

非水解溶胶-凝胶法制备莫来石晶须

江伟辉^{1,2}, 彭永峰¹, 刘健敏¹, 冯果¹, 谭训彦¹, 于云²

(1. 景德镇陶瓷学院 材料科学与工程学院, 景德镇 333001; 2. 中国科学院上海硅酸盐研究所 特种无机涂层重点实验室, 上海 200050)

摘要: 以正硅酸乙酯和无水氯化铝为前驱体, 乙醚为氧供体, 采用非水解溶胶-凝胶法制备了直径为 $0.2 \sim 20 \mu\text{m}$, 长径比高达 60~70 的莫来石晶须。借助 XRD、SEM 和 TEM 等测试手段研究了莫来石干凝胶粉的活性、矿化剂氯化铝引入方式及其用量、成型压力以及煅烧温度等工艺参数对合成莫来石晶须的影响。结果表明: 采用恒压回流工艺制备的莫来石干凝胶粉, 在 12MPa 压力下压制成片状, 以外置方式引入 3wt% 的氟化铝, 在 1200°C 保温 1h 可制备质量较好的莫来石晶须。

关键词: 非水解溶胶-凝胶法; 莫来石; 晶须; 长径比

中图分类号: TQ174

文献标识码: A

Preparation of Mullite Whisker via Non-hydrolytic Sol-Gel Route

JIANG Wei-Hui^{1,2}, PENG Yong-Feng¹, LIU Jian-Min¹, FENG Guo¹, TAN Xun-Yan¹, YU Yun²

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, China; 2. Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Mullite whisker was prepared via non-hydrolytic Sol-Gel route using tetraethoxysilane and anhydrous aluminium chloride as precursors and ether as oxygen donor. The prepared mullite whisker is $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ in diameter, with aspect ratio of 60~70. Effects of processing parameters on the mullite whisker were also studied by means of XRD, SEM and TEM, including activity of mullite xerogel, addition way and amount of mineralizer AlF_3 , forming pressure and calcining temperature. The results indicate that the mullite xerogel prepared by the constant pressure reflux, transforms into the whisker with high yield and good quality after being shaped into disc at the pressure of 12MPa and calcined at 1200°C for 1h with outside addition of 3wt% AlF_3 .

Key words: non-hydrolytic Sol-Gel route; mullite; whisker; aspect ratio

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^[1], 因此, 它是一种优异的复合材料增强体, 可以大幅度提高金属、聚合物以及陶瓷基复合材料的综合性能。不仅如此, 与非氧化物晶须相比, 它还能够更高的温度和更恶劣的氧化条件下使用。

目前, 国内外合成莫来石晶须的方法主要有矿物分解法、熔盐法以及传统水解溶胶-凝胶法等。矿物分解法^[2]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; 熔盐法^[3]主要是在莫来石前驱体中加入各种熔盐如 K_2SO_4 , 莫来石晶须于

熔盐中析出。为了制备纯度较高的莫来石晶须, 两者都要经过滤、洗涤和烘干等操作, 工艺颇为复杂。而传统水解溶胶-凝胶法一般以硅的醇盐、铝的醇盐或铝的无机盐为前驱体, 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。如 Okada 等^[4]以正硅酸乙酯和硝酸铝为原料, 在制备的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 干凝胶中加入一定量的 AlF_3 , 经 $1100 \sim 1600^\circ\text{C}$ 密闭煅烧合成了长径比为 10~25 的莫来石晶须。Ismail 等^[5]用相同的方法, 用 HF 代替了 AlF_3 , 经 1400°C 合成了长径比为 10~20 的莫来石晶须。传统水解溶胶-凝胶法的不足之处在于合成莫来石的温度通常在

1200℃ 以上,此时莫来石样品开始产生烧结,莫来石晶粒生长受到阻碍,制备的莫来石晶须长径比较小,不易合成高质量的莫来石晶须。

与传统水解溶胶-凝胶法相比,非水解溶胶-凝胶技术具有工艺简单、制备周期短、晶须制备温度低等优势,但其溶胶-凝胶制备过程必须在干燥的环境中进行,否则会由于吸附环境中的水份而影响非水解缩聚反应。本研究采用非水解溶胶-凝胶技术^[6],在 1200℃ 制备出长径比达到 60~70 的高质量莫来石晶须。

1 实验

1.1 试样制备

以无水三氯化铝(CP)、正硅酸乙酯(AR)为前驱体,乙醚(AR)为氧供体,二氯甲烷(AR)为溶剂,氟化铝(Tech)为晶须催化剂。化学试剂均由国药集团化学试剂有限公司生产。

根据莫来石的理论组成 $n(\text{Al}):n(\text{O}):n(\text{Si})=6:13:2$,在通风橱中称取 0.0537mol 无水三氯化铝置于 100mL 的干燥锥形瓶中,量取 0.0179mol 正硅酸乙酯倒入其中,室温快速磁力搅拌 15min,得到土黄色前驱体混合物;添加 0.0448mol 乙醚,继续搅拌得到黑色前驱体混合物溶液;然后采取恒压和恒容两种工艺制备莫来石干凝胶粉。恒压工艺是将前驱体混合物溶液于 110℃ 油浴中加热回流 24h,得到莫来石干凝胶;恒容工艺则是在前驱体混合溶液中加入一定量的二氯甲烷作溶剂,继续搅拌 15min 后,置于 120mL 的反应容弹内,在 90~130℃ 烘箱中,利用前驱体溶液自身产生的压力反应 16~32h,将生成的固态凝胶在烘箱低温干燥,得到干凝胶,分别将这两种干凝胶研磨粉碎备用。按内加和外置两种方式引入 0~6wt% 的氟化铝。其中,内加方式是将氟化铝与干凝胶粉直接混合均匀,造粒后用粉末压片机在 0~24MPa 的压力下压制成试片,然后将其置于密闭坩埚中煅烧;外置法是将干凝胶粉造粒后压成试片,再将试片置于已装有所需氟化铝的密闭坩埚中煅烧。煅烧制度如下:以 4℃/min 加热到 350℃;然后,再以 10℃/min 升至 1100~1260℃,保温 1h,即可制备出高质量的莫来石晶须。

1.2 测试及表征

使用德国 D8AdvanceX-ray 衍射仪分析干凝胶在热处理过程中的晶相组成(CuKα 辐射,波长 0.154nm);运用中科院科学仪器厂 KYKY-1000B 扫描电子显微镜观察莫来石晶须的形貌;借助日本 JSM-2010 透射电镜观察样品的形貌,并通过选区电子衍射和高分辨象分析晶须的取向生长。

2 实验结果与讨论

2.1 干凝胶粉制备工艺对合成莫来石晶须的影响

分别以恒压和恒容两种工艺制备的莫来石干凝胶粉为原料合成莫来石晶须,结果见图 1(a)、(b)。其中,外置氟化铝的用量为 3wt%,成型压力为 12MPa,煅烧温度为 1200℃。从图 1 可以看出采用恒压工艺制备出的莫来石干凝胶粉所得到的晶须长径比大、质量好;而由恒容工艺制备出的莫来石晶须尺寸短、长径比小。恒容工艺制备出的莫来石干凝胶粉,比表面积很大(259.4m²/g),在煅烧过程中容易烧结成块,使晶须的生长空间受限制,致使晶须短小。相比之下,恒压工艺制备的干凝胶粉活性适中(比表面积为 16.4m²/g),在煅烧时,粉料不易烧结成块,有利于 F₂ 气氛的扩散,给晶须生长提供了较大的空间,从而得到了大长径比的晶须。在以下的讨论中,均以恒压工艺制得的莫来石凝胶粉为原料。

2.2 氟化铝引入方式对合成莫来石晶须的影响

为了探讨氟化铝引入方式对合成莫来石晶须的

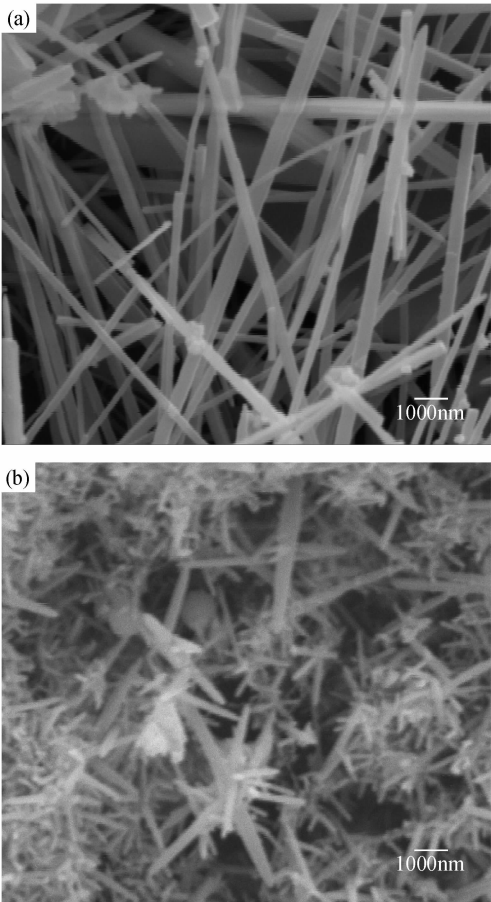


图 1 采用恒压(a)和恒容(b)两种工艺制备的干凝胶粉合成的莫来石晶须
Fig.1 SEM micrographs of mullite whiskers synthesized from xerogels prepared at constant pressure(a) and constant volume(b)

影响, 采取了内加和外置两种加料方式, 其中氟化铝的用量为 3wt%, 成型压力为 12MPa, 煅烧温度为 1200℃. 从图 2(a)可以看出: 采用内加方式, 试样仅出现少量长径比小的棒状晶须, 大多为颗粒状和絮状夹杂物; 而采取外置方式(见图 2(b)), 可得到晶须产率高、长径比大且分布均匀的莫来石晶须, 且其中夹杂物少. 这主要是由于采取内加方式时, 矿化剂在试样中产生液相, 促进了试样的致密化, 导致气相氟化物不易在致密粉体中渗透, 从而影响气相反应, 不利于晶须生长. 相比之下, 外置方式不会在试样中产生液相而导致试样致密化, 气相氟化物与固体粉料之间的气-固反应不受影响, 其产物组成及反应过程也较容易控制, 且反应均匀. 因此, 氟化铝以外置方式引入效果好.

2.3 氟化铝用量对制备莫来石晶须的影响

图 3 给出了氟化铝用量为 0、3wt% 和 6wt% 时试样的 XRD 图谱, 其中氟化铝的加料方式为外置, 成型压力为 12MPa, 煅烧温度为 1200℃. 从图 3 中可以看出, 当不加氟化铝时, 试样所产生的衍射峰均为莫来石的衍射峰, 无任何杂峰; 当添加量为 3wt% 时,

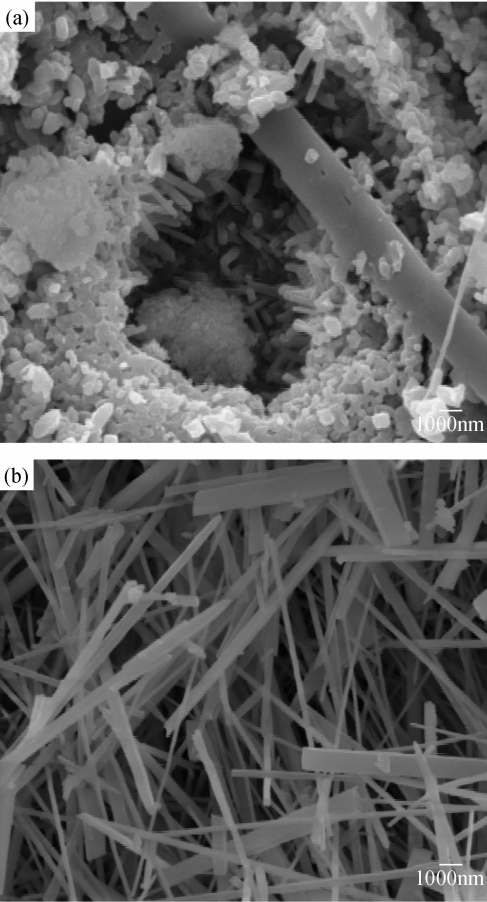


图 2 采取内加(a)和外置(b)两种方式引入 AlF₃ 所制得的晶须
Fig. 2 SEM micrographs of mullite whisker with the inner addition(a) and outside addition (b) of AlF₃

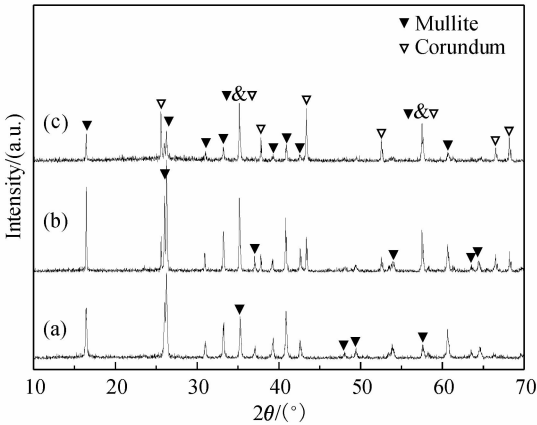


图 3 不同氟化铝用量制备的莫来石晶须的 XRD 图谱
Fig. 3 XRD patterns of mullite whisker prepared with various amounts of AlF₃
(a) without AlF₃; (b) 3wt% AlF₃; (c) 6wt% AlF₃

试样中的主晶相为莫来石, 并伴随少量的刚玉相; 随着氟化铝含量增至 6wt%, 试样中除了主晶相莫来石以外, 还含有刚玉相.

不同氟化铝用量制备的莫来石晶须的 SEM 照片见图 4. 从图 4(a)中可以看出: 不加氟化铝的试样, 主要是颗粒状和板状结构相混合的莫来石; 当加入 3wt% 氟化铝时(见图 4(b)), 颗粒状莫来石已消失, 取而代之的是沿一维方向生长的莫来石晶须, 其直径为 0.2~2.0μm、长径比高达 60~70; 当氟化铝的量为 6wt% 时, 莫来石呈现沿二维方向生长、厚度为 0.5~1.5μm 的片状结构(见图 4(c)). 当氟化铝不加或用量极少时, 试样中产生的气相浓度低, 晶须生长及晶须合成量受到限制; 当氟化铝过多时, 所产生的气相反应物浓度过大, 超过了晶须定向生长所需的量, 从而引起晶须径向生长的二维成核^[7], 莫来石易形成片状结构. AlF₃ 与试样的适当配比是制备莫来石晶须的关键之一, 其最佳用量为 3wt%.

为了确定合成莫来石晶须的生长方向, 图 5 给出晶须的 TEM 照片、选区电子衍射花样图(SAED)和 HR-TEM 照片. 从图 5(a)和(b)中可看出, 此棒状莫来石为单晶结构. 根据衍射花样标定的 *d* 值, 计算出莫来石的晶胞常数为 *a* = 0.757nm, *b* = 0.769nm, *c* = 0.288nm, 与莫来石 XRD 标准衍射卡片(PDF15-0776)一致. 同时还可知莫来石晶须的晶带轴为 [110], 沿晶须轴向衍射斑点对应于[001], 莫来石的生长方向平行于[001], 即沿 *c* 轴方向生长(见图 5(c)). 这主要是由于莫来石晶体中的 {110} 面具有相对其它晶面更低的表面能^[8]. 因此, 当莫来石针状晶核形成以后, 其沿着 *c* 轴的方向(也即[001]方向)以 {110} 面为界形成晶须.

2.4 成型压力对制备莫来石晶须的影响

不同成型压力对制备莫来石晶须的影响见图 6,

其中氟化铝的加料方式为外置,氟化铝的用量为 3wt%, 煅烧温度为 1200℃. 从图 6(b)中可以看出当成型压力为 12MPa 时,此时获得的莫来石晶须质量最高、长径比最佳;当成型压力为 0 时(见图 6(a)),没有晶须存在,都是等轴状的晶粒,且晶粒与晶粒之间较为疏松;而当压力增至 24MPa 时(见图 6(c)),莫来石晶粒并未生成一维莫来石晶须,而呈现米粒状颗粒,颗粒与颗粒间产生明显的烧结现象. 当其他条件不变时,适当的压力使坯体密度适中,这一方面

有利于矿化剂气相的扩散反应,晶须生长空间大,晶核易定向生长;另一方面也有利于莫来石颗粒间的固相传质. 因此,最终形成的晶须量多、长径比大且分布均匀;反之,成型压力过大则坯体颗粒之间过于致密,导致气相传质困难,晶须生长空间受限,容易导致莫来石颗粒间的固相烧结. 当成型压力为 0 时,尽管此时气相传质很快,但是莫来石晶粒间传质很困难,无法确保晶粒沿一维优先生长,只能得到等轴状莫来石晶粒.

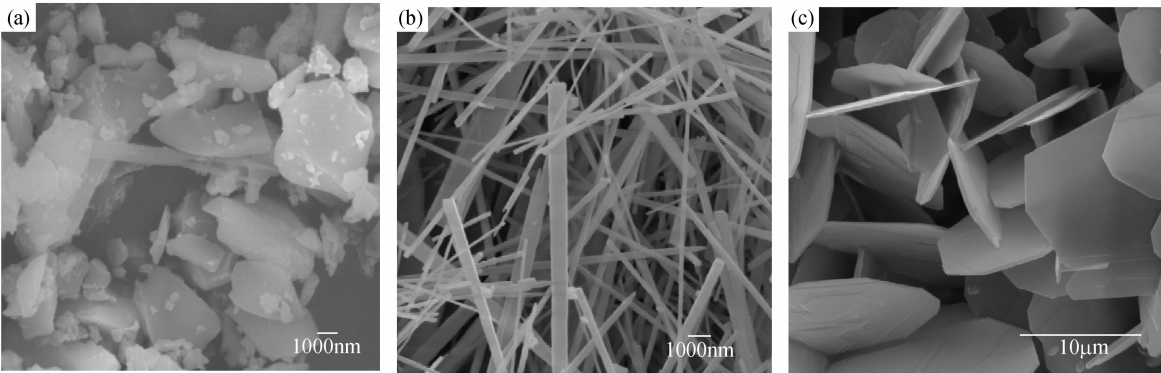


图 4 不同氟化铝用量制备的莫来石晶须的 SEM 照片
Fig. 4 SEM micrographs of mullite whisker prepared with various amounts of AlF_3
(a) Without AlF_3 ; (b) 3wt% AlF_3 ; (c) 6wt% AlF_3

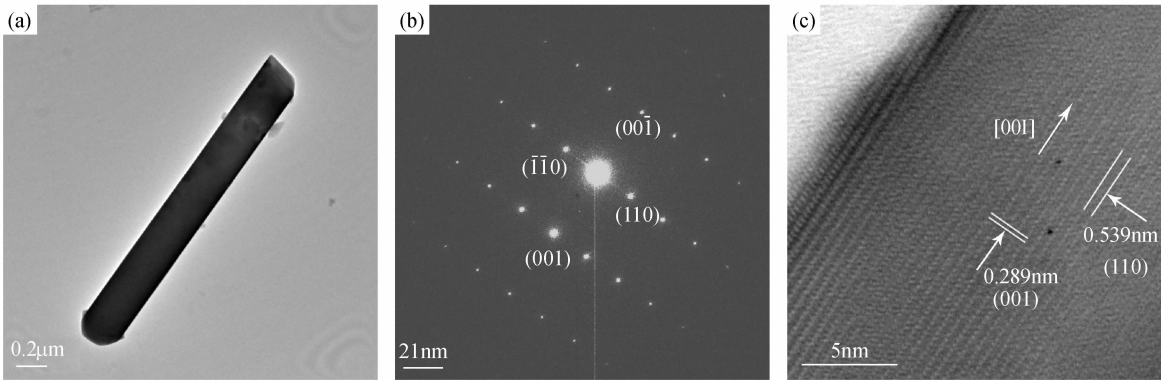


图 5 晶须试样的 TEM 照片(a), SAED(b)和 HRTEM 照片(c)
Fig. 5 TEM image (a), SAED pattern (b) and HRTEM micrograph (c) of the whisker

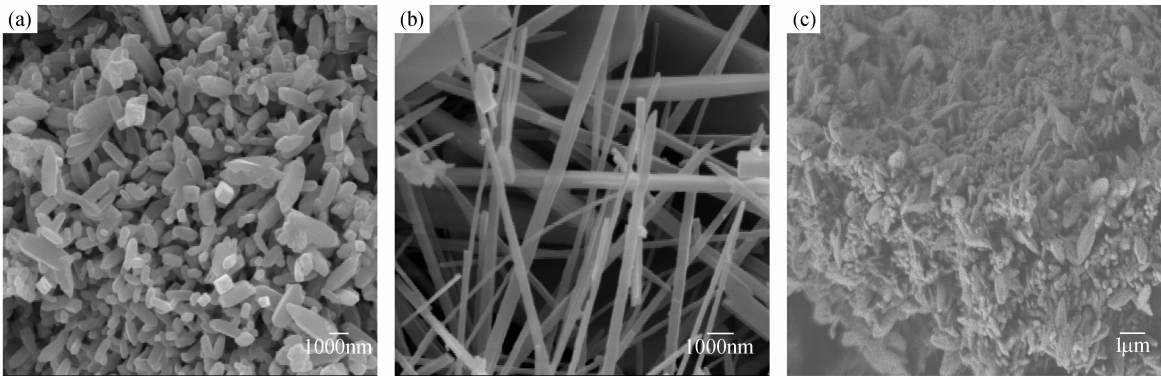


图 6 不同成型压力下制备的莫来石晶须的 SEM 照片
Fig. 6 SEM micrographs of mullite whisker prepared under various forming pressures

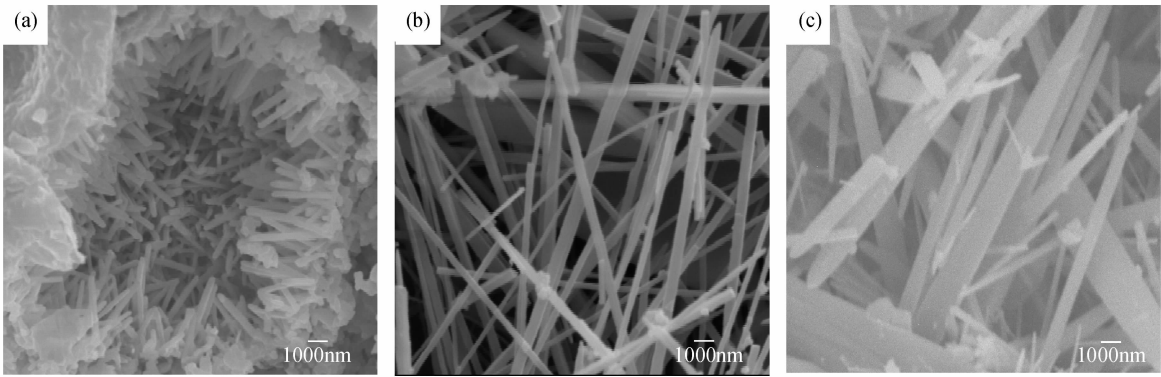


图 7 不同煅烧温度下制备的莫来石晶须的 SEM 照片
Fig. 7 SEM micrographs of mullite whisker calcined at different temperatures
(a) 1100℃ ; (b) 1200℃ ; (c) 1260℃

2.5 煅烧温度对制备莫来石晶须的影响

不同煅烧温度对制备莫来石晶须的影响见图 7，其中氟化铝的加料方式为外置，氟化铝的用量为 3wt%，成型压力为 12MPa。从图 7 中可以看出：晶须的最佳煅烧温度为 1200℃；温度为 1100℃时，所制备的晶须长径比较短；温度为 1260℃时，晶须已明显粗化，长径比减小。煅烧温度较低时的氟化物气相浓度很低，气相传质不足，莫来石颗粒一维发育不够，故制备出的莫来石晶须长径比较小；煅烧温度过高，晶体沿各个方向生长速度差别缩小，导致晶须粗化。

3 结论

- 1) 以正硅酸乙酯、无水氯化铝为前驱体，乙醚为氧供体，二氯甲烷为溶剂，通过非水解溶胶-凝胶法，引入氟化铝为矿化剂，制备出直径为 0.2~2.0μm、长径比高达 60~70 的莫来石晶须；
- 2) 制备莫来石晶须的优化工艺为：采用恒压回流工艺制备的莫来石干凝胶粉，在 12MPa 的压力下压制成型，通过外置方式引入 3wt% 的氟化铝，最后

在 1200℃热处理，保温 1h。

参考文献：

[1] 王洪彬, 张玉军, 张 敏. 莫来石晶须研究进展. 山东轻工业学院学报, 2005, 19(4): 94-97.

[2] Park Y M, Yoon S Y, Stevens R, et al. Mullite whiskers derived from coal fly ash. Mater. Sci. Eng. A, 2007, 454-455: 518-522.

[3] Hashimoto Shinobu, Yamaguchi Akira. Synthesis of needlelike mullite particles using potassium sulfate flux. J. Eur. Ceram. Soc., 2000, 20(4): 397-402.

[4] Okada K, Otsuka N. Synthesis of mullite whiskers by vapour-phase reaction. J. Mater. Sci. Lett., 1989, 8(9): 1052-1054.

[5] Ismail M, Arai H, Nakai Z, et al. Mullite whiskers from precursor gel powders. J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73(9): 2736-2739.

[6] Niederberger M, Garnweitner G. Organic reaction pathways in the nonaqueous synthesis of metal oxide nanoparticles. Chem. Eur. J., 2006, 12(28): 7282-7302.

[7] 李 武. 无机晶须. 北京: 化学工业出版社, 2005: 4-5.

[8] Hong S H, Messing G L. Anisotropic grain growth in diphasic gel derived titania-doped mullite. J. Am. Ceram. Soc., 1998, 81(5): 1269-1277.