

一种在氧化物陶瓷粉体表面包覆金属纳米粒子的方法

技术领域

本发明具体涉及一种在氧化物陶瓷粉体表面包覆金属纳米粒子的方法，属于材料加工工程领域。

背景技术

在陶瓷粉体，特别是氧化铝 (Al_2O_3)、氧化锆 (ZrO_2)、氧化硅 (SiO_2)、四氧化三铁 (Fe_3O_4) 等氧化物粉体表面包覆一层一种或几种异相金属纳米粒子，可以同时具备金属包覆壳和陶瓷核的性能，降低粉体团聚效应及各物相（特别是金属和陶瓷）之间的偏聚，赋予氧化物粉体新的性能，如催化性能、电磁性能等，或者有效改变粉体的表面性能，如电化学性能和烧结过程中的扩散能力。因此包覆技术的开发及在结构与功能陶瓷等多领域的应用受到了广泛关注。

目前金属包覆陶瓷型粉体的制备方法主要有机械混合法、溶胶凝胶法、化学镀法和化学气相沉积法等。其中机械混合法最为简单，但对密度性质差别较大的粉体通常难以混合均匀。溶胶凝胶法是将原料分散在溶剂中，通过水解形成溶胶及凝胶，经过干燥和热处理获得所需纳米粒子材料的方法。Rodeghiero 等人就曾采用溶胶凝胶法在获得了 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 粉体。他们将溶胶凝胶处理后的粉体在 H_2 气氛中热处理 1 小时，将 Ni 盐还原为 Ni ，后将粉体在 $1350\sim 1400^\circ\text{C}$ 的温度条件下热压烧结 2~4 小时，获得了致密的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Ni}$ 复合材料 (Materials Science and Engineering A, 1995, 195, pp151~161)。虽然与固相反应相比，溶胶凝胶法中的化学反应更容易进行，且合成温度较低，但后续的高温热处理（煅烧晶化及还原得到金属相）往往温度较高，易引起粉体团聚及金属相的微烧结。

化学镀通过无外加电场的电化学过程对粉体进行包覆，具有设备简单、镀层性能可设计等优点，是应用较为广泛的一种方法。曹晓国等人采用化学镀法，以甲醛为还原剂，在水/乙醇介质中将银包覆在 Fe_3O_4 粉体表面。测试结果表明，在 Fe_3O_4 粉体表面包覆的均匀、完整的银层有效提高了 Fe_3O_4 粉体的体剂电导率。

(材料工程, 2007, 4, pp57~60)。Mehmet Uysal 等人采用电镀法获得了 Ni 包覆的 Al_2O_3 粉体。他们首先是在 SnCl_2 溶液中对 Al_2O_3 粉体进行预处理以提高 Al_2O_3 粉体的表面活性，然后以 NiCl_2 为 Ni 源，通过控制溶液的 PH 值， NiCl_2 浓度等工艺参数，在 Al_2O_3 粉体表面包覆了均匀分布的 Ni 纳米粒子 (Ceramics

International, 2013, 39, pp5485-5493)。但粉体化学镀具有一定的特殊性。要实现表面改性层的均匀沉积,粉体表面应具有良好的催化活性,对于陶瓷等不具有表面催化活性的粉体,应进行必要的预处理使之活化;同时,为使粉体能在镀液中均匀分散,镀液应具有一定的稳定性以免自发分解。因此,其应用范围受到一定的限制。

化学气相沉积法通过原料气体在颗粒表面聚集反应而形成固态沉积物,从而达到对粉体颗粒的包覆效果。蒋永等采用化学气相沉积法在粒径为 200nm 的 LiFePO_4 粉体表面包覆了碳层(硅酸盐学报, 2008, 36, pp1295~1299)。Zhang 等人采用化学气相沉积法,以金属有机物为原料,先将原料加热挥发,以 Ar 气带入到高温反应室中,通过高温分解在氧化铝表面包覆了 Ni 纳米粒子。但在较高的包覆温度下,纳米粒子容易团聚和长大,从而导致粉体烧结后的硬度和强度降低(Journal of the European Ceramic Society, 2014, 34, pp435-441)。

发明内容

本发明的目的在于提供一种在氧化物陶瓷粉体表面均匀包覆金属纳米粒子的方法,通过事先将金属有机原料和包覆粉体混合,在反应室加热的过程中实现金属纳米粒子的均匀包覆,降低包覆温度,提高分散的均匀性。

为实现上述技术目的,本发明采取如下技术方案:一种在氧化物陶瓷表面包覆金属纳米粒子的方法,包括如下步骤:

(1) 将氧化物陶瓷粉体与金属有机原料按照重量比(1:1)~(10:1)进行配料,研磨混合 1~3h 得到混合粉体,将研磨后的混合粉体放置于旋转式反应器中,启动旋转反应器使其旋转;

(2) 向旋转反应器内通入氧气和氩气的混合气体,以 5~10°C/min 的速率升温至 400~500°C 后,保温 0.5~2h,使金属有机原料氧化为金属氧化物,然后关闭氧气和氩气的气体进气阀门;

(3) 向旋转式反应器中通入还原性气体将步骤(2)中的金属氧化物还原为金属态纳米粒子,同时以 5~10°C/min 的速率降温,降至室温后,关闭还原性气体的进气阀门,停止旋转式反应器的旋转,打开仪器,取出粉体,过筛,收集粉体。

其中,所述的氧化物陶瓷粉体为 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 MgO 和 TiO_2 中的任意一种,粒径为 100nm~100 μm ,纯度大于 95%。

所述金属有机原料原料为烷基或者芳香基的烃基与金属原子结合形成的稳定有机金属化合物，其种类根据需要包覆的金属纳米粒子的种类进行选择，如当需要在氧化陶瓷粉体表面包覆镍纳米粒子时，所述的金属有机原料原料为二茂镍(NiCp_2)、四羟基镍($\text{Ni}(\text{CO})_4$)和醋酸镍($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)中的任意一种。

当需要在氧化陶瓷粉体表面包覆铜纳米粒子时，选用的金属有机原料可以为 $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ 。

当需要在氧化陶瓷粉体表面包覆钴纳米粒子时，选用的金属有机原料为二茂钴或羟基钴。

当需要在氧化陶瓷粉体表面包覆铁纳米粒子时，选用的金属有机原料为二茂铁。

具体地，步骤(2)中，通入的氧气和氩气的混合气体总压力为 200~1000 Pa，其中氧气的分压为 50~200 Pa，升温速度为 2~10°C/min，旋转反应器的旋转速率为 15~60 r/min。

步骤(3)中，所述的还原性气体为氢气、一氧化碳和甲烷中的任意一种，所述还原性气体的分压为 100~400 Pa。

优选地，步骤(3)中，所述的粉体过 50~200 目筛三次。

有益效果：本发明提供了一种能够在不同氧化物陶瓷粉体表面包覆均匀分布的金属纳米粒子的新方法。通过控制工艺条件和选择合适的金属有机原料，在不同氧化物陶瓷粉体表面包覆金属纳米粒子层，从而对粉体的表面形貌、导电性等进行调控，使材料的利用率、产品的可靠性得到大大提高，制备周期短、能耗低、环境友好，生产成本显著降低，从而具有良好的产业前景。通过将氧化物陶瓷粉体与金属有机原料预先混合，提高了金属纳米粒子包覆的均匀性；另外在加热过程中，同时进行金属纳米粒子的氧化分解，降低了在高温下反应时间，避免了金属纳米粒子的粗化和长大。

附图说明

图 1 实施例 1 中 Al_2O_3 粉体包覆 Ni 纳米粒子的 X 射线衍射图谱：(a)包覆前，(b)包覆后；

图 2 实施例 1 中 Al_2O_3 粉体包覆 Ni 纳米粒子的透射电镜照片；

图 3 实施例 3 中 ZrO_2 粉体包覆 Ni 纳米粒子后的 X 射线衍射图谱；

图 4 实施例 3 中 ZrO_2 粉体包覆 Ni 纳米粒子的透射电镜照片。

具体实施方式

以下为本发明的优选实施方式，仅用于解释本发明，而非用于限制本发明，且由该说明所作出的改进都属于本发明所附权利要求所保护的范围。

实施例 1 Al_2O_3 粉体表面包覆 Ni 纳米粒子。

首先将普通商用 5g Al_2O_3 粉体（粒径为 500nm）和 0.5g $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 混合后，放入旋转反应器中，将反应器旋转，旋转速率为 45r/min。通入氧气和 Ar 的混合气体，混合气体的总压力为 1000Pa，其中氧气的分压为 100Pa。升温速率为 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升温至温度为 450°C 后保温 45min，使 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 氧化为氧化镍，然后关闭氧气供应阀门，通入一氧化碳将金属氧化物氧化镍还原为金属态纳米粒子。一氧化碳的分压为 200Pa，还原反应时间为 45min，然后开始降温，降温速率为 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 。降至室温后，关闭气体阀门，停止仪器旋转和反应器的加热，打开仪器，取出粉体，过 100 目筛三次，收集粉体。对收集的粉体进行表征，结果如图 1 和图 2 所示。其中，图 1 为 Al_2O_3 粉体包覆 Ni 纳米粒子的 X 射线衍射图谱，a 为包覆前，b 为包覆后，证明了 Al_2O_3 粉体成功包覆上了 Ni 纳米粒子。图 2 为 Al_2O_3 粉体包覆 Ni 纳米粒子的透射电镜照片，从图中可以看出，Ni 纳米粒子均匀地包覆在 Al_2O_3 粉体表面。

实施例 2 Al_2O_3 粉体表面包覆 Cu 纳米粒子。

首先将普通商用 5g Al_2O_3 粉体（粒径为 100nm）和 2g $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ (copper dipivaloylmethanate) 混合后，放入旋转反应器中，关闭旋转反应器的入料口阀门，启动旋转反应器旋转，旋转速率调节为 60r/min。然后通入氧气和氩气的混合气体，混合气体的总压力为 800Pa，其中氧气的分压为 50Pa。升温速率设置为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ，升温至 400°C 后保温 60min，使 $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ 氧化为氧化铜，然后关闭氧气供应阀门，通入甲烷将金属氧化物 CuO 还原为金属态纳米粒子。甲烷的分压为 100Pa，还原反应时间为 60min，然后开始降温，降温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。降至室温后，关闭一氧化碳进气阀门和氩气进气阀门，停止仪器旋转和反应器的加热，打开仪器，取出粉体，过 200 目筛三次，收集粉体。

实施例 3 ZrO_2 粉体表面包覆 Ni 纳米粒子。

首先将普通商用 5g ZrO_2 粉体（粒径为 $10\mu\text{m}$ ）和 5g NiCp_2 (nickelocene) 混合

后,放入旋转反应器中,将反应器旋转,旋转速率为 15r/min。通入氧气和 Ar 的混合气体,混合气体的总压力为 800Pa,其中氧气的分压为 200Pa。升温速率为 7°C/min,升温至温度为 450°C 后保温 30min,从而将 NiCp₂ 氧化为 NiO,然后关闭氧气供应阀门,通入氢气将金属氧化物 NiO 还原为金属态纳米粒子。氢气的分压为 400Pa,还原反应时间为 30min,然后开始降温,降温速率为 7°C/min。降至室温后,关闭气体阀门,停止仪器旋转和反应器的加热,打开仪器,取出粉体,过 100 目筛三次,收集粉体。对收集的粉体进行表征,结果如图 3 和图 4 所示。其中,图 3 为 ZrO₂ 粉体包覆 Ni 纳米粒子的 X 射线衍射图谱,证明了 ZrO₂ 粉体成功包覆上了 Ni 纳米粒子。图 4 为 ZrO₂ 粉体包覆 Ni 纳米粒子的透射电镜照片,从图中可以看出, Ni 纳米粒子均匀地包覆在 ZrO₂ 粉体表面。

实施例 4 TiO₂ 粉体表面包覆 Co 纳米粒子。

以在 TiO₂ 粉体表面包覆 Co 纳米粒子为例,首先将普通商用 5g TiO₂ 粉体(粒径为 50μm)和 2g CoCp₂(Cobaltocene)混合后,放入旋转反应器中,将反应器旋转,旋转速率为 60r/min。通入氧气和 Ar 的混合气体,混合气体的总压力为 200Pa,其中氧气的分压为 50Pa。升温速率为 10°C/min,升温至温度为 400°C 后保温 15min,从而将 CoCp₂ 转化为氧化钴,然后关闭氧气供应阀门,通入甲烷将金属氧化物氧化钴还原为金属态纳米粒子。甲烷的分压为 100Pa,还原反应时间为 15in,然后开始降温,降温速率为 10°C/min。降至室温后,关闭气体阀门,停止仪器旋转,打开仪器,取出粉体,过 50 目筛三次,收集粉体。

实施例 5 SiO₂ 粉体表面包覆 Fe 纳米粒子。

以在 SiO₂ 粉体表面包覆 Fe 纳米粒子为例,首先将普通商用 5g SiO₂ 粉体(粒径为 100μm)和 1g FeCp₂(ferrocene)混合后,放入旋转反应器中,将反应器旋转,旋转速率为 60r/min。通入氧气和 Ar 的混合气体,混合气体的总压力为 800Pa,其中氧气的分压为 10Pa。升温速率为 8°C/min,最终反应温度为 500°C,保温时间为 30min,从而将 FeCp₂ 氧化为氧化铁,然后关闭氧气供应阀门,通入一氧化碳将氧化铁还原为金属态纳米粒子。一氧化碳的分压为 200Pa,还原反应时间为 30min,然后以 8°C/min 的速率降温。降至室温后,关闭气体阀门,停止仪器旋转,打开仪器,取出粉体,过 50 目筛三次,收集粉体。

实施例 6 MgO 粉体表面包覆 Co 纳米粒子。

以在 MgO 粉体表面包覆 Co 纳米粒子为例,首先将普通商用 6g MgO 粉体

(粒径为 $50\mu\text{m}$) 和 2g CoCp_2 (Cobaltocene)混合后,放入旋转反应器中,将反应器旋转,旋转速率为 60r/min 。通入氧气和 Ar 的混合气体,混合气体的总压力为 600Pa ,其中氧气的分压为 150Pa 。升温速率为 6°C/min ,升温至温度为 400°C 后保温 20min ,从而 CoCp_2 被氧化为氧化钴,然后关闭氧气供应阀门,通入甲烷将金属氧化物 Co_2O_3 还原为金属态纳米粒子。甲烷的分压为 100Pa ,还原反应时间为 15in ,然后开始降温,降温速率为 10°C/min 。降至室温后,关闭气体阀门,停止仪器旋转,打开仪器,取出粉体,过 50 目筛三次,收集粉体。

实施例 7 SiO_2 粉体表面包覆 Ni 纳米粒子。

以在 SiO_2 粉体表面包覆 Ni 纳米粒子为例,首先将普通商用 5g SiO_2 粉体(粒径为 $100\mu\text{m}$)和 $3\text{g Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 混合后,放入旋转反应器中,将反应器旋转,旋转速率为 50r/min 。通入氧气和 Ar 的混合气体,混合气体的总压力为 800Pa ,其中氧气的分压为 15Pa 。升温速率为 8°C/min ,最终反应温度为 500°C ,保温时间为 30min ,从而 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 被氧化为氧化镍,然后关闭氧气供应阀门,通入一氧化碳将氧化镍还原为金属态纳米粒子。一氧化碳的分压为 200Pa ,还原反应时间为 30min ,然后以 8°C/min 的速率降温。降至室温后,关闭气体阀门,停止仪器旋转,打开仪器,取出粉体,过 50 目筛三次,收集粉体。

1、一种在氧化物陶瓷表面包覆金属纳米粒子的方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 将氧化物陶瓷粉体与金属有机原料按照重量比(1:1)~(10:1)进行配料，研磨混合 1~3h 得到混合粉体，将研磨后的混合粉体放置于旋转式反应器中，启动旋转反应器使其旋转，其中，所述的金属有机原料为烷基或者芳香基的烃基与金属原子结合形成的稳定有机金属化合物；

(2) 向旋转反应器内通入氧气和氩气的混合气体，以 5~10℃/min 的速率升温至 400~500℃后，保温 0.5~2h，使金属有机原料氧化为金属氧化物，然后关闭氧气和氩气的气体进气阀门；

(3) 向旋转式反应器中通入还原性气体将步骤(2)中的金属氧化物还原为金属态纳米粒子，同时以 5~10℃/min 的速率降温，降至室温后，关闭还原性气体的进气阀门，停止旋转式反应器的旋转，打开仪器，取出粉体，过筛，收集粉体。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的氧化物陶瓷粉体为 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 MgO 和 TiO_2 中的任意一种，粒径为 100nm~100μm，纯度大于 95%。

3、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的金属有机原料为二茂镍、四羟基镍和醋酸镍中的任意一种。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的金属有机原料为 $\text{Cu}(\text{DPM})_2$ 。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的金属有机原料为二茂钴或羟基钴。

6、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述的金属有机原料为二茂铁。

7、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤(2)中，通入的氧气和氩气的混合气体总压力为 200~1000 Pa，其中氧气的分压为 50~200 Pa，旋转反应器的旋转速率为 15~60 r/min。

8、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤(3)中，所述的还原性气体为氢气、一氧化碳和甲烷中的任意一种，所述还原性气体的分压为 100~400 Pa。

9、根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，步骤（3）中，所述的粉体过 50~200 目筛三次。