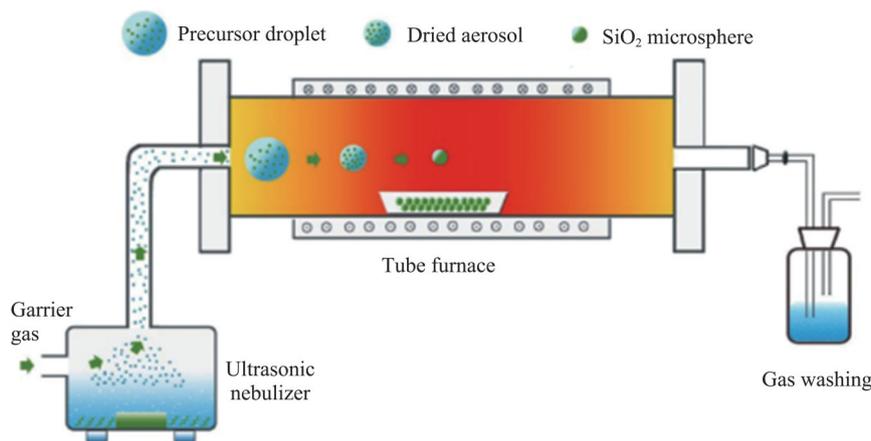
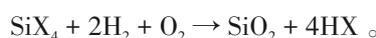


图1 超声波喷雾热解反应器原理图^[41]

Fig. 1 Schematic diagram of ultrasonic spray pyrolysis reactor

1.2.5 气相法

气相法是一种直接利用气体或者采用一些技术手段将物质转变为气体,使之在气态下发生物理或化学反应,最后在冷却过程中凝聚长大形成纳米微粒的方法^[43]。在使用气相法制备球形硅微粉的过程中,通常以低沸点的卤硅烷(如四氟化硅、四氯化硅、甲基三氯化硅等)为硅源,置于高温环境中,卤硅烷在水蒸气的作用下水解生成二氧化硅,二氧化硅分子互相聚集形成球形颗粒,这些颗粒互相碰撞融合成聚集体,最终形成球形硅微粉。为了能够较好地控制反应温度和水蒸气的浓度,目前使用比较多的方法是使用氢气和氧气作为气源,两者燃烧产生水蒸气,促使硅源水解。该方法的反应原理可以表示为



气相法制得的球形硅微粉的纯度高,单分散性好,密度低,孔径密集,但是气相法的反应条件很苛刻,有一定的危险性,对设备要求非常高,成本高昂,产物产量较低,副产物难处理。

综上所述,采用化学法制备的球形硅微粉的纯度高,粒径均匀可控,但是溶胶-凝胶法和化学沉淀法等化学法制得的球形硅微粉易出现团聚现象。此外,化学法用到的原料尤其是普遍使用的表面活性剂的价格较贵,极大增加了生产成本,且存在有机杂质清除困难、工艺流程复杂、制备条件要求高以及

对设备要求高的问题,因此,化学法制备球形硅微粉要实现工业化生产,还有很长一段路要走。

2 球形硅微粉的表面改性技术

球形硅微粉虽然是球体,具有流动性好的特点,但作为无机填料与有机基体材料混合使用时仍存在相容性差和分散难的问题,因此须通过表面改性来解决这些问题。对球形硅微粉进行表面改性,即在硅微粉表面引入特定的官能团或涂层以改变球形硅微粉的表面性质,改善球形硅微粉在基体材料(如树脂、橡胶、塑料)中的分散性和流动性等,提高球形硅微粉与基体材料的相容性,进而提高复合材料的性能。同时,表面改性能够在球形硅微粉表面引入具有特定功能的官能团,产生新的物理、化学和力学性能等,拓展球形硅微粉在特定应用中的功能性,因此,球形硅微粉的表面改性技术是提升它在复合材料中应用性能的关键步骤。球形硅微粉的表面改性技术主要有有机改性、化学腐蚀改性和聚合物接枝改性等。

2.1 有机改性

有机改性是指在球形硅微粉表面引入有机物中的官能团,改变其表面性质,从而显著改善球形硅微粉与有机基体的界面结合,提高球形硅微粉在有机基体中的分散性和流动性。有机改性球形硅微粉在提升球形硅微粉与有机基体的相容性、改善流动性等方面,具有显著优势,能够满足高端应用需求。因为有机改性剂种类多,改性机制理论研究深入,改性工艺成熟且操作简便易控,因此在工业领域获得广泛研究与应用。

用于有机改性的有机物种类有很多,其中最常用的是硅烷偶联剂,硅烷偶联剂种类繁多,应用范围最广,工业化体系最全。硅烷偶联剂的分子结构含有与有机物作用的环氧基、乙烯基、氨基等官能团以及能够发生水解的与硅微粉表面羟基结合的烷氧基^[44]。根据化学键结合理论,硅烷偶联剂的一端与有机物的官能团发生反应,另一端的烷氧基水解后,与硅微粉表面羟基相互作用。在此过程中,硅烷偶联剂经历水解、缩合并形成氢键,最终与硅微粉形成牢固的硅氧共价键^[45]。

由于硅烷偶联剂种类繁多,研究者们会选用不同的硅烷偶联剂对球形硅微粉改性,并比较改性效果,以寻找较好的改性剂^[46]。Yuk等^[47]选用3种硅烷偶联剂(乙烯基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-缩水甘油基氧丙基三甲氧基硅烷)分别对球形硅微粉进行表面改性,生成在高浓度下稳定的有机硅溶胶,然后将其与环氧树脂混合,比较这3种硅烷偶联剂的改性效果;将改性后的球形硅微粉作为填料应用于覆铜板中,研究改性球形硅微粉对覆铜板性能的影响。研究表明,3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷改性的球形硅微粉为填料的覆铜板的性能最好。3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的乙烯基和烷基键合在球形硅微粉表面,在高球形硅微粉含量下具有优异的分散稳定性。与原始环氧树脂相比,球形硅微粉-环氧树脂复合材料的抗拉强度提高了38%,与不添加球形硅微粉的覆铜板相比,含有球形硅微粉的覆铜板的储能模量更大,玻璃化转变温度更高,剥离强度更强。Wang等^[48]采用双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物和3-辛酰基硫基-1-丙基三乙氧基硅烷对球形硅微粉进行改性,研究了不同硅烷偶联剂改性的球形硅微粉及其负载量对乳液丁苯橡胶-二氧化硅复合材料的硫化性能、力学性能、动态黏弹性和流变性能的影响。研究发现,随着硅烷偶联剂的加入,复合材料的最佳固化时间缩短,焦烧时间延长。用双(3-三乙氧基甲硅烷基丙基)-四硫化物改性球形硅微粉,复合材料的耐湿滑性提高了14.0%,而用3-辛酰基硫基-1-丙基三乙氧基硅烷改性球形硅微粉,复合材料的滚动阻力降低了19.6%,提高了加工安全性。这是因为经硅烷偶联剂改性后,球形硅微粉的流动性和与基体材料间的相容性得到了改善,增强了与橡胶基质之间的相互作用。

由于不同硅烷偶联剂的官能团有所差异,当2种及以上种类的改性剂对球形硅微粉进行复合改性时,往往会比单一改性剂的改性效果好,因此,在利用硅烷偶联剂复配使用来改性球形硅微粉性能方面,也有很多的文献报道^[49-50]。Wang等^[51]通过协同方式结合3种不同类型(γ -氨丙基三乙氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷)的硅烷偶联剂来实现所需的官能团化,合成平均粒径为700 nm的三官能团改性球形硅微粉。研究结果表明,这些改性剂赋予了球形硅微粉反应性基团,包括环氧和胺基官能团,增强了球形硅微粉填料与环氧树脂基体之间的界面相容性和黏附性。此

外,非反应性苯基的引入有助于降低树脂复合材料的黏度。这些改性球形硅微粉被整合到密封胶配方中,表现出卓越的可靠性和可加工性。与用未改性球形硅微粉制备的密封胶相比,改性密封胶的透湿性降低了95%,玻璃化转变温度提高了约30℃,热膨胀系数减小了 $5 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 。Wang等^[52]研究了二甲基二甲氧基硅烷和三甲基乙氧基硅烷、甲基三甲氧基硅烷和丙基三甲氧基硅烷共改性对球形硅微粉-环氧树脂复合材料的影响。他们发现,经改性后的球形硅微粉可以显著增强疏水性、分散性以及环氧树脂的相容性,其中,经甲基三甲氧基硅烷和丙基三甲氧基硅烷共改性球形硅微粉的增强效果最好。较未改性的球形硅微粉,经甲基三甲氧基硅烷和丙基三甲氧基硅烷共改性的球形硅微粉与环氧树脂复合材料的热导率提升42.6%,抗拉强度提升28.0%。此外,改性复合材料的弯曲强度、抗冲击性、拉伸强度等力学性能均超过未改性的球形硅微粉-环氧树脂复合材料。

2.2 化学腐蚀改性

由于球形硅微粉的表面较为光滑,化学惰性强,在改性时往往会出现改性剂有效复合率低、改性效果差的情况。化学腐蚀改性是使用腐蚀性强的试剂刻蚀球形硅微粉的表面,从而改变球形硅微粉表面形貌或性质,产生更多的活性位点,改善改性效果^[53]。Wang等^[54]用温度为95℃的氢氧化钠溶液处理球形硅微粉,研究了球形硅微粉表面特性对光催化剂(二氧化钛、硫化镉)性能和结构特性的影响,以及半导体和载体界面上的相互作用。结果表明,经过氢氧化钠处理后,球形硅微粉表面的活性和羟基化得到增强,从而增加了纳米粒子的锚定位点和分散性,增强了半导体和载体之间的电荷分离和界面相互作用,诱导了光生载流子的定向传输,提升了光催化剂的光催化性能。

陈独旭等^[55]首先使用氢氧化钠对球形硅微粉表面进行刻蚀,然后再用硅烷偶联剂对其改性。研究表明,经氢氧化钠刻蚀后,球形硅微粉的表面形貌与表面亲水性发生了改变,如图2所示。从图2(a)中可以看出,氢氧化钠刻蚀后的球形硅微粉表面有很多刻蚀坑,表面粗糙度增大;从图2(b)中可以看出,经过氢氧化钠刻蚀后,随着刻蚀时间的延长,球形硅微粉的接触角逐渐减小,说明球形硅微粉的亲水性增强。氢氧化钠处理后再用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷分别对球形硅微粉进行改性,与直接使用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷的改性效果相比,制得复合样品的冲击强度分别提升2.5%、21.6%,弯曲强度分别提升18.2%、25.9%,导热率分别提升6.32%、11.82%。该研究结果表明,经过氢氧化钠刻蚀后,球形硅微粉表面上形成了更多的活性位点,这些活性位点可以提高硅烷偶联剂对球形硅微粉的表面改性效果。

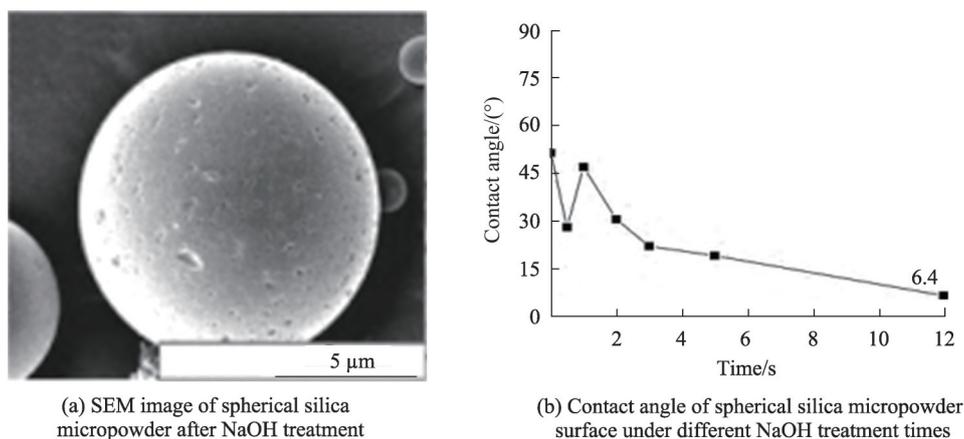


图2 氢氧化钠处理后的球形硅微粉的形貌和接触角

Fig. 2 Morphology and contact angle of spherical silica micropowder after NaOH treatment

2.3 聚合物接枝改性

聚合物接枝改性是采用特定的方法将聚合物链连接到无机粉体表面,改变其表面拓扑结构,从而改变其性质的技术^[56-57]。

Liao等^[58]采用化学接枝的方法,使用端异氰酸酯基聚丁二烯改性球形硅微粉,并研究改性硅微粉

对橡胶性能的影响。结果表明,端异氰酸酯基聚丁二烯被成功接枝到球形硅微粉上,改性后的球形硅微粉提高了橡胶的交联密度,促进了橡胶的硫化速率,并克服了球形硅微粉本身硫化延迟的缺点,具有更好的分散效果。当端异氰酸酯基聚丁二烯与球形硅微粉的质量比为1:20时,橡胶的综合性能最佳,抗拉强度达到12.6 MPa,展示了优异的整体性能,有望在轨道交通、汽车和电子领域得到应用。

黄冰等^[59]首先用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷改性球形硅微粉,得到表面含有氨基的球形硅微粉,然后通过修饰后的表面引发活性自由基聚合,连续引发苯乙烯和甲基丙烯酸-2-羟基乙酯聚合,得到表面接枝嵌段聚合物的球形硅微粉,并应用于丙烯酸结构胶体系。研究表明,球形硅微粉表面成功接枝了嵌段聚合物后,丙烯酸结构胶体系的拉伸强度、断裂伸长率和剪切强度等性能变得更为优异。这是因为球形硅微粉在固化体系中本身就具有增强增韧作用,经过表面接枝聚合物改性后,增强增韧的作用变得更加突出。

周蔚等^[60]首先利用丁二酸酐与 γ -氨丙基三乙氧基硅烷处理硅微粉,得到羧基化硅微粉,然后以N,N'-羰基二咪唑作为活化剂对羧基化硅微粉表面羧基基团进行活化,再利用1-萘基-乙胺的氨基与硅微粉表面羧基发生酰胺反应,使萘芳香环接枝在硅微粉表面。接枝后的硅微粉与液溴混合反应,使萘芳香环卤化,然后以对甲酰基苯硼酸为原料、四(三苯基膦)合钨作为催化剂,在哌啶作用下,经过克脑文盖尔缩合反应得到改性球形硅微粉。制备的球形硅微粉与覆铜板基料环氧树脂混合时,球形硅微粉表面含有的羧基基团与环氧树脂的环氧基团发生开环反应,因此,球形硅微粉通过分子链与环氧树脂有机连接,改善了2种材料的界面相容性,进而提升了复合材料的综合性能。随着球形硅微粉与环氧树脂的交联,球形硅微粉上的萘芳香环引入到在环氧树脂结构分子中,萘芳香环的引入不仅提高了环氧树脂的耐热性,而且可以降低环氧树脂线膨胀率,有效解决普通环氧树脂耐湿热性较差、线膨胀系数偏大等不足。

综上所述,经过表面改性后,球形硅微粉在有机基体中的分散性、流动性等性能会得到显著改善,进而提高复合材料的性能。目前,对于球形硅微粉的改性研究主要集中在有机改性、化学腐蚀改性和聚合物接枝改性上,最常用的改性剂是硅烷偶联剂,采用硅烷偶联剂的改性效果确实很好,但是价格较高,增加了生产成本,因此,亟须开发新型改性剂,在保证改性效果的同时降低生产成本。此外,了解改性剂改性机理,有助于根据不同的应用需求,选择合适的改性方法和改性剂,实现精准改性,在提高产品质量和稳定性的同时,也能提高生产效率,降低生产成本,因此,研究改性剂改性机制也是未来的发展方向之一。

3 结论与展望

球形硅微粉作为一种重要的无机非金属填料,具有独特的物理和化学特性,在多个领域中展现出巨大的应用潜力。随着技术的进步和市场需求的增长,球形硅微粉的研究和应用将继续深化,为相关行业带来更多的创新和发展机会。未来的研究将继续探索更高效的制备方法和更环保的表面改性技术,以满足日益增长的市场需求。球形硅微粉的研究方向广泛,应用前景广阔,技术发展趋势明显,当前研究热点集中在高纯度和超细化、球形化技术、表面改性技术等方面。在球形硅微粉的制备与改性方面,虽然在研究人员的不懈努力下,取得了一些研究进展,但仍面临很多挑战。

1)在制备方面,球形硅微粉的制备技术主要包括物理法和化学法。化学法有溶胶-凝胶法、沉淀法、微乳液法和气相法等,采用化学法虽然能够制备出纯度高且粒径均匀可控的球形硅微粉,但样品往往存在表面不光滑、团聚严重等缺点而影响球形硅微粉的使用性能。此外,化学法的工艺流程复杂、制备条件要求高,不易实现大规模生产。业内仅有少数厂商能够在较高水平下稳定保证颗粒分散度、球化率和表面光滑程度等技术指标。相对而言,采用物理法制备球形硅微粉流程简单,更易实现规模化生产,但该法涉及高温,对生产设备要求高,如物理法制备球形硅微粉时,选用天然石英为原料,工业化生产时会受矿源条件限制,难以实现可持续的生产制备,因此,现有制备技术须要进一步改良才能在工业生产中应用。此外,随着人们环保意识的日益提高,球形硅微粉生产过程对环境产生的影响,以及与之相关的可持续发展策略,已成为不容忽视的关键问题。在此背景下,开发绿色、高效的球形硅微粉

制备技术,无疑应成为该领域未来的重要发展方向。

2)在表面改性方面,球形硅微粉的表面改性方法主要有有机改性、化学腐蚀改性和聚合物接枝改性,最常使用的改性剂是硅烷偶联剂。虽然硅烷偶联剂的改性效果较为理想,但价格相对较高,给生产成本的控制造成了很大的压力,因此,如何在保证改性效果的前提下,研究开发新型改性剂或改性工艺,并深入研究改性剂的改性机制,将是未来球形硅微粉表面改性领域的重要研究方向。

利益冲突声明(Conflict of Interests)

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors declare no relevant conflict of interests.

作者贡献(Authors' Contributions)

沈玉强、任念祖和魏光耀参与了选题构思、文献搜索和论文写作,郭敏娜、叶俊良和张坤铭参与了文献分类与总结、论文写作与修改。所有作者均阅读并同意了最终稿件的提交。

SHEN Wangqiang, REN Nianzu, and WEI Guangyao participated in the topic selection, literature search, and paper writing. GUO Minna, YE Junliang, and ZHANG Shenming participated in literature classification and summary and paper writing and revision. All authors have read the final version of the paper and consented to its submission.

参考文献(References)

- [1] BAZZI L, HESEMANN P, LAASSIRI S, et al. Alternative approaches for the synthesis of nano silica particles and their hybrid composites: synthesis, properties, and applications [J]. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2023, 20(10): 11575–11614.
- [2] BCHELLAOUI N, HAYAT Z, MAMI M, et al. Microfluidic-assisted formation of highly monodisperse and mesoporous silica soft microcapsules [J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 16326.
- [3] AJAYI O M, AMIN S. Flow and performance effects of talc alternatives on powder cosmetic formulations [J]. *International Journal of Cosmetic Science*, 2021, 43(5): 588–600.
- [4] GRZELAK K, TREJDA M. Spherical silica modified with magnesium and ruthenium: synthesis, characterization and catalytic properties [J]. *Materials*, 2021, 14(23): 7378.
- [5] GUO X P, MO W J, ZHANG D Y, et al. Design of a controlled-release delivery composite of antibacterial agent gatifloxacin by spherical silica nanocarrier [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2022, 9: 821040.
- [6] KASEEM M, REHMAN Z U, HOSSAIN S, et al. A review on synthesis, properties, and applications of polylactic acid/silica composites [J]. *Polymers*, 2021, 13(18): 3036.
- [7] LIANG R X, ZOU H. Removal of aqueous Hg(II) by thiol-functionalized nonporous silica microspheres prepared by one-step sol-gel method [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(31): 18534–18542.
- [8] MAHMOODZADE E, MESHKANI F, REZAEI M, et al. Preparation and improvement of nickel catalyst supported ordered mesoporous spherical silica for thermocatalytic decomposition of methane [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(6): 2488–2496.
- [9] OKADA T, TAGUCHI N, SHIMOMURA S. Spherical silica particles coated with lamellar nanocomposites based on a hydrophobic functionalized phyllosilicate [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 676: 132135.
- [10] TAKI H, ISHIDA M, OTSUKA M. One-step preparation of sustained-release ASDs using mesoporous spherical silica [J]. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 2020, 58: 101553.
- [11] 刘亚, 陈光荣. 一种流动性好的高纯亚微米球形硅微粉的制备方法: CN118083984B [P]. 2024-07-23.
LIU Y, CHEN G R. A preparation method of high purity submicron spherical silica powder with good fluidity: CN118083984B [P]. 2024-07-23.
- [12] 邱佳浩. 一种高纯低放射性球形硅微粉制备方法: CN115090383A [P]. 2022-09-23.
QIU J H. A preparation method of high-purity and low-radioactivity spherical silica micropowder: CN115090383A [P].

- 2022-09-23.
- [13] 谢强, 管登高, 杨辉勇. 火焰熔融法制备电子封装用球形硅微粉制备与表征[J]. 当代化工研究, 2022, 11: 18-20.
XIE Q, GUAN D G, YANG H Y. Preparation and characterization of spherical silicon powder for electronic packaging by flame melting method [J]. Modern Chemical Research, 2022, 11: 18-20.
- [14] HOU H C, JI Z J, XIE Z, et al. Spheroidizing mechanisms and simulation of spherical silica in oxygen-acetylene flame [J]. Advanced Powder Technology, 2018, 29(3): 789-795.
- [15] 陈颜. 球形二氧化硅的火焰熔融法制备研究及其在复合材料中的应用探索[D]. 开封: 河南大学, 2024.
CHEN Y. Preparation of spherical silica by flame fusion method and its application in composite material [D]. Kaifeng: Henan University, 2024.
- [16] 孙增青, 范晓慧, 刘慧阳, 等. 一种微纳米级高纯球形硅微粉制备方法: CN118929672A [P]. 2024-11-12.
SUN Z Q, FAN X H, LIU H Y, et al. A preparation method of high-purity spherical silica micronano-powder: CN118929672A [P]. 2024-11-12.
- [17] 张恒嘉, 闫彬, 嵇剑飞, 等. 一种球形硅微粉的等离子体制备方法: CN116873939A [P]. 2023-10-13.
ZHANG H J, YAN B, JI J F, et al. A plasma preparation method of spherical silica powder: CN116873939A [P]. 2023-10-13.
- [18] 李勇, 王新宇. 球形硅微粉制备方法与应用研究[J]. 中国金属通报, 2019(2): 205-206.
LI Y, WANG X Y. Study on preparation method and application of spherical silica micropowder [J]. China Metal Bulletin, 2019(2): 205-206.
- [19] DIXIT C K, BHAKTA S, KUMAR A, et al. Fast nucleation for silica nanoparticle synthesis using a Sol-gel method [J]. Nanoscale, 2016, 8(47): 19662-19667.
- [20] GU H H, ZHANG Q, GU J T, et al. Facile preparation of superhydrophobic silica nanoparticles by hydrothermal-assisted Sol-gel process and effects of hydrothermal time on surface modification [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2018, 87(2): 478-485.
- [21] SAKKA S. Birth of the Sol-gel method: early history [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2022, 102: 478-481.
- [22] LASKOWSKA M, KARZMARSKA A, SCHABIKOWSKI M, et al. Synthetic opals or versatile nanotools: a one-step synthesis of uniform spherical silica particles [J]. International Journal of Molecular Sciences, 2023, 24(18): 13693.
- [23] LIANG Q W, LIU Y X, ZHU X F, et al. Thermodynamic manipulation of the particle size in the synthesis of spherical silica from a new aspect of interface wettability [J]. Surfaces and Interfaces, 2024, 55: 105318.
- [24] WANG R, YANG H, XUE K P, et al. Facile synthesis and chiral separation of chiral mesoporous silica microspheres [J]. Journal of Chromatographic Science, 2017, 55(7): 736-741.
- [25] HWANG J, LEE J H, CHUN J. Facile approach for the synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles from sodium silicate [J]. Materials Letters, 2021, 283: 128765.
- [26] BRANDA F, GRAPPA R, COSTANTINI A, et al. Sol-gel approach for fabricating silica/epoxy nanocomposites [J]. Polymers, 2023, 15(14): 2987.
- [27] NAM N N, DO H D K. Ultrasonic sonication assisted in Sol-gel Stöber and reverse microemulsion method for fabrication of silica nanoparticles and the potential application in agriculture [J]. Chemical Papers, 2024, 78(12): 7089-7096.
- [28] LUO X F, DONG J, ZHANG L L, et al. Preparation of silica micro spheres via a semibatch Sol-gel method [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2017, 81(3): 669-677.
- [29] 李盛凯. 二氧化硅微球及纳米二氧化铈的制备与工艺研究[D]. 南昌: 江西师范大学, 2020.
LI S K. Studies on preparation and technology of silica microspheres and nano-ceria [D]. Nanchang: Jiangxi Normal University, 2020.
- [30] IMOISILI P E, NWANNA E C, JEN T C. Facile preparation and characterization of silica nanoparticles from South Africa fly ash using a Sol-gel hydrothermal method [J]. Processes, 2022, 10(11): 2440.
- [31] PRIYAN S R, KUMAR G S, SURENTHIRAN S, et al. Size-controlled synthesis of mesoporous silica nanoparticles using rice husk by microwave-assisted Sol-gel method [J]. International Journal of Applied Ceramic Technology, 2023, 20(5): 2807-2816.
- [32] HUANG J M, FENG J, XU H R, et al. Strategy to prepare core-shell microspheres for laser direct writing on polymers:

- microemulsion method [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2022, 61(48): 17534–17543.
- [33]刘亚. 一种球形硅微粉的制备方法: CN113321219B[P]. 2022-11-01.
LIU Y. A preparation method of spherical silica powder: CN113321219B[P]. 2022-11-01.
- [34]余佳佳, 朱堂龙, 吴永龙, 等. 低放射性非晶态球形硅微粉的制备方法: CN110950345A [P]. 2020-04-03.
YU J J, ZHU T L, WU Y L, et al. Preparation method of low-radioactivity amorphous spherical silica micropowder: CN110950345A [P]. 2020-04-03.
- [35]CAI J X, HUANG B, ZHANG J H, et al. Resource utilization of chlorosilane residual liquid to prepare nano-silica in reverse microemulsion system [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(14): 11317–11324.
- [36]CAI J X, LI Y W, WEI L H, et al. Recovery of chlorosilane residual liquid to prepare nano-silica via the reverse microemulsion process [J]. *Materials*, 2023, 16(21): 6912.
- [37]吴启玥. 球形二氧化硅的可控合成及其环氧树脂复合材料[D]. 武汉: 华中科技大学, 2023.
WU Q Y. Controlled synthesis of spherical silica and its epoxy composites [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2023.
- [38]JANG I S, PARK J Y, PARK H, et al. Simplified synthesis of spherical silica microparticles from rice husk [J]. *Chemical Engineering & Technology*, 2022, 45(2): 381–384.
- [39]KIM S, PARK J Y, GU Y M, et al. Eco-friendly and facile synthesis of size-controlled spherical silica particles from rice husk [J]. *Nanoscale Advances*, 2021, 3(24): 6965–6973.
- [40]CHO Y S. Fabrication of hollow or macroporous silica particles by spray drying of colloidal dispersion [J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, 37(1): 23–33.
- [41]ZHU H L, LIU Y F, CHEN J, et al. A one-step ultrasonic spray pyrolysis approach to large-scale synthesis of silica microspheres [J]. *Silicon*, 2020, 12(7): 1667–1672.
- [42]AJIZ H A, WIDIYASTUTI W, NURTONO T, et al. Preparation of amine functionalized silica by the one-step in spray drying system [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2022, 2344: 012012.
- [43]赵文超, 杨润泽, 肖沛文, 等. 二氧化硅微球制备方法研究进展[J]. *功能材料*, 2024, 55(5): 5038–5046.
ZHAO W C, YANG R Z, XIAO P W, et al. Silica microspheres preparation methods: a review [J]. *Journal of Functional Materials*, 2024, 55(5): 5038–5046.
- [44]钱晨光, 谭琦, 李春全, 等. 硅微粉表面改性及其应用研究进展[J]. *中国粉体技术*, 2022, 28(5): 1–10.
QIAN C G, TAN Q, LI C Q, et al. Research progress of surface modification and application of silicon micropowders [J]. *China Powder Science and Technology*, 2022, 28(5): 1–10.
- [45]ZHANG J L, LU P, TENG Y, et al. In-situ surface modification of precipitated silica nanoparticles with 3-methacryloxypropyltrimethoxysilane in carbonation process [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2021, 47(7): 3037–3050.
- [46]杨珂珂, 李晓冬, 曹家凯, 等. 耐热表面改性球形硅微粉的制备及其性能[J]. *中国粉体技术*, 2020, 26(5): 60–65.
YANG K K, LI X D, CAO J K, et al. Preparation and properties of heat-resistant surface modified spherical silica powder [J]. *China Powder Science and Technology*, 2020, 26(5): 60–65.
- [47]YUK S, LEE B C, KIM S, et al. Study on silane coupling agent treated silica nanoparticles filled high performance copper clad laminate [J]. *Electronic Materials Letters*, 2024, 20(2): 207–216.
- [48]WANG C, LI A, KONG M Q, et al. Deep insight into interaction mechanisms between ESBR and silica modified by different silane coupling agents [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(37): 49112.
- [49]王冬至, 张开宁, 姚志强, 等. 一种利用双硅烷对球形硅微粉进行改性的方法: CN118745291A [P]. 2024-10-08.
WANG D Z, ZHANG K N, YAO Z Q, et al. A method of modifying spherical silicon micro powder using disilane: CN118745291A [P]. 2024-10-08.
- [50]刘小康, 张开宁, 王冬至, 等. 一种双硅烷及磁性改性硅微粉的方法: CN118754132A [P]. 2024-10-11.
LIU X K, ZHANG K N, WANG D Z, et al. A method for disilazane and magnetic modification of silica micropowder: CN118754132A [P]. 2024-10-11.
- [51]WANG H M, ZHANG H, LIANG B Q, et al. Tri-functionally modified spherical silica for high-performance epoxy resin

- sealant [J]. *Composites Communications*, 2024, 51: 102081.
- [52] WANG D B, YU M D, WANG Y N, et al. Surface modification of spherical silica micro-powder using silane coupling agents and their application in epoxy resin-based composite materials [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141 (24): e55507.
- [53] LIU X F, WANG C Y, LI Y B, et al. Acid pretreatment of support promotes Pd/SiO₂ activity for formaldehyde oxidation at room temperature [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2022, 12(21): 6540–6547.
- [54] WANG J, SUN S J, DING H, et al. A semiconductor-insulator heterojunction induced by hydroxyl groups formed on the surface of SiO₂ microspheres [J]. *Applied Surface Science*, 2020, 531: 147385.
- [55] 陈独旭, 王冬至, 葛曷一, 等. 碱处理对球形硅微粉性能的影响 [J]. *中国粉体技术*, 2023, 29(3): 81–91.
CHEN D X, WANG D Z, GE H Y, et al. Effect of alkali treatment on surface modification of spherical silicon powder [J]. *China Powder Science and Technology*, 2023, 29(3): 81–91.
- [56] MARZULLO P, CAMPISCIANO V, LIOTTA L F, et al. Trialkoxysilane grafting in alcohols: a simple approach towards modified silica-based materials [J]. *Molecules*, 2024, 29(19): 4730.
- [57] LUO T, ZENG W W, ZHANG R D, et al. Hydrophobic modification of silica surfaces via grafting alkoxy groups [J]. *ACS Applied Electronic Materials*, 2021, 3(4): 1691–1698.
- [58] LIAO Q, TANG X, TANG J, et al. Study of styrene butadiene rubber reinforced by polybutadiene liquid rubber-modified silica [J]. *Polymers*, 2024, 16(20): 2866.
- [59] 黄冰, 孙一童, 李海平, 等. 纳米二氧化硅微球表面接枝嵌段聚合物的制备及其在丙烯酸结构胶体系中的性能研究 [J]. *中国胶粘剂*, 2024, 33(2): 57–63, 70.
HUANG B, SUN Y T, LI H P, et al. Preparation of surface grafting block polymers onto nano silica microspheres and their performance study in acrylic structural adhesive [J]. *China Adhesives*, 2024, 33(2): 57–63, 70.
- [60] 周蔚, 徐亚新, 汤浩, 等. 一种覆铜板用改性球形硅微粉及其制备方法: CN118460017B [P]. 2024-11-05.
ZHOU W, XU Y X, TANG H, et al. A modified spherical silica micropowder for copper-clad laminates and its preparation method: CN118460017B [P]. 2024-11-05.

Research progress on preparation and surface modification techniques of spherical silica micropowder

SHEN Wangqiang^{1,2}, *REN Nianzu*¹, *YE Junliang*¹, *ZHANG Shenming*¹, *GUO Minna*¹, *WEI Guangyao*²

1. School of Materials Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Triumph Quartz Materials (Huangshan) Co., Ltd., Huangshan 245400, China

Abstract

Significance Spherical silica micropowder has garnered significant attention as an inorganic filler due to its high thermal conductivity, excellent dielectric properties, good chemical stability, etc. These superior characteristics have led to its widespread application in various fields, including copper-clad laminates, epoxy resin encapsulants, coatings, cosmetics, drug delivery, catalysis. With continuous technological advancements and increasing demands from downstream industries, the quality requirements for silica micropowder are becoming more stringent. The excellent performance of spherical silica micropowder has driven its growing market demand, making it a key focus for the future development of silica micropowder techniques.

Progress Current research on spherical silica micropowder mainly focuses on its preparation methods and surface modification techniques. Preparation approaches can be broadly classified into two categories: physical and chemical methods. Physical methods, such as flame melting and plasma processing, have been employed to produce high-purity, uniformly sized particles. For instance, a study used angular silica micropowder as a raw material to produce spherical silica micropowder through flame fusion. Chemical methods, including sol-gel, microemulsion, chemical precipitation, spray drying, and vapor phase processes, have also been widely studied. For instance, a study used tetraethyl orthosilicate as the raw material and hydrochloric

acid as the catalyst to synthesize spherical silica micropowder via the sol-gel method. Researchers have further innovated by exploring new silica sources and optimizing existing preparation processes, providing references for the preparation of spherical silica micropowder. For example, researchers used rice husks as the silica source and polyethylene glycol as the solvent to synthesize spherical silica micropowder via microwave-assisted sol-gel synthesis.

In terms of surface modification, techniques such as organic modification, chemical etching, and polymer grafting are widely used. Silane coupling agents are the most commonly used modifiers. Initially, single-type silane coupling agents were generally applied, but combinations of multiple agents have been shown to enhance their properties. In a study, three different silane coupling agents, KH550, KH560, and phenyltrimethoxysilane, were combined to synthesize tri-functional modified spherical silica micropowder. The results indicated that these modifying agents introduced reactive groups to the spherical silica micropowder, enhancing its interfacial compatibility and adhesion with the epoxy resin matrix. Additionally, researchers have employed chemical etching on the surface of micropowder to create more active sites, thereby enhancing the modification effect. For example, researchers treated spherical silica micropowder with a hot NaOH solution. The results showed that the NaOH treatment improved the surface activity and hydroxylation of the spherical silica micropowder, increasing the number of anchoring points and enhancing the dispersion of nanoparticles within the matrix.

Conclusions and Prospects Numerous advancements have been made in the preparation and modification of spherical silica micropowder. Techniques such as flame melting, plasma processing, sol-gel, microemulsion, and precipitation methods can all produce spherical silica micropowder with high purity and uniform particle size. However, chemical methods often face challenges related to complex processes, demanding preparation conditions, and environmental pollution, limiting their large-scale production. Physical methods, though simpler and more scalable, have more stringent requirements for temperature and equipment. Moreover, these methods demand high-quality natural quartz, which poses significant challenges due to the limited availability of ore sources, thereby hindering sustainable production. Consequently, existing preparation technologies require further refinement for industrial-scale applications. Moreover, with the growing awareness of environmental protection, the environmental impact and sustainable development strategies in the production process of spherical silica micropowder have become increasingly important. Future studies should prioritize the development of green and efficient preparation technologies. In terms of surface modification, silane coupling agents remain the most commonly used modifiers. Although the modification effects are relatively ideal, their high cost exerts considerable pressure on production cost control. To address this, future research should focus on developing new types of modifiers, optimizing modification processes, and conducting in-depth research on modification mechanisms.

Keywords: spherical silica micropowder; surface modification; grafting modification

(责任编辑:赵雁)