图 4　亲水化处理前后的 cBN 试验原料样品的润湿角

Fig.4　Wetting angles of the experimental cBN samples

效润湿角。显然，此处样品所显示的亲水性已经非常强，以至于液固界面的铺展过程也能自发进行，去离子水可以主动浸润界面。以上测试证实 Piranha 洗液可以非常有效的提高 cBN 表面的亲水性。

2.3　包覆样品的形貌

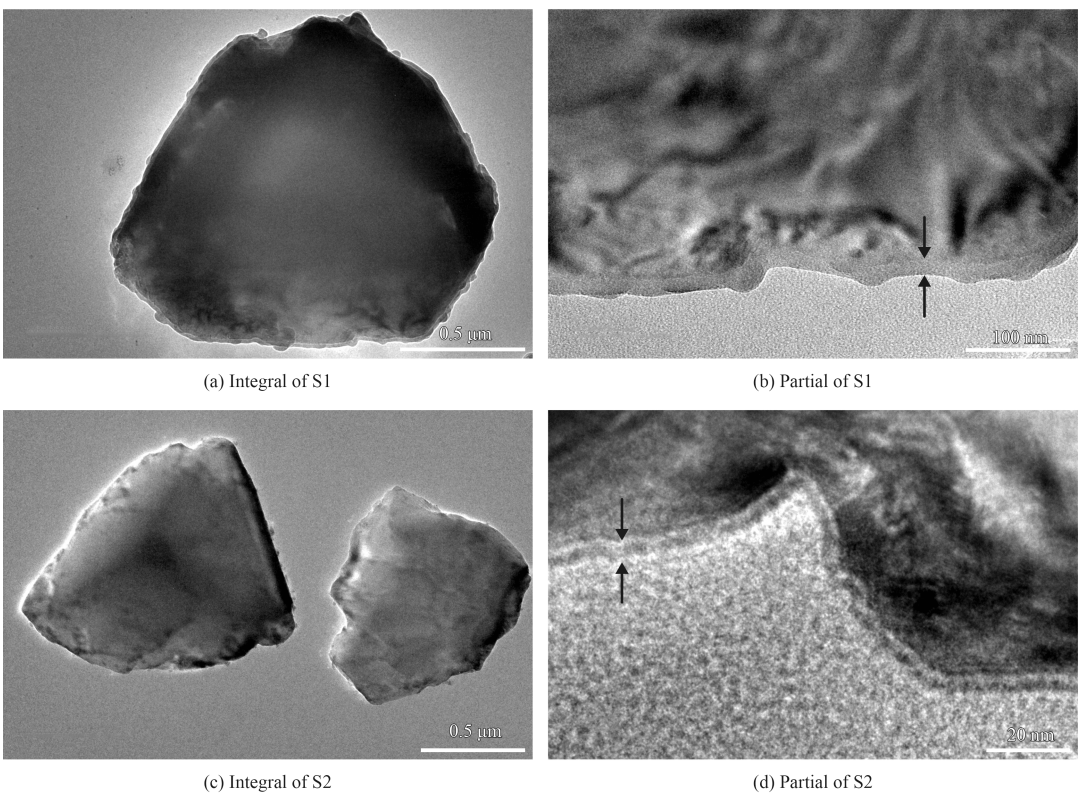
S1 和 S2 组的 TEM 表征结果如图 5 所示，SEM 表征结果则如图 6 所示。图 5 可以看出，S1 组试验条件下，cBN 粉体包裹了厚度约 20 nm 的 SiO_2 包覆层，并且该包覆致密且连续，厚度比较均匀，图 5(a)中包覆粉体的整体形貌光滑。在 S2 组的试验条件下，cBN 粉体的 SiO_2 包覆层厚度约为 3~4 nm，包覆层也较为致密连续，厚度也比较均匀，图 5(c)中包核粉体的毛刺略为增加。

图 6(a)(b)为 S1 组的立方氮化硼-氧化硅微/纳米包核产品，和 cBN 原料(图 1)相比，包覆层均匀覆盖整个 cBN 颗粒，颗粒原来尖利的棱角消失，二氧化硅涂层厚度遮盖几乎大部分 cBN 的表面细节。图 6(c)(d)的 S2 组的立方氮化硼-氧化硅微/纳米包核产品，其包覆层相对薄，还是保持了 cBN 的棱角分明的形貌特征。

根据经典形核理论，SiO_2 在非自发成核时，基底的曲率也可以等效为润湿角的一部分，从而影响表观润湿，对形核有利。

基于 Wenzel 模型[11]，非光滑界面的表观润湿角θ^*和本征润湿角θ之间的关系如式(4)所示：

$$\cos\theta^* = \frac{f(\gamma_{CL} - \gamma_{CS})}{\gamma_{SL}} = f\cos\theta \tag{4}$$

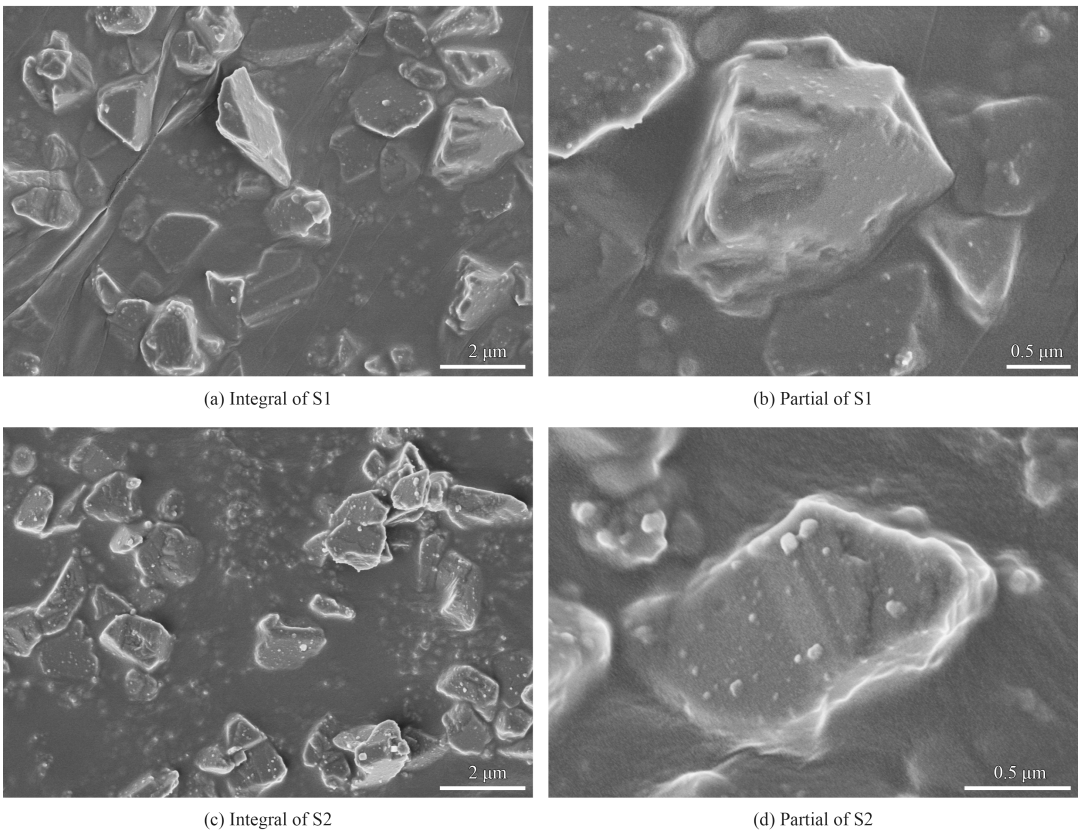


(a) Integral of S1　　(b) Partial of S1

(c) Integral of S2　　(d) Partial of S2

图 5　S1 组和 S2 组的包核 cBN 粉体样品的 TEM 整体与局部形貌

Fig.5　Integral and partial TEM morphologies of coated cBN powder of sample S1 and S2



(a) Integral of S1 (b) Partial of S1

(c) Integral of S2 (d) Partial of S2

图 6 S1 组和 S2 组的包核 cBN 粉体样品的 SEM 整体与局部形貌

Fig.6 Integral and partial SEM morphologies of coated cBN powder of sample S1 and S2

其中：γ_{SL}，γ_{CL}，γ_{CS} 分别为晶胚/液相、基底/液相和基底/ 晶胚界面的比界面能。f 为基底界面的粗糙系数，代表其凹凸不平的程度，为实际表面积与投影面积之比。显然，界面的细微起伏结构可以影响表观润湿角θ^*。在非光滑界面的非自发形形核中，界面处的实际异质形核功$\Delta G^*_{非}$由式(5)给出：

$$\Delta G^*_{非} = \frac{16\pi\gamma_{LS}^3 f^3}{3\Delta g_v^2} \cdot \frac{(1-\cos\theta^*)^2(2+\cos\theta^*)}{4} \quad (5)$$

其中，γ_{LS} 为晶胚/液相比界面能，Δg_v 为固、液单位体积的自由能差，θ^*为晶胚与基底的表观润湿角。在 cBN 表面的不同部位，表观润湿角θ^*会根据具体部位凹凸不平程度的不同而变化，越是凹凸不平的位置越有利于此处的形核与包覆的生长，由此可以解释在 SEM 形貌观察中所发现的 cBN 粉体边缘光滑化，棱角消失的现象。

2.4 包覆样品硅源利用率的估算

在 TEM 表征的基础上，通过样品的形貌对给定工艺下的硅源利用率ξ进行估算。对于文中作为硅源的 TEOS 原料有多少以非自发形核的方式发生反应并包覆在 cBN 粉体上，以包覆后形成的微纳米核壳结构产物中的硅元素含量与加入 TEOS 原料时的硅元素含量的比值来研判。其中前者以电镜下氧化硅包覆层的厚度作为依据换算得来。由于 cBN 颗粒电镜下大部分为近似立方体的多面体，故在几何上近似为正方体处理，其对角线长近似为其粒度，通过覆层厚度计算硅元素占整体的质量比，则有硅源利用率ξ，如式(6)所示：

$$\xi = \frac{V_{shell}\ \rho_{SiO_2}}{V_{core}\ \rho_{cBN}} \cdot \frac{Ar_{(Si)}}{Mr_{(SiO_2)}} \cdot \frac{m_{(TEOS)}}{m_{(cBN)}} \cdot \frac{Ar_{(Si)}}{Mr_{(TEOS)}} \quad (6)$$

其中 $Ar_{(Si)}$是硅的原子量；$Mr_{(TEOS)}$是 TEOS 的分子量，$Mr_{(SiO_2)}$是 SiO_2 的分子量；$m_{(TEOS)}$和 $m_{(cBN)}$分别是试验组中所加 TEOS 和 cBN 的质量；ρ_{SiO_2}和 ρ_{cBN}分别是 SiO_2 和 cBN 的密度；V_{shell} 是试验最终制得的微纳米核壳结构中氧化硅壳层的体积，V_{core} 则为 cBN 核的体积。代入上式经计算，S1 试验组的ξ_1=29%，S2 试验组的

ξ_2=85%。结果表明，尽管元素硅的初始加入量和最终包覆量近似在一个数量级上，但是并非全部反应并包覆，证明 TEOS 原料只有一部分参与反应。在文中试验工艺下，TEOS 的利用率ξ会随着 TEOS 投料浓度的比值发生较大变化，若投料浓度高，则 TEOS 流失率也高，利用率更低。

结合电镜观测证据，可以认为未参与包覆的 TEOS 大部分应分散在反应液中，以直径远小于滤纸滤孔的滤过性胶体粒子或者溶质的形式，在洗涤过滤操作中穿过滤纸而流失，一小部分生成直径大到无法穿透滤纸而流失，并在电镜下可以观测到的自发形核杂质。

2.5　包覆样品的成分分析

样品的 EDS 扫描测试扫描结果如表 2。S1 和 S2 组均检测到了硼、氮、硅、氧 4 种元素。S1 组样品的硅元素含量(质量分数)约为 1.57%，S2 组硅元素含量 0.52%，两者硅含量比大约为 3∶1，S1 组的硅元素含量大约为 S2 组的数倍，此含硅量结果与前面图 4 中的 TEM 的结果可以大致对应。

表 1　EDS 测试结果

Table 1　Results of the EDS scanning for samples　(*w*/%)

Element	S1	S2
B	42.12	41.92
N	49.35	53.85
O	6.96	4.68
Si	1.57	0.52

2.6　包覆样品的红外光谱分析

图 7 是样品的红外吸收光谱。在图中位于 1 106 cm^{-1} 附近的吸收峰属于立方氮化硼的 TO 声子振动模式吸收，位于 1 043 cm^{-1} 的吸收峰是立方氮化硼的余辉带光谱吸收峰[16]。另外在 3 446 cm^{-1} 的吸收峰是 cBN 上 SiO_2 包覆层中表面吸收的水分子的吸收峰，1 243 cm^{-1} 附近峰形较宽的吸收带是 Si—O—Si 反对称伸缩振动峰。此处试样 S1 明显要比试样 S2 的峰形更宽阔，说明吸收更严重，证明了氧化硅的含量更高。1 633 cm^{-1} 是络合在氧化硅包覆层中的结晶水的 H—O—H 弯曲振动峰，2 800 cm^{-1} 附近的残余的极为微弱的小峰应该是残留的有机物的特征峰，804 cm^{-1} 以及向右的一系列杂峰都是 Si—O 的特征峰，此外右侧还出现了 476 cm^{-1} 的吸收峰，也为 Si—O 的弯曲振动吸收

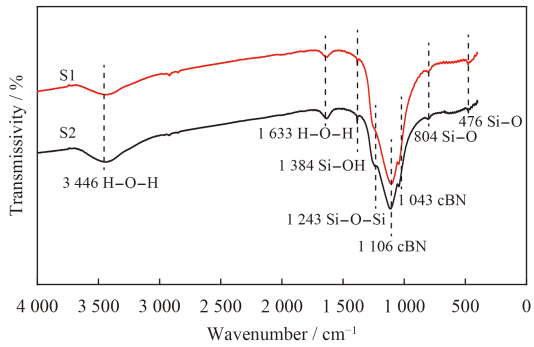


图 7　包核 cBN 粉体样品 S1 和 S2 的 FTIR 图

Fig.7　FTIR spectra of coated cBN of S1 and S2

峰，1 384 cm^{-1}处的狭窄小峰可能是 Si—OH 的特征峰[17]。S1 和 S2 的红外光谱图具有性质完全一样只是强度略有细小差别的氧化硅特征峰。

2.7　包覆样品的物相分析

样品 S1 和样品 S2 的 XRD 图谱如图 8 所示。两者的 XRD 峰全部来自立方氮化硼，皆未显示氧化硅的衍射峰，结合 FTIR 和 EDS 的表征结果，样品中唯一的晶态物质是立方氮化硼，样品所含的氧化硅只能以非晶态方式存在。

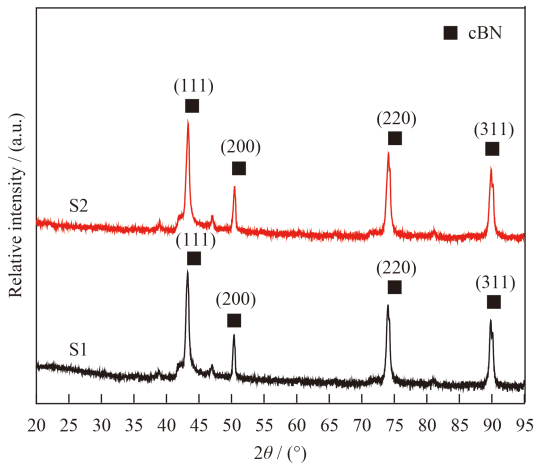


图 8　包核 cBN 粉体样品 S1 和样品 S2 的 XRD 图谱

Fig.8　XRD patterns of the coated cBN samples S1 and S2

3　结　论

通过 Piranha 洗液对 cBN 完成羟基化处理，改善其极性，使其带有电荷并更容易在极性液体中分散的基础上，在乙醇溶液中，用正硅酸乙酯(TEOS)为原料、在氨水和少量水的作用下，通过尽可能降低反应速率，可以成功利用 Stober 法让硅醇以非自发形核的方式在经过亲水改性的 cBN 粉体表面聚合，制备出表面均匀包覆有硅氧

涂层的立方氮化硼-硅氧微/纳米核壳结构粉体，包核形貌良好，包覆层厚度可由 TEOS 加入量的不同而调整。

参考文献

[1] 王光祖. 立方氮化硼(cBN)特性综述[J]. 超硬材料工程, 2005, 17(5): 41-45.
WANG G Z. Summarization about the peculiarities of cBN[J]. Superhard Material Engineering, 2005, 17(5): 41-45 (in Chinese).

[2] 谭俊, 蔡志海, 张平, 等. 立方氮化硼薄膜的制备与表征[J]. 中国表面工程, 2002, 15(2): 16-20.
TAN J, CAI ZH H, ZHANG P, et al. Preparation and characterization of cubic boron nitride thin films[J]. China Surface Engineering, 2002, 15(2): 16-20 (in Chinese).

[3] 周曦亚, 李名英, 万杰, 等. 微晶玻璃结合CBN复合材料的研究进展[J]. 中国陶瓷, 2013, 49(10): 1-4.
ZHOU X Y, LI M Y, WAN J, et al. Research progress of CBN composites with glass-ceramic[J]. China Ceramics, 2013, 49(10): 1-4 (in Chinese).

[4] 葛庆飞. 立方氮化硼紫外光吸收光谱及能带的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2005.
GE Q F. The Study of the ultraviolet light absorption spectrum and energy band on cubic boron nitride[D]. Changchun: JiLin University, 2005 (in Chinese).

[5] NIU M, PHAM-HUY C, HE H. Core-shell nanoparticles coated with molecularly imprinted polymers: a review[J]. Microchimica Acta, 2016, 183(10): 2677-2695.

[6] ASHIK U P M, DAUD W M A W. Probing the differential methane decomposition behaviors of n-Ni/SiO_2, n-Fe/SiO_2 and n-Co/SiO_2 catalysts prepared by co-precipitation cum modified Stöber method[J]. Rsc Advances, 2015, 5(82): 67227-67241 (in Chinese).

[7] 骆华锋. 二氧化硅包覆磁性纳米粒子的制备与表征[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2012, 33(3): 225-228.
LUO H F. Preparation and characterization of silica-coated magnetic nanoparticles[J]. Journal of qingdao University of Science & Technology, 2012, 33(3): 225-228 (in Chinese).

[8] BRINKER C J, SCHERE G W. Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing[M]. San Diego: Academic Press, Boston 1990, 908.

[9] AUBERT T, GRASSET F, MORNET S, et al. Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes[J]. Journal of colloid and interface science, 2010, 341(2): 201-208.

[10] RAGAVAN K V, RASTOGI N K, THAKUR M S. Sensors and biosensors for analysis of bisphenol-A[J]. Trac Trends in Analytical Chemistry, 2013, 52(2): 248-260.

[11] 姜铸峰, 吴一, 邹正光, 等. 立方氮化硼粉体的表面活化改性及其影响的研究[J]. 中国陶瓷, 2016, 52(8): 52-57.
JIANG Z F, WU Y, ZOU Z G, et al. Research on surface activation modification and characterization of cubic boron nitride[J]. China Ceramics, 2016, 52(8): 52-57 (in Chinese).

[12] 李滋. 单分散二氧化硅微球的制备与表征[J]. 中国陶瓷, 2012, 48(6): 12-16.
LI Z. Preparation and characterization of monodisperse silica microspheres[J]. China Ceramics, 2012, 48(6): 12-16 (in Chinese).

[13] 梁志超, 詹学贵, 单国荣, 等. 硅氧烷的水解-缩聚反应动力学[J]. 高分子通报, 2006, 30(11): 31-35.
LIANG Z C, ZHAN X G, SHAN G R, et al. Siloxane hydrolysis-polycondensation reaction kinetics[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2006, 30(11): 31-35 (in Chinese).

[14] 隋学叶, 刘世权, 程新. 正硅酸乙酯的水解缩聚反应及多孔 SiO_2 粉体的制备[J]. 中国粉体技术, 2006, 12(3): 35-39.
SUI X Y, LIU SH Q, CHENG X. Hydrolysis condensation of TEOS and preparations of porous silica powder[J]. China Powder Science & Technology, 2006, 12(3): 35-39 (in Chinese).

[15] 郑浩勇, 王猛, 王修星, 等. 基于Wenzel模型的粗糙界面异质形核分析[J]. 物理学报, 2011, 60(6): 530-535.
ZHENG H Y, WANG M, WANG X X, et al. Rough interface heterogeneous nucleation model based on Wenzel[J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(6): 530-535 (in Chinese).

[16] 于美燕, 崔得良, 李凯, 等. 水热法合成立方氮化硼微晶[J]. 化学学报, 2005, 63(10): 909-912.
YU M Y, CUI D L, LI K, et al. Hydrothermal synthesis of cubic boron nitride crystals[J]. Acta Chimica Sinica, 2005, 63(10): 909-912 (in Chinese).

[17] 陈和生, 孙振亚, 邵景昌. 八种不同来源二氧化硅的红外光谱特征研究[J]. 硅酸盐通报, 2011, 30(4): 934-937.
CHEN H S, SUN Z Y, SHAO J C. Investigation on FT-IR spectroscopy for eight different sources of SiO_2[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2011, 30(4): 934-937 (in Chinese).

(责任编辑: 常青)