

月桂酸改性剂对氮化铝粉体抗水解性能的影响

孙 晶^{1,2}, 李 翔¹, 毛小建², 章 健², 王士维²

(1. 上海理工大学 材料与化学学院, 上海 200093; 2. 中国科学院 上海硅酸盐研究所, 关键陶瓷材料全国重点实验室, 上海 200050)

摘 要: 氮化铝(AIN)陶瓷具有优异的热学和电学性能, 在电子封装和集成电路领域展现出极为广阔的应用前景。然而, AIN 粉体易水解生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 并在陶瓷烧结过程中热解生成 Al_2O_3 , 造成 AIN 陶瓷氧含量升高和热导率下降, 这严重制约了 AIN 陶瓷的制备和实际应用。因此, AIN 粉体的表面改性对提升其抗水解性能至关重要。本研究使用聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG)与月桂酸(Lauric Acid, LA)对 AIN 粉体进行表面改性以提升其抗水解性能, 通过简单的湿法球磨工艺, 使 LA 包覆在 AIN 粉体表面。FT-IR 和 XPS 分析证实, LA 羧基($-\text{COOH}$)与 AIN 表面羟基氧化层发生类酯化反应, 形成化学键合的酯基。TEM 表征结果显示, 酯化改性后的 AIN 粉体表面形成了厚度为 12.2~16.1 nm 的包覆层。将改性后的 AIN 粉体置于 40 °C 水中 72 h 以上, 悬浮液 pH 维持在 9 以下, 物相结构和微观形貌均未发生变化。该包覆层化学性质稳定且具有低水溶性, 水分子难以扩散穿透包覆层引发水解反应。随着 LA 添加量增加, AIN 粉体抗水解性能显著提升。本研究为提升 AIN 粉体抗水解性能及制备高性能 AIN 陶瓷提供了新途径。

关 键 词: 月桂酸; 氮化铝粉体; 抗水解; 表面改性

中图分类号: TQ174 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2025)07-0826-07

Effect of Lauric Acid Modifier on the Hydrolysis Resistance of Aluminum Nitride Powders

SUN Jing^{1,2}, LI Xiang¹, MAO Xiaojian², ZHANG Jian², WANG Shiwei²

(1. School of Materials and Chemistry, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China; 2. State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 200050, China)

Abstract: Aluminum nitride (AlN) ceramics exhibit exceptional thermal and electrical properties, making them highly promising candidates for electronic packaging applications and integrated circuits. Nevertheless, the hydrolysis of AlN powder results in formation of $\text{Al}(\text{OH})_3$, which decomposes into Al_2O_3 during the subsequent sintering process. This reaction increases oxygen content, thereby degrading thermal conductivity of AlN ceramics and further imposing significant limitations on their processing and utilization. Consequently, surface modification of AlN powder is imperative to improve its hydrolysis resistance. In this work, a dual-agent modification strategy

收稿日期: 2025-02-17; 收到修改稿日期: 2025-04-02; 网络出版日期: 2025-04-09

基金项目: 国家自然科学基金(U23A6014, 52272076, 52072245, 62471089); 辽宁省科技计划联合计划项目(2024JH2/102600093)
National Natural Science Foundation of China (U23A6014, 52272076, 52072245, 62471089); Science and Technology Joint Plan Project of Liaoning Province (2024JH2/102600093)

作者简介: 孙 晶(2001-), 女, 硕士研究生. E-mail: sunjingwuhu@163.com

SUN Jing (2001-), female, Master candidate. E-mail: sunjingwuhu@163.com

通信作者: 李 翔, 教授. E-mail: xiangli@usst.edu.cn

LI Xiang, professor. E-mail: xiangli@usst.edu.cn

utilizing polyethylene glycol (PEG) and lauric acid (LA) was implemented through a straightforward wet ball-milling protocol, successfully forming a chemically bonded encapsulation layer on AlN particles. FT-IR and XPS analyses verified that carboxyl groups ($-\text{COOH}$) of LA engaged in esterification reactions with hydroxyl groups on the oxidized AlN surface, leading to formation of robust ester linkages. TEM images revealed a continuous encapsulation layer with a thickness ranging from 12.2 nm to 16.1 nm. Remarkably, the modified powder maintained a solution pH below 9 after 72 h immersion in water at 40 °C, with no discernible alterations in phase composition and microscopic morphology. This chemically stable and low-solubility encapsulation layer effectively obstructs water diffusion pathways, thereby suppressing hydrolysis kinetics. Enhanced hydrolysis resistance was positively correlated with LA dosage. This work proposes an innovative encapsulation-based paradigm for developing hydrolysis-resistant AlN powders and advancing high-performance ceramic fabrication.

Key words: lauric acid; aluminum nitride powder; hydrolysis resistance; surface modification

AlN 陶瓷因具备高热导率、低介电损耗、优异的绝缘性、无毒以及与半导体材料硅相匹配的热膨胀系数等特性^[1-4],成为高功率器件散热封装的理想材料^[5-6]。然而,AlN 粉体在水或潮湿环境中极易发生水解反应,生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 NH_3 ^[7-10],导致粉体的氧含量上升。而氧容易扩散到晶格内部,取代氮原子并形成铝空位,产生晶格缺陷,导致 AlN 陶瓷的热导率降低^[11-16]。因此,需要对 AlN 粉体表面进行改性,以提高其抗水解性能。

目前,提高 AlN 粉体抗水解性能的方法主要有物理包覆和化学改性。Morisada 等^[17]利用 SiO_2 在高温下升华的特点,在 AlN 粉体表面覆盖一层 SiO_2 薄膜,提高了粉体的抗水解性能。Ganesh 等^[18]使用 H_3PO_4 和 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 共同处理 AlN 粉体,处理后的粉体能在水中至少保持 72 h,晶体结构不发生变化。Zhang 等^[19]使用 H_3BO_3 有效地改性了 AlN 粉体表面,粉体在 70 °C、90%湿度环境下保存 30 d 后没有发生变化。Yu 等^[20]在乙醇中用 H_2SiO_3 改性 AlN 粉体,改性后粉体的表面覆盖了 3~18 nm 厚的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 保护层,可在 80~90 °C 水中稳定维持 72 h。虽然上述方法均提高了 AlN 粉体的抗水解性能,但依然存在一些问题。例如, H_3PO_4 和 $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ 价格高昂,限制了实际应用。同时,磷排放会严重腐蚀炉体,还易引发水体富营养化问题,对生态环境造成负面影响。此外,烧结 AlN 陶瓷时,难以有效去除体系中的 Si、P、B 等元素,导致 AlN 陶瓷的热导率显著降低。因此,基于上述问题,为优化 AlN 陶瓷性能,筛选适宜的试剂对 AlN 粉体表面进行改性处理成为目前研究的关键任务。

LA 作为一种饱和脂肪酸,组成元素中只含有 C、H、O,广泛用于各种表面活性剂的制造^[21-22],其价格低廉且无难以清除的杂质元素,十分适合用作 AlN 粉体表面改性剂。本研究拟采用 LA 作为表面

改性剂,为深入探究其对 AlN 粉体性能的影响,采用不同质量分数(1%~7%)的 LA 对 AlN 粉体表面进行改性处理,探究改性 AlN 粉体表面的化学环境及改性后粉体的抗水解性能和机理。此外,考虑到粉体在水中的分散特性对后续应用的重要性,在改性过程中添加了质量分数 2%的 PEG,以促进 AlN 粉体在水中的均匀分散。

1 实验方法

1.1 AlN 粉体的表面改性

以实验室合成的 AlN 粉体、 $\text{LA}(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH})$ (优级纯,上海凌峰化学试剂有限公司)、PEG6000 (化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司)、无水乙醇 (分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司)为主要原料。将 100 g AlN 粉体分散到 100 mL 无水乙醇中,并在上述悬浮液中加入 1%~7% (相对于 AlN 粉体质量)的 LA 和质量分数 2%的 PEG。将上述原料和氧化锆球 (氧化锆球与陶瓷粉体的质量比为 3 : 1)加入球磨罐中,以 250 r/min 速度球磨 12 h。然后将混合的悬浮液过滤、洗涤,并放入 60 °C 恒温干燥箱中干燥 12 h,最终获得表面改性的 AlN 粉体。

1.2 AlN 粉体的水解实验

分别将 2 g 未改性 AlN 粉体和 2 g 表面改性的 AlN 粉体加入 100 mL 去离子水中,用玻璃棒搅拌均匀,并超声分散处理 2 min,使粉体表面与水充分接触,形成均匀悬浮液,置于 40 °C 烘箱保温,每隔一段时间测量悬浮液的 pH,以评估其在水中的稳定性。本研究样品命名规则直接体现变量参数,如“5LA-2P-AlN-72”代表质量分数 5% LA 和 2% PEG 改性的 AlN 粉体在 40 °C 水中浸泡 72 h。AlN 粉体水解实验条件如表 1 所示。

表 1 AIN 粉体水解实验条件
Table 1 Experimental conditions for hydrolysis of AIN powders

Sample	LA/% (in mass)	PEG/% (in mass)	Temperature/ ℃	Time/ h
AIN	—	—	—	—
AIN-72	—	—	40	72
0LA-2P-AIN	0	2	—	—
1LA-2P-AIN	1	2	—	—
3LA-2P-AIN	3	2	—	—
5LA-2P-AIN	5	2	—	—
7LA-2P-AIN	7	2	—	—
0LA-2P-AIN-72	0	2	40	72
1LA-2P-AIN-72	1	2	40	72
3LA-2P-AIN-72	3	2	40	72
5LA-2P-AIN-72	5	2	40	72
7LA-2P-AIN-72	7	2	40	72

1.3 测试与表征

采用德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)对粉体进行物相分析, 采用 Cu K α 射线, $\lambda=1.5406\text{ \AA}$, 扫描范围 $2\theta=10^{\circ}\sim80^{\circ}$, 扫描速度 $0.1 (^{\circ})/\text{s}$ 。采用美国 FEI 公司 Verios G4 型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察 AIN 粉体的表面形貌。采用上海雷磁 PHSJ-3F 型 pH 计测量 AIN 粉体悬浮液 pH 随时间的变化。通过 FEI Electron Optics 公司 Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜(TEM)观察 AIN 粉体表面的保护层。采用 JASCO 公司 4600 型傅里叶变换红外(FT-IR)光谱仪对改性前后 AIN 粉体表面官能团进行检测, 使用 KBr 压片法, 波数范围 $400\sim4000\text{ cm}^{-1}$ 。采用美国 Thermo Fisher Scientific 公司 ESCA lab250 型 X 射线光电子能谱仪(XPS)分析 AIN 粉体的元素组成和化学状态。

2 结果与讨论

2.1 改性前后 AIN 粉体的结构与形态

为探究 LA 与 AIN 粉体表面之间的相互作用, 对改性前后 AIN 粉体进行 FT-IR 检测, 结果如图 1 所示。在 LA 中, 723 cm^{-1} 处的峰对应于烷烃基团弱 C-H 键的弯曲振动, 938 cm^{-1} 处的峰对应于-OH 基团的面外弯曲振动, 1300 cm^{-1} 处的峰归因于 C-O 键的伸缩振动。此外, 1432 cm^{-1} 处的峰对应于-CH₂ 基团中 C-H 键的变形振动, 1698 cm^{-1} 处的强峰归因于 C=O 伸缩振动, 2920 和 2852 cm^{-1} 处的峰分别对应于-CH₃ 和-CH₂ 的伸缩振动^[23-24]。未改性的 AIN 粉体, 在 $600\sim900\text{ cm}^{-1}$ 处存在 Al-N 键强吸收峰,

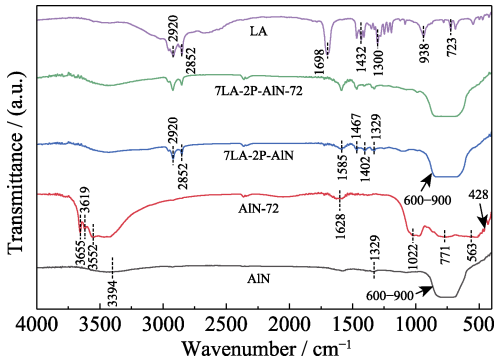


图 1 LA、AIN、AIN-72、7LA-2P-AIN 和 7LA-2P-AIN-72 的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of LA, AIN, AIN-72, 7LA-2P-AIN, and 7LA-2P-AIN-72

1329 cm^{-1} 处则存在 Al-N 键弱吸收峰, 3394 cm^{-1} 附近的宽峰归因于表面吸附水分子 O-H 键的伸缩振动^[25]。

AIN-72 粉体在 $600\sim900\text{ cm}^{-1}$ 处的强吸收峰向低波数移动, 428 cm^{-1} 处的弱吸收峰和 1022 cm^{-1} 处的宽峰归因于水解产物 Al(OH)₃ 中 Al-O 键的伸缩振动, 563 和 771 cm^{-1} 处的峰表示 O-H 键的面外弯曲振动。值得注意的是, 3552 、 3619 和 3655 cm^{-1} 处出现的系列特征峰与 Al(OH)₃ 中不同羟基环境的 O-H 键伸缩振动模式高度吻合^[26], 说明 AIN 粉体已完全水解。7LA-2P-AIN 在 1402 、 1467 和 1585 cm^{-1} 处出现了明显的吸收峰, 其中 1467 cm^{-1} 处的峰对应 LA 的-CH₂ 基团中 C-H 键的弯曲振动, 而 1402 cm^{-1} (对称)与 1585 cm^{-1} (反对称)处的双峰特征表明形成了羧酸盐基团(-COO⁻)^[27], 即 LA 的羧酸基团与 AIN 表面羟基发生酯化反应, 形成了包覆层。改性后 AIN 粉体表面存在长链烷基, 降低了表面能, 增强了粉体表面疏水性, 使水分子难以润湿表面, 减少了粉体表面与水分子的有效接触面积。同时烷基链覆盖 AIN 表面高能活性位点, 降低其反应活性, 并降低了粉体水解速率。此外, 水分子难以扩散穿透改性后 AIN 粉体的表面包覆层, 从而抑制了水解反应^[28-29]。FT-IR 分析也显示 7LA-2P-AIN-72 样品保持了与 7LA-2P-AIN 相似的化学状态, 进一步证实表面改性层可以在水中长时间稳定存在, 表明 LA 改性显著提升了 AIN 粉体的抗水解性能。

基于 XPS 全谱图分析(图 2), 改性前的 AIN 及改性后的 7LA-2P-AIN 表面仅检测到 Al、O、N、C 四种元素。改性前 AIN 表面氧含量较高(O1s 原子分数为 39.38%, 表 2), 主要归因于粉体在大气环境中由于氧化作用形成的表面氧化物层。经 LA 改性后, 粉体表面化学组成发生显著变化。C1s 原子分数从 11.24%急剧升高至 41.98%, 其可能来源于 LA

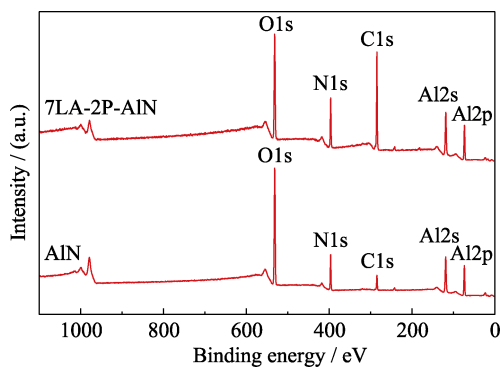


图2 AlN 和 7LA-2P-AlN 的 XPS 全谱图

Fig. 2 XPS full spectra of AlN and 7LA-2P-AlN

表 2 样品的 XPS 化学成分(原子分数)

Table 2 XPS chemical composition of the samples (in atom)

Sample	Al2p/%	N1s/%	C1s/%	O1s/%
AlN	36.26	13.12	11.24	39.38
7LA-2P-AlN	22.41	8.12	41.98	27.49

分子中 $-\text{CH}_2$ 基团的贡献。与此同时, $\text{Al}2\text{p}$ 与 $\text{N}1\text{s}$ 的原子分数分别从 36.26% 和 13.12% 下降至 22.41% 和 8.12%。这表明 LA 通过化学吸附在 AlN 表面形成致密覆盖层, 导致在 XPS 检测深度内 AlN 晶格的特征信号被屏蔽。上述元素分布的变化(C 富集/ Al 、 N 衰减)为 LA 在 AlN 表面的成功负载提供了佐证, 进一步印证表面修饰过程的有效性。

图 3 展示了 AlN 与 7LA-2P-AlN 的 $\text{Al}2\text{p}$ 、 $\text{N}1\text{s}$ 、 $\text{C}1\text{s}$ 及 $\text{O}1\text{s}$ 高分辨 XPS 谱图。通过高斯-洛伦兹分峰拟合发现, 改性前 AlN 粉体的 $\text{Al}2\text{p}$ XPS 谱图呈现 73.60 eV(Al-N)与 74.52 eV(Al-O)双峰特征(图 3(a)), 表明粉体表面存在羟基化现象^[30-32]。经 LA 改性后, 7LA-2P-AlN 的 $\text{Al}2\text{p}$ 峰位向低结合能方向偏移至 73.29 eV(Al-N)和 74.37 eV(Al-O), 证实粉体表面化学环境发生了改变。 $\text{N}1\text{s}$ XPS 谱图(图 3(b))分析显示, 改性前 AlN 粉体在 396.61 eV 处呈现单一 Al-N 特征峰, 而改性后的 7LA-2P-AlN 中新增 398.80 eV 的 N-C 特征峰, 直接证明有机分子与 AlN 表面发生了化学键合^[33]。 $\text{C}1\text{s}$ XPS 谱图(图 3(c))的演变进一步佐证该结论。相较于改性前 AlN 粉体的单一 C-C 峰(284.80 eV), 改性后的 7LA-2P-AlN 在 286.66 eV(C-O)和 289.03 eV(O-C=O)处出现特征峰, 与 LA 羧基的酯化反应产物特征高度吻合^[34]。 $\text{O}1\text{s}$ XPS 谱图(图 3(d))的精细结构分析揭示出显著差异。改性前 AlN 粉体在 531.06 eV(Al-O)和 532.23 eV(O-H)处的峰经 LA 改性后分裂为 530.26 eV(Al-O)、531.03 eV(C-O)及 532.08 eV(C=O)三重峰, 其峰位偏移及强度变化与有机酯基形成规律一致。上述多元素 XPS 分析结果表明, LA 羧基通过与 AlN 表面羟基的酯化反应形成化学键合界面层, 有效实现了 AlN 粉体的表面包覆改性。

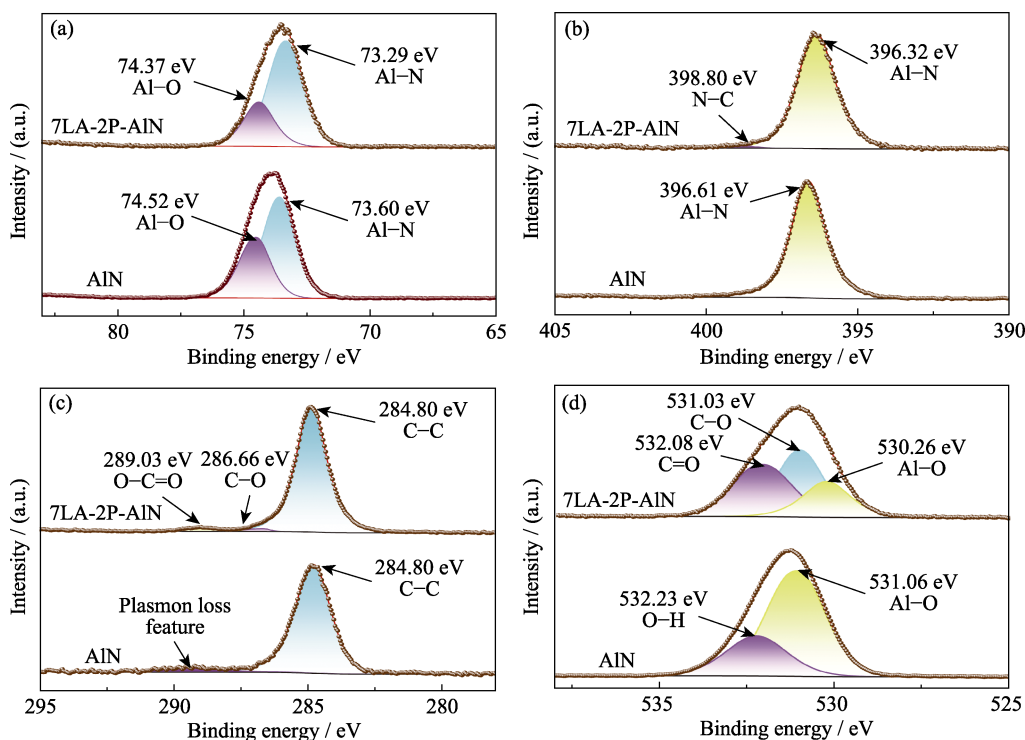


图 3 AlN 和 7LA-2P-AlN 的 XPS 谱图

Fig. 3 XPS spectra of AlN and 7LA-2P-AlN

(a) $\text{Al}2\text{p}$; (b) $\text{N}1\text{s}$; (c) $\text{C}1\text{s}$; (d) $\text{O}1\text{s}$

图 4 展示了初始 AlN 粉体和 7LA-2P-AlN 粉体的 TEM 照片。如图 4(a, b) 所示, 初始 AlN 粉体表面较为光滑, 而 7LA-2P-AlN 粉体表面形成了厚度为 12.2~16.1 nm 的非晶态包覆层(图 4(c, d))。这一现象归因于 LA 分子中的羧基基团与 AlN 表面氧化层之间的化学作用。XPS 和 FT-IR 分析证实, LA 通过类酯化反应与 AlN 表面形成化学键合, 有效消除了初始 AlN 表面的氧化层, 同时 LA 的长烷基链通过物理缠绕作用在粉体表面构筑致密的有机钝化层。此外, 改性体系中引入的 PEG 分子通过氢键作用与 LA 包覆层产生协同效应, 其亲水性聚氧乙烯链段可以显著提升复合粉体的水合作用能力。这种双重改性机制不仅通过化学键合确保包覆层的结构稳定性, 还借助 PEG 的空间位阻效应和 LA 疏水链段的协同作用, 使改性 AlN 粉体在水相体系中实现优异的分散稳定性。TEM 结果与 FT-IR 谱图中出现的酯基特征峰以及 XPS 谱图中生成的 O-C=O 键相互印证, 共同证实了表面改性过程中化学键合机制的主导作用。

2.2 改性后 AlN 粉体的抗水解性能

AlN 粉体极易受到水的侵蚀, 与水发生反应生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 NH_3 , 导致溶液 pH 显著升高。因此, 考察了 AlN 粉体在水相悬浮液中的 pH 变化情况, 从而评估 LA 改性 AlN 粉体的抗水解性能。图 5 显示了在水中浸泡 72 h 后, 改性前后 AlN 粉体悬浮液的 pH 变化。改性前 AlN 粉体悬浮液的初始 pH 为 8.33, 随浸泡时间延长, pH 持续增大, 浸泡 24 h 后达到

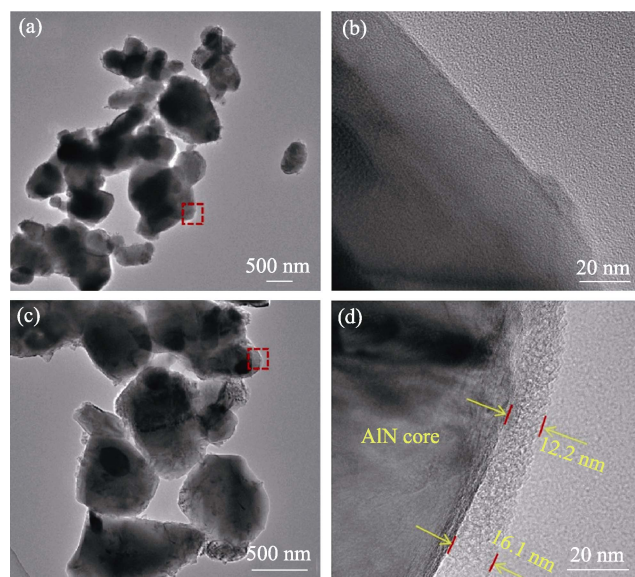


图 4 (a, b) 初始 AlN 粉体和 (c, d) 7LA-2P-AlN 粉体的 TEM 照片

Fig. 4 TEM images of (a, b) initial AlN powder and (c, d) 7LA-2P-AlN powder

最大值 11.36, 之后基本保持不变, 并且伴有刺激性气体, 该结果证明 AlN 粉体在水解过程中生成了 NH_3 。浸泡 24 h, 单独用质量分数 2% 的 PEG 改性的 AlN(0LA-2P-AlN) 粉体悬浮液的 pH 达到 11.23, 没有表现出明显的抗水解效果。继续添加不同质量分数的 LA 可以改善 AlN 粉体的抗水解性能。1LA-2P-AlN 和 3LA-2P-AlN 在水中浸泡 72 h 后悬浮液 pH 分别为 10.72 和 10.62。5LA-2P-AlN 在水中浸泡 24 h 后悬浮液 pH 稳定在 8 以下, 72 h 后 pH 升到 9.13, 抗水解性能进一步提升。7LA-2P-AlN 在水中浸泡 72 h 后悬浮液 pH 为 8.88, 整个过程没有产生刺激性气味, 说明 7LA-2P-AlN 在水中具有较好的稳定性。综上, 随着 LA 含量增加, 改性 AlN 粉体的抗水解性能逐步提升。

图 6 为在 40 °C 水中浸泡 72 h 后改性前后 AlN 粉体的 XRD 图谱。与 AlN 标准卡片相比, AlN-72 中 AlN 相的衍射峰基本消失, 但是可以观察到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 强衍射峰, 这与 FT-IR 的结果一致, 表明改性前 AlN 粉体在 40 °C 水中浸泡 72 h 几乎完全水

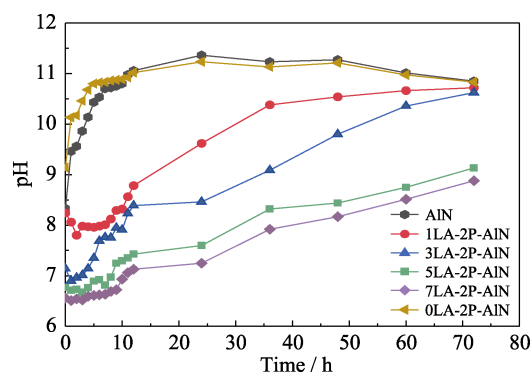


图 5 在 40 °C 水中浸泡 72 h 改性前后 AlN 粉体悬浮液的 pH

Fig. 5 pH of AlN powder suspensions before and after modification soaked in water at 40 °C for 72 h

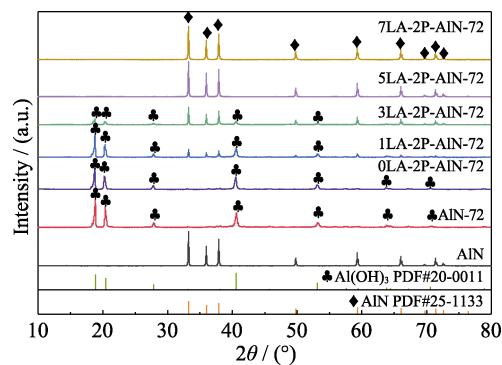


图 6 在 40 °C 水中浸泡 72 h 改性前后 AlN 粉体的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of AlN powders before and after modification soaked in water at 40 °C for 72 h

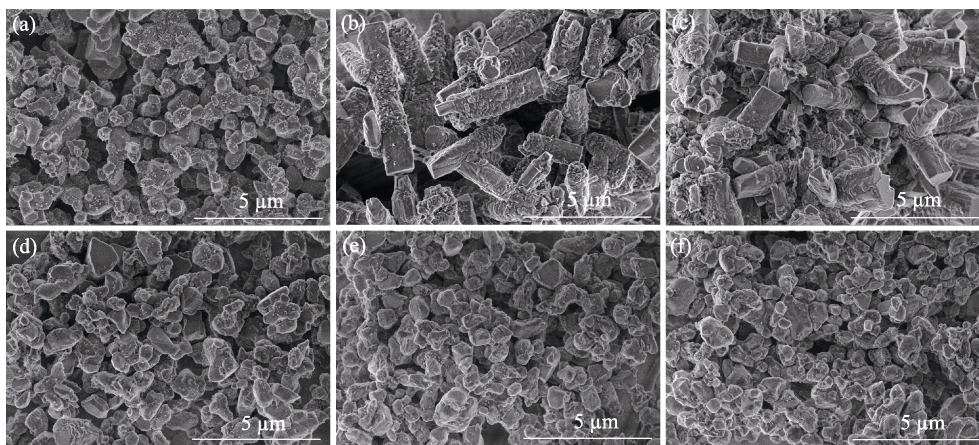


图7 AlN粉体水解前后的SEM照片

Fig. 7 SEM images of AlN powder before and after hydrolysis

(a) AlN; (b) AlN-72; (c) 1LA-2P-AlN-72; (d) 3LA-2P-AlN-72; (e) 5LA-2P-AlN-72; (f) 7LA-2P-AlN-72

解, 0LA-2P-AlN-72 同样呈现出类似的水解现象。随着 LA 含量逐步增加, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 衍射峰强度逐渐减弱。当 LA 改性剂质量分数增加到 5% 时, 5LA-2P-AlN-72 未发生水解, 仍保持 AlN 的晶体结构。7LA-2P-AlN-72 亦是如此, 这与 pH 的变化结果一致。

实验还考察了改性前后 AlN 粉体水解前后的微观形貌, 如图 7 所示。改性前 AlN 粉体表面存在细小突起, 颗粒大小为 $1\ \mu\text{m}$ 左右, 分布较为均匀(图 7(a))。改性前 AlN 粉体在水中浸泡 72 h(图 7(b))发生了强烈的水解反应, 粉体形貌发生显著变化, 颗粒出现明显的团簇现象, 颗粒生长为长度 $3\sim 7\ \mu\text{m}$ 的棒状结构, 表面呈现阶梯状, 说明产生了新的物相 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 这与 XRD 的结果相符合。1LA-2P-AlN-72(图 7(c))也发生了水解, 但水解程度有所减缓, 生成的棒状物长度为 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 。随着 LA 含量增加, 改性后的 AlN 粉体抗水解性能逐步提升, 7LA-2P-AlN-72(图 7(f))的颗粒形貌与未水解前基本一致, 未见明显变化, 颗粒分布均匀, 没有出现明显的颗粒聚集现象, 粉体表面突起减少, 说明 LA 有效包覆在 AlN 表面, 与 TEM 结果一致。这些结果表明, 经 LA 改性后, AlN 粉体的抗水解性能得到明显提升。

3 结论

本研究采用不同质量分数的 LA 对 AlN 粉体进行表面改性, 依据 FT-IR 和 XPS 的分析结果, 可以明确 LA 中的羧基与 AlN 粉体表面的羟基发生了类酯化反应, 使得 LA 成功包覆于 AlN 粉体表面, 形成了厚度为 $12.2\sim 16.1\ \text{nm}$ 的包覆层。随着 LA 含量的逐步增加, AlN 粉体的抗水解性能逐渐提升。当 LA 质量分数为 7% 时, 改性后的 AlN 粉体在 $40\ ^\circ\text{C}$ 水

中浸泡 72 h 未发生水解, 悬浮液的 pH 仍保持在 9 以下, 能够维持 AlN 的原始晶体结构。改性后的 AlN 粉体的微观形貌特征也未发生改变, 表面包覆层有效阻止了 AlN 粉体与水的直接接触, 从而抑制了水解进程。本工作提出的 AlN 粉体表面改性技术, 能够提高 AlN 粉体的抗水解性能, 使得 AlN 粉体能够适应水基造粒和成型等工艺, 丰富了 AlN 陶瓷技术多样性。

参考文献:

- [1] QIAO L, ZHOU H P, FU R L. Thermal conductivity of AlN ceramics sintered with CaF_2 and YF_3 . *Ceramics International*, 2003, **29**(8): 893.
- [2] PATHAK L, RAY A K, DAS S K, *et al.* Carbothermal synthesis of nanocrystalline aluminum nitride powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, **82**(1): 257.
- [3] FENG G Z, YANG J, ZHOU D, *et al.* Mechanism for hydrothermal-carbothermal synthesis of AlN nanopowders. *Journal of Inorganic Materials*, 2025, **40**(1): 104.
- [4] MAO X X, XU Y G, MAO X J, *et al.* Synthesis of fine AlN powders by foamed precursor-assisted carbothermal reduction-nitridation method. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34**(10): 1123.
- [5] BOEY F, TOK A I Y, LAM Y C, *et al.* On the effects of secondary phase on thermal conductivity of AlN ceramic substrates using a microstructural modeling approach. *Materials Science and Engineering: A*, 2002, **335**(1/2): 281.
- [6] WANG T, XIE J J, CHEN C, *et al.* Fabrication translucent AlN ceramic under the strong magnetic field. *Optical Materials: X*, 2022, **14**: 100148.
- [7] FUKUMOTO S, HOOKABE T, TSUBAKINO H. Hydrolysis behavior of aluminum nitride in various solutions. *Journal of Materials Science*, 2000, **35**(11): 2743.
- [8] SVEDBERG L M, ARNDT K C, CIMA M J. Corrosion of aluminum nitride (AlN) in aqueous cleaning solutions. *Journal of the American Ceramic Society*, 2000, **83**(1): 41.
- [9] SHANG Q S, WANG Z J, LI J, *et al.* Gel-tape-casting of aluminum nitride ceramics. *Journal of Advanced Ceramics*, 2017, **6**(1): 67.

- [10] JI H H, CHEN H T, ZHANG B H, *et al.* Direct ink writing of aluminium oxynitride (AlON) transparent ceramics from water-based slurries. *Ceramics International*, 2022, **48**(6): 8118.
- [11] WERDECKER W, ALDINGER F. Aluminum nitride-an alternative ceramic substrate for high power applications in microcircuits. *IEEE Transactions on Components, Hybrids, and Manufacturing Technology*, 1984, **7**(4): 399.
- [12] TANAKA T, SAKAI T, IWATA M. The effect of oxygen impurity on high temperature thermal conductivity of AlN. *Journal of the Ceramic Association*, 1973, **81**(9): 399.
- [13] YEH C T, TUAN W H. Oxidation mechanism of aluminum nitride revisited. *Journal of Advanced Ceramics*, 2017, **6**(1): 27.
- [14] LEE H M, BHARATHI K, KIM D K. Processing and characterization of aluminum nitride ceramics for high thermal conductivity. *Advanced Engineering Materials*, 2014, **16**(6): 655.
- [15] YUN C, FENG Y B, QIU T, *et al.* Mechanical, electrical, and thermal properties of graphene nanosheet/aluminum nitride composites. *Ceramics International*, 2015, **41**(7): 8643.
- [16] WANG L, GUO W M, SHENG P F, *et al.* Effects of YH₂ addition on pressureless sintered AlN ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 2023, **43**(3): 862.
- [17] MORISADA Y, SAKURAI T, MIYAMOTO Y. A new water-resistant coating for AlN powders. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2004, **1**(4): 374.
- [18] GANESH I, THIYAGARAJAN N, SUNDARARAJAN G, *et al.* A non-aqueous processing route for phosphate-protection of AlN powder against hydrolysis. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**(11): 2281.
- [19] ZHANG C Y, YU Y L, YANG H, *et al.* Mechanism for the hydrolysis resistance of aluminum nitride powder modified by boric acid. *Ceramics International*, 2022, **48**(22): 32696.
- [20] YU G C, XIE J J, WANG S, *et al.* Non hydrolizable aluminum nitride powders surface modified by silicic acids. *Ceramics International*, 2021, **47**(20): 29253.
- [21] LUO B B, ZHU Y M, SUN C Y, *et al.* Reverse flotation of iron ore using amphoteric surfactant: 2-((2-(decyloxy)ethyl)amino)lauric acid. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2021, **57**(3): 73.
- [22] YUN S H, PARK Y J. Dispersion of Li[Ni_{0.2}Li_{0.2}Mn_{0.6}]O₂ powder by surfactant for high-power Li-ion cell. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2009, **30**(7): 1598.
- [23] CHEN Y H, LIU Y, WANG Z H. Preparation and characteristics of microencapsulated lauric acid as composite thermal energy storage materials. *Materials Science*, 2019, **26**(1): 88.
- [24] ISHAK S, MANDAL S, LEE H S, *et al.* pH-controlled synthesis of sustainable lauric acid/SiO₂ phase change material for scalable thermal energy storage. *Scientific Reports*, 2021, **11**: 15012.
- [25] LI M, AI J P, WANG Z J, *et al.* HPMA modified aluminium nitride powder for aqueous tape casting of AlN ceramic substrates. *Journal of Advanced Ceramics*, 2023, **12**(9): 1701.
- [26] RUAN H D, FROST R L, KLOPROGGE J T. Comparison of Raman spectra in characterizing gibbsite, bayerite, diaspor and boehmite. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2001, **32**(9): 745.
- [27] ZELENÁK V, VARGOVÁ Z, GYÖRYOVÁ K. Correlation of infrared spectra of zinc(II) carboxylates with their structures. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007, **66**(2): 262.
- [28] KAYAL A, CHANDRA A. Orientational order and dynamics of interfacial water near a hexagonal boron-nitride sheet: an *ab initio* molecular dynamics study. *The Journal of Chemical Physics*, 2017, **147**(16): 164704.
- [29] HUANG Y, SARKAR D K, CHEN X G. Superhydrophobic nanostructured ZnO thin films on aluminum alloy substrates by electrophoretic deposition process. *Applied Surface Science*, 2015, **327**: 327.
- [30] LIAO H M, SODHI R N S, COYLE T W. Surface composition of AlN powders studied by X-ray photoelectron spectroscopy and bremsstrahlung-excited Auger electron spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 1993, **11**(5): 2681.
- [31] RADHIKA E, DOBBIDI P. XPS and dielectric studies of phase pure AlN-BN composite ceramics using powder bed. *Materials Science and Engineering: B*, 2023, **297**: 116783.
- [32] LEGALLAIS M, MEHDI H, DAVID S, *et al.* Improvement of AlN film quality using plasma enhanced atomic layer deposition with substrate biasing. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(35): 39870.
- [33] LIU R L, WU D Q, FENG X L, *et al.* Nitrogen-doped ordered mesoporous graphitic arrays with high electrocatalytic activity for oxygen reduction. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, **49**(14): 2565.
- [34] WHELAN C M, GHIJSEN J, PIREAUX J J, *et al.* Cu adsorption on carboxylic acid-terminated self-assembled monolayers: a high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy study. *Thin Solid Films*, 2004, **464**: 388.