

金属物理—化学法制备高纯金属氧化物粉体的研究现状

施安,刘建良,胡劲,徐茂,郑福前

(昆明贵金属研究所,云南昆明 650221)

摘要: 金属物理—化学法是制备高纯金属氧化物亚微米、纳米级陶瓷粉体的新工艺,文中列举了活性金属粉末直接水解法及金属液雾燃烧法两种方法.从方法的机理、特点、应用范围、改进与完善的方向等方面综述了金属物理—化学法的研究现状,指出了该工艺方法的应用前景.

关键词: 金属物理—化学法;高纯金属氧化物粉体;活性金属粉末直接水解法;金属液雾燃烧法

中图分类号: TG111 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-855X(2003)04-0034-03

Progress of Metal Physical - chemical Method in Preparing High Purity Metal - oxide Powders

SHI An, LIU Jian-liang, HU Jin, XU Mao, ZHENG FU-qian

(Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650221, China)

Abstract: Metal physical - chemical method is a new technology for preparing high purity micrometer, nanometer ceramic metal oxides powder. Active metal powder hydrating method and liquid metal automation combustion method are illustrated in detail, and the current situation of the metal physical - chemical method is reviewed from such aspects as the mechanism, characteristics, applying ranges and technology improvement.

Key words: metal physical - chemical method; high purity metal oxides powder; active metal powder hydrating method; metal liquid combustion method; liquid metal automation combustion method

0 引言

随着科技的进步,高纯亚微米、纳米级金属氧化物及其复合粉末材料已广泛应用于陶瓷工业、电子工业、航空航天、军事、化工等领域.如:高纯超细 Al_2O_3 粉体材料可广泛地用于生物陶瓷、精密陶瓷、化工催化剂、稀土三基色荧光粉、航空光源器件等行业^[1];高纯镁铝尖晶石 ($MgAl_2O_4$) 粉体材料可用于高温结构陶瓷、电子工业和光学设备等领域^[2];纳米级 $TiO_2 - Al_2O_3$ 复合粉体可用于制备精细陶瓷材料^[3];高纯 Bi_2O_3 粉体是轻工、化工、陶瓷、电子元件工业的重要原料^[4];高纯 SnO_2 粉体可广泛用于气敏材料、太阳能电池的光电导膜及液晶显示器、可充电锂离子电池的阳极材料等^[5];高纯 SnO_2/In_2O_3 (ITO) 复合粉体可用于液晶电视、建筑用节能视窗、太阳能电池、轿车挡风等方面^[6];微量元素掺杂改性的 SnO_2 复合粉体可用于制备 $AgSnO_2$ 电触头材料^[7];等等.制备高纯金属亚微米、纳米级氧化物陶瓷粉体的方法主要有液相化学法及金属物理—化学法等.

1 液相化学法制备氧化物陶瓷粉体的原理及其优缺点^[8~9]

液相化学法作为一种制备超细粉的方法成为材料科技界的研究热点之一.其原理为:选择一至几种可溶性金属化合物,按材料成分计量配制成溶液,使各元素呈离子或分子状态,再选择合适的沉淀剂或通过水解、蒸发、燃烧、升华等过程,将含金属离子的化合物沉淀或结晶出来,经热处理后即得氧化物陶瓷粉体.

常用的液相化学法包括沉淀法、溶胶凝胶法、微乳液法、水解法、喷雾热解法、水热法、自蔓延法等.液

收稿日期:2003-03-24.

第一作者简介:施安(1975~),男,工程师;主要研究方向:粉体材料的开发. E-mail: slj@ipm.com.cn

相化学法的优点是产物的形貌、组成及结构易于控制、适用面广;而其缺点为产品纯度不易控制、成本较高、过程复杂、规模化生产困难且容易产生环境污染。

2 金属物理—化学法概况

2.1 基本情况

所谓金属物理—化学法主要是指20世纪90年代中后期发展起来的以金属雾化技术与传统制粉工艺相结合制备高纯超细金属氧化物粉体的一类新的工艺方法。目前,该类方法中已经体现出广泛应用前景的主要有两种:一种是活性金属粉末直接水解法,另一种是金属液雾燃烧法。

郑福前等^[10]发展的活性金属粉末直接水解法是指利用急冷雾化技术将氧化活性高并可进行水解反应的金属或合金做成亚稳态微细粉末,之后在常压和100℃以下进行水解反应,得到不同结构的水合物。再将反应产物在不同温度进行热处理即可得到不同相态的亚稳或稳定的超微细陶瓷粉末。与水热法制备微细陶瓷粉末的不同之处在于不需要高温和高压,出于该技术制得的金属粉末是处于亚稳高能态,可自发进行水解反应,从而简化了试验条件。

陈世柱等^[11]开发的液雾燃烧工艺是指将金属置于陶瓷坩埚中,使其熔融并过热到燃点以上的温度,然后引入一陶瓷质雾化燃烧器中,以经预热的高压纯氧为雾化介质,将过热的金属熔体进行高效雾化,使形成高温金属液雾,并于燃烧塔中立即着火燃烧,发生急剧氧化反应直接生成高纯纳米级金属氧化物粉末。

2.2 机理研究

金属物理—化学法是一个多学科交叉的综合性课题。上述两种工艺方法都是以雾化技术为基础的,是一个复杂的物理化学过程,涉及到金属雾化、粉体氧化、流体力学、传热传质及陶瓷粉体等领域。

活性金属粉末直接水解法的机理是:利用急冷雾化技术将氧化活性高并可进行水解反应的金属或合金做成亚稳态微细粉末,目的是使其处于非平衡态,增大粉末的储能及活性表面,降低水解反应的活化能,使水解反应自动发生。在此过程中,生成的氧化物粉末快速出金属粉末表面剥离,从而可以制备出亚微米、甚至纳米级的氧化物陶瓷粉体。利用此方法所制备的 Al_2O_3 颗粒经电镜观测,其平均粒径在80 nm以下^[12]。

金属液雾燃烧法的机理是:由于雾化金属粉末非常微细,增加了其表面积,使得金属粉末可以与氧气充分结合、氧化燃烧。其中,对金属熔体的高效雾化、金属液雾燃烧后的强烈挥发、液雾在高速流场中的再雾化以及雾珠表面氧化膜的快速剥离是获得纳米金属氧化物的基本原因。

2.3 特点及应用领域

活性金属粉末直接水解法及金属液雾燃烧法出于都需经过金属熔化这一过程,特别适合于制备成分分布均匀的多组元复合氧化物粉体,而且非常容易实现产业化。所以,与常用的化学法相比,都具有流程短、能耗低、成分均匀、杂质可控、对环境没有污染及便于规模化生产等优点,是制备高纯超细陶瓷粉末的新工艺。

但是,活性金属粉末直接水解法主要适用于利用Al、Mg等活性金属及其合金,制备 Al_2O_3 、MgO粉体及其复合粉体(如 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO}$)。而金属液雾燃烧法主要适用于利用Bi、Sn、In等低熔点金属及其合金,制备 Bi_2O_3 、SnO、 In_2O_3 粉体及其复合粉体,如 $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ (ITO)复合粉体^[13]。

2.4 改进及完善方向

金属物理—化学法出于开发时间较短,机理研究、特别是在无团聚稳定生成纳米粉体的机理及工艺研究方面尚不深入,适用范围也并不十分明确,这就使得工艺过程及产品质量容易产生波动,对产品的推广应用造成很大的影响。所以,在反应机理和方法的适用范围等方面还需要做很多工作。另外,出于物理过程

(下转第48页)

解出现.

作为改进,需要在选择、交叉和变异过程中增加一个修正机制,以确保每一个代码串在进行适应评价之前满足约束条件.在这个修正中,每次必须根据下式作出判断.

$$u_i^{(j)} = \begin{cases} u_i^{(j)} & \forall j = [1, J] \exists \sum_{i=1}^l u_i^{(j)} \leq 3 \\ \text{修正} & \text{否则} \end{cases}$$

其中 $u_i^{(j)}$ 表示一个经过选择、交叉、或变异后的代码串.若遗传算子产生的代码串(个体)不符合约束条件,则代码串会被重置,即选择、交叉或变异过程会重新进行,直至产生的个体满足约束条件.

4) 算法终止条件

一般的,遗传算法的终止条件有两种:一种是当相邻几代已无进化表现时终止;另一种是固定代数.采用固定代数作为终止条件,并输出群体中多个较优个体作为最终结果以供选择.算法的流程图见图3.

参考文献:

- [1] 张 曙.分散网络化制造[M].北京:机械工业出版社,1999.72~80.
- [2] 陈 剑,冯蔚东.虚拟企业构建与管理[M].北京:清华大学出版社,2002.43~62.
- [3] 周 明,孙树栋.遗传算法原理及应用[M].北京:国防工业出版社,1999.16~20.

(上接第35页)

与化学过程的衔接,特别是非平衡技术在此过程中的应用,必将出现许多新的现象,需要做很多创新性的工作.更要注意应根据不同的实际用途开发相应品质及性能的产品,使产品系列化.而且,在粉体后处理过程中,一方面要借鉴其它的工艺方法,另一方面也要根据实际情况进行创新.如,笔者在利用活化铝直接水解法生产高纯超细氧化铝的工作实践中,根据水解生成的氢氧化铝凝胶属于软团聚体的实际情况,开发出一种低温干燥、中间粉碎、高温转相的工艺,可用来制备粒度集中、分散性好的 α - Al_2O_3 粉体,该粉体完全适合做为三基色荧光粉的优质原料.

3 展望

金属物理—化学法,特别是活性金属粉末直接水解法及金属液雾燃烧法由于其工艺的先进性、新颖性及无环境污染的特点,已经表现出广阔的产业化前景,而且必将在高纯金属氧化物亚微米、纳米级陶瓷粉体的洁净生产领域占有一席之地.

参考文献:

- [1] 吴义权,张玉锋.镁铝尖晶石超微粉的制备方法[J].材料导报,2000,14(4):41.
- [2] 施利毅,朱以华,陈爱平等.高温氧化合成纳米 TiO_2 - Al_2O_3 复合粒子[J].材料研究学报,2000,14(增刊):58.
- [3] 吴孟强,张其翼,陈 艾.凝胶-燃胶法合成纳米晶 SnO_2 粉料[J].硅酸盐学报,2002,30(2):247.
- [4] 段学臣,杨向萍.新材料 ITO 薄膜的应用和发展[J].稀有金属与硬质合金,1999,138:58.
- [5] 邓祥义,向 兰,金 涌.液相化学法制备纳米粉体材料的研究进展[J].现代化工,2002,22(1):19.
- [6] 郑仕远,陈 键,潘 伟.湿化学方法合成及应用[J].材料导报,2000,14(9):25.
- [7] 陈世柱,君志民.制备金属氧化物纳米粉的液雾燃烧工艺研究[J].材料科学与工程,1998,16(3):60.