

钛酸钾晶须的微波合成

俞刚, 刘畅, 杨祝红, 冯新, 陆小华

(南京工业大学化工学院, 江苏 南京 210009)

摘要:应用微波合成技术,以碳酸钾和水合氧化钛为前驱体, CuO 和 Fe_3O_4 为加热介质, 合成出系列钛酸钾($\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 和 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$)晶须和高结晶度的六钛酸钾粉末. 考察了微波加热介质、反应时间和反应 Ti/K 比等因素对产物物相和形貌的影响, 证明微波条件下晶须的生长符合液相熔体诱导模型.

关键词:微波; 固相合成; 晶须; 钛酸钾

中图分类号: TB321

文献标识码: A

文章编号: 1009-606(3002)03-0256-05

1 前言

晶须是指具有一定长径比(一般 >10)和截面积小于 $52 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ 的单晶纤维材料^[1], 其物理性能接近理想晶体理论值, 是目前纤维材料中性能最优的复合材料增强体. 钛酸钾晶须通常用 $\text{K}_2\text{O} \cdot m\text{TiO}_2$ ($m=1, 2, 4, 6, 8$)表示其组成, m 不同, 则其结构和性能会有显著差异, 其中以 $m=4, 6$, 即四钛酸钾和六钛酸钾晶须的适用价值最大. 四钛酸钾具有很好的离子交换性能, 可合成各种衍生物^[2]; 六钛酸钾具有优良的力学性能、优异的化学稳定性、耐热隔热性、耐磨性、润滑性等特点^[3].

钛酸钾晶须的合成方法主要有烧结法、熔融法、助熔剂法和水热法等, 其中烧结法收率高、成本低, 适合工业化生产, 但存在晶须结晶性不好、晶须较短等缺点. 改进的烧结法如 KDC 法^[4]和慢冷烧结法^[5]较好地解决了上述问题, 并在实际生产中得到了应用. 陆小华等^[6,7]针对钛酸钾晶须制备成本较高的问题, 对烧结法作了进一步改进, 开发出了高质量低成本制备钛酸钾晶须的方法.

近年来, 微波合成方法由于其独特的微波效应: 能够缩短反应时间、提高材料的均匀性和产率、改善材料的结构和性能, 而受到广泛关注^[8,9]. 本工作在深入研究烧结法制备钛酸钾晶须的基础上^[10,11], 探索了微波作用下钛酸钾晶须的合成.

2 实验

2.1 试剂与仪器

$\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (自制, $d_{50}=0.48 \mu\text{m}$), K_2CO_3 (化学纯), CuO(分析纯, 粉状), Fe_3O_4 (化学纯, 粉状、不定型). 松下微波炉(NN-S551WFS型). 产物 XRD 分析在日本理学 DMAX-RB 型 X 射线衍射仪上进行, Cu 靶, 电流 30 mA, 电压 40 kV. 产物形貌用光学显微镜进行观测.

2.2 合成方法

测定 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 含水量 将 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 K_2CO_3 分别按摩尔比 $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ (简称为 Ti/K, 下同)=1.5, 2.05, 3, 3.5, 4 混合, 加入适量水充分混合, 干燥, 磨细. 称取 5 g 装入 20 ml 瓷坩埚, 放到装有定

收稿日期: 2002-12-02, 修回日期: 2003-03-10

基金项目: 国家杰出青年科学基金(编号: 29925616); 江苏省科委应用基础研究基金(编号: BJ98060); 科学部主任基金(编号: 20246002); 国家自然科学基金重点项目(编号: 20020021)

作者简介: 俞刚(1977-), 男, 安徽省合肥市人, 硕士研究生, 化学工程专业; 陆小华, 通讯联系人, Tel: (025)3587205, E-mail: xhlu@njuct.edu.cn.

量加热介质的氧化铝坩埚中, CuO 和 Fe_3O_4 质量分别为 16 和 8 g, 以保证相同的介质体积; 放到微波炉中反应. 加热介质分别使用 CuO 和 Fe_3O_4 , 反应时间分别为 10 和 20 min, 微波输出功率 1000 W. 实验条件编号 C1-1.5 代表 $\text{Ti}/\text{K}=1.5$ 的原料以 CuO 为介质、微波作用 10 min 的结果, F2-4 代表 $\text{Ti}/\text{K}=4$ 的原料以 Fe_3O_4 为介质、微波作用 20 min 的结果, 以此类推.

2.3 产品检测

取出部分产物, 在水中超声波分散, 用计算机微观图像采集系统测定晶体形貌; 研磨产物, 作 X 射线衍射分析.

3 结果与讨论

3.1 介质的影响

由 $\text{K}_2\text{O}-\text{TiO}_2$ 的相图^[12]可知, 起始混合物的 Ti/K 比决定产物可能出现的组成, 而实际出现的组成决定于反应温度和冷却方式. 烧结合适比例的碳酸钾和二氧化钛的混合物, 在 830°C 可以得到 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 晶体, 970°C 得到 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 晶体, 1120°C 得到 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶体. 在频率 2.45 GHz、功率 1 kW 微波辐射下, CuO 粉末在 6.25 min 后温度达到 1012°C , Fe_3O_4 (磁铁矿)粉末在 2.75 min 后温度达到 1258°C , 此后, 温度基本不变^[8,9]. 结合相图可知, 利用这两种介质可分别制备出不同的钛酸钾. $\text{Ti}/\text{K}=1.5$ 时, 由于只能生成 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, 温度只要求 830°C 以上, 所以两种介质在相同的条件下均生成 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$, 如图 1 所示. 当 $\text{Ti}/\text{K}=4$ 时, 只能生成 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 温度要求在 1120°C 以上, CuO 为介质在微波辐射下 10 min 达不到此温度, 无明显晶相生成; 而 Fe_3O_4 却可以保持 $1200\sim 1300^\circ\text{C}$ 温度下 7 min 左右, 得到 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 晶体, 如图 2 所示, 未知物为含水的二钛酸钾

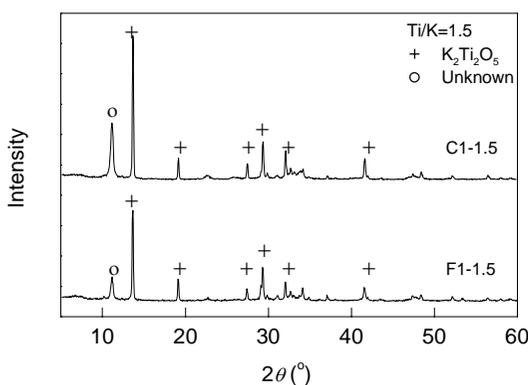


图 1 低 Ti/K 比下微波介质对产物的影响
Fig.1 Effect of heating medium on products at low ratio of Ti/K

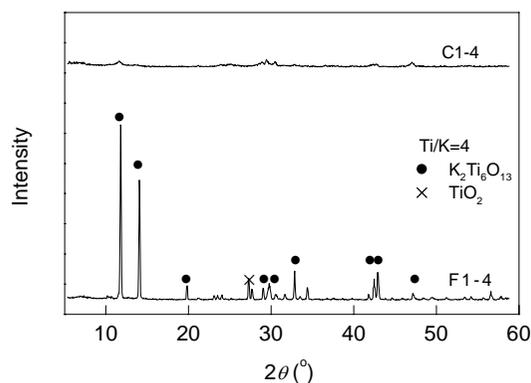


图 2 高 Ti/K 比下微波介质对产物的影响
Fig.2 Effect of heating medium on products at high ratio of Ti/K

3.2 微波辐射时间的影响

辐射时间的影响也是体系在微波辐射下温度与时间关系的表现. 同上所述, 在只能生成 $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 时, CuO 或 Fe_3O_4 都能很快达到 830°C , 所以 10 min 和 20 min 结果相似, 如图 3 所示. 当 $\text{Ti}/\text{K}=3$ 时, $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 和 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 都有可能出现, 而 CuO 经辐射 10 min 达不到 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 形成的温度, 只能生成 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$. 反应 20 min 以后, 温度有所上升 (1100°C 左右), 可以生成 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, 出现 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ 和 $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ 混合物, 如图 4 所示.

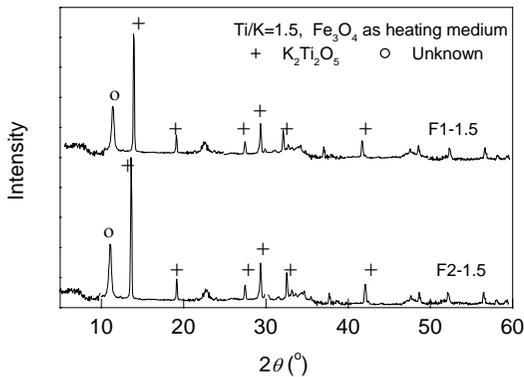


图3 不同反应时间的产物 XRD 比较
Fig.3 Effect of reaction time on products

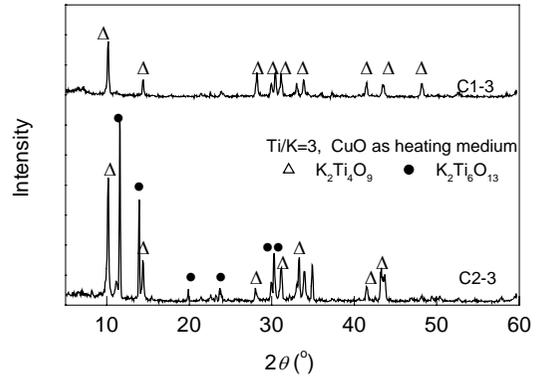


图4 不同反应时间的产物 XRD 比较
Fig.4 Effect of reaction time on products

3.3 起始 Ti/K 比的影响

从相图可知, Ti/K 比决定了可能出现的相态, 当然这里也要考虑到液态 K_2O 的挥发所造成的实际 Ti/K 比偏大. 图 5 说明在其它实验条件相同时, 起始 Ti/K 比对微波烧结产物晶型的影响, 这与钛酸钾制备方法的结论^[6,7]是一致的.

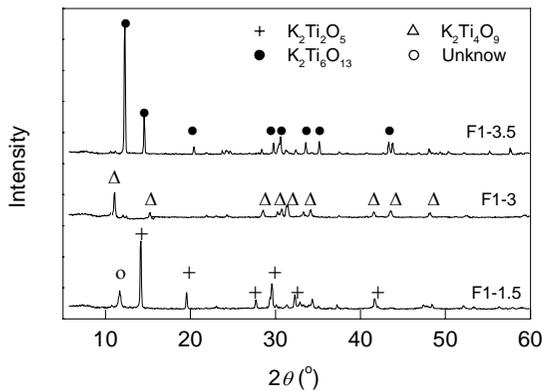


图5 Ti/K 比对产物晶型的影响
Fig.5 Effect of ratio of Ti/K on products

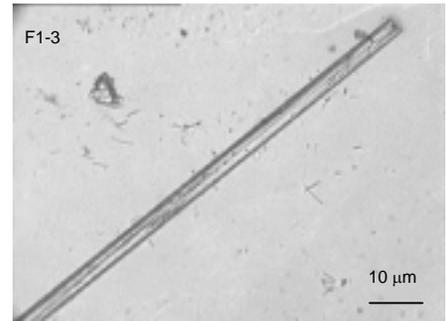


图6 微波法制备的 $K_2Ti_4O_9$ 晶须
Fig.6 $K_2Ti_4O_9$ whiskers prepared by microwave heating

在图 5 中, 同样以 Fe_3O_4 为加热介质, 微波辐照 10 min 的条件下, Ti/K=3 就可以得到 $K_2Ti_4O_9$ 晶须, Ti/K=3.5 可以得到 $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须. 图 6 所示为 $K_2Ti_4O_9$ 晶须形貌. 随着 Ti/K 比继续增大, 液态氧化钾量减少, 逐渐难以得到晶须的形貌. 到 Ti/K=5 以后, 几乎没有晶须形成, 如图 7 所示, 这说明在微波作用下晶须生长符合液相熔体诱导模型^[10].

3.4 合成过程中的微波效应

介质材料的微波热效应, 就是在微波辐射下, 材料通过介电损耗将电磁能转化为热能, 反应体系显示出温度与微波辐射时间的关系, 这种作用的结果前面已经描述. 而微波的“非热效应”, 目前研究的结果认为, 主要是加快了离子的扩散速度^[13]、降低反应的活化能^[14], 产生加快反应、提高产物的结晶程度和微观结构^[15]的作用, 具有传统固相合成无可比拟的优越性. Fe_3O_4 中微波辐照 10 min(图 6)就可以得到常规 $970^\circ C$ 烧结 3 h 的结果[图 7(c)], XRD 比较见图 8.

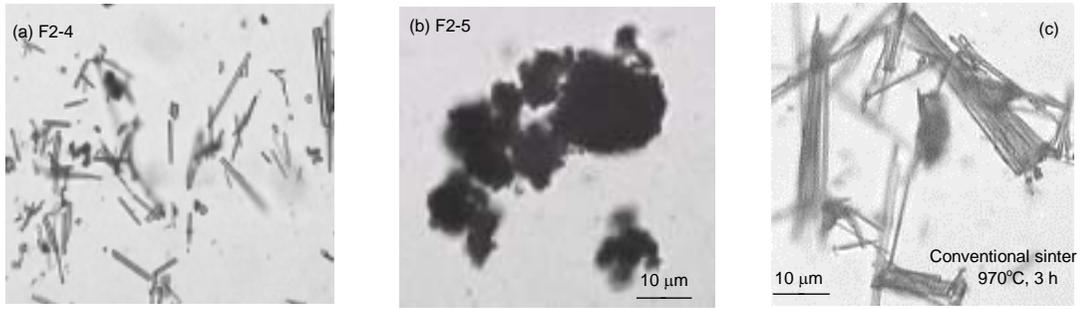


图 7 产物形貌

Fig.7 Morphologies of products

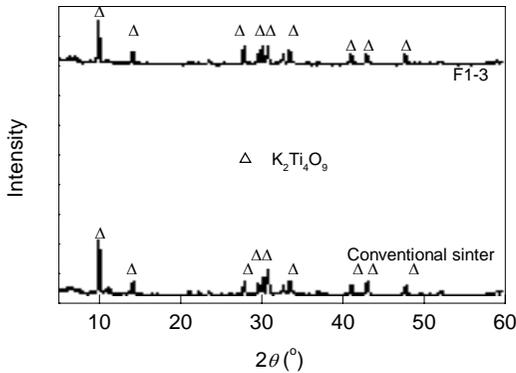


图 8 微波与常规烧结法制备的 $K_2Ti_4O_9$ 的 XRD
Fig.8 XRD of $K_2Ti_4O_9$ prepared by microwave heating and conventional sinter

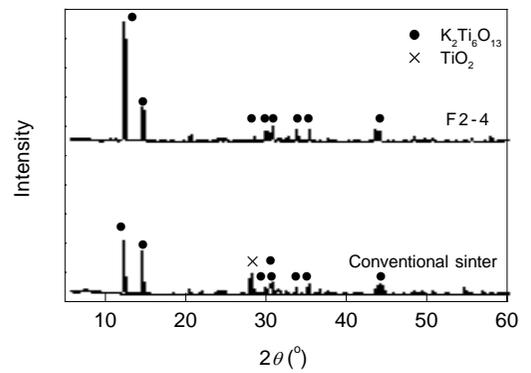


图 9 微波法和常规烧结法制备 $K_2Ti_6O_{13}$ 的 XRD 比较
Fig.9 XRD of $K_2Ti_6O_{13}$ prepared by microwave heating and conventional sinter

传统固相合成应用于复合材料的高结晶度六钛酸钾时, 为了提高结晶度, 必须有较高的温度和反应时间, 而普通烧结方式必然导致液态 K_2O 的挥发, 导致 Ti/K 比的升高, 导致 TiO_2 的产生, 从而影响产品质量. 利用微波合成的“非热效应”, 却能快捷、经济地获得高结晶度、高纯度的 $K_2Ti_6O_{13}$ 晶体, 如图 9 所示, Ti/K=4 时, Fe_3O_4 为介质微波辐射 20 min 得到纯的 $K_2Ti_6O_{13}$, 而常规烧结时容易出现 TiO_2 金红石相.

4 结论

(1) 利用微波辅助合成, 在微波热效应和非热效应的作用下, 可以快捷、经济地制备出系列钛酸钾晶须. $K_2Ti_2O_5$ 晶须的合成条件是: Ti/K=1.5, 以 CuO 或 Fe_3O_4 为介质, 微波辐照 10~20 min; $K_2Ti_4O_9$ 晶须的合成条件是: Ti/K=3, 以 CuO 或 Fe_3O_4 为介质, 微波辐射 10 min; $K_2Ti_6O_{13}$ 晶须的合成条件是: Ti/K=3.5, 以 Fe_3O_4 为介质, 微波辐射 10 min; 当 Ti/K=4, Fe_3O_4 为介质, 微波辐射 20 min 时, 可合成出高结晶度的 $K_2Ti_6O_{13}$ 晶体粉末.

(2) 微波合成过程中随着 Ti/K 比的增大, 产生液态 K_2O 量的减少, 晶须形貌逐渐难以产生. 证明微波条件下晶须的生长符合液相熔体诱导模型.

参考文献：

- [1] 袁建君, 方琪, 刘智恩. 晶须的研究进展 [J]. 材料科学与工程, 1996, 14(4): 1-7.
- [2] Bao N Z, Lu X H, Ji X Y, et al. Thermodynamic Modeling and Experimental Verification for Ion-exchange Synthesis of $K_2O \cdot 6TiO_2$ and TiO_2 Fibers from $K_2O \cdot 4TiO_2$ [J]. Fluid Phase Equilibria, 2002, 193(1): 229-243.
- [3] 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.
- [4] 王福平, 姜兆华, 宋英, 等. KDC 法合成四钛酸钾纤维的反应机制研究 [J]. 硅酸盐学报, 1999, 27(4): 471-476.
- [5] Lee J K, Lee K H, Kim H. Microstructural Evolution of Potassium Titanate Whiskers during the Synthesis by the Calcinations and Slow-cooling method [J]. J. Mater. Sci., 1996, 31(20): 5493-5498.
- [6] 冯新, 杨祝红, 陆小华, 等. 六钛酸钾的制造方法 [P]. 中国专利: CN 1323924A. 2001-11-28.
- [7] 陆小华, 暴宁钟, 冯新, 等. 钛酸钾晶须及纤维的制造方法 [P]. 中国专利: ZL 99114005.2. 2002-06-19.
- [8] Sutton W H. Microwave Processing of Ceramic Materials [J]. Ceramic Bulletin, 1989, 68(2): 376-386.
- [9] Rao K J. Synthesis of Inorganic Solids Using Microwaves [J]. Chem. Mater., 1999, 11(4): 882-895.
- [10] Bao N Z, Feng X, Lu X H, et al. Study on the Formation and Growth of Potassium Titanate Whiskers [J]. J. Mater. Sci., 2002, 37(14): 3035-3043.
- [11] Bao N Z, Feng X, Lu X H, et al. Calcinations Syntheses of a Series of Potassium Titanates and Their Morphologic Evolution [J]. Crystal Growth and Design, 2002, 2(5): 437-442.
- [12] 黄继芬, 金作美. 熔融法六钛酸钾合成机理研究 [J]. 盐湖研究, 1994, 2(1): 67-73.
- [13] Freeman S A, Booske J H. Microwave Field Enhancement of Charge-transport in Sodium-Chloride [J]. Phys. Rev. Lett., 1995, 74(11): 2042-2045.
- [14] Lin C H, Chang H Y. Densification Behavior of $Y_3Fe_5O_{12}$ Materials Prepared by Microwave Sintering Process [J]. IEEE. Trans. Magn., 1997, 33(5): 3415-3417.
- [15] Rao K J, Ramesh P D. Use of Microwave for the Synthesis and Processing of Materials [J]. Bull. Mater. Sci., 1995, 18(4): 447-465.

Synthesis of Potassium Titanate Whiskers by Microwave Heating

YU Gang, LIU Chang, YANG Zhu-hong, FENG Xin, LU Xiao-hua

(Chemical Engineering College, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: A method for synthesizing potassium titanate whiskers by microwave heating is described in this paper. A series of potassium titanium whiskers ($K_2Ti_2O_5$, $K_2Ti_4O_9$, $K_2Ti_6O_{13}$) with diameter in the range of microns were obtained. Potassium carbonate and hydrous titanium oxide are used as starting materials. CuO and Fe_3O_4 are used as heating medium in order to induce the temperature. The effect of the experimental conditions including the ratio of starting materials, heating medium and irradiating time on the structure and morphology of the products were investigated. It was proved that the growth of whisker under microwave heating could be modeled with a "liquid melt inducing" mechanism.

Key words: microwave; solid state synthesis; whisker; potassium titanate