

文章编号: 1004-0609(2004)S1-0363-06

六钛酸钾晶须制备新工艺^①

胡恒瑶¹, 古宏晨², 程存康², 徐 宏²

(1. 华东理工大学 材料科学与工程学院, 上海 200237;

2. 上海交通大学 纳米科学与技术工程中心, 上海 200030)

摘 要: 用喷雾干燥-烧结法一次煅烧直接合成了长径比大于 10, 形貌优良的六钛酸钾晶须, 研究了钛钾比、煅烧温度以及保温时间对晶须生长的影响。得出制备六钛酸钾晶须的最佳条件: TiO_2 与 K_2CO_3 的摩尔比为 5.5, 煅烧温度为 1 150 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 10 h。

关键词: 晶须; 喷雾干燥; 烧结法; 六钛酸钾

New synthesis process of $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whiskers

HU Heng-yao¹, GU Hong-chen², CHENG Cur-kang², XU Hong²

(1. Institute of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China;

2. Engineering Center of Nano Science and Technology, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: Potassium hexatitanate ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) whiskers with an average length-diameter ratio more than 10 were directly synthesized by spray-drying-calcination process and subsequent boiling water treatment. The influences of calcining heat, calcining time and molar ratio of TiO_2 to K_2CO_3 on the formation of $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ whiskers were investigated. The optimum conditions for whisker formation are a molar ratio of TiO_2 to K_2CO_3 of 5.5, calcining temperature of 1 150 $^{\circ}\text{C}$ and calcining time of 10 h.

Key words: whisker; spray-drying; calcination; potassium hexatitanate

六钛酸钾晶须是由 TiO_6 八面体通过共面和共棱连结而成风洞状结构的单晶纤维, 其强度接近于完整晶体的理论强度^[1,2]。因钾离子居于风洞中, 被风洞状结构包裹住, 使之与环境隔开, 即使在溶液中钾离子也无法突破这些风洞状的包裹层而呈化学惰性^[3]。六钛酸钾晶须因其优良的物理性能和稳定的化学性能, 特别是优异的耐腐蚀性、耐热隔热性、耐磨润滑性、高电气绝缘性等, 广泛用作陶瓷基、树脂基复合材料的增强增韧材料^[4]。

目前, 六钛酸钾晶须工业上常用的合成方法有烧结法^[5]、熔融法^[6]、助熔剂法^[7,8]和慢冷烧结法^[9-11]等, 这些方法大多采用间接方法制备六钛酸钾晶须, 即先通过烧结工艺制得四钛酸钾晶须, 经

酸或水处理后, 得到组成为 $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的无定形非晶相物质, 再通过二次烧结得到六钛酸钾晶须。本文作者研究了以碳酸钾和偏钛酸为原料, 通过喷雾干燥工艺制得煅烧反应前驱体, 一步烧结制备高质量六钛酸钾晶须的新工艺, 并对其工艺条件进行了优化。

1 实验

1.1 前驱体粉末的制备

以化学纯 K_2CO_3 和工业偏钛酸(H_2TiO_3 , 鞍山金星钛白粉厂提供) 为原料, 按不同的 TiO_2 与 K_2CO_3 摩尔比配制一系列悬浮液, 含水量(质量分

① 作者简介: 胡恒瑶(1968-), 男, 硕士研究生

通讯作者: 古宏晨, 教授; 电话: 021-62932515-217; E-mail: hyhu@sjtu.edu.cn

数) 为 75%, 通过喷雾干燥工艺将悬浮液制成前驱体粉末。

1.2 晶须制备

将上面制得的前驱体粉末装入刚玉坩埚中, 然后置于箱式电阻炉中煅烧, 升温速率固定为 $300\text{ }^{\circ}\text{C/h}$, 煅烧温度范围为 $850\sim 1\,150\text{ }^{\circ}\text{C}$; 保温时间为 $1.5\sim 10\text{ h}$ 。烧成物在空气中冷却后, 浸于 15 倍去离子水中并煮沸 5 h, 再过滤、洗涤、烘干, 得到了六钛酸钾晶须。

1.3 表征

采用扫描电镜(JSM-360LV 型和 S-520 型) 观测晶须的显微形貌, 利用热分析仪(UNIVERSAL V2.4F 型) 研究驱体粉末的热性质, 采用 X 射线粉末衍射仪(D/max-3A 型) 研究晶须的晶相结构, 用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP/IRIS Advantage 1000 型) 和元素分析仪(2400-II 型) 对烧结物的元素组成进行分析。

2 结果与讨论

2.1 制备六钛酸钾晶须的新工艺

以化学纯 K_2CO_3 和工业 H_2TiO_3 为原料, 按 TiO_2 与 K_2CO_3 摩尔比 5.5 配制悬浮液, 含水量为 75% (质量分数), 通过喷雾干燥工艺将悬浮液制成前驱体粉末, 其形貌如图 1 所示。图 1(b) 所示为图 1(a) 中箭头所指小球的放大照片。悬浮液经喷雾干燥后, 不但使原料在微观尺度上混合均匀, 使得固相反应易于进行, 而且使原料形成大小比较均匀的小球, 每个小球为晶须生长提供了稳定的小环境, 有利于晶须的稳定生长。

图 2 所示为 TiO_2 与 K_2CO_3 摩尔比分别等于 2.5 和 5.5 的悬浮液通过喷雾干燥工艺制备的前驱体粉末 DTA 曲线。由图 2 看出(参见 $\text{TiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 相图^[12]), 不考虑低温段的脱水吸热峰, 在图 2(a) 中, $695\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时有脱 CO_2 及生成低钛酸钾的吸热峰, $962\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的吸热峰是由于低钛酸钾转化为四钛酸钾并伴随液相生成的吸热峰, $1\,076\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的吸热峰是由于工业 H_2TiO_3 中含有硫酸根离子, 加入碳酸钾后生成硫酸钾的熔融峰; 图 2(b) 中 $659\text{ }^{\circ}\text{C}$ 吸热峰是由于碳酸钾和二氧化钛发生固相反应, 生成六钛酸钾、 CO_2 及少量八钛酸钾, 这是因为工业 H_2TiO_3

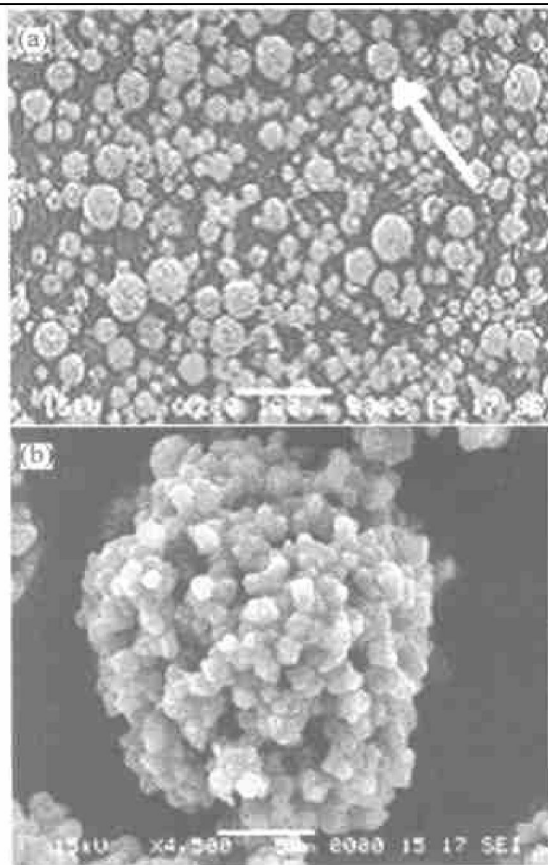


图 1 前驱体粉末的 SEM 照片
(b) 为(a) 中箭头所指小球的照片

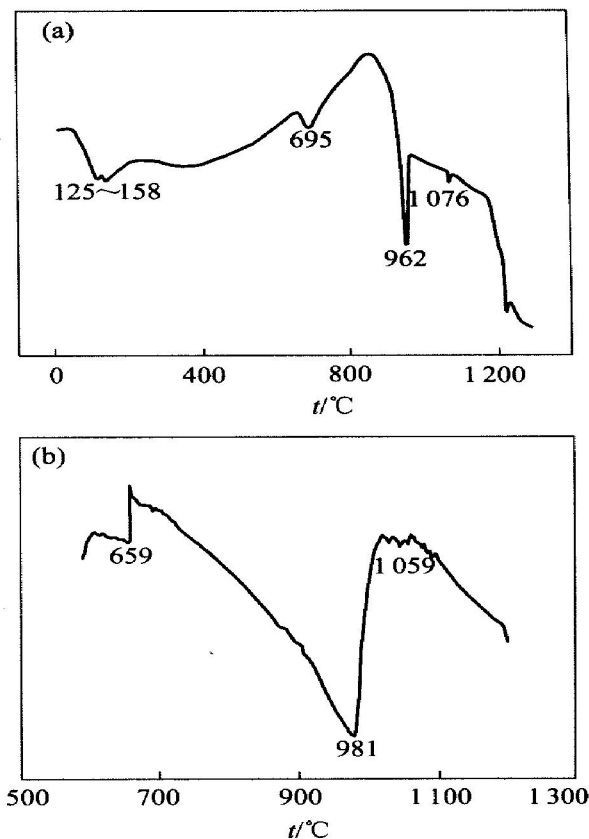


图 2 前驱体粉末的 DTA 曲线
 $n(\text{TiO}_2)/n(\text{K}_2\text{CO}_3)$: (a) —2.5; (b) —5.5

中含有的大量硫酸根离子与 K_2CO_3 反应生成硫酸钾, 硫酸钾在煅烧过程中不参加反应, 使得前驱体中 TiO_2 和 K_2CO_3 的摩尔比大于 6, 组成点在相图中落在 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 与 $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ 之间。981 $^{\circ}\text{C}$ 的吸热峰是由于随着温度升高, 固相反应速度加快, 六钛酸钾晶核不断长大, 最终生成六钛酸钾晶须, 温度达到 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时, 固相反应基本结束, 1 059 $^{\circ}\text{C}$ 吸热峰是未反应的硫酸钾熔融吸热峰。

图 3 所示为前驱体粉末 ($n(\text{TiO}_2)/n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 5.5$) 经 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 10 h 并经水处理后得到的最终产品的 XRD 谱, 图 4(c) 为其 SEM 照片。图 3 中的衍射峰强度和位置几乎与 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 谱(JCPDS40-0403) 完全一致, 图 4(c) 中的晶须形貌优良。由此可见, 通过喷雾干燥方法制备出具有一定结构、大小比较均匀的球状反应前驱体, 一步烧结即可得到形貌优良的六钛酸钾晶须。与助熔剂法^[7,8] 和慢冷烧结法^[9-11] 相比, 喷雾干燥-烧结法省去了难以控制的钾离子溶出步骤和二次烧结过程, 使得制备工艺简单且便于控制, 适合大规模工业生产; 节省能源, 生产成本低, 有利于推广应用; 不需酸处理解织, 既降低成本, 又减少废液排放, 有利于

环保。

2.2 制备条件对生成钛酸钾晶须的影响

将喷雾干燥所得前驱体粉末 ($n(\text{TiO}_2)/n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 5.5$) 在 850~1 200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内烧结 10 h。在烧结过程中, 高温段体系中有少许液相生成, 但前驱体粉末在坩埚中的堆积状态维持不变。在 850 $^{\circ}\text{C}$, 形成长 1 μm 左右、直径几十个纳米的晶须, 此阶段晶须比较均匀(图 4(a))。随着温度的升高, 晶

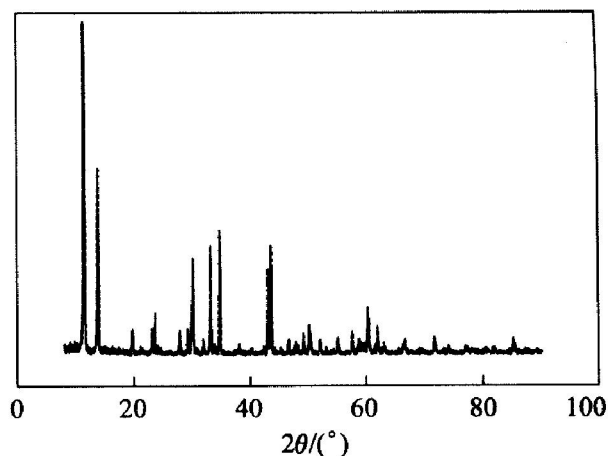


图 3 前驱体粉末在 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧 10 h 所得最终产品并经水处理后的 XRD 谱($n(\text{TiO}_2)/n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 5.5$)

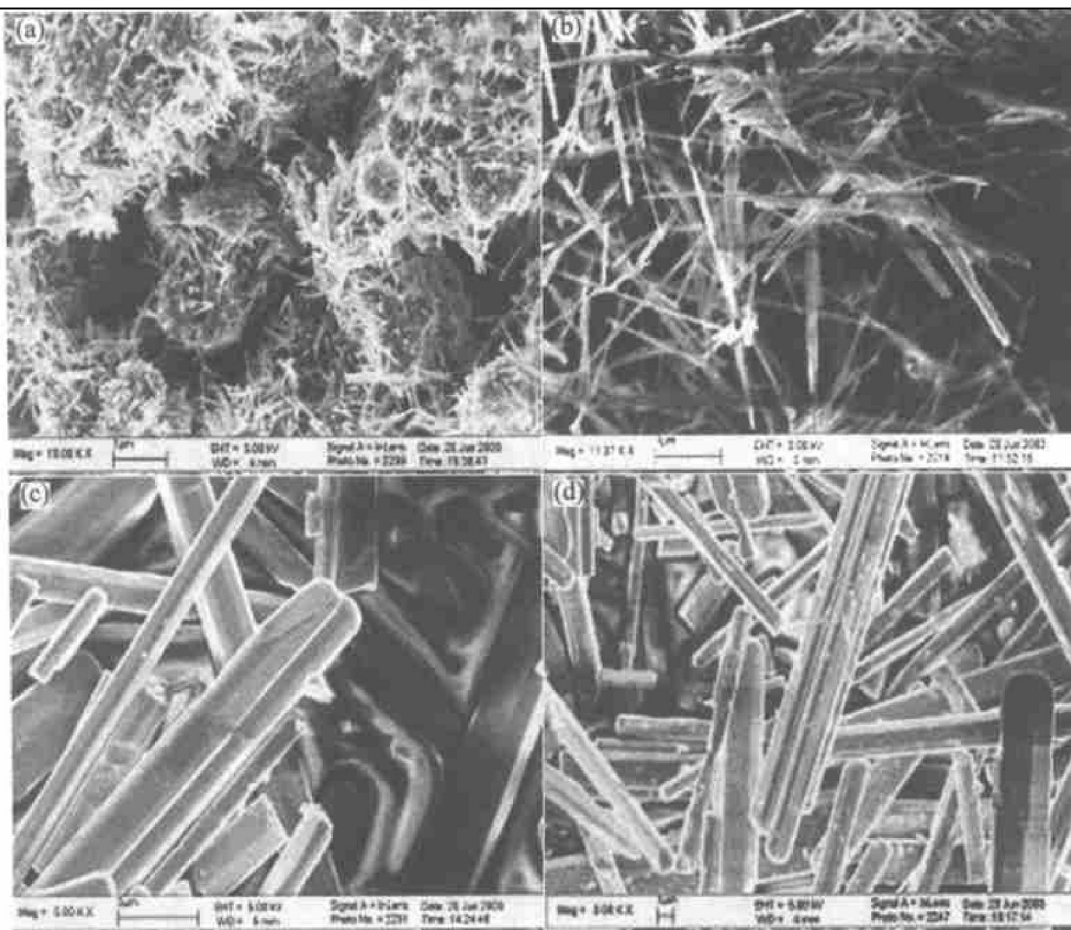


图 4 前驱体粉末煅烧 10 h 所得烧结物经水处理后的 SEM 照片($n(\text{TiO}_2)/n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 5.5$)

(a) —850 $^{\circ}\text{C}$; (b) —950 $^{\circ}\text{C}$; (c) —1 150 $^{\circ}\text{C}$; (d) —1 200 $^{\circ}\text{C}$

须逐渐长大。图 4(b) ~ 4(d) 为前驱体粉末分别在 950, 1 150, 1 200 °C 煅烧 10 h 并经水处理后所得最终产品的扫描电镜照片。在 1 150 °C 煅烧时, 晶须直径平均约为 1.5 μm , 当温度超过 1 150 °C 后, 直径变粗, 并随煅烧温度的升高进一步变粗。晶须变粗后, 晶体缺陷增多, 出现了生长不完全等缺陷, 这说明了晶须在二次生长阶段可能不稳定。因此, 制备钛酸钾晶须的煅烧温度不宜超过 1 150 °C。

图 5 所示为 TiO_2 与 K_2CO_3 摩尔比不同的前驱体粉末在 1 150 °C 煅烧 10 h 所得烧结物经水处理后的 SEM 照片。由图可见, TiO_2 与 K_2CO_3 摩尔比为 1 时, 没有晶须生成, 烧结体为解析比较困难的块状物, 随着 TiO_2 与 K_2CO_3 摩尔比的上升, 烧结物中晶须逐渐增多, 当 TiO_2 与 K_2CO_3 的摩尔比为 5.5 时, 烧结物几乎全部变成晶须, 此时的烧结物很容易解析, 然而当钛钾比进一步上升时, 烧结物中又开始出现较大的晶棍, 未反应的 TiO_2 粒子增多,

说明前驱体粉末的最佳 TiO_2 与 K_2CO_3 摩尔比为 5.5。

图 6 所示为前驱体粉末 ($n(\text{TiO}_2)/n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 5.5$) 在 1 150 °C 分别保温 90, 135, 155, 600 min 后的 SEM 照片。当保温 90 min 时, 烧结物主要由六钛酸钾晶须和液相共熔物组成, 经元素分析仪和 ICP 测试分析, 共熔物的主要成分为未反应的多硫酸钾。随着保温时间的延长, 晶须进一步长大, 当保温 10 h 后, 细小晶须几乎完全消失, 晶须平均直径约为 2 μm , 这可能是由于粗晶须的界面面积和界面能比细晶须小, 烧结后期粗晶须长大, 细晶须消失的缘故。如果保温时间过长, 晶须直径将变得更粗, 长径比变小, 影响其应用。故制备六钛酸钾晶须的适宜保温时间为 10 h。

晶须生长是单晶体的成核生长过程, 升温速率和降温速率都对晶须的生长有重要影响, 这方面的工作有待进一步研究。

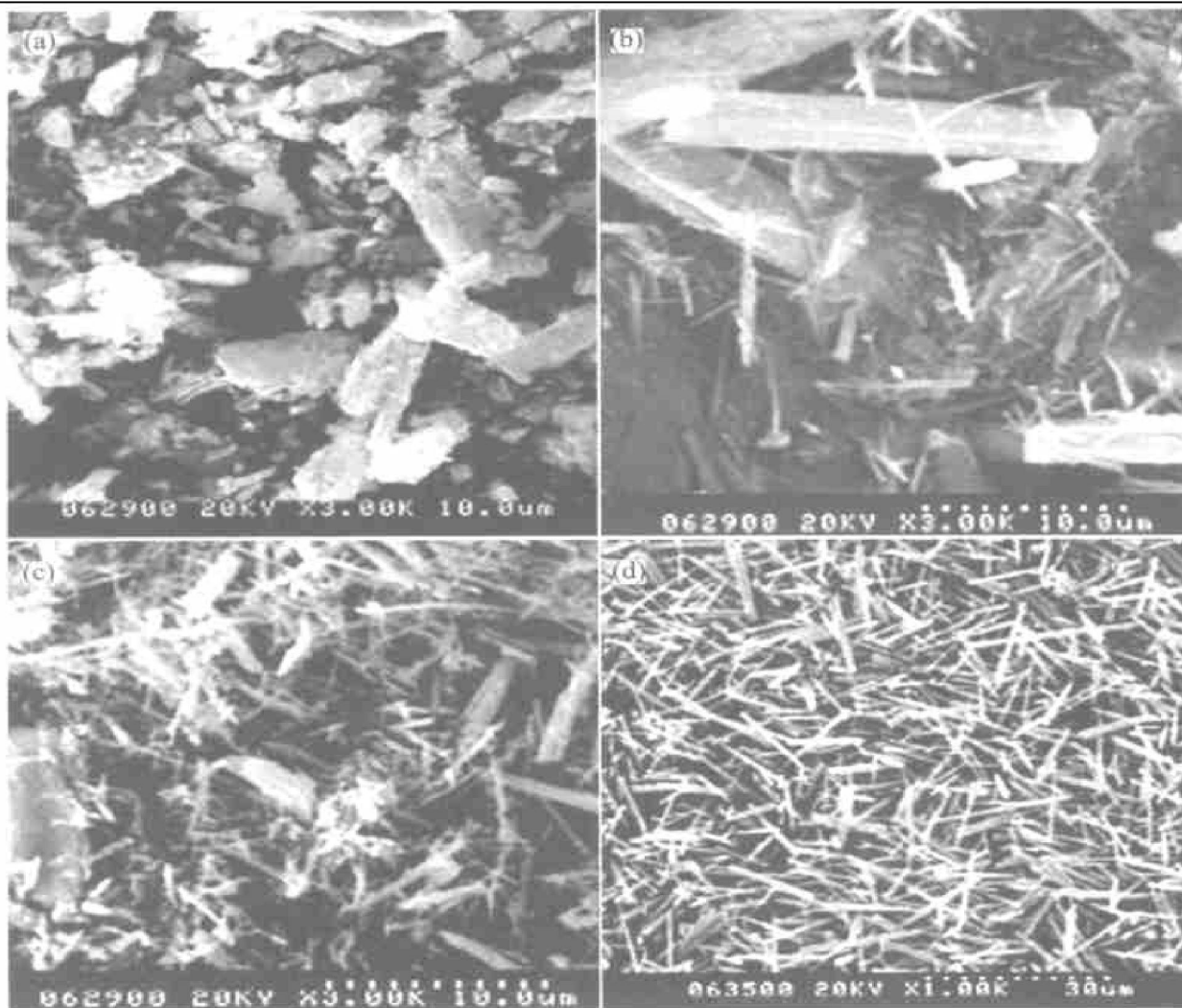


图 5 TiO_2 与 K_2CO_3 摩尔比不同的前驱体粉末在 1 150 °C 煅烧 10 h 所得烧结物经水处理后的 SEM 照片
 $n(\text{TiO}_2):n(\text{K}_2\text{CO}_3)$: (a) —1, (b) —2; (c) —3; (d) —5.5

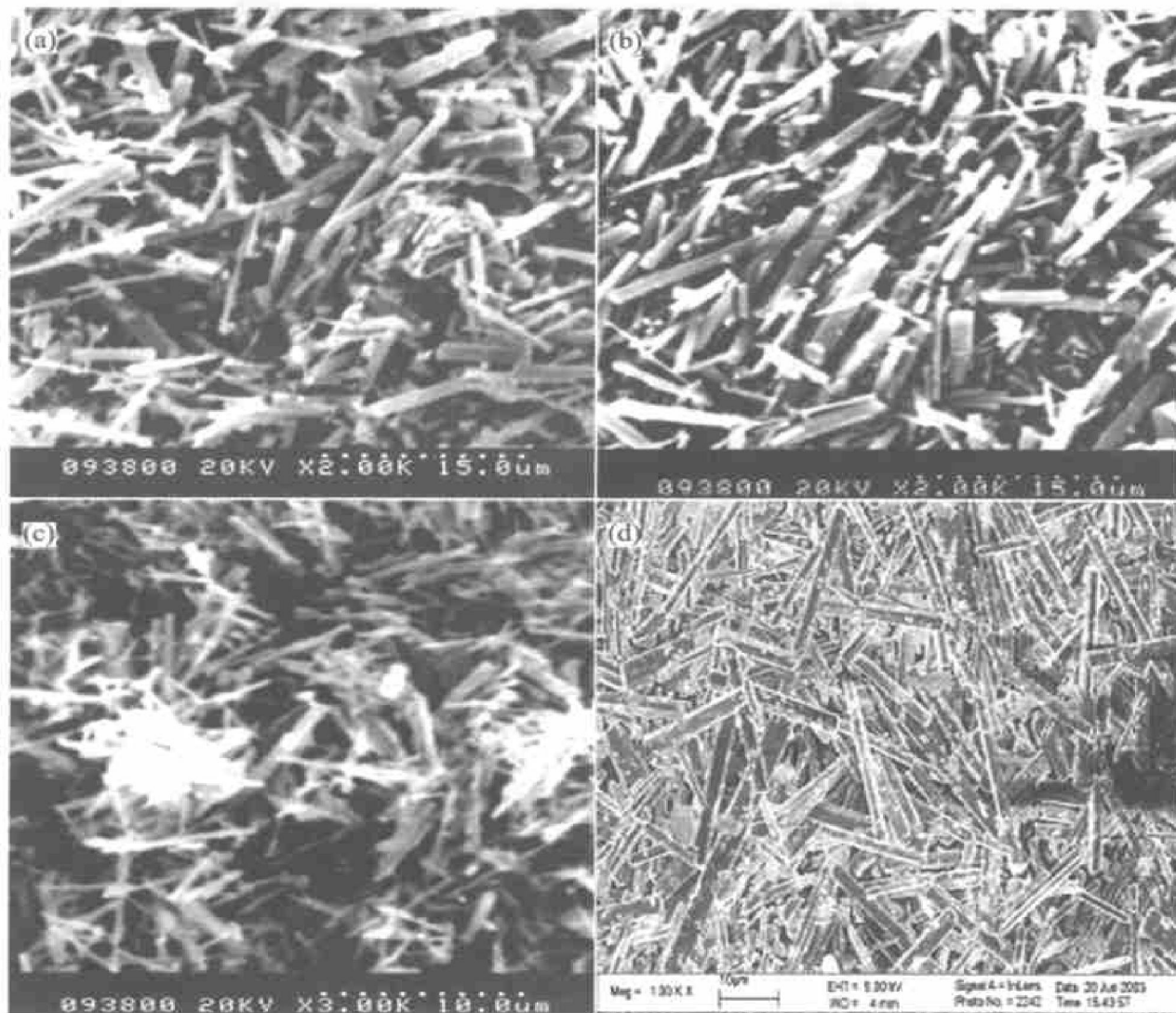


图 6 前驱体粉末在 1 150 °C 保温不同时间的 SEM 照片 ($n(\text{TiO}_2)/n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 5.5$)
(a) —90 min; (b) —135 min; (c) —155 min; (d) —600 min

°C, 保温时间为 10 h, 原料 TiO_2 与 K_2CO_3 最佳摩尔比为 5.5。

3 结论

1) 通过喷雾干燥工艺, 一步烧结即可制得六钛酸钾晶须。

2) 当温度达到 650 °C 左右时, TiO_2 和 K_2CO_3 通过固相反应生成六钛酸钾晶核, 并放出 CO_2 气体, 随着温度的升高, 固相反应速度加快, 温度达到 1 000 °C 时反应基本完成, 烧结物绝大多数是六钛酸钾晶须。

3) 六钛酸钾晶须的生成主要靠固相反应, 只在高温时有极少数液相共熔物生成, 因此, 对原料混合的均匀性要求很高, 喷雾干燥工艺可以满足原料均匀性要求。

4) 制备六钛酸钾晶须的最适宜温度为 1 150

参考文献

- [1] Hasegawa Y, Tanaka H, Fujiki Y. Some properties of single crystals of potassium hexatitanate [J]. *Yogyo Kyokai Shi*, 1983, 91(12): 565 - 566.
- [2] Tanaka H, Ohta N, Fujiki Y. Strength of sintered potassium hexatitanate [J]. *Yogyo Kyokai Shi*, 1981, 89(1029): 275 - 277.
- [3] Cid-Dresdner H, Buerger M J. The crystal structure of potassium hexatitanate $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [J]. *Kristallogr Z*, 1962, 117: 411 - 430.
- [4] 冯 新, 吕家桢, 陆小华, 等. 钛酸钾晶须在复合材料中的应用 [J]. *复合材料学报*, 1999, 16(4): 1 - 7.
- [5] Shimizu T, Yanagida H, Hashimoto K. Synthesis of potassium titanate fibers by kneading-drying-calcination process [J]. *Yogyo Kyokai Shi*, 1978, 86(8): 339 -

- 344.
- [6] Shimizu T, Yanagida H, Hashimoto K. Synthesis of potassium titanate fibers by melt reaction between TiO_2 and K_2CO_3 [J]. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1977, 85: 567 - 571.
- [7] Fujiki Y, Ohta N. The flux growth reactions of potassium tetratitanate ($\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) fibers [J]. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1980, 88(1015): 111 - 116.
- [8] Fujiki Y, Ohta N. Flux growth reactions of potassium tetratitanate fibers [J]. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1979, 87(1003): 168 - 169.
- [9] Fujiki Y. Growth of mixed fibers of potassium-tetratitanate and -dititanate by slow-cooling calcination method [J]. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1982, 90(1046): 624 - 626.
- [10] Fujiki Y. Growth reactions of potassium titanate fibers by slow-cooling calcination method [J]. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 1983, 91(4): 189 - 196.
- [11] Jong-kook Lee. Microstructural evolution of potassium titanate whiskers during the synthesis by the calcinations and slow-cooling method [J]. *J Mat Sci*, 1996, 31: 5493 - 5498.
- [12] Levin E M, Robbins C R, McMurdie H F. Phase Diagrams for Ceramists [M]. Columbus, Ohio, American Ceramic Society, 1964. 87.

(编辑 陈爱华)