

高岭土为原料熔盐法制备莫来石晶须

杨树行, 张俊计, 郑文杰, 杨蔚林

大连交通大学材料科学与工程学院, 辽宁 大连

收稿日期: 2021年10月8日; 录用日期: 2021年11月1日; 发布日期: 2021年11月8日

摘要

以高岭土和硫酸铝为主要原料, 硫酸钠为反应介质, 采用熔盐法制备了莫来石晶须; 系统分析了反应温度、焙烧时间以及反应介质对合成产物结构和形貌的影响。研究表明: 1000℃保温2 h为最佳反应温度和时间, 添加部分氟化铝制备出了长度 > 1 μm的莫来石晶须, 50%为最佳熔盐用量。

关键词

莫来石晶须, 熔盐法, 高岭土, 氟化铝, 硫酸钠

Preparation of Mullite Whiskers from Kaolin by Molten Salt Method

Shuhang Yang, Junji Zhang, Wenjie Zheng, Weilin Yang

School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian Liaoning

Received: Oct. 8th, 2021; accepted: Nov. 1st, 2021; published: Nov. 8th, 2021

Abstract

Mullite whiskers were prepared by molten salt method using kaolin and aluminum sulfate as the main raw materials and sodium sulfate as the reaction medium. The effects of the reaction temperature, roasting time and the reaction medium on the synthetic product structure and morphology were systematically analyzed. The experimental results show that 1000℃ insulation 2 h is the optimal reaction temperature and time. Some mullite whiskers were prepared with a length of >1 μm, and 50% is the best molten salt amount.

Keywords

Mullite Whiskers, Molten Salt Method, Kaolin, Aluminum Fluoride, Sodium Sulfate

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

晶须是自然形成或在特殊条件下以单晶形式生长形成的直径较小、具有一定长径比(L/d 不小于 10)的纤维材料[1], 其内部几乎无缺陷、强度接近完整晶体的理论值。莫来石也称富铝红柱石, 为硅铝酸盐矿物[2], 其化学分子式为 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, 莫来石的晶体结构是由 $[\text{AlO}_4]$ 和 $[\text{SiO}_4]$ 四面体沿 c 轴无序排列组成双链, 双链间由 $[\text{AlO}_6]$ 八面体连接; 因此, 莫来石晶粒易沿 c 轴方向生长[2]而呈晶须状。莫来石晶须不仅具有耐高温、耐磨损、抗氧化等优良性能, 而且还具有高温强度大、高温蠕变小、热膨胀较小和抗热震性好等特点[3], 可作为金属基复合材料和陶瓷基复合材料中的增强体, 以提高材料的力学性能[4]。

目前, 国内外合成莫来石晶须的方法主要有矿物分解法、溶胶-凝胶法、熔盐法等。矿物分解法[5]直接采用粘土等矿物为原料, 经高温煅烧, 莫来石晶须从熔体中析出; 溶胶凝胶法[6]一般以铝和硅的醇盐为前驱体, 在制备的莫来石溶胶或干凝胶中加入生长矿化剂氟化物, 如 HF、 AlF_3 等, 在密闭的容器中煅烧而合成莫来石晶须; 熔盐法[7]主要是采用一种或数种低熔点的盐类作为反应介质, 在熔融盐中完成合成反应; 反应结束后, 采用水将盐类溶解, 经过滤洗涤后即可得到莫来石晶须[8]。与固相反应相比, 由于低熔点盐作为反应介质, 在合成过程中能提供适于晶体一维择优生长的液相环境, 使反应物在熔盐中实现原子尺度接触, 大大加快了各反应物的扩散速率, 因此, 其反应温度和反应时间均有明显下降[9]。

本文以高岭土、硫酸铝、氟化铝等为原料, 以硫酸钠为熔盐, 采用熔盐法合成莫来石晶须, 系统考察了反应温度、原料配比、熔盐加入量等因素对合成的莫来石晶须结构和形貌的影响。

2. 实验

2.1. 原料试剂和设备

2.1.1. 原料试剂

硫酸铝($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 分析纯); 无水硫酸钠(Na_2SO_4 , 分析纯); 氟化铝($\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 分析纯); 所有试剂均由天津市大茂化学试剂厂生产。高岭土化学成分如下表 1 所示。

Table 1. Chemical composition of kaolin (w) %

表 1. 高岭土的化学成分(w) %

LOI	Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	K_2O	Others
14.57	36.17	44.71	0.5	0.48	1.65	0.76	0.65	0.51

2.1.2. 设备

AD-204 电子天平, 上海仪器有限公司; KSL-1200-X-J 箱式高温烧结炉, 合肥科晶材料技术有限公司; EmpyreanX 射线衍射仪, 荷兰帕纳科公司; SUPRA-55 场发射电子显微镜, 蔡司光学仪器; Frontier

红外光谱仪, 美国珀金埃尔默。

2.2. 实验

以高岭土和硫酸铝为反应原料, 按 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 化学计量比计算配料和称量, 加入一定量的硫酸钠作为反应介质, 在研钵中充分混合均匀, 取六份样品置于坩埚中, 分别在 700°C 、 800°C 、 900°C 、 1000°C 、 1100°C 、 1200°C 下保温 2 h, 冷却至室温后用热水多次过滤洗涤样品, 然后在烘箱中 105°C 干燥, 制得样品分别进行 X 射线衍射分析和扫描电镜扫描; 加入 5%、10% 和 20% 含量的氟化铝替代部分硫酸铝, 混合均匀后在 1000°C 下保温 2 h, 将反应制得样品进行显微形貌分析; 在添加 10% 氟化铝条件下, 添加不同含量的硫酸钠, 于 1000°C 下保温 2 h, 对制得样品进行结构和形貌表征。

3. 结果与分析

3.1. 反应温度对莫来石结构和形貌的影响

将高岭土、硫酸铝和硫酸钠充分混合后, 在不同温度条件下焙烧, 所得产物的 X-射线衍射图谱如图 1 所示。从图中可以看出: 700°C 时已经有莫来石形成, 伴随有高岭土和少量的 SiO_2 衍射峰, 表明该温度条件下高岭土尚未完全分解。与传统的高岭土直接焙烧制备莫来石相比, 本文实验条件下莫来石的合成温度显著降低。其原因在于, 硫酸钠和硫酸铝的熔点分别为 884°C 和 865°C , 二者的最低共熔点为 640°C ; 又因为高岭土中含有其他种类的氧化物, 使混合物熔化时的熔点更低, 由此产生的液相条件有利于莫来石的形成[10]。 800°C ~ 900°C 高岭土完全分解, 衍射峰消失, 二氧化硅的衍射峰增强, 这应该是因为在未完全形成莫来石之前, 高岭土分解形成二氧化硅晶相, 产生较强的衍射峰, 表明高岭土经过一系列热处理之后, 其晶体结构已经被完全破坏, 并且在较高的温度下开始向其他晶态转变[11]。升至 1000°C , 莫来石结晶度较好, 有少量氧化铝出现, 是因为莫来石出现了少量的分解。 1100°C 时, 莫来石继续分解, 氧化铝含量增多同时有硅铝酸钠生成。 1200°C 莫来石完全分解, 样品中的物相主要为硅铝酸钠和氧化铝, 反应过程如式(1)所示。

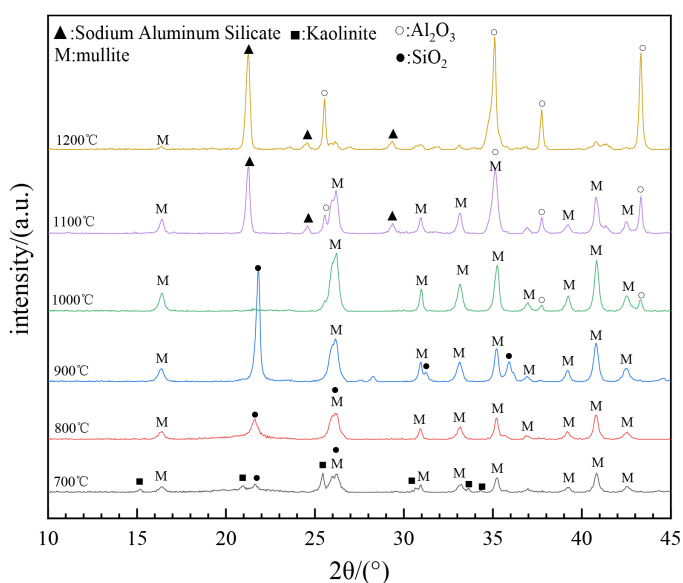


Figure 1. XRD pattern of the synthetic products under different temperature conditions

图 1. 不同温度条件下合成产物的 XRD 图谱

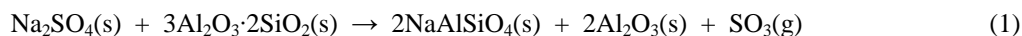


图 2 为不同温度下制备的样品显微形貌扫描照片, 700℃ 样品呈块状和颗粒状形貌, 800℃ 时可以看到有晶须状出现, 但长度很短。900℃ 时, 出现了较长的棒状晶须, 同时有大量球状二氧化硅存在, 这是由高岭土随着温度升高分解生成的。1000℃ 莫来石大量形成, 晶须生长状况良好, 长径比也较高, 晶须尺寸较为均一。1100℃ 时, 晶须长度变短, 且直径有所增加。升到 1200℃, 莫来石出现分解, 根据 XRD 分析结果, 主要分解为氧化铝和硅铝酸钠。

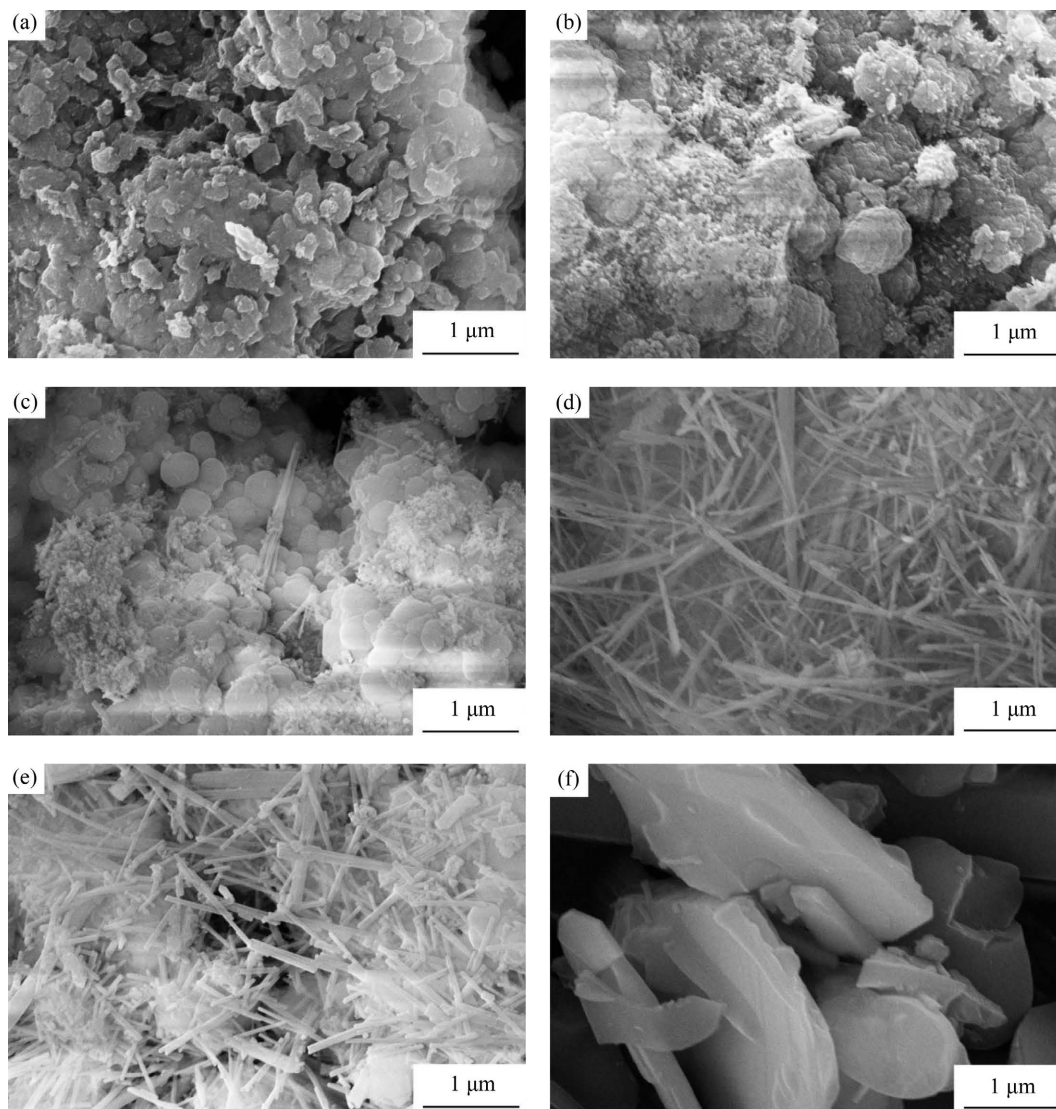


Figure 2. SEM photograph of the samples prepared under different temperature conditions. (a) 700℃; (b) 800℃; (c) 900℃; (d) 1000℃; (e) 1100℃; (f) 1200℃

图 2. 不同温度条件下制备的样品的 SEM 图片。(a) 700℃; (b) 800℃; (c) 900℃; (d) 1000℃; (e) 1100℃; (f) 1200℃

3.2. 氟化铝用量对晶须形成的影响

用不同比例的氟化铝的替代硫酸铝, 1000℃ 焙烧 2 小时, 合成样品的显微形貌照片见图 3。由图可

以看出氟化铝添加比例不同对莫来石晶须的形成有不同程度的影响,添加 5%和 20%氟化铝制备的晶须与添加 10%氟化铝制备的晶须相比,10%氟化铝条件下制备的晶须生长效果良好,晶须直径小,长度 $> 1 \mu\text{m}$,长径比为 10~80,直径相对均一。氟化铝的加入降低了低共熔点,增加了反应体系中的液相量。当氟化铝添加量较少时,试样中液相浓度低,晶须生长及合成受限制;氟化铝添加量过多时,产生的液相浓度过大,超过晶须定向生长所需量,增大了质点迁移路程并引起晶须生长的二维成核[12]。氟化铝的合适加入量是莫来石晶须制备的关键之一。

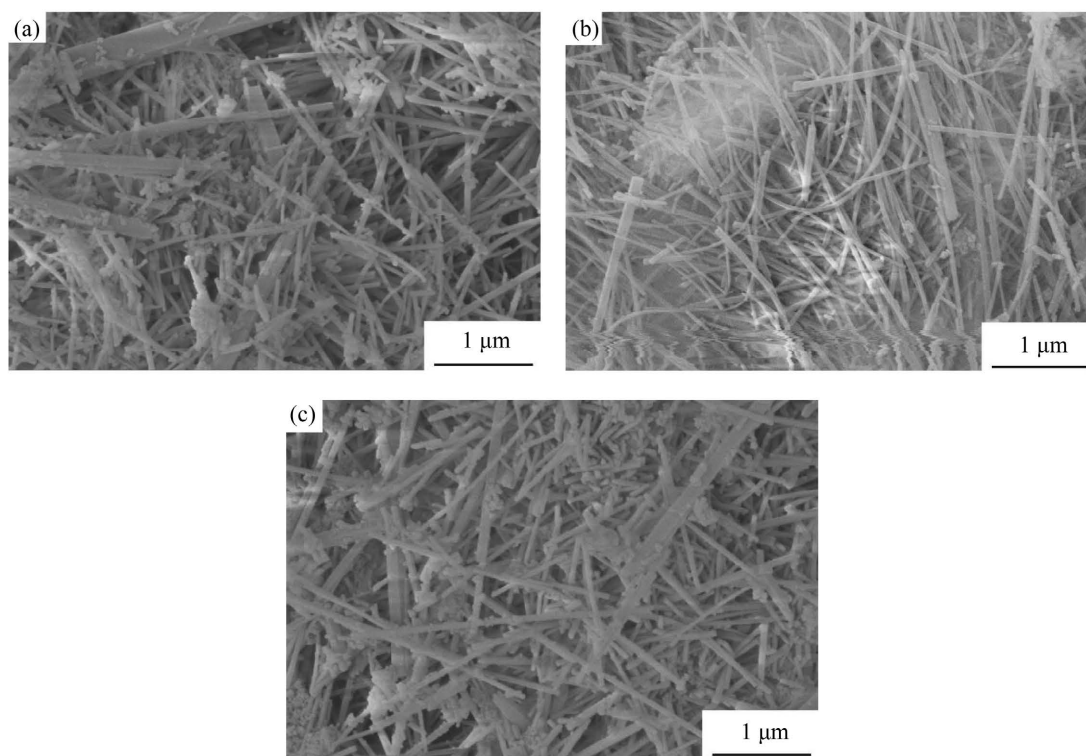


Figure 3. SEM photograph of whiskers prepared with various proportions of aluminum fluoride. (a) 5%; (b) 10%; (c) 20%

图 3. 不同比例氟化铝制备晶须的 SEM 图片。(a) 5%; (b) 10%; (c) 20%

图 4 是添加 10% 氟化铝条件下合成的莫来石晶须的红外光谱图, 3440 cm^{-1} 和 1640 cm^{-1} 分别对应 -OH 伸缩振动峰和 -OH 弯曲振动峰,是由样品中吸收的水分引起的;根据相关参考文献[13] [14]可知, 1145 cm^{-1} 和 1167 cm^{-1} 处出现的吸收峰主要是 Si-O 振动导致的,而 555 cm^{-1} 处出现的的红外吸收峰是由六配位的 Al-O 振动引起的, 755 cm^{-1} 和 875 cm^{-1} 出现的红外吸收峰主要是由四配位的 Al-O 振动引起的。这些吸收峰和莫来石的红外吸收峰相吻合,表明其主要晶相是莫来石晶相。

3.3. 熔盐加入量的影响

熔盐的加入量决定了高温下产生的液相量,随着液相量的增加,组分在熔盐中溶解度增大,有助于组分的物质迁移、加快反应速度。图 5 为添加不同含量硫酸钠条件下合成样品的 XRD 图谱,在硫酸钠加入量较低时,样品中除主晶相莫来石外,出现了少量硅铝酸钠和氧化铝的衍射峰,这是因为低含量的硫酸钠形成的液相较少,不利于莫来石的形成。当加入量为 50% 时, XRD 显示样品中为纯相的莫来石。硫酸钠的加入为莫来石的生长提供了液相环境,莫来石晶粒沿 c 轴方向生长的能量较低,在自由生长的环

境中，有利于莫来石晶须的生长[15]。

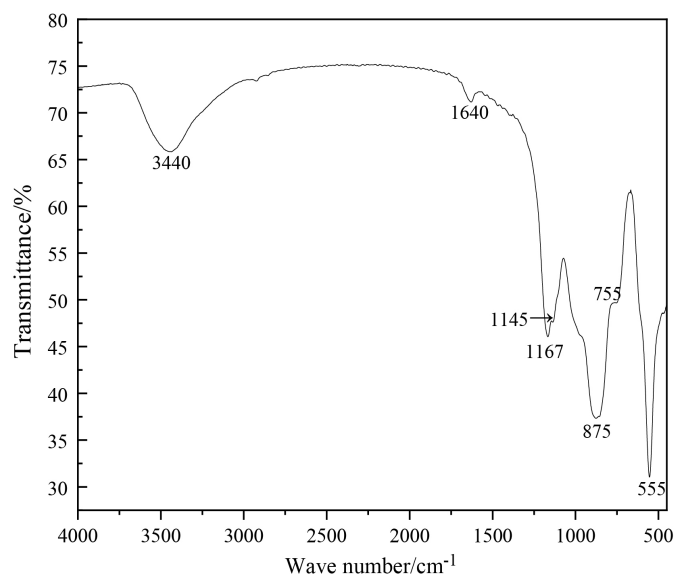


Figure 4. Infrared spectrums of mullite whiskers are prepared with 10% aluminum fluoride

图 4. 添加 10% 氟化铝制备莫来石晶须的红外光谱图

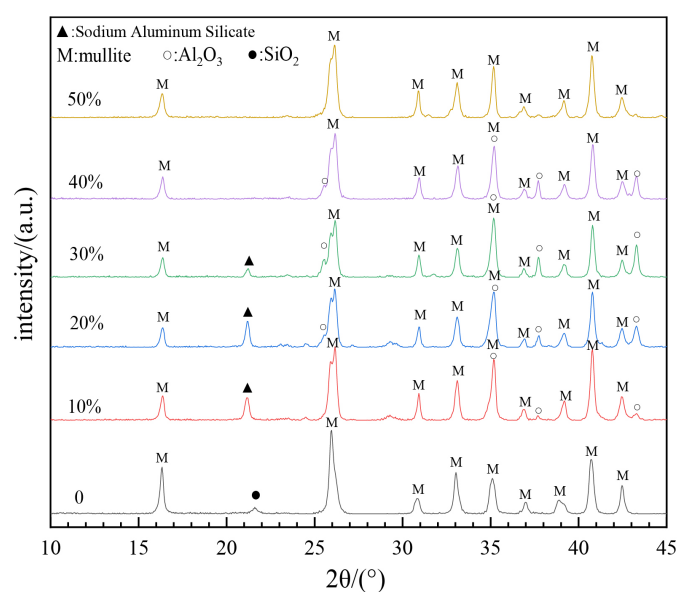


Figure 5. XRD pattern of whiskers prepared with various amounts of sodium sulfate

图 5. 添加不同含量硫酸钠的 XRD 谱图

不同硫酸钠加入量条件下合成样品的形貌照片见图 6。当不添加硫酸钠时，反应得到的莫来石呈片状，随着硫酸钠用量的增加，莫来石相由短棒状、长棒状演变为晶须状。硫酸钠用量为 50% 时，晶须的长度 $> 1 \mu\text{m}$ ，长径比较大，直径相对均一，表明硫酸钠提供的较多的液相环境促进了晶须的生长。

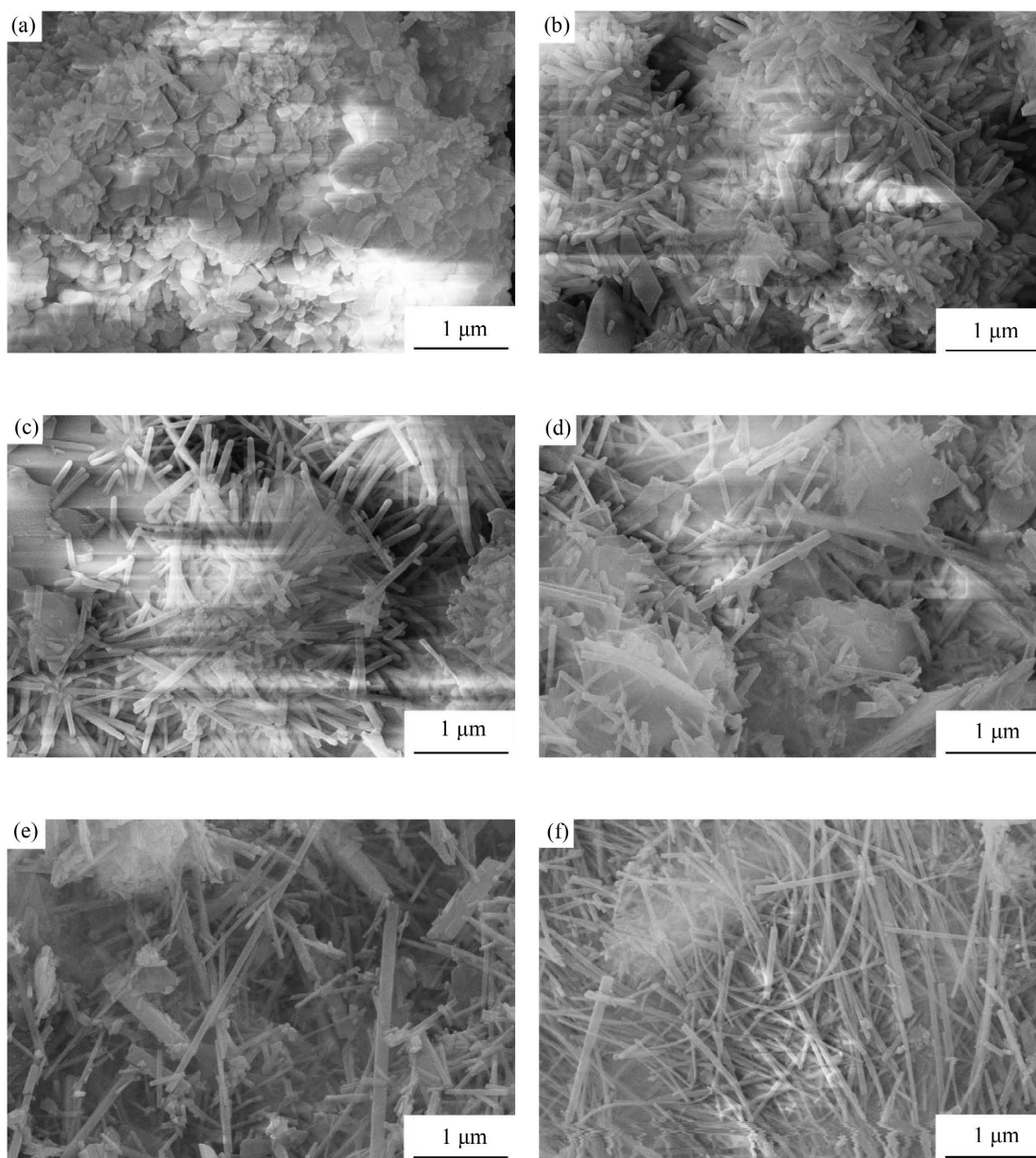


Figure 6. SEM photograph of whiskers prepared with various amounts of sodium sulfate. (a) 0; (b) 10%; (c) 20%; (d) 30%; (e) 40%; (f) 50%

图 6. 添加不同含量硫酸钠的 SEM 图片。(a) 0; (b) 10%; (c) 20%; (d) 30%; (e) 40%; (f) 50%

4. 结论

(1) 反应温度对莫来石晶须的形成有很大的影响, 本文实验条件下莫来石晶须生成的最佳反应温度为 1000℃。

(2) 以部分氟化铝替代硫酸铝进一步降低共熔温度, 生成更多的液相, 制备出了长度 > 1 μm, 长径比为 10~80 的莫来石晶须。

(3) 采用熔盐法进行反应, 熔盐含量对晶须的生长具有重要影响, 硫酸钠掺杂量为 50% 是最佳含量, 过少则不利于晶须的形成。

致 谢

本项目得到辽宁省教育厅 2021 年度科学研究经费项目(面上项目, LJKZ0480)的资助, 在此表示感谢!

参考文献

- [1] 熊艳丽, 杨锐, 王汝敏, 王云芳, 郑刚. 晶须及其在聚合物材料中的应用[J]. 中国胶粘剂, 2006, 15(2): 35-39.
- [2] Schneider, H., Schreuer, J. and Hildmann, B. (2008) Structure and Properties of Mullite—A Review. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 329-344. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.03.017>
- [3] 王洪彬, 张玉军, 张敏. 莫来石晶须研究进展[J]. 山东轻工业学院学报(自然科学版), 2005, 19(4): 58-61.
- [4] 谭宏斌. 用高岭土低温制备莫来石晶须[J]. 材料开发与应用, 2010, 25(1): 41-44.
- [5] Park, Y.M., Yang, S.Y., Stevens, R., *et al.* (2007) Mullite Whiskers Derived from Coal Fly Ash. *Materials Science and Engineering: A*, **454-455**, 518-522. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.114>
- [6] 江伟辉, 彭永峰, 刘健敏, 冯果, 谭训彦, 于云. 非水解溶胶-凝胶法制备莫来石晶须[J]. 无机材料学报, 2010, 25(5): 532-536.
- [7] Hashimoto, S. and Yamaguchi, A. (2000) Synthesis of Needlelike Mullite Particles Using Potassium Sulfate Flux. *Journal of the European Ceramic Society*, **20**, 397-402. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00180-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00180-6)
- [8] 朱伯铨, 李雪冬, 郝瑞, 汪厚植. 在硫酸钠熔盐中合成莫来石的热力学研究[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(1): 76-80.
- [9] 张冰, 曹传宝, 许亚杰, 朱鹤荪. 熔盐法合成莫来石晶须[J]. 无机化学报, 2005(2): 277-280+149.
- [10] 范正赞, 朱伯铨, 李雪冬, 华旭军, 张少伟. 硫酸钾熔盐中合成莫来石晶须的形态和生长机理[J]. 耐火材料, 2007, 41(3): 172-174.
- [11] 戴小春. 湿化学法高岭土制备莫来石的研究[D]: [硕士学位论文]. 苏州: 苏州大学, 2011.
- [12] 李武. 无机晶须[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 4-5.
- [13] 张桂敏, 王玉成, 傅正义, 王皓, 王为民, 张金咏, 张清杰. 莫来石的低温合成及结构组成变化(英文) [J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(11): 1542-1547.
- [14] Leivo, J., *et al.* (2007) Evolution of Aluminosilicate Structure and Mullite Crystallization from Homogeneous Nanoparticulate Sol-Gel Precursor with Organic Additives. *Journal of the European Ceramic Society*, **28**, 1749-1762. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.12.033>
- [15] 谭宏斌. 电厂粉煤灰制备莫来石晶须[J]. 有色金属(冶炼部分), 2010(3): 25-26+41.