

技术进展

矿物材料化学加工与合成的研究现状和发展方向

袁明亮 胡岳华

(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南长沙 410083)

摘要: 从以矿物原料直接制备矿物材料、矿物材料的化学改性、特殊功能粉体的合成及粉体材料合成中新技术手段的应用等方面, 论述了矿物粉体材料的研究进展。聚合物/黏土纳米复合材料, 由于其特殊的功能, 成为矿物材料改性的新方向; 特殊功能粉体赋予材料许多优越的性能, 其开发和研究已成为热点, 特别是在电池材料、抛光材料、生物材料的研究方面; 学科交叉为材料研制带来了又一次兴起, 超声波、机械化学、微波和微波等离子体, 由于其特殊的功效, 解决了粉体制备过程中许多难题。新方法和新技术所制得材料具有优越性能和特殊功能。

关键词: 矿物材料; 复合材料; 化学合成; 化学加工

中图分类号: TD985; TB32

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)01-0012-04

Development of chemical processing and synthetizing of mineral material

YUAN Ming-liang, HU Yue-hua

(College of Resource Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Over the recent years, many achievements have been acquired in the study of direct preparation of mineral materials from mineral raw materials. Clay-polymeric nanocomposites, for their special functions, lead to the new direction of modification of mineral materials. Many advantageous properties are given by the special function powder, whose research and development become hot, especially in battery materials, CMP-material, biomaterials and so on. Subject-crossing advances the development of materials again, especially in the respect of ultrasonic wave, mechanochemistry, microwave and microwave plasma, which solve many difficulties at the preparing process of powder for their special function. The materials obtained from the new methods and technologies share superior properties and advantageous function.

Key words: mineral material; composite material; chemical preparation; chemical process

1 由矿物原料直接制备矿物材料

1.1 由非金属矿物直接制备矿物材料

4A 分子筛由于其独特的离子交换性、吸附性、催化性而在化工、冶金、石油等行业得到广泛的应用, 尤其是洗涤剂的巨大市场使得对 4A 分子筛的研究日益受到重视。关于 4A 分子筛的合成技术和理论研究已有报道^[1-2]。加强对 4A 分子筛合成过程的理论研究, 尤其是高岭土焙烧过程中矿物组成、晶体结构、表面性质的变化及其对焙烧产物活性的影响也直接关系到产品的应用性能。

新型矿物材料 β -sialon 以其优良的性质被认为是耐热合金最有希望的替代材料。sialon 陶瓷是

Si_3N_4 中的 Si^{4+} 、 N^{3-} 分别被 Al^{3+} 、 O^{2-} 同时取代的固溶体, 它具有比 Si_3N_4 陶瓷更为优良的性能。目前大都采用 Si_3N_4 、 Si_2O 、 AlN 、 Al_2O_3 等产品^[3] 作为制备 sialon 的原料, 加工成本高而且工艺过程较复杂。而以天然的铝硅酸矿物为原料, 经过还原-氮化反应制备 sialon 粉料的方法, 则提供了由廉价原料制备廉价 sialon 陶瓷的新途径, 国内外学者^[4-5] 对此进行了积极的研究工作。然而, 以天然高岭石为原料虽然得到了 sialon 相, 但产品中矿物组成复杂, 有较多的其他相物质存在, 而非单一的 sialon 相, 这直接影响到材料的使用性能和应用领域。

1.2 由金属矿物直接制备矿物材料

采用化学加工的方法, 从金属矿物制备矿物材

收稿日期: 2003-09-10; 修回日期: 2003-11-12

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(G1999064900-1)资助项目

作者简介: 袁明亮(1968-), 男, 博士, 教授, 主要从事无机非金属材料研究, 0731-8830543, chenke@mail.csu.edu.cn。

料产品的研究和报道则相对较少,其原因是高纯度金属矿物的储量和产量非常少。如以天然氧化锰矿为原料,经过原料提纯、还原焙烧、歧化和重质化工工艺加工,可以使原料中 α - MnO_2 和 β - MnO_2 基本上完全转化成放电性能优越的 γ - MnO_2 ,其放电性能可以达到电解 MnO_2 一级品的国家标准,完全可以用作高性能锌锰电池的极性材料^[6]。然而,以天然氧化锰矿制备电池极性材料用活性氧化锰对原料的要求很高(MnO_2 的质量分数 $>70\%$, Fe 的质量分数 $<3\%$)。

2 矿物材料的化学改性

黏土作为有机材料的填充补强剂已有多年历史,它以颗粒形式分散于基体中,形成宏观复合材料。一种创新的思路是:利用黏土独特的层状结构,通过特殊的改性加工,使其层片以纳米级粉体分散于基体中从而获得一系列黏土/聚合物纳米复合材料。黏土层间阳离子的水化作用使其均匀分散于水中,极性化合物如醇、胺类能嵌入到黏土层间,层间的可交换阳离子被有机阳离子交换而形成有机改性黏土,将有机改性黏土分散于有机溶剂中(所选用的改性的极性化合物应与有机溶剂具有相容性),并加入聚合物的有机溶液,脱除溶剂,即可得到黏土/聚合物纳米复合材料。纳米复合材料是一类具有超细分散结构的材料,具有极大的界面,消除了补强剂与基体材料之间的界面黏合问题,减少了应力集中,材料显示了优异的机械性能^[7]。

3 粉体材料化学合成中的学科交叉

3.1 超声波

功率超声是用较大功率的超声对物质作用,可归结为机械作用、空化作用和热作用等3种基本作用,这些作用使结晶成核过程可以在低饱和度下实现,所得晶核均匀、完整、晶粒尺寸分布较窄,同时可加速成核速率,缩短诱导期。

目前,超声波用于超微细颗粒合成的研究异常活跃^[8-9],如将超声波用于分子筛的合成,可使NA分子筛的合成时间缩短、粒径减小、催化活性提高;中南大学开展了超声沉淀法制备系列超细粉体的研究,在超声波作用下分别合成了纳米 ZnO 、纳米 Al_2O_3 和纳米 CeO_2 ,颗粒粒度分布均匀、分散性好。超声沉淀制备超细粉体是探索粒度大小与分布可控的高质量纳米粉体合成方法的有益尝试,同时超声设备的大型化也使该技术有望投入工业应用。

3.2 机械力化学

机械力化学是研究在给固体物料加机械能量时固体形态、晶体结构等发生变化,并诱导物理化学的一门科学。用此法已合成了纳米氧化铁、 β -磷酸三钙、钛酸钙纳米晶等粉体^[10],过程的特点是工艺设备简单。如以 CaO 、 TiO_2 为原料,采用行星球磨机进行混合粉磨,产品经X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)检测为钛酸钙纳米晶,晶粒尺寸为20~30 nm;磷酸三钙作为磷酸钙陶瓷的基本原料,要求粉末粒径小,以保证陶瓷材料的强度和其他性能,以磷酸二氢钙和氢氧化钙为原料,采用搅拌磨机粉磨合成了磷酸三钙陶瓷粉体,降低了产品的粒度。

机械力化学反应机理较复杂,还没有系统的理论进行解释,已提出的有关机械化学反应机制尚待验证。

3.3 微波辐射和微波等离子体

国内微波辐射技术在合成化学方面的应用尚处于起步阶段,有关的报道很少,如磷酸盐类的纳米粒子,采用传统的加热方式需3 h的加热过程,而且很难得到稳定的磷酸盐超细微粒分散体系,用微波辐射只需6 min左右即可得到均匀分散球形微粉,过程操作方便^[11]。

等离子体化学气相沉积(PCVD)是20世纪70年代末发展起来的纳米薄膜制备技术,可方便地控制薄膜厚度和组成结构,并可获得质量稳定、致密、稳定性好的薄膜,降低反应温度,拓展了新的低温沉积领域。采用等离子体化学沉积技术已合成了 TiN 、类金刚石膜等多种产品^[12],反应过程无须其他助剂,薄膜材料的粒度可控制在纳米级到亚微米级。

近年来出现了高沉积速率和大沉积面积的微波等离子体技术。微波等离子体化学反应是将微波能转换为气体分子的内能,使之激发、离解,电离成活性物种从而发生化学反应。目前关于微波等离子体化学反应的研究在国际上呈明显上升趋势,国内在微波等离子体技术上的研究尚处起步阶段,但进展较快。据报道^[13],通过 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 TiCl_4 、 AlCl_3 等与 O_2 的等离子体反应已制得了约10 nm的 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Al_2O_3 纳米材料。

等离子体法反应机制异常复杂,目前只对少数反应的机制比较清楚,反应中存在大量的基元反应,尚缺乏反应速率数据,因此难以任何多相系统进行理论处理,有关其反应机制的理论研究有待于进一步深入。

4 特殊功能粉体的化学合成

4.1 电池材料

锂离子二次电池是 20 世纪 90 年代发展起来的一种新型绿色环保能源, 并以其可逆容量、工作电压高、循环性能好、能量密度大等优良性能而迅速占领笔记本电脑、移动电话、摄录像机等应用领域。锂离子电池生产的关键之一是正极材料的合成, 可用作正极活性物质的材料有 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等 3 个系列的复合物, 其中锂锰氧化物由于具有资源丰富、成本低等特点而被认为是一种最具吸引力的正极材料。国内外学者对锰锂氧化物的合成进行了一系列研究^[14-15], 如采用湿化学法在常压及温度低于 100°C 的水溶液中, 使锂盐与锰盐发生化学反应生成 LiMn_2O_4 化合物的前驱体, 将前驱体进行热处理, 即可获得具有尖晶石结构、晶型结构完整的 LiMn_2O_4 产品。目前制备的锂锰氧化物比容量较低和循环性能较差, 这与合成产物局部结构的不均匀性有直接关系, 因此, 寻求新的合成方法, 探求其合成机理, 改善其电化学性能, 是锂离子电池正极材料研制的当务之急。

目前应用于太阳电池的材料有单晶硅、非晶硅、 GaAs 、 CuInSe_2 、 CdTe 等, 但因成本或环境污染问题阻碍其大规模推广应用。 FeS_2 光电材料因其吸收系数高 ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$)、可制作极薄膜 ($< 100 \text{ nm}$)、带隙合适 (约 0.95 eV)、价格低廉而被认为是一种非常有发展前途的薄膜太阳能电池材料。国外对 FeS_2 多晶薄膜的合成已开发出热硫化法、金属有机化学气相沉积法、热蒸镀法、低温化学法、喷雾热解法等多种工艺^[16-17], 其中热硫化法和金属有机化学气相沉积法的优点较为突出。制约 FeS_2 太阳电池发展的主要因素是太阳电池开路电压低 ($< 0.1 \text{ V}$), 使光电转换效率低。目前尚待解决的问题是要制备高纯度、符合理想化学计算比和低缺陷密度的 FeS_2 薄膜, 建立完整的材料加工工艺参数、薄膜显微组织与薄膜物理性能相关性的理论模型, 进一步研究薄膜缺陷对 FeS_2 薄膜能带结构和光电性能的影响。

4.2 抛光材料

化学机械抛光技术 (CMP) 借助超细粒子的研磨作用以及料浆的化学腐蚀在被研磨的介质表面形成光洁平坦平面, 自 1992 年 IBM 和 Micro Technology 联合发售了作为多层平坦化的 CMP 技术以来, CMP 技术已成为世界十大集成电路制造厂广泛采用的加工技术, Power PC 芯片、Pentium 芯片以及半导体中的

硅片的平面加工都采用了这一技术, 因此, 作为抛光浆料重要原料的纳米粉体的制备及其在连续介质和高分子介质中的性质是一项重要的课题。

中南大学研究了纳米 Al_2O_3 和 CeO_2 的制备及其 CMP 浆料的分散性, 该工作以硝酸铝和碳酸氢铵为原料, 通过液相沉淀法制备了适合于 CMP 浆料的纳米 Al_2O_3 颗粒, 并采用机械搅拌分散的方式制备了分散稳定的水性分散系, 能初步满足 CMP 浆料的稳定性要求, 对相应 CMP 体系的研磨机械化学和电化学机理进行了探索; 对 SiO_2 CMP 浆料的制备技术也进行了研究^[18], 得到了分散性、稳定性较好的、能满足 CMP 要求的 SiO_2 浆料。

目前, CMP 技术的基础理论还在架设阶段, 在国内, 整个 CMP 的基础理论如磨剥作用和后续表面产物的直接测定、化学添加剂与磨料粒子的相互作用等基本处于空白。

4.3 生物材料

自 Science 等杂志报道了美国几所大学于 20 世纪末几乎同时开展了具有生物亲和性的功能化纳米颗粒的研究后, 具有生物亲和性的功能化纳米颗粒即成为全球的研究热点, 可望在材料科学、环境工程、生物化学分析和生物医学工程等领域获得前所未有的重大应用, 如用于微组织、核酸、蛋白质和细胞的生物磁性分离, 用于生物体系内可控和持续的药物传递, 用于构造纳米生物探头和生物芯片识别系统等。

该项技术包括 3 个主要关键内容^[19]: 合成核-壳纳米颗粒, 控制颗粒大小在 $1 \sim 100 \text{ nm}$; 研究制备核-壳纳米颗粒的核材料的性能, 不同的核材料将具有不同的功能, 可在多个不同的领域应用; 纳米颗粒表面修饰, 用于制备纳米颗粒的核材料大多不能与生物分子直接相连, 必须使纳米颗粒表面具有生物可修饰性, 可行的方法是在纳米核材料表面包覆无机涂层, 该无机涂层可将生物分子固定在纳米颗粒表面, 同时也不影响生物分子的活性, 如采用磁铁矿作为核材料, 以溶液反应生成纳米磁铁矿, 再对磁铁矿表面进行无机硅涂改性, 无机硅涂层与生物分子具有较好的相容性, 不影响生物分子的活性。

在具有生物亲和性的功能化纳米颗粒这一前沿领域, 国内尚未有研究报道。

5 几点建议

(1) 矿物材料化学加工的新技术、新工艺的开发是建立在充分的基础理论工作之上的, 加强基础理

论研究是发展矿物材料加工技术的前提。如对矿物尤其是非金属矿的基本性质的研究,国内报道较少,而矿物的化学组成、矿物组成尤其是矿物结构、晶体结构、矿物和金属离子的聚集或赋存状态以及矿物的表面性质直接影响甚至决定了化学加工、化学改性工艺的选择、新型矿物材料的开发、矿物材料应用领域的拓展以及最终的材料产品的性能。

(2)追踪国外关于矿物材料化学加工的研究前沿,借鉴国外已有的研究成果,少走弯路。如具有生物活性的功能化纳米颗粒的制备,国外已在核颗粒的合成、纳米颗粒的无机包覆修饰等方面做了大量研究工作,当前的任务是在国外和前人已有成果基础上的进一步完善和深入,而非重复,这一点往往是很多研究人员经常疏忽的。

(3)加强对特殊功能性粉体的研究和开发工作。与国外相比,国内一些应用于能源、生物、医学、环保等工程领域的功能性粉体的研究开发和应用相对滞后,这些研究领域的成果往往能获得更大的社会效益和经济效益;与此同时,加强学科交叉,在矿物材料化学加工与合成中融入其他学科的新理论、新技术和新设备,将会加快矿物材料加工技术的进步。

参考文献

- [1] Imbert F E, Moreno C, Montero A. [J]. *Zeolites*, 1994, 14: 374 - 378.
- [2] 陈建人,刘素琴,黄可龙. [J]. *矿业工程*, 1999, 19(2): 40 - 42.
- [3] Bandyopadhyay S, Mukerji J. [J]. *J Am Ceram Soc*, 1987, 70(10): C237.
- [4] Mukerji J, Bandyopadhyay S. [J]. *Adv Ceram Mater*, 1988, 3(4): 369 - 373.
- [5] 邱克辉,曹爱红. [J]. *材料科学与工程*, 1999, 14(3): 40 - 45.
- [6] 表明亮,陈可. [J]. *矿产综合利用*, 1999, (6): 16 - 22.
- [7] Giannelis P E. [J]. *Adv Mater*, 1996, 8(1): 29 - 35.
- [8] Li B, Xie Y, Huang J, et al. [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 1999, 6(4): 217 - 220.
- [9] 梁新义,秦永宁,齐晓周,等. [J]. *化学物理学报*, 1998, 11(4): 375 - 378.
- [10] 吴其胜,张少明. [J]. *硅酸盐学报*, 2001, 29(5): 479 - 483.
- [11] 董吉溪,张文敏. [J]. *化学世界*, 1996, 37(2): 68 - 71.
- [12] Rother B J. [J]. *J Vac Sci Technol A*, 1994, 12(4): 1457 - 1463.
- [13] 胡征,王喜章,吴强,等. [J]. *化学通报*, 2001, (1): 56 - 59.
- [14] Park Y J, Kim J G, Kim M K, et al. [J]. *J Power Sources*, 2000, 8(1 - 2): 69 - 77.
- [15] Takada T, Enoki H, Hayakawa H, et al. [J]. *J Solid State Chemistry*, 1998, 139(2): 290 - 298.
- [16] Thomas B, Millmer K, Muller M, et al. [J]. *J Crystal Growth*, 1997, 170(1 - 4): 808 - 812.
- [17] de las Heras C, de Vidales J L, Martin, Ferrer I J, et al. [J]. *J Mater Res*, 1996, 11(1): 211 - 220.
- [18] 王相田,刘伟,金字尧,等. [J]. *华东理工大学学报*, 1998, 24(6): 681 - 685.
- [19] Liu Qingxia, Xu Zhenghe, Finch J A, et al. [J]. *Chemistry of Materials*, 1998, 10(12): 3936 - 3940. ■

中国将是意大利塑料橡胶工业的主要市场

2003年12月,意大利的30多家企业在意大利塑料橡胶机械设备和模具制造厂商协会(ASSO-COMAPLAST)和意大利对外贸易委员会(ICE)的组织下组成国家展团参加在北京举办的第17届中国国际塑料橡胶工业展览会。意大利展团通过了解中国塑料加工工业的新进展来增进对中国市场的认识。长期以来,意大利塑料橡胶机械稳居世界第3位,如今与其他主要竞争对手相比,由于其市场份额的增加已经跃居世界第2位。2002年意大利塑料和橡胶机械的产值达到36.5亿欧元,其中20.6亿欧元出口到世界各地。据该协会预测,2003年比2002年将有一些小的复苏,预计产值37.5亿欧元,出口21.5亿欧元,进口5.5亿欧元。2002年中国是意大利塑料橡胶机械的第三大市场,中国从意大利进口设备价值1.56亿欧元,占意大利总出口额的7.6%;2003年中国对意大利设备的需求将超过1.9亿欧元,将成为仅次于德国的第二大市场。多年来,意大利厂商一直对中国塑料行业十分关注,因为中国是意大利厂商最重要的市场之一。(赵)