

超细粉末团聚机理及其消除方法

李召好,李法强,马培华

(中国科学院青海盐湖研究所,青海 西宁 810008)

摘要: 对超细粉末的团聚机理进行了介绍,分析了粉体制备过程中团聚现象产生的原因以及消除团聚的方法。

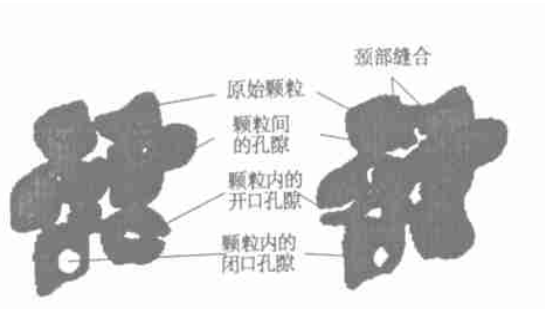
关键词: 超细粉末; 团聚; 机理; 分散剂

中图分类号: O742 文献标识码: A 文章编号: 1008—858X(2005)01—0031—06

超细粉末是一种微小的固体颗粒,它属于微观粒子和宏观物体交界的过渡区域,具有一系列独特的物理和化学特性。近年以来,利用超细粉末制成了大量的新型功能材料,超细粉末现在已被广泛应用于各行各业。随着超细粉末尺寸的减小,其颗粒的比表面积,表面能增大,极易发生团聚,使颗粒的粒径增大,容易失去超细粉末所具有的功能,从而使它的应用受到了很大的限制。所以防止超细粉末团聚的发生,以获得粒径符合要求且分布范围窄的超细粉末日益受到了科研工作者的重视。

在一般的超细粉末中,常会有一定数量的以一定作用力结合的微粒团,即团聚体。按团聚的成因,分为软团聚和硬团聚^[1]。在超细粉末中,颗粒尺寸小,表面积大,致使颗粒的比表面积,表面能急剧增加,使其成为一个不稳定的热力学体系。颗粒之间有自发聚集以降低系统自由焓的趋势,逐步变大形成二次颗粒^[2]构成软团聚。这是一种自发过程,因物理作用引起,是不可避免的。软团聚是靠静电引力、范德华力、毛细管力等较弱的力聚合在一起,常在液相反应阶段产生,通过化学作用和机械作用可以消除;粉末的硬团聚体内除了颗粒之间的范德华力和静电引力外,还存在化学键的作用。其

结构不容易被破坏。图1为粉末软团聚体和硬团聚体的结构。



(a)软团聚体(soft agglomeration)
(b)硬团聚体(hard agglomeration)

图1 软团聚体和硬团聚体的结构

Fig. 1 The structure of soft agglomeration and hard agglomeration

1 团聚的机理

1.1 软团聚团聚机理

经典的 DLVO 理论可以解释液相反应阶段产生的软团聚。溶胶在一定条件下能否稳定存在,取决于溶胶中分散相颗粒之间的相互作用。

图 2 为胶体体系中分散相颗粒间相互作用能曲线，横坐标 r 表示颗粒间的距离，纵坐标 Ψ 表示溶胶中两分散相颗粒间的相互作用势能。曲线 1 表示颗粒间的相互排斥势能 Ψ_R ，曲线 2 表示颗粒间的相互吸引势能 Ψ_A ，曲线 3 为两颗粒间总的作用势能 Ψ_T 。总势能曲线上出现的峰值 Ψ_{12} 称之为位垒，位垒的大小是胶体体系是否稳定存在的关键因素。从液相生成固相微粒后，由于 Brown 运动的驱使，固体微粒相互接近。若微粒有足够的动能能够克服阻止微粒发生碰撞在一起形成团聚体的位垒（或者位垒很小甚至不存在），则粒子的热运动和布朗运动碰撞可以克服它，形成软团聚。

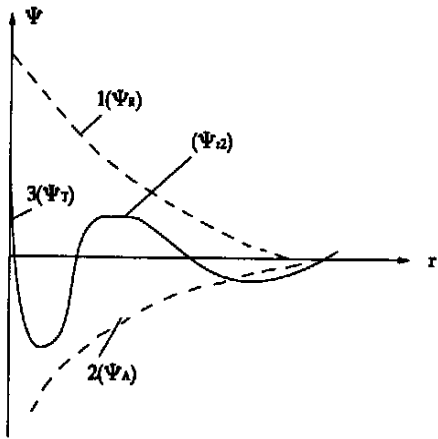


图 2 胶体分散相颗粒间的相互作用能
Fig. 2 Mutual functional potential energy between colloidal particles

1.2 硬团聚团聚机理

人们对硬团聚产生的机理有不同的看法，有代表性的是氢键理论、化学键理论、晶桥理论和毛细管吸附理论。

氢键理论^[3]认为，如果液相为水，则残留在粉末颗粒之间的微量的水会通过氢键的作用，由液相桥（liquid bridge）将颗粒紧密的粘在一起，形成硬团聚。

化学键理论^[4]认为，以化学结合的羟基基团的氢键才是产生硬团聚的根源。

晶桥理论^[3]认为，在粉末颗粒的毛细管中存在着气—液界面，在干燥过程中，随着最后一

部分液体的排除，在毛细管力的作用下，颗粒与颗粒之间的距离越来越接近，由于存在表面羟基和溶解—沉淀形成的“晶桥”而变的更加紧密。随着时间的推移，这些“晶桥”相互结合，变成大的块状团聚体。如果液相中含有其它的金属盐类物质，还会在颗粒之间形成结晶盐的固相桥(solid bridge)，从而形成硬团聚体。

毛细管吸附理论^[9]则认为，凝胶中的吸附水受热蒸发时，颗粒表面会裸露出来，水蒸气则从空隙的两端逸出，由于有毛细管力的存在，导致毛细管空隙收缩，从而造成了硬团聚，下图为含水的圆柱形空隙的剖面图。 r 为空隙半径； γ_{gv} 、 γ_{sl} 、 γ_{lv} 分别为固—气、固—液和液—气界面能； ϕ 为湿润角； P 是液体的静压强。由图分析知：由于毛细管力的存在，在水中形成一个静拉伸压强 P ， P 值正比于 $\gamma_{sv} - \gamma_{sl}$ ，它能导致毛细管空隙壁收缩。该理论认为 P 是导致硬团聚的直接原因。

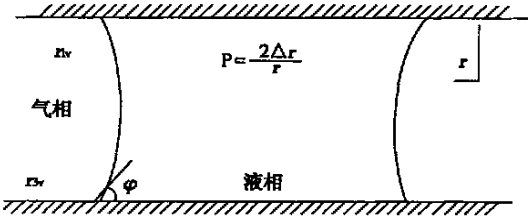


图 3 含水的圆柱形空隙的剖面图
Fig. 3 Cutaway view hydrated columned spacing

2 团聚的抑制和消除

2.1 液相反应阶段

液相反应阶段，产生团聚的主要原因来自于颗粒间的范德华力。要减轻团聚，就要降低颗粒之间的范德华力，增加颗粒之间的排斥力。由胶体化学可知，分散在溶液中的胶体颗粒表面由于优先吸附某种离子而带正电荷或负电荷，使得在颗粒表面附近形成了扩散双电层，这样的颗粒在 Brown 运动碰撞过程中，产生排斥作用，阻止了团聚的发生。由 DLVO 理论可以得出，加入适当的电解质可以提高位垒 Ψ_{12} ，使

体系变的稳定, 限制了粒子进一步靠拢, 从而阻止了团聚^[7]。但该理论对于存在表面活性剂等分散剂的分散系的解释是不成功的, 原因在于 DLVO 理论忽略了静电力以外的一些作用力。事实上添加适当的分散剂, 对粒子的稳定是非常有效的。例如 Jagadish C 等^[8]以硝酸盐为原料, 在体系中引入蔗糖、聚乙烯醇等高分子, 采用化学方法合成了 5 ~ 24nm 的纯 ZrO_2 以及 Y_2O_3 稳定化 ZrO_2 。

分散剂的种类很多, 有高分子有机物, 如聚乙二醇(PEG)、聚丙烯酸铵(PAA)、N, N-二甲 基甲酰胺(DMF)、蔗糖等, 此外还有表面活性剂 以及一些络合物。它们在溶液中主要通过 3 个 作用来抑制团聚。1. 是通过吸附作用来降低界 面的表面张力; 2. 是通过胶团体作用, 在颗粒 的表面形成一层液膜, 以阻止颗粒的相互靠近; 3. 是利用空间位阻^[9]。表 1 列出了一些超细粉末 制备过程中常用的一些分散剂。

表 1 粉体常用的分散剂

Table 1 Different kinds of dispersing agents widely used in the flour

粉体	常用的分散剂
Al_2O_3	六偏磷酸钠 酒石酸钠 四氯化碳 油酸
SiO_2	草酸钠 焦磷酸钠
TiO_2	六偏磷酸钠
ZrO_2	焦磷酸钠
$MgCO_3$	六偏磷酸钠
$CaCO_3$	焦磷酸钠
$BaCO_3$	甲基乙醇 六偏磷酸钠
金刚石	白明胶 碳酸钠
粘土	草酸钠
石墨	乙基乙醇 二水一 油酸钠

2.2 干燥阶段

干燥阶段, 湿的胶体中含有大量的水, 随着 水分的蒸发, 胶体中出现孔隙, 在孔隙中形成大 量的弯月液面, 产生毛细收缩, 颗粒被压在一 起, 如图 4 所示。胶体中液体的表面张力越大, 毛细作用越强, 干燥时的团聚现象越严重。颗 粒接近时, 胶体表面上的自由水分子与自由羟 基形成氢键, 与相邻颗粒上的水形成氢链, 产生 桥接作用。如果进一步脱水, 氢键将转化成强 度高的桥氧键, 导致了难以分散的硬团聚产生, 如图 5 所示。

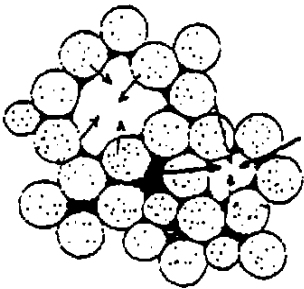


图 4 胶体颗粒脱水过程中的毛细作用力

Fig. 4 Capillary attraction during dehydration process

近年以来, 人们在超细粉末制备过程中探 讨了多种在干燥阶段抑制和消除团聚的方法。

2.2.1 有机溶剂置换

这是一种比较常用的防团聚方法。其原理 就是利用表面张力小的有机溶剂置换颗粒表面 吸附的水分, 以降低颗粒聚结所产生的毛细管 力。常用的溶剂有正丁醇、乙醇、丙酮, 表 2 列 出了几种溶剂的表面张力, 从表中可以看出水 的表面张力最大, 而正丁醇、乙醇、丙酮的表面 张力只有水的 1/3 左右。

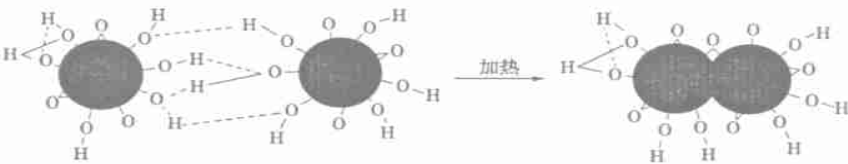


图 5 胶体颗粒间脱水键合示意图

Fig. 5 Oxygen bridge bond formed during dehydration process

表 2 几种溶剂的表面张力^[12]

Table 2 Surface tension of several solvent

溶剂	表面张力/ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
水	74.6×10^3
乙醇	22.3×10^3
丙酮	23.3×10^3
正丁醇	24.6×10^3

因此用有机溶剂来置换沉淀中夹杂的水分,可以大大减轻因毛细管力而引起的颗粒聚集。同时粒子表面吸附的 $-\text{OH}$ 基团被 $-\text{OC}_4\text{H}_9$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 等基团取代,增大了粒子间的空间位阻。毛细管力的降低和空间位阻的增大的双重作用使粒子间的团聚得到了有效的减轻^[10]。董国利等在制备 TiO_2 的过程中,用乙醇置换水得到醇凝胶,由醇凝胶脱水,得到了团聚少的粒子^[11]。

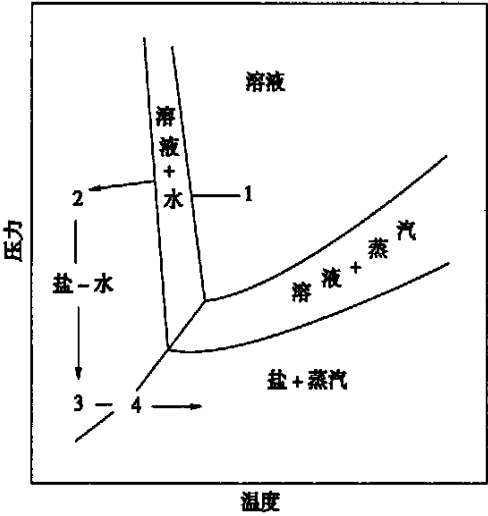


图 6 盐—水体系平衡相图

Fig. 6 Salt—water system equilibrium phase

2.2.2 冷冻干燥法

冷冻干燥^[13, 14]脱水主要利用水在相变过程中的膨胀力使相互靠近的颗粒分开,固态冰的形成阻止了颗粒的重新聚集。冰升华后,由于没有水的表面张力作用,固相颗粒不会过分靠近,从而避免了硬团聚的产生。冷冻干燥一般有两种工艺:一是直接对凝胶抽成真空,气液平衡后,水分不断的蒸发,温度降低,如图 6,系统沿着气液两相界线至三相点开始结冰至液相

消失,再沿气固两相界线至系统的极限压力,最后冰升华完成干燥,即经过1→2→3→4四个步骤。二是将凝胶快速冷却,再抽成真空升华。目前常用的致冷剂为液氨。

应用冰冻干燥方法的优点是获得的粉末纯度高,化学均匀性好;细度高,粒径分布比较集中;比表面积大,化学活性好;粒度较细,密度较高。但是用于工业生产时,设备投资高,工艺控制比较复杂,不能用于连续处理。

2.2.3 共沸蒸馏法

使粉体与沸点比水高的正丁醇充分混合搅拌进行共沸蒸馏,正丁醇和水在 92.7°C 形成共沸混合物,其中组成中水的含量为 94.5% 。体系升温到正丁醇的沸点 117°C 后,胶体中包裹的水分基本上被脱除,表面上 $-\text{OH}$ 被 $-\text{OC}_4\text{H}_9$ 所代替,从而避免了在干燥和煅烧阶段硬团聚的产生^[15, 16]。王金敏等^[17]改进了工艺,采用了减压蒸馏技术,大幅的降低体系的沸点,使水分子的脱除在较低的温度甚至可以在室温下进行,成功的制备出了单分散的超细氧化锌粉体。缺点是正丁醇回收比较复杂,对环境也有负面影响。

2.2.4 超临界流体干燥法^[18, 19, 20]

超临界流体是指物质的温度和压力分别在其临界温度和临界压力以上的一种特殊状态的物质。在这种状态下气液界面和表面张力消失。超临界流体的显著特点是它的许多物理性质和化学性质介于液体和气体之间,兼具二者的优点。其干燥技术是基于超临界流体高的传质特性和零表面张力,在脱除水分的同时不影响样品分子的有有序列,从而得到了团聚较轻的非常规产物。

2.2.5 喷雾干燥法^[21]

将乳浊液或者溶液利用喷雾器喷入干燥塔内进行雾化,进入塔内的雾滴与塔内热空气会合而进行干燥,雾滴中的水分受热空气的干燥作用,在塔内蒸发,从而形成干粉。

其优点是迅速的将乳浊液或者溶液喷出雾化,从时间和空间上使团聚失去可能性。而且容易得到流动性较好的球状团粒,该团粒具有良好的流动性,易于成形。缺点是该方法需要大型装置,而且难以得到细微粉末。

2.2.6 超声波空化^[24]

近年以来, 超声波化学研究的领域日益活跃。超声波的空化作用产生高温高压, 加速了水分子的蒸发, 减少了凝胶表面的吸附水分子。此外超声波空化作用产生的冲击波和微射流具有粉碎作用, 可以将形成的团聚体击碎, 释放出所包含的水分子, 从而有可能阻止氢键的形成, 达到防止团聚的目的。同时所得的凝胶密度增大, 干燥时只有很小的收缩现象, 因而干燥时也能达到防止团聚的效果。

3 结 论

随着科学技术的发展, 超细粉末的应用日趋广泛, 开发超细粉末的工艺非常重要。粉体的团聚是一个比较复杂的过程, 涉及的内容很多。本文主要讨论了液相反应阶段和干燥阶段减少前驱体团聚的方法。其实影响粉体团聚的因素很多, 如粉体制备过程中反应溶液的浓度、温度、pH 值、反应速度、搅拌速度、反应时间、陈化时间以及后处理过程中干燥的温度。虽然目前国内外对团聚的研究取得了一定的进展, 但要进一步弄清楚团聚形成的机理和工艺条件对团聚的影响, 以减少粉末的团聚, 还需要我们科研工作者不懈的努力。

参考文献:

[1] Pampach R, Haberk K. Ceramic powders[M]. Amsterdam: Elsevier Scientific Pub. Company, 1983. 623.

[2] Zarzycki J, Prassas M, phalippou J. synthesis of glasses from gels; the problem of monolithic gels[J]. J Mater Sci, 1982, 17: 3371.

[3] Jones S L et al[J]. J Am Ceram soc. 1988, (71): 1909

[4] Kingsley J J. et al[J]. Mater Lett. 1998, 6(11, 12): 427

[5] Maskra A. Agglomeration during the drying of fine silica pow-

ders. Part II. the role particle solubility[J]. J Am Ceram Soc 1997, 80(7): 1715—1722.

- [6] 唐浩林, 潘牧, 赵修建. 溶胶凝胶法制备 α - Al_2O_3 纳米材料团聚控制研究新进展[J]. 材料导报, 2002 16(9): 44—55
- [7] James R O. Characterization of Colloids in Aqueous Systems [J]. Advances in Ceramics, 1987, 21: 349
- [8] Yanqing Zheng, et al. Hydrothermal Preparation of Nanosized Brookite Powders[J]. J. Am. Ceram. soc., 2001, 83(10): 2634—2636.
- [9] Say imato T. preparation of Monodispersed colloidal Particles [J]. Adv Incolloid An interfac Sci, 1987, 28: 65—108.
- [10] Kaliszewski M S, Heuer A H. Alcohol interaction with zirconia powder[J]. J am Ceram Soc, 1990, 73(6): 1504—1509.
- [11] 董国利, 高荫本, 陈诵英. 不同干燥过程对超细 TiO_2 粉体性质的影响[J]. 物理化学学报, 1998, 14(2): 142—146.
- [12] 程能林. 溶剂手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [13] 侯文华, 徐林, 陈立刚, 等. 采用不同方法制备 CeO_2 超细粒子 II. 冰冻脱水法和尿素水解法[J]. 南京大学学报(自然科学), 2000, 36(1): 100—103.
- [14] 卓蓉晖. ZrO_2 超细粉体制备过程中粉体团聚的控制方法[J]. 江苏陶瓷, 2002, 35(3): 32—33.
- [15] 侯万国, 庄群岳, 韩书华, 等. 共沸蒸馏法制备 AMH 纳米材料及其机理研究[J]. 化学物理学报, 1997, 10(5): 461—465.
- [16] 仇海波, 高濂, 冯楚德, 等. 纳米氧化锆粉体的共蒸馏法制备及研究[J]. 无机材料学报, 1994, 9(3): 365.
- [17] 王金敏, 高濂. 单分散超细 ZnO 粉体的制备与表征[J]. 无机化学学报, 2003, 19(11): 1249—1252.
- [18] 曾健青, 张镜澄. 用超临界流体干燥法制备纳米级二氧化锆[J]. 广州化学, 1997, 3: 9—12.
- [19] 相宏伟, 钟炳, 彭少逸, 等. 超临界流体干燥过程的分析[J]. 物理化学学报, 1995, 11(1): 46.
- [20] Dagan D, Tomkiewicz M. TiO_2 Aerogels for Photocatalytic Decontamination of Aquatic Environment[J]. J phys Chem, 1993, 97(49): 12651—12655
- [21] Yuksel Sarikaya, et al[J]. J Eur Ceram Soc, 2001, (22): 3, 305.
- [22] 张喜梅, 李琳, 等. 用溶胶—凝胶法制备纳米粉体时团聚现象的探讨[J]. 化学工业与工程, 2000, 17(3): 155—159.

**Elimination Methods and Mechanism of Agglomeration
of Ultrafine Powders**

LI Zhao-hao, LI Fa-qiang, MA Pei-hua
(*Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China*)

Abstract: This paper reviews agglomeration problems of ultrafine powders , the causes of which are analyzed, In addition, several effective methods to eliminate agglomeration are presented.
Key words: Ultrafine powder; Agglomeration; Mechanism; Dispersant

(上接第 6 页)

**On the Formation of Groundwater in the Lower-Middle Trias
Series (T_{1j}—T_{2L}) of Sichuan Basin**

LIN Yao-ting
(*The second geological group of Southwest Bureau of Petroleum, Zigong 643013, China*)

Abstract: In the lower-middle Trias series of Jialingjiang-Leikoupo fomations (T_{1j}—T_{2L}) in Sichuan Basin, groundwater is widely distributed, which contains abundant resources and is of various types. Its distribution patterns and hydro-geochemical landscapes have formed under the comprehensive influences of multiple factors such as sedimentations, adulterations, eluviations, volcanisms, biochemical processes and denudations, etc. , during endless geological development historical stages. The research and discussions on the formation and dis-tribution of the groundwater will contribute to the exploitation and utilization of the groundwater resources.
Key words: Aquiferous rock formations; Distribution of groundwater; Hydrochemical characteristics; Formation actions; Lower-middle Trias series; Sichuan Basin