

粉煤灰空心微珠表面改性的研究进展

陈松涛^{1,2}, 李松田², 吴春笃², 闫永胜², 霍鹏伟²

(1. 平顶山工学院化学化工系, 河南 平顶山 467000; 2. 江苏大学环境学院, 江苏 镇江 212013)

[摘要] 粉煤灰空心微珠有着较高的利用价值, 经过表面改性后, 性能改善, 附加值更高。空心微珠表面改性的主要工艺有化学气相沉积法、化学镀膜法、真空镀膜法、溶胶-凝胶法, 尤以化学镀膜法应用较多。经过改性的空心微珠可用于制作吸波材料、发泡材料、优质填料、催化剂等, 以作吸波材料的研究最为活跃。这类技术从航空、军事等高科技领域到化工、环保等民用事业都得以开发应用, 并且有着更加广阔的应用前景。

[关键词] 空心微珠; 表面改性; 化学镀; 化学气相沉积; 真空镀膜; 溶胶-凝胶法

[中图分类号] TG174.44

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2007)04-0069-03

The Progress of Research of Surface Modification for Hollow Fly-ash Beads

CHEN Song-tao^{1,2}, LI Song-tian², WU Chun-du², YAN Yong-sheng², HUO Peng-wei²

(1. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Pingdingshan Institute of Technology, Pingdingshan 467000, China; 2. School of Environment, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

[Abstract] Hollow fly-ash beads has great value of utilization. Through the surface modification, and improve the function, it obtains more additional value. The main technology of surface modification of hollow fly-ash beads has chemical vapor deposit, chemical plating membrane, vacuum plating membrane, sol-gel method, especially the application of chemical plating membrane. Hollow fly-ash beads is modified, which is used to make the material of absorbable wave, frothy material, high quality filling, catalyzer and so on, particularly the research of the material of absorbable wave is most active. This technology is used for development and application from the high technological area of aviation, military affairs to the civil enterprise of chemical engineering, environmental protection and so on, and it has more wide prospect of application.

[Key words] Hollow fly-ash beads; Surface modification; Chemical plating; Chemical vapor deposit; Vacuum plating membrane; Sol-gel method

0 引言

我国是燃煤发电的大国, 每年由此产生上亿吨的粉煤灰。粉煤灰中的空心微珠等成分有着良好的物理、化学性能和利用价值, 已经被应用于建筑建材、化学工业、功能材料等众多领域, 其中较多的是作为填料直接添加在建材(如耐火砖、轻质板材、防火涂料)、塑料、橡胶等材料中, 改善了它们的理化性能。近年来, 研究者通过一些先进技术对空心微珠进行表面改性处理, 得到了具有特殊性能(如吸波特性和反光特性、耐磨性能、催化性能等)的新材料, 因而拓宽了空心微珠的应用领域, 大大提高了其附加值。例如, 金属微粉是一种效果较好、应用较多的雷达波吸收剂, 但是密度偏大是它难以克服的缺点^[1], 而改性空心微珠就可以弥补这种不足。目前人们在微珠表面改性方面已经

取得了一些成功, 如制备增韧增强复合材料、高分子复合材料、磨具等结构材料^[2]; 吸波材料、电池电极、吸震材料、导电浆料等功能材料^[3,4]以及热喷涂用粉末^[5]等。笔者例述了粉煤灰空心微珠表面改性的主要方法及改性空心微珠的主要用途, 以期人们对空心微珠有更全面的认识, 进一步开发其潜在功能, 发挥更好的经济效益。

1 空心微珠表面改性的主要方法

1.1 化学气相沉积法

化学气相沉积法(CVD)是在高温下混和气体与基体的表面相互作用, 使混和气体中的某些成分分解, 并在基体上形成一种金属或化合物的固态薄膜或镀层。沉积过程所利用的化学反应类型有: 热分解、氧化还原、水解、氨解、碳化、歧化、等离子体激发反应等。化学气相沉积的过程是: 气体扩散至基材表面→分子被基材表面吸附→基材表面反应、形核→生成物表面解吸→基材表面扩散、成膜。化学气相沉积的特点是: 可以在中温或高温、常压或低压下进行沉积; 可以控制镀层的密度和纯度; 绕

[收稿日期] 2007-02-12

[基金项目] 河南省科技攻关项目(0624720029)

[作者简介] 陈松涛(1965-), 男, 河南平顶山人, 副教授, 博士, 主要从事环境化学研究。

镀性好;可以形成多种金属、合金、陶瓷和化合物层。CVD 可用于抗氧化、耐磨、耐蚀、吸波等材料的制造。

1.2 化学镀法

化学镀是在溶液中添加还原剂,在具有催化活性的基体表面上沉积出金属涂层。由于施镀过程中沉积层仍具有自催化能力,因此该工艺可以连续不断地沉积形成一定厚度且有实用价值的金属涂层。化学镀工艺具有以下特点:镀层厚度均匀;镀液的分散力接近 100%,无明显的边缘效应,适合各种形状的工件处理;通过敏化、活化等前处理,化学镀可以在非金属表面上进行;工艺设备简单;某些化学镀层具有特殊的物理化学性能^[6]。利用化学镀可以在非金属芯材表面包覆完整的金属膜层^[7]。此法在空心微珠表面改性方面应用较多。

1.3 真空镀膜法

真空镀膜法分真空蒸发沉积法、真空溅射法和离子镀膜法。真空蒸发沉积法是在真空条件下,加热使膜材料蒸发为气态的原子或分子,然后沉积到基材表面上而形成镀膜的方法。真空溅射法是在真空条件下通入氩气,使之辉光放电,带正电的氩离子在电场的作用下轰击阴极,将阴极的原子溅射到基材表面而形成镀膜的方法。离子镀膜法是在真空条件下,以惰性气体和反应气体作介质,通过气体放电,氩气电离为氩离子,蒸发的膜材料原子进入等离子场时,受到氩离子的撞击而电离为离子。离子受电场加速,沉积在基材上而形成薄膜。真空镀膜法具有附着力强、厚度均匀、镀层致密、针孔和气泡少、无公害等优点。但此法造价大,成本高,应用相对较少。

1.4 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是用含高化学活性组分的化合物作前驱体,在液相下将这些原料均匀混合,并进行水解、缩合化学反应,在溶液中形成稳定的透明溶胶体系,溶胶经陈化,胶粒间缓慢聚合,形成三维空间网络结构的凝胶,凝胶网络间充满了失去流动性的溶剂。凝胶经过干燥、烧结固化制备出分子乃至亚纳米结构的材料。溶胶-凝胶法的特点是:反应条件温和;可以控制孔隙度;组分容易调整,适合制备多组分材料;具有流变特性,可制备不同用途的产品;产品纯度高,质地均匀。其缺点是原料成本较高,反应时间较长等。

2 空心微珠表面改性的应用

2.1 制备吸波材料

利用粉煤灰空心微珠质轻、中空的特点,对其表面包覆磁性金属,研究其吸波特性,可以制备出廉价、低密度的新型吸波涂料,从环境保护和材料开发的角度来讲十分有意义。

有研究者采用化学气相沉积方法对空心微珠进行了表面镀铁的研究^[8]:空心微珠通过预先加热,使其表面温度远远高于 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 的分解温度,附着在表面的 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 蒸汽吸热而分解成 Fe 原子和 CO 气体。Fe 原子自由结合形成数目众多的小晶核并吸附在空心微珠表面,在微珠表面以晶核为生长点开始堆积,形成若干小的突起,逐渐长大,最终连结成完整的包覆层,得到镀铁薄膜。将改性后的空心微珠以 75% 的质量分数与环氧树脂及适量溶剂混合成涂料,喷涂在铝板上。测试系统由

HP8720ET 信号源、HP8720ET 标量网络分析仪及测试天线组成,吸波特性曲线显示,改性后的微珠在高频 8 ~ 18GHz 范围内具有吸波性能,最大吸收可达 -11.27dB。葛凯勇等人^[9]采用 CVA 方法对空心微珠表面进行镀镍,也得到了具有吸波性能的改性空心微珠。镀液配方为:60g/L 硫酸镍、20g/L 次磷酸钠、20g/L 无水乙酸钠。反应条件:pH 5 ~ 6,反应温度为 70℃ 左右,反应时间 60min。

毛倩瑾等^[10]利用粉煤灰空心微珠开发了一种工艺简单、成本低的置换沉积铜法,使研究成果更具有实用意义。这种新工艺采用阴离子表面活性剂处理粉体,再通过置换反应沉积金属,步骤简化,反应时间短,无需使用贵金属钯等作为活化剂,成本大大降低。空心微珠经过金属化处理,表面沉积金属后可以获得较佳的吸波性能。置换法沉铜再化学镀镍的处理工艺与传统化学镀工艺比较,反应时间缩短到 1.5h,操作工序缩减到三步,生产效率高,更利于研究成果实用化。他们还以空心微珠为基材进行了镀铜、镀镍、镀银等表面金属化实验和 X-射线衍射(XRD)分析。表面镀 Cu-Ag 后制成的电磁屏蔽涂料,其屏蔽性能可达 -40dB;表面镀镍后,制得了性能良好的吸波材料^[11]。杜玉成等利用化学镀层的吸波特性,研究了制备隐形材料的过程^[12]。以空心微珠为基核,表面沉积纳米金属(Cu、Ni)微粒及纳米级 TiO_2 微粒的复合材料,所制备的涂层具有较好的隐形功能、质轻(是纳米金属粉的 1/7)、光学性能和化学性能稳定,可作为航空、军事领域较理想的吸波隐形材料。化学镀镍合金的空心微珠也是一种微波吸收剂,镀后微珠具备了高的介电特性^[13]。

李延生等认为^[14],水合钛离子(偏钛酸)包膜空心微珠的机理是:水合钛离子带正电,空心玻璃微珠带负电,在水解及沉积的过程中通过静电吸引而包膜。当静电荷被中和完毕后,则是分子间的范德华力起主要作用。以粉煤灰空心微珠为基体,以硝酸铁、硝酸钡和柠檬酸为原料,用溶胶-凝胶法在空心微珠表面包覆铁钒氧体涂层,也可作吸波材料^[15]。有研究者通过 SEM 观察,考察了影响粉末化学镀镍层形貌和均匀性的因素,结果是:适量的稳定剂、镀覆温度、pH 值及搅拌方式^[16]。在空心微珠表面化学镀 Ni-Co-P 合金通常是以 PdCl_2 为活化剂,所得镀层光亮、均匀,包覆完整^[17]。而通过 SEM、EDX 分析,表明以 AgNO_3 取代贵金属盐 PdCl_2 作为活化剂、 H_2PO_2^- 取代 Sn^{2+} 作为还原剂,在空心微珠表面包覆 Ni-Co-P 合金或 Ni-P 合金已经取得了成功^[18-20]。表面镀银的空心微珠既可以用作吸波材料^[21],也可以制备高散射率 PIV (Partical Image Velocimetry) 实验用示踪粒子^[22]。

2.2 制备发泡材料

空心微珠(漂珠)作为发泡剂的原理是:当一定量漂珠进入增稠的铝液中时,约 80% 的漂珠内气体因受热膨胀而使漂珠爆裂,释放出的气体发泡,爆裂的碎片及一部分未爆裂的微珠作为轻质颗粒在铝液中机械占位。由于漂珠系硅质球,与铝液润湿性差,不利于弥散分布。实验表明^[23],当加入量超过 20%、搅拌时间超过 10min 时,则出现漂珠聚集上浮、与铝液分层的现象,使发泡失败。漂珠经化学镀镍处理后,与铝液的润湿性改善,发挥发泡和机械占位的效能,从而提高了空隙率和均匀度。相比之下,经表面处理的空心微珠容易在铝液中弥散分布,且发泡时

间延长,发泡工艺更便于控制。空隙大小及分布的均匀性改善,空隙率由60%提高到72%。

2.3 制备优质填料

空心玻璃微珠的粒径有一定的分布,使用硅烷偶联剂进行表面改性后,能够使微珠的表面由亲水变为亲油,并在一定程度上提高了其补强性能^[24]。选取适当的偶联剂及配合比,可以满足橡胶制品不同的性能要求^[25]。硅烷偶联剂改性工艺是^[26]:将硅烷偶联剂 KH-570 配成溶液,搅拌均匀。将溶液滴入烘干的空心微珠中,搅拌 40~60min,使之充分包覆。将处理后的微珠放入烘箱中,在 80℃ 恒温 3h,即得到性能改善的填料。用此填料填充 UP 树脂浇筑体、GFRP,使其各项力学性能均得以提高。

2.4 制备催化剂

张新荣等^[27]研究了以四异丙醇钛、异丙醇铝为原料,以空心玻璃微球为载体,用溶胶-凝胶法制备可漂浮附载型复合光催化剂 $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{beads}$ 的过程。用该光催化剂降解有机磷农药,并与光催化剂 Degussa P-25 TiO_2 的光活性进行比较。结果表明,附载型复合光催化剂的活性显著提高,其最高光活性是同样降解条件下、同样含量 Degussa P-25 TiO_2 光活性的 1.4 倍,且 $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 组分摩尔比存在最佳值。实验研究了 $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{beads}$ 对有机磷农药的吸附性,并用 XRD 和 TEM 对附载型复合光催化剂进行了表征。此法所制得的 $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{beads}$ 光催化剂不仅活性显著增强,而且附载牢固,寿命长,且该光催化剂可漂浮在水面,方便回收,便于重新利用,在实现大规模有机污染物的阳光治理方面具有良好的应用前景。采用氯化亚锡和氯化钡进行敏化-活化处理,也可以使空心微珠表面具有催化活性。

3 结 语

粉煤灰空心微珠是一种空心、内含负压气体的微小玻璃体,具有抗压强度高、耐火度高、电阻率高、耐腐蚀率高、热传导系数低和热收缩系数小等特性,因而广泛应用于建筑建材、化学工业、物理技术等众多领域。表面改性技术赋予了空心微珠特殊的电、磁、光学性能,改性后的微珠可应用于发泡材料、铝基材料、润滑材料、催化技术以及航空航天、隐身材料、高反光材料等高科技领域,以上只是粉煤灰空心微珠应用的有代表性的几个方面。空心微珠的开发属于废物利用、一举多得之措施。可以预见,随着人们对空心微珠的全面认识和环保意识的加强,空心微珠的研究将会更加深入广泛,会有更多的功能得到开发和应用,甚至会有意想不到的成果和惊喜。

[参 考 文 献]

- [1] 阎洪. 化学气相沉积层的技术和应用[J]. 稀有金属与硬质合金, 1999, 27(1): 45-48
- [2] Silvain J F, Bobet J L, Heintz J M. Electroless deposition of copper onto alumina sub-micronic powders and sintering[J]. Composites: Part. A, 2002, 33(10): 1387-1390
- [3] Kishimoto S, Shinya N. Mechanical property of metallic closed cellular

materials containing organic material for passive damping and energy-absorbing systems[J]. J. of Intelligent Material and Structures, 2001, 12(4): 271-275

- [4] Jiang G, Gilbert M, Hitt D J, et al. Preparation of nickel coated mica as a conduction filler[J]. Composites A, 2002, 33(5): 745-751
- [5] Li Jianfeng, Ding Chuanxian. Improvement in the properties of plasma sprayed chromium carbide coatings using nickel-calc powders[J]. Surface and Coating Technology, 2000, 130(1): 15-19
- [6] 姜晓霞. 化学镀理论及实践[M]. 北京: 国防工业出版社, 2000. 3-4
- [7] Shukla S, Seal S, Rahaman Z, et al. Electroless copper coating of cenosphere using silver nitrate activator[J]. Materials Lett, 2002, 57(1): 151-156
- [8] 唐耿平, 程海峰, 赵建峰, 等. 空心微珠表面改性及其吸波特性[J]. 材料工程, 2005, 49(6): 11-12
- [9] 葛凯勇, 王群, 毛倩瑾, 等. 空心微珠表面改性及其吸波特性[J]. 功能材料与器件学报, 2003, 9(1): 67-70
- [10] 毛倩瑾, 于彩霞, 葛凯勇, 等. 粉煤灰空心微珠的改性及其吸波特性[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2005, 45(12): 1672-1675
- [11] 毛倩瑾, 于彩霞. 空心微珠表面金属化及其电磁防护性能研究[J]. 北京工业大学学报, 2003, 29(1): 108-112
- [12] 杜玉成, 龚先政, 黄坤良. 空心微珠为基核的纳米隐形材料的制备研究[J]. 矿冶, 2002, 11(1): 71-73
- [13] Jia Zhiyong, Wang Qun, Zhou Meiling, et al. Microwave absorbing properties of Ni-Co coating of fly-ash hollow microspheres[J]. Journal of Functional Materials, 2006, 37(1): 143-145
- [14] 李延升, 马承银. 水合钛离子包膜空心玻璃微珠机理的研究[J]. 中国粉体技术, 2004, 10(5): 8-11
- [15] 曾爱香, 熊惟皓, 王采芳. 溶胶-凝胶法制备空心微珠表面钼铁氧体包覆层的研究[J]. 材料保护, 2004, 37(9): 19-20
- [16] 凌国平. 影响空心玻璃微珠化学镀镍均匀性的因素[J]. 表面技术, 2004, 33(4): 19-21
- [17] 刘家琴, 吴玉程, 薛茹君. 空心微珠表面化学镀 Ni-Co-P 合金[J]. 物理化学学报, 2006, 22(2): 239-243
- [18] 徐坚, 熊惟皓, 曾爱香, 等. NiCoP 合金包覆空心微珠粉体的制备[J]. 宇航材料工艺, 2004, 34(5): 49-52
- [19] 曾爱香, 何小川, 陈东初. 空心微珠表面化学镀 Ni-P 合金镀层的研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2004, 1(3/4): 92-96
- [20] 徐坚, 熊惟皓, 曾爱香, 等. 空心微珠表面化学镀 Ni-Co-P 合金镀层研究[J]. 材料保护, 2004, 37(4): 16-17
- [21] 王宇, 张骁勇, 毛丽, 等. 空心玻璃微珠化学镀银的研究[J]. 材料科学与工程学报, 2004, 22(5): 753-756
- [22] 蔡楚江, 沈志刚, 肖昆, 等. 一种高散射率 PIV 实验用示踪粒子的制备[J]. 实验流体力学, 2005, 19(4): 65-68
- [23] 吴炳尧, 颜肖龙, 华翔, 等. 空心微珠表面处理对发泡效果的影响[J]. 特种铸造及有色合金, 1996, 17(4): 12-14
- [24] 胡广君, 钱建明, 张立群, 等. 新型橡胶填料——空心玻璃微珠[J]. 特种橡胶制品, 2002, 23(6): 15-17
- [25] 杜玉成, 刘燕琴, 黄坤良. 空心微珠复合材料在橡胶中的应用研究[J]. 非金属矿, 2001, 24(6): 33-34
- [26] 张东兴, 黄龙男, 王荣国, 等. 硅烷偶联剂对滑石粉、空心微珠表面改性的研究[J]. 纤维复合材料, 2000, 15(2): 10-12
- [27] 张新荣, 杨平, 赵梦月. 附载型复合光催化剂 $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3/\text{beads}$ 降解有机磷农药[J]. 环境科学研究, 2001, 14(2): 36-40