

⑫ 冷冻干燥制备 TiO₂ 超细粉体研究

95-98

李革胜 李华基[✓] 彭晓东

(重庆大学机械工程学院, 重庆, 400044)

TQ174.758

摘要 采用冷冻干燥法制取 TiO₂ 超细粉, 测试了粉体粒度及晶化处理后的晶粒度, 研究了冷冻速度(冷媒种类)对粉体粒度的影响, 并用该法制备出纳米材料。

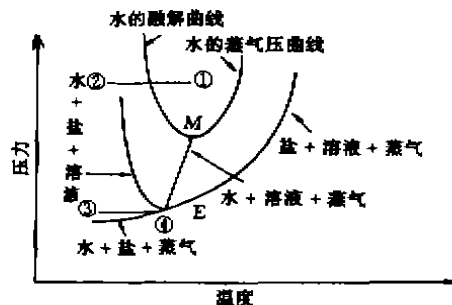
关键词 二氧化钛; 超细粉; 冷冻干燥; 纳米材料

中国图书资料分类法分类号 TG244.3

陶瓷

0 引言

冷冻干燥法(Freeze drying)是一种直接从溶液中提取细小、分散均匀、不团聚的超细粉(包括 nm 级粉末)的方法。该方法的主要特点是利用液体的三相点, 通过液-固-气过程获得无水物, 其过程如图 1 所示。它与传统的球磨法和真空干燥法、加热干燥法相比, 具有粉末尺寸细小、形状规则、分布均匀、团聚少等优点, 是一种有前景的制备超微细粉的方法。国内外一些学者采用冷冻干燥法制取了 Al₂O₃、ZrO₂、Ba₂Cu₃O₇₋₈、ErBaCu₃O₇₋₈ 等陶瓷超细粉^[1-6], 主要用于生产具有特殊光、电、磁性能的陶瓷。



M——水的三相点;
E——(水 + 盐 + 溶液 + 蒸气)的四相共存点
图 1 冷冻干燥过程图

笔者以化学沉淀法获取超细粉, 首次使用静态冷冻干燥法提取 TiO₂ 超细粉, 并测量了粉末原始颗粒度和粉末晶化尺寸与致密度, 比较了不同冷却速度对粉末粒度分布的影响。研究了粉末热处理的相变过程, 探讨了 X-射线衍射宽化现象及纳米晶的制备。

1 实验内容与方法

1.1 粉末制备

本实验主要依靠自制静态冷冻干燥设备, 设备结构如图 2 所示。

利用有机氯化钛化合物加有机酸沉淀, (有机氯化钛化合物较无机氯化钛反应平和, 易控制)生成含水氧化钛沉淀胶体, 用氨水中和, 滴入氨水的同时不断搅拌, 使氧化钛完全沉淀, 调节 pH 值为 9 左右即可停止。使用 LXJ II 型离心沉降机分离出 TiO₂, 水洗涤 4 次, 洗净

• 收文日期 1998-04-07
第一作者: 男, 1969 年生, 讲师, 硕士

Cl⁻离子, 过滤得到只含吸附水的白色氧化钛胶体。放入冷冻室内, 尽量铺开, 增大表面积, 加入冷却剂快速冻成固状物, 打开真空泵, 在干燥后期用红外灯从罩外向内照射烘干, 加快干燥进程。

1.2 粉末性能测试及表征方法

把使用液氮、干冰两种冷媒所获得的冷冻干燥粉进行粒度分布比较, 测量其粒度分布, 其过程为: 把冷冻干燥粉放入酒精中, 超声波分散 1 h 后, 利用岛津沉淀式粒度分布测定仪测定其粒度分布。根据其粒度分布, 选择合适的冷媒。

1.3 用图象分析法测量原始颗粒度

把冷冻干燥粉(液氮作冷媒)在 1 MPa 压力下压成直径为 15 mm, 高 5 mm 小圆片, 在 100 ℃ 烘干去胶, 800 ℃ 下保温 1.5 h, 制成金相样品, 用 IBAS, KAT386 型计算机图象处理计算出颗粒的等效圆直径及粒度分布。

1.4 粉末的晶粒尺寸测量

粉末(液氮作冷媒)的晶化处理参数为 700 ℃, 2 h。粉末的晶粒尺寸由 TEM 照片测量, 用 X-ray 衍射 Stocks 定量分析法测定。本实验使用 EM-420 分析透射电镜, 样品制备过程如下: 把晶化过的粉末放入酒精中, 用超声波分散 20 min, 烘干与火棉胶混合置于载玻片上, 喷碳, 放载玻片于水中, 喷碳层与载玻片分离后, 用圆孔铜网捞出, 烘干既得 TEM 样品。

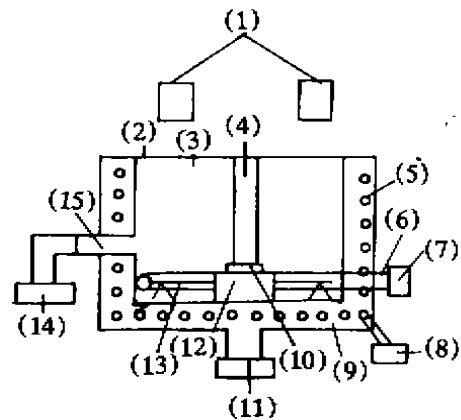
2 实验结果及讨论

2.1 不同冷冻速度对颗粒尺寸的影响

干冰和液氮两种冷媒所获得的粉末粒度分布结果表明^[1], 干冰冷速较慢, 平均粒度为 12.42 μm; 液氮为冷媒制得的粉因冷速快平均粒度 2.36 μm, 比前者小了 5 倍多。这说明不同的冷媒产生不同的冷速, 冷冻速度越快, 所产生的颗粒越小, 团聚也越少。这是由于冷速缓慢时, 只在外面形成一层冰层, 内部还存在一没有冻结的液核。冰层冻结时, 会对液核中的颗粒产生巨大的压力, 由于液核中颗粒相互位置可以任意变化, 在高压下, 这些没有冻结的颗粒就被紧紧地压在一起, 造成团聚。如果冷速足够快, 则内外一起冻结, 液核很小或没有, 液核中颗粒也少, 就不会产生大的团聚, 所以冷速越快, 颗粒尺寸也越小。在冷却的同时不停搅拌, 就是为了使溶液均匀冻结, 避免局部温度过高。因此, 在本实验条件下, 应选用冷速较快的液氮作冷媒。

2.2 图象分析法测量颗粒尺寸

根据等效圆直径原理, 采用图象分析法测量了 628 个颗粒, 测量结果得到粒度分布图(见图 3), 粒度分成 15 个级别, 其上限为 1.40 μm, 下限为 0.471 μm, 平均颗粒尺寸为 0.654



1. 红外线灯; 2. 玻璃罩; 3. 冷冻室; 4. 加料口; 5. 氟利昂管; 6. 皮带; 7. 电动机; 8. 压缩机; 9. 绝热层; 10. 载物盘; 11. 出水口; 12. 活动试样台; 13. 导轨; 14. 真空泵; 15. 出气口

图 2 静态冷冻干燥设备结构图

μm, 这比重力沉降法和 SEM 照片分析得到的结果小^[1], 原因在于金相方法本身缺陷和仪器误差。等效圆直径原理得到的结果只可能比实际尺寸小; 图象分析法是把光信号变成电信号, 经计算机识别处理, 再把电信号变成图象显示在荧光屏上, 由于机器误差把上限、下限取小, 造成误差。尽管如此, 还可以看到冷冻干燥粉颗粒度分布较窄, 尺寸细小, 大小均匀。

2.3 粉末的 X-射线衍射分析

在 X-ray 衍射定量分析中发现衍射图中出现宽化现象(参见图 4)。造成衍射峰宽化有四种原因: 1) 晶粒细化引起宽化; 2) 微应变引起宽化; 3) 仪器引起宽化(几何宽化); 4) 谱线线形卷积合成引起宽化, 即多相合成引起宽化。

用微粒子作衍射对象, 微粒子本身在热处理过程中产生的微应变自动释放, 因此, 由微应变引起的宽化不存在。仪器引起的宽化影响可通过没有任何物理宽化的标准谱线来确定, 笔者使用 Stocks 法来测定晶粒度, 该方法能很好地消除几何宽化。图 4 是冷冻干燥粉在 700 °C 下进行 2 h 晶化处理, 并用 Stocks 法定量分析晶粒度的衍射图。定量分析结果表明, 平均粒度为 44.3 nm。图 5 是冷冻干燥粉在 700 °C 下进行 2 h 晶化处理 X-ray 衍射图。由该图可以看到冷冻干燥粉化学配比为钛原子与氧原子之比为 1:2, 虽然 TiO₂ 不是严格化学计量配比化合物, 但冷冻干燥粉中 Ti:O 的分布较窄, 由 Ti:O 不同引起宽化可能性很小, 氧原子引起晶格点阵常数变化不大, 所以宽化现象是由晶粒细化引起的。

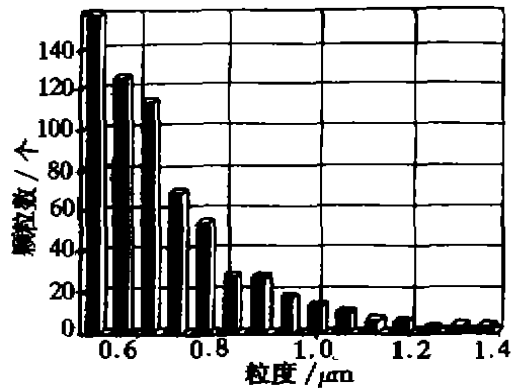


图 3 图象分析法测量颗粒尺寸分布图(液氮作冷媒)

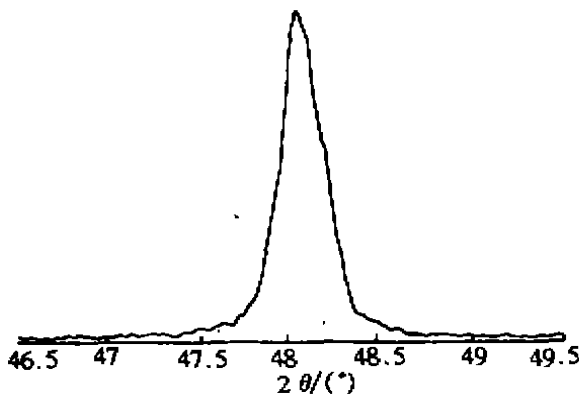
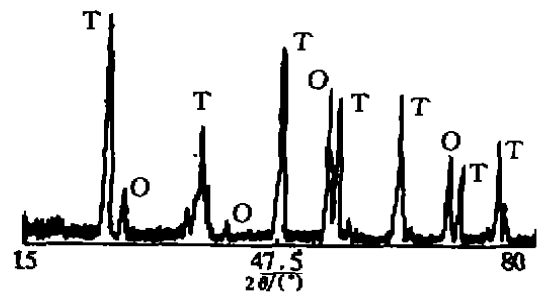


图 4 用 Stocks 法定量分析冷冻干燥粉的衍射图



O—斜方相; T—四方相

图 5 冷冻干燥粉 X-射线衍射图

此外使用 EM-420 透射电镜, 发现 TiO₂ 由大量纳米晶组成, 这也证实了这一结果。冷冻干燥粉在 700 °C 下进行 2 h 热处理后的测量结果表明, 该粉末晶粒度为 10 nm。这一结果与 X-ray 衍射定量分析结果相近。需要指出的是, 如果降低晶化温度, 缩短晶化时间, 避免晶粒

长大,可获得晶粒度更小,形状更均匀的纳米晶。

制备纳米晶的技术很多,使用静态冷冻干燥技术制备纳米晶目前还没有文献报道^[7],如果把这一工艺用于纳米结构材料的制备中,估计会有一些令人鼓舞的发现。

3 结 论

由静态冷冻干燥技术制备的氧化钛微粒具有形状规则、尺寸小、分布区域较窄、无团聚或软团聚、高纯度等特性;

2) 氧化钛粉末的尺寸,团聚性等性质受冷冻媒质,冷却速度的影响。冷冻速度越快,粉末颗粒越小,形状越规则,团聚性越少,在本实验的冷却媒质中,液氮效果最好;

3) 冷冻干燥技术可制备纳米晶和纳米结构粉体;

4) 冷冻干燥技术制备超细粉体,其好处是粉末形成过程中外来污染小,粉末分布均匀,易控制,适用性广,设备要求不高,是一种前景广阔的制备超微粉体方法。

参 考 文 献

- 1 李革胜. 利用冷冻干燥法制备二氧化钛陶瓷超细粉的研究:[学位论文]. 沈阳:中国科学院金属研究所,1994
- 2 加藤昭夫,山口乔. ニコーセラシツク粉体ハンドブック. 化学と工業,1982,86(2):86
- 3 Nakane S. Characterization and Sintering of Reactive Cerium(IV) Oxide Powders Prepared by the Hydrazine Method. Journal of American Ceramic Society, 1997, 80(12): 3 321~3 324
- 4 Zhou Y C, Philips R J, Switzer J A. Electrochemical Synthesis and Sintering of Nanocrystalline Cerium Oxide Powders. Journal of American Ceramic Society, 1995, 74(4): 981~985
- 5 Kawabata, Hirani S. Solid Solution of Metastable Tetragonal ZrO_2 and Ce_3ZrO_8 in the System $ZrO_2 - CeO_2$. Journal of Material Science, 1996, 31(18): 4 945~4 949
- 6 Hirano, Yoshinaka M, Hirota K. Formation, Characterization and Hot Isostatic Pressing of Ce_3O_8 - Doped Zr_2O_2 (0.3 mol% Y_2O_3) Prepared by Hydrazine Method. Journal of American Ceramic Science, 1996, 79(1): 171~176
- 7 钟俊辉. 高温超导材料开发的新进展. 材料导报, 1996, 10(6): 22~26

Research on TiO_2 Tiny Powders by Freeze-drying

Li Gesheng Li Huaji Peng Xiaodong
(College of Mechanical Engineering, Chongqing University)

ABSTRACT In this paper, the recent advance of the study on the method of freeze-drying to produce tiny powders abroad is introduced. Meanwhile, the features of the study are reviewed. We try to produce TiO_2 tiny powder by this method, and try to find the optimal technology parameters (cooling rate, cooling medium), and produce some nanometer materials.

KEYWORDS titanium dioxide; superfine powder / freeze-drying; nanometer material

(责任编辑 李胜春)