第 17 卷 第 5 期
2011 年 10 月
中国粉体技术
CHINA POWDER SCIENCE AND TECHNOLOGY
Vol.17 No.5
Oct. 2011
doi:10.3969/j.issn.1008-5548.2011.05.002

PVP 对球形铝粉进行表面包覆改性的研究

胡 楠[1,2]，钟景明[2]，孙本双[2]，何力军[1]，王立惠[2]

（1. 宁夏大学 物理电气信息学院，宁夏 银川 750021；2. 西北稀有金属材料研究院，宁夏 石嘴山 753000）

摘要：为防止球形铝粉在空气中腐蚀变质，采用溶液聚合法，通过硅烷偶联剂 KH-550 对超细铝粉进行预处理，在引发剂偶氮二异丁晴的作用下，用聚乙烯吡咯烷酮（PVP）对球形铝粉进行表面改性，形成了 PVP-Al 复合粒子。利用扫描电镜、能谱以及红外光谱对改性前后的铝粉进行表征分析；利用光电子能谱对复合粒子的形成原理进行分析。结果表明：复合粒子为具有核-壳结构的球形粒子，致密的 PVP 壳层包覆铝粒子；复合粒子的沉降率及耐腐蚀性优于原料铝粉。

关键词：球形铝粉；包覆；复合粒子
中图分类号：TG 179　　**文献标志码**：A
文章编号：1008-5548(2011)05-005-06

Study on Modification of Superfine Al Particles Coated with PVP

Hu Nan[1,2], *Zhong Jingming*[2], *Sun Benshuang*[2], *He Lijun*[1], *Wang Lihui*[2]

(1. School of Physics and Electrical Information, Ningxia University, Yinchuan 750021; 2. Northwest Rare Materials Research Institute, Shizuishan 753000, China)

Abstract: In order to improve the anti-corrosion of superfine aluminum powders in water, the superfine aluminum particles coated with a polyer membrane were investigated through copolymerazation, which used PVP as modifier, ABIN as initiator. The PVP-Al particles were analyzed by scanning electron microscope (SEM), electron dispersive spectrum (EDS) and infrared spectrum (IR). The experimental principle was analyzed by XPS. It was shown that the PVP-Al composite particles were spherical with core-shell structure. A PVP-Al composite particle was composed of dense PVP shell and Al core. The anti-resistance and hydrolysis rate of PVP-Al particles were improved insignificantly by comparing with the raw Al powders.

Key words: superfine aluminum powders; coating; composite particles

随着科学水平和工业技术的发展，超细铝粉的应用越来越广。目前工业上生产铝粉多采用氮气雾化法，该方法产量高，成本低，得到的铝粉分散性好，但是铝粉表面包覆一层氮化铝。氮化铝的水解会影响铝粉的正常使用，同时水解产生的 NH_3 溶于水后形成 NH_4OH 呈碱性，与铝粉发生腐蚀反应[1-2]。这些反应均伴随气体的产生，容易引起爆炸，所以有必要对铝粉进行表面改性，在铝粉表面包覆一层均匀的微米级或纳米级薄膜可以形成胶囊结构[3]，防止 AlN 水解以及活性铝粉与水接触。

目前采用有机试剂对片状铝粉改性的研究报道很多，如采用聚苯乙烯[4]、聚丙烯酸[5]以及苯乙烯、丙烯酸、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯的共聚包覆[6-7]，而对球形铝粉有机改性的研究则很少。在众多改性研究中，聚乙烯吡咯烷酮(PVP)多用作分散剂[5]，在实验过程中阻止颗粒之间的团聚，作为改性剂的研究不常见。本文中拟采用溶液聚合法，经过偶联剂的预处理，在引发剂的作用下，制备 PVP-Al 复合粒子。

1 实验

1.1 铝粉预处理

称取 100 g 铝粉置于烧杯中，加入 100 mL 无水乙醇，采用增力电动搅拌器搅拌 5 min，转速设为 600 r/min，加入 3 g 硅烷偶联剂 KH-550，继续搅拌 30 min，取出后静置 1 h，抽滤，放入烘箱 30 ℃恒温烘 12 h，待用。

1.2 PVP-Al 复合粉体的制备

称取 5 g PVP 溶于 300 mL 无水乙醇，放入水浴加热锅中，温度为 70 ℃，采用增力电动机分散 10 min，转速设为 800 r/min，加入预先处理好的 100 g 铝粉，再经过 30 min 后加入 0.5 g 偶氮二异丁晴(AIBN)，搅拌 4 h 后抽虑，恒温鼓风干燥箱 30 ℃烘 12 h。

干燥后将铝粉加入 300 mL 无水乙醇，用超声清洗器分散 20 min 后抽滤，然后再加入 300 mL 无水乙醇超声分散 20 min 后抽滤，放入恒温鼓风干燥箱 30 ℃烘 4 h。

通过水解实验和析氢实验确定铝粉的改性效果；用扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDX)观察改性前后粉体的表面微观形貌及成分进行分析；采用傅里叶变换

收稿日期：2011-04-11，修回日期：2011-05-23。
基金项目：宁夏自然科学基金项目，编号：NZ11260；国家院所技术开发研究专项资金项目，编号：2011EG115011；宁夏回族自治区科技攻关项目。
第一作者简介：胡楠(1986-)，女，硕士研究生，研究方向为电子材料。电话：0952-2099414，E-mail：hu8610@163.com。
通信作者：钟景明(1963-)，男，博士，教授级高级工程师，研究方向为粉末冶金。电话：0952-2099413，E-mail：lpg5566@sina.com。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

红外仪(FTIR)分析改性剂壳层的结构和键合情况。用X射线光电子能谱(XPS)对改性前后粉体的成键情况进行分析。

2 结果与讨论

2.1 硅烷偶联剂 KH-550 的作用

硅烷偶联剂 KH-550 的化学结构式为 $N_2H—CH_2CH_2CH_2—Si(OC_2H_5)_3$[8],具有能与有机物作用的氨基,及其可水解与金属络合的$—OC_2H_5$基,可作为"分子桥"连接金属和有机改性剂。主要反应[9]为:

KH-550 水解(R 表示 CH_2CH_3),

$$Si—OR+H_2O→Si—OH+ROH;$$

硅醇在球形铝粉表面吸附:

$$—Si—OH+Al—OH→Al—O—Si—+H_2O。$$

硅醇在金属表面交联形成具有空间网状结构的"分子桥":

$$—Si—OH+HO—Si—→Al—O—Si—+H_2O。$$

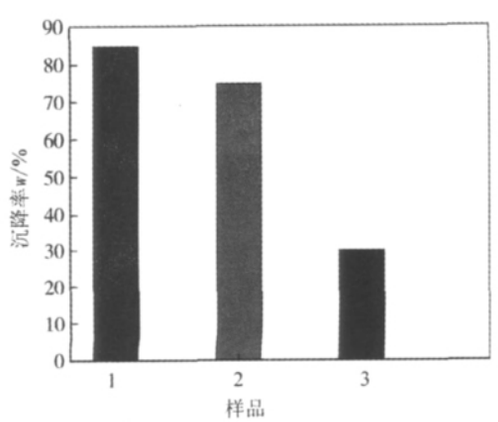
原料铝粉具有强亲水性,而偶联剂 KH-550 和 PVP 对铝粉处理后,可以提高铝粉的亲油性。

图 1 为不同铝粉样品的沉降试验结果。取 100 g 待测铝粉样品放于烧杯中,加入 200 mL 无水乙醇,电动搅拌器的转速设为 500 r/min,分散 10 min,5 h 后对比试验结果,通过式(1)计算各铝粉样品的沉降率:

$$w=\frac{m_{sed}}{m_{tot}}\times 100\%, \quad (1)$$

式中:m_{sed} 为沉降样品的质量,g;m_{tot} 为样品原始质量,m_{tot}=100 g。

从图中可以看出:经 PVP 处理后的铝粉沉降率相对原料铝粉有改善,但效果不够明显;而经 KH-550 预处理后,复合粒子的沉降率大大的提高。这是由于经过偶联剂 PVP 处理后的铝粉与 PVP 的亲和性得到加强,使改性剂 PVP 的壳层结构更均匀致密。



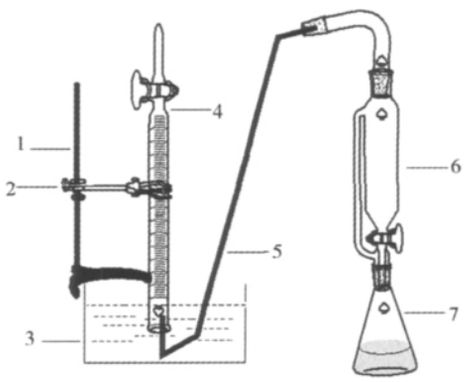
1—原始铝粉;2—PVP 改性铝粉;
3—经 KH-550 预处理的 PVP 改性铝粉。

图 1 不同铝粉样品的沉降率

Fig.1 Sendimentation rate of different Al powders

2.2 改性前后铝粉的性质变化

为了表征改性前后球形铝粉抗水解能力和耐腐蚀性,用图 2 的实验装置对铝粉进行测试。水解实验方法是:取 5 g 铝粉放于锥形瓶中,加入 50 mL 蒸馏水,每隔 3 h 读取液面下降的数值。



1— 铁架台;2—试管夹;3—水槽;4—集气瓶;5—导气管;
6—分液漏斗;7—锥形瓶。

图 2 水解实验装置图

Fig.2 Scheme of experiment equipments

析氢实验:取 0.05 g 铝粉放于锥形瓶中,分液漏斗内放置质量浓度为 0.1 g/mL 的NaOH 20mL,每隔 10 s 读取集气瓶内液体下降的数值。

图 3 为改性前后铝粉水解曲线图。可以看出,在反应的初始阶段,AlN 水解生成 NH_3 易溶于水,集气瓶内可以收集到的气体很少。而当锥形瓶内的 OH^-浓度足够高时,发生铝粉的腐蚀反应,此时,会有大量的气体产生,即 25~150 h 之间。当达到 150 h 时,气体的产生量不再增加,说明铝粉已经反应完全。改性后的 PVP-Al 复合粒子与纯水不发生腐蚀反应,但在初始阶段,会有微量的气体产生,这是由于个别的铝粉颗粒包覆不够完全。从曲线可以看出,若在初始阶段没有气体产生,则延长实验时间,复合粒子在水中仍然很稳定。可以确定复合铝粉的耐水解性已得到明显的改善。

图 4 为改性前后铝粉析氢反应曲线图。可以看

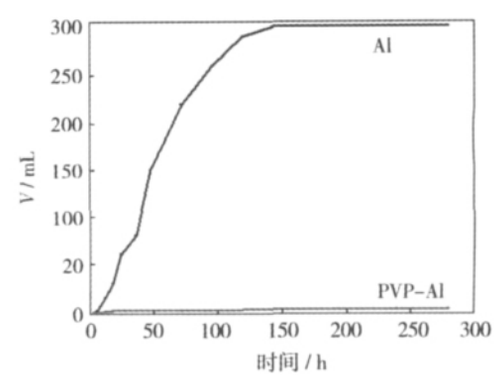


图 3 改性前后铝粉水解曲线图

Fig.3 Curves of hydrolysis of Al powders before and after modification

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

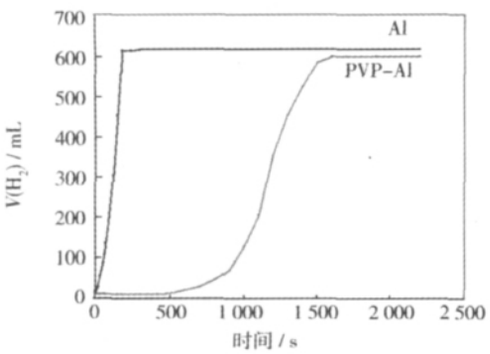


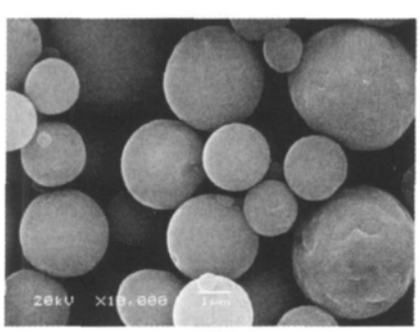
图 4　改性前后铝粉析氢曲线图

Fig.4　Curves of hydrogen evolution of Al powders before and after modification

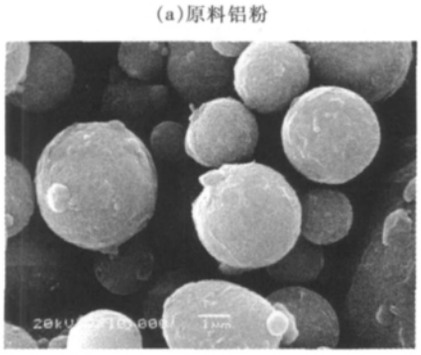
出，原料铝粉和 PVP–Al 复合粒子与 NaOH 反应时均有气体生成，这是由于 PVP 溶于水、碱、酸及极性有机溶剂，所以 PVP 不能阻止内层的铝粉与碱反应。从气体产生的曲线可以看出，PVP–Al 复合粒子产生气体的时间晚于原料铝粉，原因是表层 PVP 溶于 NaOH 后才发生铝粉的腐蚀反应。此外，PVP 不能生成气体，因此 PVP–Al 复合粒子的产生气体量也少于原料铝粉，并且从曲线上可以看到二者的气体量相差很小，由此说明复合粒子表层结构很薄，并未影响铝粉的纯度。

2.3　扫描电镜和能谱分析

图 5 为改性前后球形铝粉的扫描电镜（SEM）图像。通过对比可以看出，改性后的铝粉与原料铝粉相比，粒径无明显变化，但边缘线条凹凸不平，表面光滑程度降低，说明改性后的复合粉体表层形貌已发生了变化，为确定其表层元素，对其进行能谱分析。



(a)原料铝粉

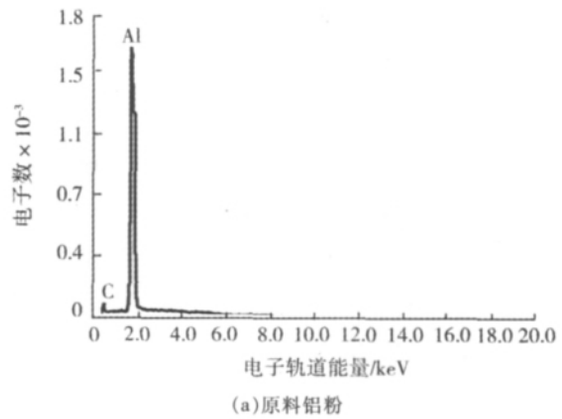


(b)PVP–Al 复合粉体

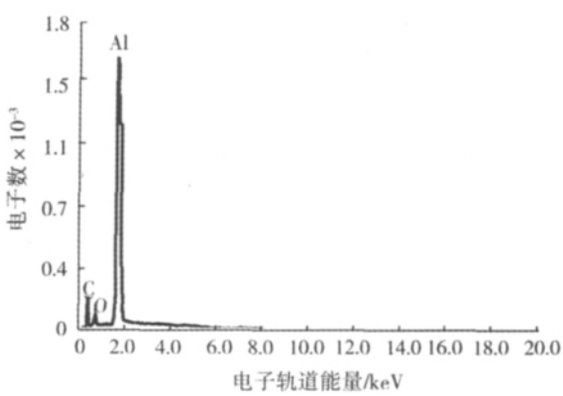
图 5　改性前后铝粉的扫描电镜图像

Fig.5　SEM images of Al powders before and after modification

改性前后铝粉的能谱（EDS）图如图 6 所示。原料铝粉含有 C 的谱峰，但强度不大，这是由于原料铝粉放置过久吸附了空气中的 C。与原料铝粉相比，PVP–Al 复合粒子的能谱上 C 的特征峰明显增强，且增加了 O 的特征峰。表 1 中列出了改性前后铝粉各元素的质量分数。可以看出，复合粒子的表面不仅发生了形貌变化，而 C、O 元素的含量也有提高，C、O 均为 PVP 的组成元素，可以确定 PVP 已吸附于铝粉表层。



(a)原料铝粉



(b)PVP–Al 复合粉体

图 6　改性前后铝粉的能谱图

Fig.6　EDS spectrum of Al powders before and after modification

表 1　改性前后铝粉中各元素的含量

Tab.1　Chemical composition of Al powders before and after modification

样品	w(C)/%	w(O)/%	w(Al)/%
Al	3.61	0	96.39
PVP–Al	31.23	1.27	67.50

2.4　红外分析

图 7 是原料铝粉和改性后 PVP–Al 复合粒子的红外（IR）光谱图。对比可知：相对于未包覆的原料铝粉，PVP–Al 复合粒子的 IR 谱图上明显出现 PVP 的特征峰，2 900 cm^{-1} 附近的强吸收峰证明了—CH_2 的存在；1 400 cm^{-1} 的峰是由—OH 的弯曲振动特征吸收峰，说明粉体表面存在—OH；1 000 cm^{-1} 附近的强吸收（组合）峰是由 C—O 伸缩变形震动而产生的。以上结果表明了 Al 粉已经被 PVP 聚合包覆。

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

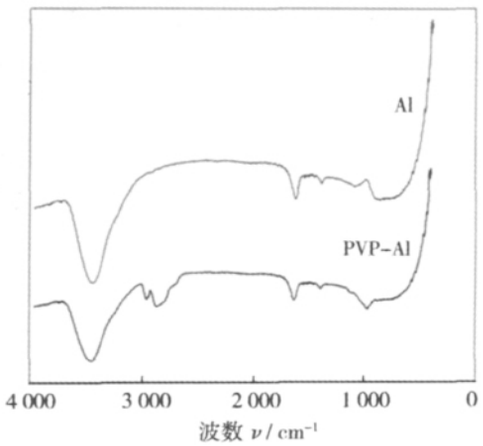


图 7 原料铝粉和 PVP-Al 复合粒子的红外光谱图

Fig.7 FTIR spectra of Al powders before and after modification

2.5 X 射线光电子能谱分析

图8 为原料铝粉与改性后 PVP-Al 复合粒子的 X 射线光电子能谱(XPS)。可以看出,原料铝粉与 PVP-Al 复合粒子的主要元素均为 C (E=280~290 eV)、O (E=530 eV 附近)以及 Al(E=72~75 eV)。从改性后复合粒子结合能的强度可以看出:复合粒子的 C 和 O 元素的含量与原料相比有增加,而 Al 元素的含量则有下降趋势。图 8(a)中在 E=23 eV 处有一微小的特征峰也证明了原料铝粉中 O 元素的存在。通过计算得出原料 Al 粉和复合粉体中个元素的相对浓度比,结果列于表 2 中。

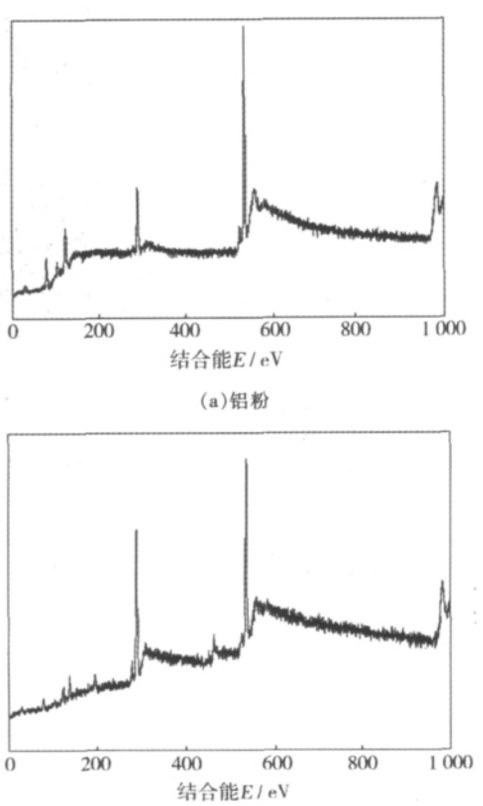


图 8 原料铝粉与 PVP-Al 复合粒子的 X 射线光电子能谱

Fig.8 XPS full-survey spectra of Al powders before and after modification

表 2 原料铝粉与复合粉体中各元素的相对浓度

Table.2 Element composition of Al powders before and after modification %

样品	C1s	O1s	N1s	Al2p
Al	39.91	40.32	0.11	19.65
PVP-Al	52.93	36.74	0.55	9.78

原料铝粉中有 N 元素存在是与制备工艺有关,O 元素的存在是由于球形铝粉表面活性点多,在使用和运输过程中不可避免的发生氧化,C 元素是在空气中吸附或在实验室污染所致。

对 C、O、Al 3 种元素进行窄扫描,然后依据 Lorentzian-Gaussian 原则,用 XPS 分峰软件对各元素进行分峰拟合。图 9 是原料铝粉与改性后 PVP-Al 复合粒子的 C 元素拟合分析图,有关数据列于表 3。

从表中 C 原子的归属可以看出,原料铝粉的 C 原子主要由两部分组成,结合能位于 285.08 eV 与结合能位于 284.68 eV 处均属 C—C 的作用,这两部分可认为是吸附空气中不同形式的 C 所致。此外原料铝粉表面仍有质量分数 43.8%的 C 原子是由于 C═O 的作用,是铝粉在实验室放置过程中受其他药品污

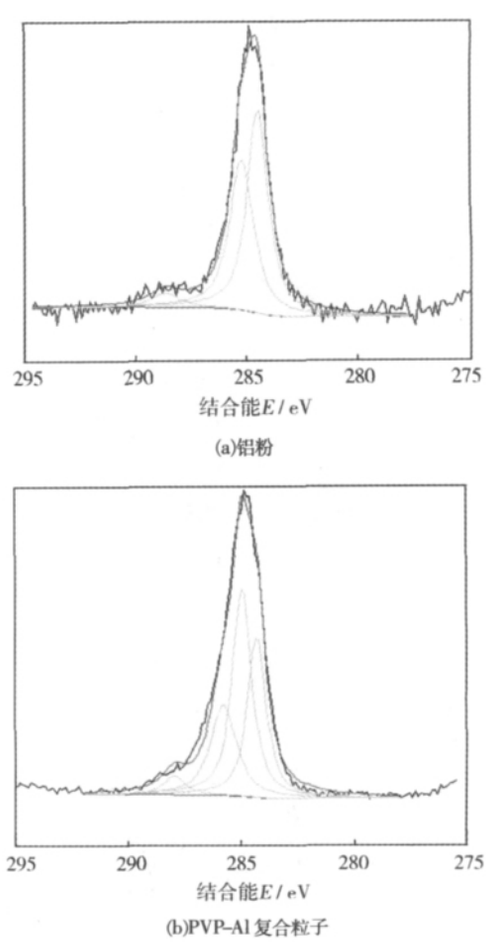


图 9 改性前后铝粉 C 元素拟合曲线

Fig.9 High-resolution XPS spectrum and fitting cueves of C1s of Al powders before and after modification

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

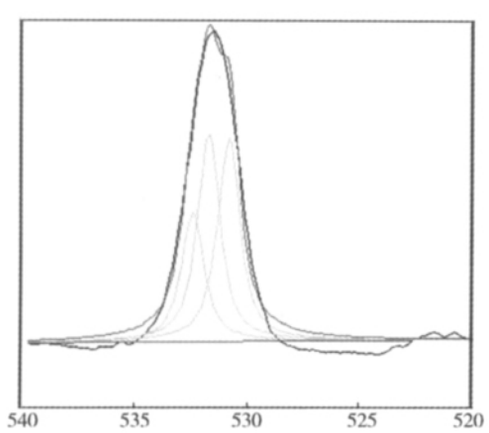
表 3　样品中 C 元素的作用与质量分数

Tab.3　XPS analysis of C element of Al powders before and after modification

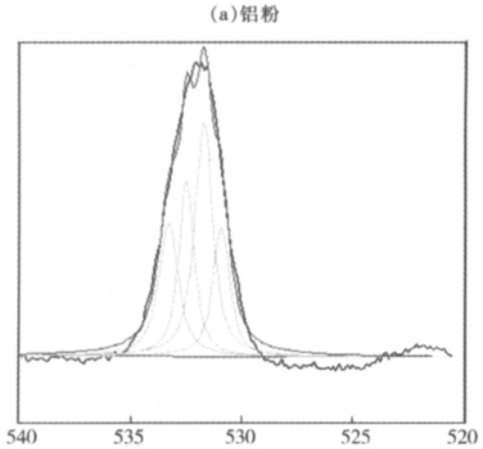
样品	*E* /eV	*w*/%	归属
Al	285.2	43.46	C—C
	288.65	4.73	C═O
	284.46	51.81	C—C
PVP-Al	284.96	41.09	C—C
	288	4.3	C═O
	284.3	30.64	环状 C
	285.78	23.97	C—O

染。而PVP-Al 复合粉体中,除以上两部分作用外,还有由于偶联剂与改性剂作用的特征结合能，位于 284.03 eV 处的拟合峰是环状 C 的特征结合能,改性剂 PVP 的结构中的 C 原子有环状 C 的特征；285.78 eV 处的 C 原子是 C—O 的作用，是引入了偶联剂 KH-550 与改性剂PVP 所致。

对原料铝粉与改性后 PVP-Al 复合粉体的 O 原子进行分峰拟合,拟合结果如图 10 所示,有关数据列于表 4。



(a)铝粉



(b)PVP-Al 复合粒子

图 10　改性前后铝粉 O 元素拟合曲线

Fig.10　High-resolution XPS spectrum and fitting cueves of O1s of Al powders before and after modification

表 4　样品中 O 元素的作用与质量分数

Tab.4　XPS analysis of O element of Al powders before and after modification

样品	*E*/eV	*w*/%	归属
Al	530.8	37.68	O—H
	531.7	38.44	Al—O
	532.4	23.88	C—O
PVP-Al	530.96	18.71	Al—O
	533.32	22.53	C—O
	531.75	35.61	C═O
	532.5	23.15	Si—O

从表中可以确定原料铝粉中的 O 原子主要分为 3 部分:与 H 原子作用(O—H)、与 Al 原子作用(Al—O)、与C 原子作用(C—O)。改性后的 PVP-Al 复合粒子中不包含 O—H 作用,可认为原料铝粉中与 H 原子作用的 O 是在空气中吸潮所致。此外,与原料铝粉相比,PVP-Al 复合粒子中增加了 C═O 和 Si—O 作用,其中 Si—O 键与硅烷偶联剂有关,也可以说明偶联剂 KH-550 的确在铝粉与改性剂之间起到了桥梁作用；C═O 作用是由于改性剂中包含 C═O 键所致。复合粉体中 Al—O 的作用相对于原料铝粉中的质量分数减少为原料铝粉的一半,也可以说明改性后的复合粉体表层成分已被改变。

对原料铝粉与改性后 PVP-Al 复合粉体的 Al 原子进行分峰拟合,结果见图 11，相关数据列于表 5。

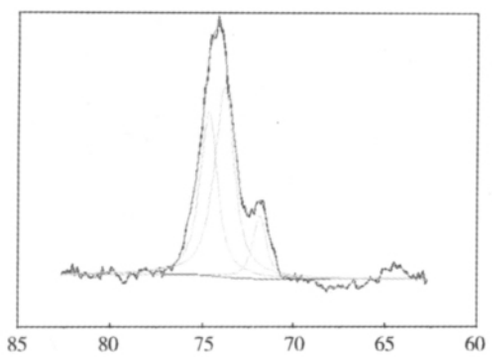
表 5　样品中 Al 元素的作用与质量分数

Tab.4　XPS analysis of Al elemeat of Al powders before and after modification

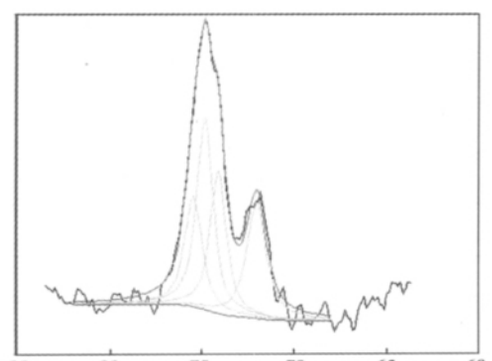
样品	*E*/eV	*w*/%	归属
Al	73.83	50.39	Al—N
	74.68	38.26	Al—O
	71.86	11.35	Al2p
PVP-Al	74.12	23.89	Al—N
	72.04	23.49	Al—O
	74.85	32.58	Al—Si
	75.47	20.04	Al—O—OH

从表中可以确定原料铝粉中的 Al 元素分为 3 部分：50.39%的 Al 原子都与 N 原子作用，这与根据原料性质推测出的该铝粉表面有 AlN 包裹相符合；38.26%的Al 原子发生了氧化反应；另外 11.35%的 Al 原子以单质状态存在，这是由于表层的 AlN 或者 Al_2O_3 非常薄,X 射线可以探测到内层的 Al 元素。改性后的PVP-Al 复合粒子 AlN 的含量仅为原料 Al 粉的一半，与 O 原子作用的 Al 与原料铝粉相比其质量分数有所增加,这其中一部分形成了 Al—O—OH 键,而另一部分的 Al—O 键虽然表现仍为 Al—O 的特征结合能，但是通过表 5 的数据可以看出与原料铝粉相

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net



(a)铝粉



(b)PVP-Al 复合粒子

图 11 改性前后铝粉 Al 元素拟合曲线

Fig.11 High-resolution XPS spectrum and fitting cueves of Al2p of Al powders before and after modification

比,结合能从72.6 eV 变为 72.04 eV,即电子云已经发生了变化。此外,PVP-Al 复合粒子的表层增加了 Al—Si 的作用,即硅烷偶联剂 KH-550 与铝粉之间发生了电子作用,这可以说明 KH-550 在改性实验中的桥梁作用对实验结果的影响很大。

综上,通过 XPS 的分析以及对 C、O、Al 元素的窄扫描及其分峰拟合,可以确定 PVP 对铝粉的改性实验中,硅烷偶联剂 KH-550 在 PVP 与铝粉之间起到了桥梁作用,改性剂 PVP 的 C═O 最易断裂,与铝粉表面发生相互作用。

3 结论

1)通过硅烷偶联剂 KH-550 的预处理,在引发剂 ABIN 的作用下,成功制备了 PVP-Al 复合粒子;

2)复合粒子呈球形,表面致密,无明显缺陷,壳层由 PVP 组成,球形铝粒子位于复合粒子的内部。与原料铝粉相比,PVP-Al 复合粒子的沉降性优于原料铝粉,且在水中不会发生水解反应。

3)通过SEM、EDS、FTIR 等对复合粒子进行表征,表明复合粒子的表面形貌及其成分都发生了变化,PVP 已实现对铝粉的表面改性。硅烷偶联剂 KH-550 在 PVP 与铝粉之间起到了桥梁作用。

参考文献(References):

[1] PHILIP K, ANDERS E C P, KRISTER H. Surface modification for aluminum pigment inhibited[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2006, 128-130: 121-134

[2] 刘辉, 叶红齐, 林丹, 等. 苯乙烯-马来酸酐原位共聚包覆铝颜料的研究[J]. 粉末冶金技术, 2007, 25(4): 262-265

[3] WU Chun-yong, BELL J P, DAVIS G D. Enhancement of corrosion resistance of protective coating formed by spontaneous surface polymerization[J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2003, 23: 499-506

[4] 张凯, 付强, 范敬辉, 等. 纳米铝粉微胶囊的制备及表征[J]. 含能材料, 2005, 13(1): 4-6

[5] 杨毅, 李凤生, 刘宏英. 金属铝粉表面纳米膜包覆[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(5): 716-720

[6] 王敏, 叶红齐, 唐新德. 三元共聚法包覆片状铝粉[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2007, 12(5): 300-304

[7] 刘辉, 叶红齐, 张赢超. 丙烯酸-苯乙烯原位聚合包覆对颜料铝粉耐腐蚀性能的影响[J]. 中国粉体技术, 2007, 13(3): 18-20

[8] 宁成云, 刘绪建, 郑华德, 等. 硅烷偶联剂对纯钛表面改性的研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(11): 2017-2019

[9] 刘倞, 胡吉明, 张鉴清, 等.,金属表面硅烷化防护处理及其研究现状[J]. 中国腐蚀与防护学报,2006, 26(1): 59-64

2012 年《杭州化工》征订启事

《杭州化工》杂志是经国家科技部和国家新闻出版总署批准在国内公开发行的化工科技类学术期刊,由杭州市化工研究所和杭州市化工学会联合主办。国内统一刊号:CN33-1199/TQ;国际标准刊号 ISSN1007-2217。现已加入《万方数据—数字化期刊群》和《中国学术期刊网络出版总库》。

《杭州化工》设专题综述、科学研究、技术应用及国内外化工信息等栏目。主要报导全国化工领域最新科研成果,探讨化工行业新产品、新工艺、新技术的研究及应用动态,并选登部分译文。读者对象为化工及相关领域从事科研、设计、生产及技术管理等相关人员。热诚欢迎全国化工领域从事教学、科研、开发、生产和应用的各界人士订阅。

本刊为季刊,每期 7.5 元,全年订价 30.00 元,需订购者可直接汇款至本刊编辑部,订购时请说明订阅份数、单位名称和详细地址以及收件人姓名。

联系地址:浙江省杭州市湖墅石灰坝 7 号《杭州化工》编辑部 邮编:310014

电话:0571-88313782-2217 传真:0571-88314437

E-mail:hzchemj@163.com hzchemicals@163.com

(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net