

开发与应用

超声雾化法制备超细粉体的研究进展

刘 洋 贾庆明* 蒋丽红 陈亚君 陕邵云

(昆明理工大学化学工程学院,昆明 650500)

摘 要 随着对超细粉体性能的要求越来越高,超细粉体的制备问题引起了人们的关注。传统的方法制备超细粉体无法控制粉体的性能,而超声雾化在超细粉体粒径、粒径分布及形貌调控等方面的独特优势,逐渐成为超细粉体制备的前沿技术。为此,对超声雾化制备超细粉体的工作原理进行了综述,重点阐述了超声雾化技术、工艺参数对粉体粒径、形貌的调控机制,分析了目前超声雾化制备超细粉体存在的问题,并对该领域的未来应用和挑战进行了展望。

关键词 超声雾化法,超细粉体,制粉技术,工艺参数

Research progress of ultrafine powder preparation by ultrasonic atomization

Liu Yang Jia Qingming Jiang Lihong Cheng Yajun Shang Shaoyun

(Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology,
Kunming 650500)

Abstract With the increasing demands on the properties of ultrafine powders, the preparation of ultrafine powders has attracted more and more attention. The performance of ultrafine powders cannot be controlled by traditional methods. Control of ultrafine powders size, particle size distribution and morphology in ultrasonic atomization has unique advantages, and the methods gradually become frontier technology for ultrafine powders preparation methods. The mechanism of this method was thoroughly reviewed, the size and morphology of ultrafine powders were discussed in term of the change of process and ultrasonic atomization technology. The existed problems, and the future application and challenges in this field were prospected.

Key words ultrasonic atomization, ultrafine powder, particle-making technology, technological parameter

随着众多应用领域对材料的要求越来越高,粉体作为重要的基础材料,对其性能要求也越来越高。随着粉体技术的不断发展,超细粉体引起了学者们的关注。超细粉体具有电学、光学、催化、气敏性等良好的性能,在光学材料、催化剂、医学、电子、冶金、航天等领域得到广泛的应用。超细粉体独特的特征取决于其粒径、形状、表面组成等特性^[1],因此控制超细粉体的形貌和粒径的大小非常重要。

对于传统制备超细粉体的方法例如溶胶-凝胶、水热法、固相等,虽然已经进行了工业模式,但是

仍有一系列问题无法得到解决,如晶粒的大小和晶体的形貌无法控制,粒径分布大,生产成本过高,污染严重,技术复杂等^[2]。为了解决这些问题,将超声波技术引用到材料合成中,其中超声雾化技术逐渐在超细粉体领域得到应用。到目前为止,超声雾化法已经在空气加湿器、医用超声雾化、表面涂层、喷油燃烧器等领域得到了广泛的应用^[3-4]。超声雾化法设备简单,能连续快速地制备超细粉体,且能良好地控制超细粉体的粒径、形貌、结晶度等性能。因此,目前超声雾化法成为制备超细粉体的首选。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(21766016);国家自然科学基金资助项目(21566014)

作者简介:刘洋(1994-),女,硕士研究生,主要研究 SnO₂ 基功能材料。

联系人:贾庆明(1977-),男,教授,博士生导师,研究方向为功能高分子材料。

1 超声雾化技术

超声雾化是通过超声波(20kHz 以上)机械震动液体,使得溶液从液相雾化形成纳米级的小液滴,雾化后的小液滴又称为气溶胶。最初,瑞典 Kohlswa 公司利用 Hartmann 哨的超声雾化喷嘴成功制备出金属粉末,但是这种方法只适用于低熔点的金属和合金,被称为超声气雾化的金属粉末制备技术^[5]。几年后,美国麻省理工学院的 Backmark^[6-7]用 Hartmann 冲击波管产生脉冲超声的惰性气体撞击金属溶液,使金属小雾滴以极快的速度冷却,从而形成均匀的球状纳米粉体。对于超声雾化的原理主要存在两种解释^[8]:一种是表面张力波理论^[3],这种理论是指在超声波的作用下,在气液界面处出现不稳定的表面张力波,当表面张力波大到一定值时,在波峰处的小液滴脱离形成小雾滴;第二种是微激波理论^[9],即使用超声波使液体出现空化现象,产生微激波,从而出现雾化现象。所谓的空化效应是指在超声波的震动下形成空化泡,逐渐长大,最终崩溃。液体本身的结构、超声波的频率和声压决定表面张力波理论和微激波理论是否对超声雾化过程起作用。超声波频率在一定值以上时,起主导作用的是表面张力波;超声波频率小于一定值时,表面张力波和微激波同时对雾化过程发生作用^[10-11]。

超声波在制备金属及金属氧化物、合金、有机材料粉体过程中有着重要的应用。与光化学、湿化学、水热合成和火焰热解等化学过程相比,超声化学适用于时间短、能量高、压力高的极端条件。

超声雾化法制备粉体过程是利用超声波振动将前驱体雾化成小液滴,雾化后的小液滴又称为气溶胶;利用载气将小液滴运输到反应腔内,在高温条件下进行热解反应,最后通过收集器收集粉体^[12-14]。

前驱体通过超声波制造出超细均匀的小液滴,前驱体、热解过程对粉体形貌的影响。实心球形结构最为稳定^[15]。在不同的工艺参数下,超细粉体表面粗糙度不同,调整传热相关参数可制备出空心结构的粉体^[16]。通过改变前驱体的尺寸可得到表面粗糙的近似球形的粉体,根据流体动力学、结构稳定性以及液滴的性能的控制形成圆环圈^[17]。本文只对球形粉体进行讨论。

2 超声雾化的影响因素

超声雾化法的影响因素包括前驱体和过程参数等。前驱体溶液中除了表面张力、密度和粘度等对

粉体有影响外^[18],前驱体溶液的浓度、pH 和来源对粉体的大小、形貌及其性能也有着重要的影响。在制备过程中,热解温度是最重要的影响因素,超声波频率和载气速率的影响也不可忽视。粉体的成核和结晶两个步骤都高度依赖于温度和时间^[19]。而前驱体浓度、气溶胶液滴大小、温度、气体流量以及相对湿度等决定了蒸发和扩散速率^[18]。

2.1 前驱体浓度的影响

前驱体的浓度对粉体的形貌以及颗粒的大小都有影响。Lee 和 Overcash 等^[20-21]粉体的粒径大小随前驱体浓度的增加而变大,粒径分布也随之增大。当浓度增加,小液滴的单位体积内的溶质增加,导致密度、表面张力、沸点变大,蒸发率变慢,较小的液滴会附在周围的大液滴上,一起发生热解形成团聚粉体^[22]。当前驱体的浓度较低时,小液滴表面比内部先形成核,液滴表面的溶剂挥发形成壳状结构,而液滴内部的溶剂受热继续挥发,在内外气压的作用下,粉体出现破壳、空洞现象^[23]。随着浓度的增加,蒸发率变慢,破壳、空洞现象减少,球形纳米粉体增多^[24-25]。当前驱体的浓度快达到饱和时,内外同时形成核,避免了空洞现象的出现。Ebin 等^[26]采用氢还原辅助超声喷雾热解法(USP-HR)制备镍粉体,以氯化镍作为前驱体,在 800℃ 下进行热解反应,制备出亚微米级的球形 Ni 粉体,实验发现随着浓度的降低,粉体的粒径从 630nm 降到了 270nm。

2.2 前驱体 pH 值的影响

前驱体的 pH 对粉末的形貌和粒径有一定的影响。pH 较低时,前驱体分子间的力较大,粉末紧密结合,形成的粉体表面光滑^[27-28]。随 pH 的增加,降低了成核数量,提高了晶体生长速率,粉体表面变得

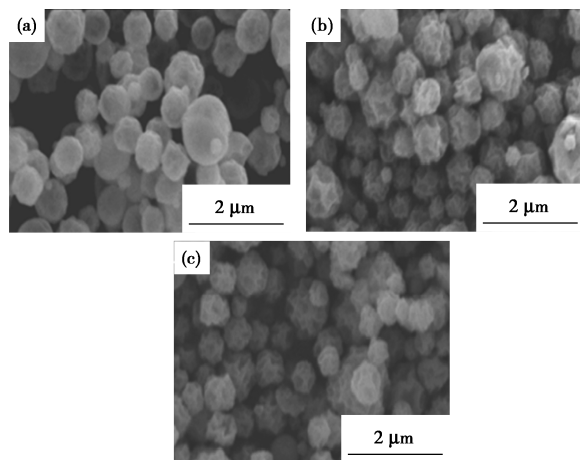


图1 USP 合成不同 pH 下 NiO@GDC 颗粒的扫描电镜图
[(a)pH=2;(b)pH=4;(c)pH=6]

粗糙,粒径减小^[29]。Lim等^[30]采用超声喷雾热解法(USP)合成了具有NiO核和掺杂钇的CeO₂(GDC)壳的NiO@GDC粉体,以硝酸盐调节pH值,研究表明冰醋酸根离子和硝酸根离子的数量影响了阳离子周围的化学环境(图1),粉体表面由光滑逐渐变得粗糙,最终形成表面类似葡萄干的形貌。实验发现,不同pH下的NiO@GDC颗粒的粒径随pH的增大而变小,粒径分布随pH的增大逐渐变大。

2.3 热解温度的影响

热解温度在粒径分布、粉体大小和形貌方面具有重要作用^[31]。从气溶胶到粉体经历蒸发阶段、反应过程、致密阶段3个过程^[32],当温度较低时因没有达到热解温度,液滴只发生溶剂蒸发;随着温度的增加,开始产生热解反应;最后通过温度控制晶粒大小。粒径分布受蒸发阶段的影响最大^[33]。随温度的增加,蒸发率升高,溶质达到饱和时间减少,表面溶剂挥发大于里面溶剂的挥发速率,使溶质快速形成壳状结构,由于壳内外压力差导致颗粒出现空心或者破壳的可能性较大^[33-35](图2),温度越高破壳情况出现越多。热解温度较低时,前驱体未能全部发生热解反应,粉体的结晶度差,表面光滑,粒径分布交窄;热解温度过高时,蒸发速率变大,粉体晶粒变大,表面粗糙度增加,容易发生团聚^[36-39]。Apaydin等^[40]以超声雾化法和氢还原法制备铜镍和铜镍钢合金粉体,在前驱体浓度为0.1M和H₂流量为0.5L/min的条件下,热解温度分别为700℃、800℃、900℃时,得到的粉体平均粒径分别为320、339和352nm,粉体形貌也从多边形逐渐变成球形。Stopić等^[41]以HAuCl₄作为前驱体,应用USP-HR法制备不同大小、形貌的纳米级的Au,通

过控制不同热解温度能制备出粒径更加小、分布更均匀的粉体。

2.4 超声频率的影响

粉体的颗粒大小与超声波频率之间有一定的相关性。气溶胶的直径可以用Lang公式确定^[42],如公式(1)所示。

$$D = 0.34 \times \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (1)$$

式中, D 为气溶胶直径, μm ; σ 为前驱体溶液的表面张力, N/m ; ρ 为溶液密度, g/cm^3 ; f 为压电陶瓷振荡器的频率, Hz 。

理论平均颗粒直径与气溶胶液滴尺寸直接相关^[43],如公式(2)所示。

$$d_0 = 10^3 \left(\frac{10^{-3} \times C \cdot M \cdot D}{\rho_{0x}} \right)^{1/3} \quad (2)$$

式中, d_0 为颗粒的理论平均直径, nm ; C 为前体溶液的浓度, mol/L ; M 为氧化物的摩尔质量, g/mol ; D 为气溶胶液滴的平均直径, μm ; ρ_{0x} 为最终氧化物的理论密度, g/cm^3 。

公式(2)表明液滴大小与超声频率、功率的关系。但此公式并未考虑载气速率和热解温度的影响。由公式(2)可见,超声波的频率决定气溶胶的大小。随着频率的增加,气溶胶的粒径逐渐减小,导致粉体的粒径减小^[44]。Gaudon等^[45]研究表明,当前驱体的浓度较低时,超声波的频率对粒度分布具有更大的影响。

2.5 载气速率的影响

载气速率决定气溶胶的热解时间。载气速率较低时,导致气溶胶在腔体内的密度降低,从而减少气溶胶的碰撞和二次凝聚,使形成粉体的粒径减小,粉体粒径分布比较均匀^[46-47]。当载气速率较大时,热解时间较短,液滴表面溶剂挥发形成壳状,而在液滴内部的溶剂还不能完全挥发,球体内外的压力差变大,在烧结阶段就会形成空洞或不规则形状^[48-49]。Cheng等^[50]研究表明,载气速率低时更加容易制备实心球状粉体。Goulart等^[51]以超声雾化法制备了CGO,发现载气在低速率下可形成球形粒径较小,且分布均匀的粉体。

3 结语与展望

随着超细粉体的种类、性能 and 市场需求量的增加,在制备超细粉体中超声雾化技术成为首选。随着超细粉体在诸多领域的广泛应用,超声雾化技术制备超细粉体作为一种高效低耗的方法展现出良好

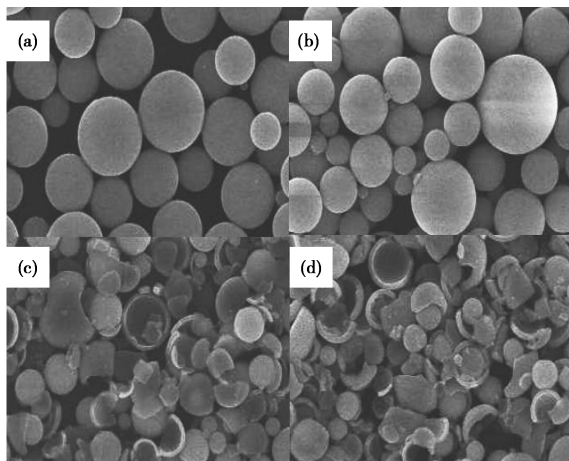


图2 不同热解温度下ZrO₂颗粒形貌的扫描电镜图
[(a)150℃;(b)300℃;(c)500℃;(d)700℃]

的研究前景。但目前超声雾化理论和超声雾化技术制备超细粉体都还是处于研究阶段,还只是针对中低熔点的金属粉体进行研究。超声雾化的工艺参数对粉体的粒径、形貌、性能的控制的研究还不成熟,对于超声雾化机理还没有一个明确的解释,在控制粉体的前驱体的浓度、pH 值、来源等因素和制备过程中的超声频率、温度、载气速率的研究还需要进一步深化,一些工艺参数的研究还未涉及。当前,大功率高频率超声波的不断发展,正推动着超声雾化技术的不断深入研究。同时,超细粉体研究也随之更上一个台阶。

参考文献

- [1] Gurmen S, Ebin B, Stopić S, et al. Nanocrystalline spherical iron-nickel (Fe-Ni) alloy particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction (USP-HR)[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2009, 480(2): 529-533.
- [2] Iskandar F, Nandiyanto A B D, Widiyastuti W, et al. Production of morphology-controllable porous hyaluronic acid particles using a spray-drying method[J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(4): 1027-1034.
- [3] Deepu P, Peng C, Moghaddam S. Dynamics of ultrasonic atomization of droplets[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2018, 92: 243-247.
- [4] Majumder M, Rendall C, Li M, et al. Insights into the physics of spray coating of SWNT films[J]. *Chemical Engineering Science*, 2010, 65(6): 2000-2008.
- [5] Pohlman R, Heisler K, Cichos M. Powdering aluminium and aluminium alloys by ultrasound[J]. *Ultrasonics*, 1974, 12(1): 11-15.
- [6] Backmark U, Backstrom N, L A. Production of metal powder by ultrasonic gas atomization[J]. *Powder Metallurgy International*, 1986, 18(6): 338-340.
- [7] Pandey A B, Misra R D K, Kumar M. Production and micro-chemical characterization of ultrasonically gas atomized aluminium-lithium alloy powders[J]. *Powder Metallurgy International*, 1989, 21(4): 7-10.
- [8] 曹凤国. 超声加工技术[M]. 北京: 化学工业出版社工业装备与信息工程出版中心, 2005.
- [9] Ramisetty K A, Pandit A B, Gogate P R. Investigations into ultrasound induced atomization[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(1): 254-264.
- [10] 冯维君. 燃油燃气锅炉运行与管理[M]. 北京: 中国劳动出版社, 1998.
- [11] 赵钦新, 葛升群, 惠世恩, 等. 中小型燃油燃气锅炉运行操作与维护[M]. 北京: 机械工业出版社, 2003.
- [12] Simon J C, Sapozhnikov O A, Khokhlova V A, et al. Ultrasonic atomization of liquids in drop-chain acoustic fountains[J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2015, 766(11): 129-146.
- [13] Xu H, Zeiger B W, Suslick K S. Sonochemical synthesis of nanomaterials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(7): 2555-2567.
- [14] Suslick K S, Flannigan D J. Inside a collapsing bubble: sonoluminescence and the conditions during cavitation[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2008, 59(1): 659.
- [15] Vehring R. Pharmaceutical particle engineering via spray drying[J]. *Pharmaceutical Research*, 2008, 25(5): 999-1022.
- [16] Okuyama K, Abdullah M, Lenggoro W, et al. Preparation of functional nanostructured particles by spray drying[J]. *Advanced Powder Technology*, 2006, 17(6): 587-611.
- [17] Nandiyanto A, Okuyama K. Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles: from the nanometer to submicrometer size ranges[J]. *Advanced Powder Technology*, 2011, 22(1): 1-19.
- [18] Bang J H, Suslick K S. Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials[J]. *Advanced Materials*, 2010, 22(10): 1039-1059.
- [19] Thanh N T, Maclean N, Mahiddine S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution[J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(15): 7610-7630.
- [20] Lee J H, Park S J. Preparation of spherical SnO₂ powders by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2010, 76(3): 777-780.
- [21] Overcash J W, Suslick K S. High surface area iron oxide microspheres via ultrasonic spray pyrolysis of ferritin core analogues[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(10): 3564-3567.
- [22] Majerič P, Friedrich B, Rudolf R. Au-nanoparticle synthesis via ultrasonic spray pyrolysis with a separate evaporation zone[J]. *Materiali in Tehnologije*, 2015, 49(5): 791-796.
- [23] Patil L A, Bari A R, Shinde M D, et al. Effect of precursor concentrations on structural, microstructural and optical properties of nanocrystalline ZnO powder synthesized by an ultrasonic atomization technique[J]. *Physica Scripta*, 2010, 82(3): 1741-1757.
- [24] Eslamian M, Ashgriz N. Effect of precursor, ambient pressure, and temperature on the morphology, crystallinity, and decomposition of powders prepared by spray pyrolysis and drying[J]. *Powder Technology*, 2006, 167(3): 149-159.
- [25] Rankin J M, Neelakantan N K, Lundberg K E, et al. Magnetic, fluorescent, and copolymeric silicone microspheres[J]. *Advanced Science*, 2015, 2(6): 1-5.
- [26] Ebin B, Gurmen S. Synthesis and characterization of nickel particles by hydrogen reduction assisted ultrasonic spray pyrolysis (USP-HR) method[J]. *Powder & Particle*, 2011, 29(29): 134-140.
- [27] Das H, Debnath N, Toda A, et al. Controlled synthesis of

- dense MgFe_2O_4 nanospheres by ultrasonic spray pyrolysis technique; effect of ethanol addition to precursor solvent[J]. *Advanced Powder Technology*, 2017.
- [28] Wang W N, Lenggorgo I W, Okuyama K, et al. Effects of ethanol addition and Ba/Ti ratios on preparation of barium titanate nanocrystals via a spray pyrolysis method[J]. *Journal of the American Ceramic Society*, 2006, 89(3): 888-893.
- [29] Kawano M, Yoshida H, Hashino K, et al. Studies on synthetic conditions of spray pyrolysis by acids addition for development of highly active Ni-SDC cermet anode[J]. *Solid State Ionics*, 2006, 177(37): 3315-3321.
- [30] Lim C H, Lee K T. Characterization of core-shell structured Ni@GDC anode materials synthesized by ultrasonic spray pyrolysis for solid oxide fuel cells[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(12): 13715-13722.
- [31] Schneider C A, Rasband W S, Eliceiri K W. NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis[J]. *Nature Methods*, 2012: 671-675.
- [32] Zgür C, Şan O. The effect of reactor temperature gradient on microstructures of sodium borosilicate glass powders produced by ultrasonic spray pyrolysis technique[J]. *Ceramics International*, 2011, 37(8): 2991-2995.
- [33] Widiyastuti W, Wang W N, Lenggorgo I W, et al. Simulation and experimental study of spray pyrolysis of polydispersed droplets[J]. *Journal of Materials Research*, 2007, 22(7): 1888-1898.
- [34] Shatrova N, Yudin A, Levina V, et al. Characteristics of Co_3O_4 and cobalt nanostructured microspheres: morphology, structure, reduction process, and magnetic properties[J]. *Materials Research Bulletin*, 2017, 99: 189-195.
- [35] Huang Y, Gao Y, Zhang Q, et al. Hierarchical porous ZnWO_4 microspheres synthesized by ultrasonic spray pyrolysis: characterization, mechanistic and photocatalytic NO_x removal studies[J]. *Applied Catalysis A General*, 2016, 515: 170-178.
- [36] Perez-Page M, Guzalowski R, Muche D N F, et al. Synthesis of porous yttria-stabilized zirconia microspheres by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Materials Letters*, 2017, 188: 41-44.
- [37] Ebin B, Toparli C, Gurmen S. Preparation and magnetic characterization of Fe/Metal oxide nanocomposite particles by hydrogen reduction assisted ultrasonic spray pyrolysis method (USP-HR)[J]. *Powder & Particle*, 2013, 104(5): 483-488.
- [38] Wen W S, Peng B, Yuan C L, et al. Preparation of doping titanium antibacterial powder by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(5): 1145-1150.
- [39] Das H, Sakamoto N, Aono H, et al. Investigations of superparamagnetism in magnesium ferrite nano-sphere synthesized by ultrasonic spray pyrolysis technique for hyperthermia application[J]. *Journal of Magnetism & Magnetic Materials*, 2015, 392: 91-100.
- [40] Apaydın R, Ebin B, Gurmen S. Single-step production of nanostructured Copper-Nickel (CuNi) and Copper-Nickel-Indium (CuNiIn) alloy particles[J]. *Metallurgical & Materials Transactions A*, 2016, 47(7): 3744-3752.
- [41] Stopić S, Rudolf R, Bogović J, et al. Synthesis of Au nanoparticles prepared by ultrasonic spray pyrolysis and hydrogen reduction[J]. *Materiali in Tehnologije*, 2013, 5(5): 577-583.
- [42] Lang R J. Ultrasonic Atomization of Liquids[J]. *Journal of the Acoustical Society of America*, 1962, 34(1): 6.
- [43] Mesguich D, Bassat J M, Aymonier C, et al. Nanopowder synthesis of the SOFC cathode material $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Solid State Ionics*, 2010, 181(21-22): 1015-1023.
- [44] Stopić S, Friedrich B. Synthesis of nsodized metallic and coreshell particles by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Contemporary Materials*, 2018, 2(8): 111-120.
- [45] Gaudon M, Djurado E, Menzler N H. Morphology and sintering behaviour of yttria stabilised zirconia (8-YSZ) powders synthesised by spray pyrolysis[J]. *Ceramics International*, 2004, 30(8): 2295-2303.
- [46] Goulart C, Djurado E. Synthesis and sintering of Gd-doped CeO_2 nanopowders prepared by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(4): 769-778.
- [47] Garza M D L, Hernández T, Colás R, et al. Deposition of gold nanoparticles on glass substrate by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Materials Science & Engineering B*, 2010, 174(1): 9-12.
- [48] Zheng J, Song F, Che S, et al. One step synthesis process for fabricating NiFe_2O_4 nanoparticle loaded porous carbon spheres by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Advanced Powder Technology*, 2018, 29: 1474-1480.
- [49] Jokić B, Drmanić S, Radetić T, et al. Synthesis of submicron carbon spheres by the ultrasonic spray pyrolysis method[J]. *Materials Letters*, 2010, 64(20): 2173-2176.
- [50] Cheng W, Wu P, Zou X, et al. Study on synthesis and blue emission mechanism of ZnO tetrapodlike nanostructures[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(5): 054311-054311.
- [51] Goulart C, Djurado E. Synthesis and sintering of Gd-doped CeO_2 nanopowders prepared by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33(4): 769-778.