

## 研究简报

## 纳米氮化硅粉粒的表面改性研究

王君<sup>1</sup> 徐国财<sup>\*1</sup> 吉小利<sup>1</sup> 龚荣进<sup>2</sup><sup>(1)</sup> 安徽理工大学化学工程系, 淮南 232001)<sup>(2)</sup> 淮南科学技术局, 淮南 232001)关键词: 纳米氮化硅 表面改性 偶联剂 分散性 稳定性  
分类号: O613.72 O613.61

纳米氮化硅具有很高的化学稳定性、耐高温性能、良好的机械性能及优异的介电性能(高介电常数、高介电强度)<sup>[1]</sup>,在许多领域有着广泛的应用。作为一种重要的陶瓷材料,目前对它的表面改性大多是采用烧结助剂包覆氮化硅粉粒,提高烧结助剂在氮化硅浆料中的分散程度及浆料的流动性,从而提高陶瓷制品烧结密度和性能稳定性<sup>[2,3]</sup>。对基于纳米氮化硅应用于聚合物方面的表面改性研究不多。如果把纳米氮化硅应用于聚合物中,则可能制成性能优异的无机-有机纳米复合材料。为了使氮化硅粉料能够均匀地分散在聚合物中并与聚合物具有良好的相容性,必须对其进行表面改性。

## 1 实验部分

## 1.1 实验原料和实验仪器

纳米氮化硅:合肥开尔纳米材料有限公司等离子体法生产,氮化硅含量:>97.0% (wt);总氧含量:<1.50% (wt);晶型:无定形;平均粒径:<100 nm;比表面积:>80m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。

硅烷偶联剂:γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(KH-560),南京曙光化工总厂生产,25℃时密度为1.069g·cm<sup>-3</sup>,沸点为290℃,溶于有机溶剂,可溶于pH值为3.5~6.0的水溶液,并水解,分子式如下:



丙酮:淮南化学试剂厂生产,分析纯。

高剪切混合分散机(100LX):上海威宇机械电子有限公司制造。气浴恒温振荡箱(THZ-82):金坛市恒丰仪器厂制造。

## 1.2 实验步骤

移取若干毫升KH-560原液置于烧杯中,加入蒸馏水和几滴草酸溶液,调节pH值至3.5~6之间,搅拌使其溶解,配制成不同浓度(质量分数)的溶液(0~20%);移取KH-560水溶液0.5mL与1g氮化硅和29.5mL丙酮混合(选用丙酮作分散介质是因为氮化硅在其中的分散粒度较小<sup>[1]</sup>,且丙酮易挥发有利于后处理),空白实验不加入KH-560水溶液,强烈搅拌2min,转速控制在2000r·min<sup>-1</sup>;将形成的悬浮液倒入50mL量筒中,密封筒口,置于振荡箱中,在30℃下振荡5h,取出静置观察,记录悬浮液在不同静置时间后的分层沉降情况。

## 1.3 仪器分析

用日立H-800型透射电镜观察悬浮液中氮化硅的粒度大小及分散情况。用VG-ESCALAB MKII X射线光电子能谱(Mg Kα激发源)探测改性后氮化硅颗粒表面的元素种类和结合状态。

## 2 结果与讨论

## 2.1 对沉降曲线的分析

实验中发现:静置约6h后,搅拌分散的纳米氮化硅-丙酮悬浮液逐渐分成三层:底部沉淀层、中部

收稿日期:2003-02-15。收修改稿日期:2003-04-11。

淮南市科技基金资助项目(No. 200201)。

\* 通讯联系人。E-mail: gcxu@ aust. edu. cn

第一作者:王君,男,31岁,讲师,在读硕士研究生;研究方向:纳米复合材料。

悬浮液层和上部清液层。如图 1 所示,随着偶联剂用量占氮化硅用量的质量分数从 1% 变化至 10%, 在相同的沉降时间下, 沉淀层体积逐渐增大, 说明沉降速率逐渐变大, 稳定性逐渐变差, 当偶联剂用量达到 10% 时, 悬浮液的稳定性反而比不加偶联剂的悬浮液的稳定性差。当偶联剂用量占氮化硅用量的质量分数从 1% 变化至 0.25% 时, 悬浮液的沉降速率也变大, 稳定性也变差, 但均优于不加偶联剂的悬浮液的稳定性。当偶联剂用量占氮化硅用量的质量分数为 1% 时, 中部悬浮液层存在时间最长, 其中氮化硅颗粒沉降速率最小, 这时氮化硅在丙酮中达到最佳分散稳定性; 而当偶联剂用量相对于氮化硅用量为 0 和 10% 时, 相应试样的中部悬浮液层存在时间较短, 其中氮化硅颗粒沉降速率较大, 氮化硅颗粒最终全部沉淀下来, 中部悬浮液层消失。对以上实验现象, 笔者分析认为: 由于硅羟基不稳定<sup>[7]</sup>, 适量的偶联剂与氮化硅表面羟基之间很容易发生脱水缩合作用<sup>[4]</sup>, 连接在氮化硅表面的偶联剂阻隔了颗粒之间的团聚, 存在于丙酮中氮化硅的平均粒度将变小, 沉

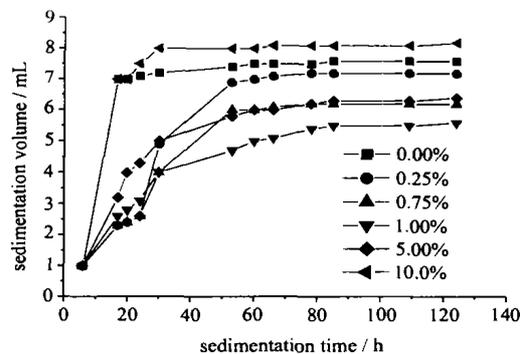


图 1 不同用量 KH-560 处理 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 后, 不同沉降时间下的沉淀体积

Fig. 1 Sedimentation volume of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at different time after treated with various amount of KH-560

降速率变小, 部分小颗粒最终达到沉降平衡, 永久滞留于丙酮中, 氮化硅在丙酮中的分散性和稳定性提高; 而当偶联剂过多时, 一方面, 偶联剂的烷氧基链相互缠绕可能导致氮化硅粒子团聚; 另一面, 偶联剂硅羟基之间相互脱水缩合的几率增大, 偶联剂起到在氮化硅纳米粒子之间桥联的作用, 也可能造成氮

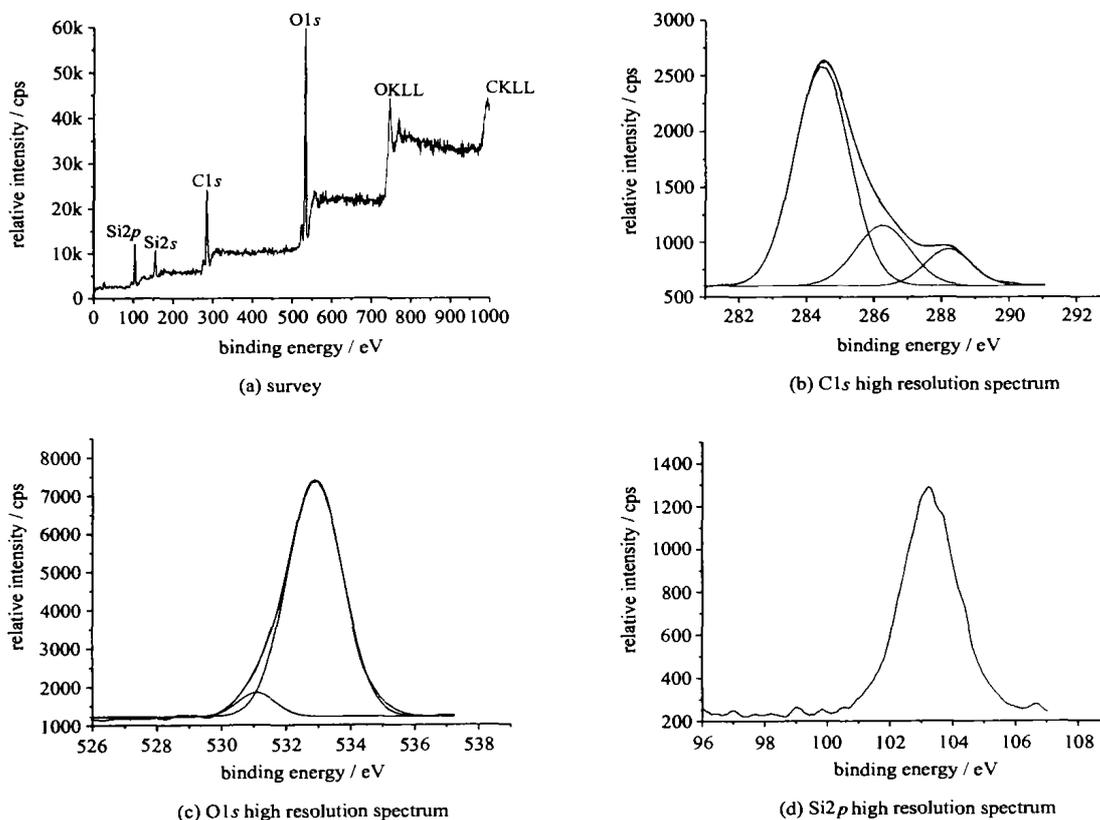
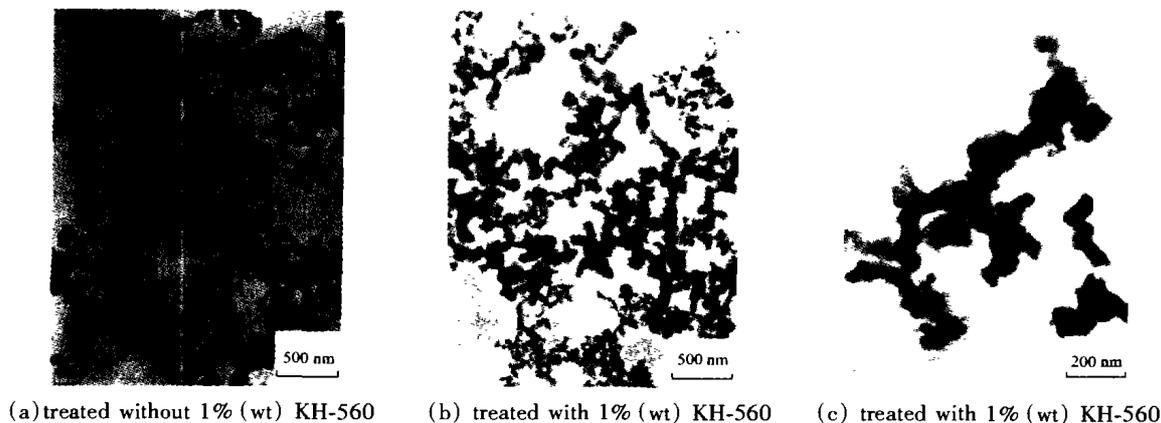


图 2 1% (wt) KH-560 改性的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> XPS 谱图

Fig. 2 XPS spectra of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> modified with 1% (wt) KH-560

图 3  $\text{Si}_3\text{N}_4$  的 TEM 照片Fig. 3 TEM micrographs of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 

化硅粒子的团聚, 结果致使氮化硅粉粒全部沉淀。

## 2.2 XPS 分析

取相对氮化硅用量为 1% (wt) 的偶联剂改性后的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  固体粉末在  $120^\circ\text{C}$ 、 $0.08\text{MPa}$  真空度下干燥 2h 后进行 XPS 测试。结果如图 2 所示。在试样表面探测到 Si、C、O 等元素 (图 2a), 而未探测到 N 元素。这可能是由两方面的原因造成的。一是  $\text{Si}_3\text{N}_4$  表面被自然氧化<sup>[4, 5]</sup>, 表面 Si 元素多以  $\text{SiO}_2$  的形式存在; 二是由于硅烷偶联剂的覆盖, 这样导致了 N 元素在 XPS 的探测范围之外, 因为 XPS 只能探测试样表面 3~5nm 的元素<sup>[6]</sup>。根据  $\text{C}1s$  高倍谱 (图 2b) 的峰形及试样表面可能存在的物质, 用 Origin 6.1 进行拟合, 在结合能为 284.6eV 处的拟合峰代表的碳可能是只与碳或氢相连的碳, 来源于与 KH-560 的 Si 原子相连的亚乙基及有机污染碳; 在结合能为 286.20eV 处的拟合峰代表的碳可能是有一个 C-O 键, 其余三个键为 C-C 或 C-H 键, 主要来自 KH-560 的  $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基中与氧相连的碳; 在结合能为 288.20eV 处的拟合峰可能是以  $\text{CO}_2$  形式存在的碳元素, 因为氮化硅表面可能吸附了少量  $\text{CO}_2$ 。对  $\text{O}1s$  高倍谱 (图 2c) 进行拟合得到两个拟合峰的结合能分别为 532.85eV 和 531.25eV, 化学位移很小, 这是因为与氧相连的碳和硅的电负性相对较小。Si 元素的结合能是 103.25eV (图 2d), 化学位移超过 3eV, 这是因为和 Si 原子相连的氧和碳的电负性相对较大, 致使  $\text{Si}2p$  电子的结合能增加<sup>[8]</sup>。以上分析表明, 偶联剂和氮化硅表面发生了作用。由于 KH-560 易溶于丙酮, KH-560 难以仅凭物理作用吸附在氮化硅颗粒表面, 又因为偶联剂水解后的硅羟

基与氮化硅表面存在的硅羟基很容易脱水缩合, 所以偶联剂和氮化硅表面发生了化学作用。

## 2.3 透射电镜分析

从图 3a 和图 3b 比较可见: 用相对氮化硅用量 1% (wt) 的 KH-560 改性后的氮化硅在丙酮中的平均粒度减小, 分散性提高, 这是由于适量的偶联剂包覆在氮化硅粉粒表面, 阻止了业已分散开的氮化硅颗粒之间的再度团聚; 从对图 3b 局部放大得到的图 3c 中观察到氮化硅颗粒表面存在空心状突出物, 这可能是与氮化硅表面通过脱水缩合作用而连接上的 KH-560 的碳氧链形成的囊泡。

## 3 结 论

用偶联剂 KH-560 对纳米氮化硅进行表面改性是有效的、可行的, 其最佳用量为氮化硅用量的 1% (wt); TEM 分析表明: 氮化硅在丙酮中达到纳米级的分散, 用相对氮化硅用量 1% (wt) 的 KH-560 改性的氮化硅粉粒, 其在丙酮中的平均粒度变小, 分散性提高; 而 XPS 分析表明: 偶联剂已与氮化硅表面发生了化学反应。采用本文所给的表面改性工艺可以制备分散性、稳定性俱佳的氮化硅-丙酮悬浮液。

## 参 考 文 献

- [1] XU Guo-Cai (徐国财), ZHANG Li-De (张立德) *Nanocomposite Materials* (纳米复合材料), Beijing: Chemical Industry Press, 2002, p104.
- [2] LI Zhen-Jiang (李镇江), YAO Pei-Zhen (药佩珍), ZHANG Can-Ying (张灿英) et al *Guisuanyan Xuebao* (Journal of the Chinese Ceramic Society), 1999, 27(5), 562.

- [3] ZHANG Ju-Xian, FENG Jin-Jun, GAO Long-Qiao *J. Mater. Sci. Technol.*, **2002**, **18**(1), 34.
- [4] DAI Jian-Qing(代建清), HUANG Yong(黄勇), XIE Zhi-Peng(谢志鹏) et al *Guisuanyan Xuebao (Journal of the Chinese Ceramic Society)*, **2001**, **29**(4), 299, 301.
- [5] CHEN Pei-Rong(陈培榕), DENG Bo(邓勃) *Experiment and Technology of Modern Instrument Analysis (现代仪器分析实验与技术)*, Beijing: Tsinghua University Press, **1999**, p315.
- [6] ZUO Yan-Sheng(左演声), CHEN Wen-Zhe(陈文哲), LIANG Wei(梁伟) *Modern Analysis Methods of Materials (材料现代分析方法)*, Beijing: Beijing Polytechnic University Press, **2000**, p232.
- [7] LUO Yun-Jun(罗运军), GUI Hong-Xing(桂红星) *Organic Silicon Resin and its Application (有机硅树脂及其应用)*, Beijing: Chemical Industry Press, **2002**, p217.
- [8] Instrument Analysis Teaching Group of Chemical Dept. in Peking University (北京大学化学系仪器分析教学组) *Instrument Analysis Course (仪器分析教程)*, Beijing: Peking University Press, **1996**, p170.
- [9] YANG Hui(杨辉), MA Qing-Song(马青松), GE Man-Zhen(葛曼珍) *Taoci Xuebao (Journal of Ceramics)*, **1998**, **19**(2), 91.

### Surface Modification of Nano-silicon Nitride Powder

WANG Jun<sup>1</sup> XU Guo-Cai<sup>\*1</sup> JI Xiao-Li<sup>1</sup> GONG Rong-Jing<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Chemical Engineering Dept., Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001)

(<sup>2</sup> Huainan Science Bureau, Huainan 232001)

An available surface modification process of nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was given using KH-560 as modifying agent and acetone as dispersion medium. Nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> suspension was of the greatest stability when the nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder was modified with proper amount of KH-560, which was 1% (wt) of the amount of nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder. Elements of C, O and Si were detected on the surface of the modified nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder by means of XPS. The TEM of the suspension showed that the average particle size of nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> became smaller and dispersibility of nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was improved in the medium of acetone when the nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder was modified with proper amount of KH-560. The results obtained showed that KH-560 had been bound on the surface of nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> particles.

**Keywords:** nano-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> surface modification coupling agent dispersibility stability