

以钼酸钠为熔盐制备硅酸锆晶须

张 涛¹, 江伟辉^{1,2}, 冯 果¹, 刘健敏¹, 苗立锋¹, 王洪达¹

(1. 景德镇陶瓷学院材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333000;
2. 江西省先进陶瓷材料重点实验室, 江西 景德镇 333001)

摘 要: 以无水四氯化锆为锆源、正硅酸乙酯为硅源、无水乙醇为溶剂、钼酸钠为熔盐介质, 采用非水解溶胶-凝胶工艺结合熔盐法制备硅酸锆晶须, 研究熔盐存在条件下硅酸锆干凝胶的物相转变以及熔盐的引入、热处理温度及保温时间等对硅酸锆晶体一维择优生长的影响。熔盐的加入不仅降低了硅酸锆的合成温度, 而且对其一维生长有明显促进作用; 热处理温度过高或过低、保温时间过长或过短均不利于硅酸锆晶须的形成。850 °C 保温 3 h 能制备出产率高、直径在 50~100 nm, 长径比为 20~30、沿[001]方向择优生长的硅酸锆晶须。

关键词: 硅酸锆; 晶须; 非水解溶胶-凝胶工艺; 熔盐法

中图分类号: TQ 174 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2015)06-0798-05

网络出版时间: 网络出版地址:

Preparation of Zircon Whiskers Using Sodium Molybdate as Molten Salt

ZHANG Tao¹, JIANG Weihui^{1,2}, FENG Guo¹, LIU Jianmin¹, MIAO Lifeng¹, WANG Hongda¹

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333000, Jiangxi, China;
2. Jiangxi Key Laboratory of Advanced Ceramic Materials, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Abstract: Zircon whiskers were synthesized by a non-hydrolytic sol-gel process combined with a molten salt method with anhydrous zirconium tetrachloride as zirconium source, tetraethylorthosilicate (TEOS) as silicon source, anhydrous ethanol as a solvent, sodium molybdate as a molten salt. The phase transition of zircon dry gel in the presence of the molten salt as well as the influences of molten salt, heat treatment temperature and holding time on the one-dimensional preferential growth of zircon crystal were investigated. The results show that the presence of molten salt can reduce the synthesis temperature of zircon and promote the one-dimensional growth of zircon. The zircon whiskers along the growth direction of [001], the diameter of 50–100 nm and the aspect ratio of 20–30 can be synthesized at 850 °C for 3 h.

Key words: zircon; whisker; non-hydrolytic sol-gel process; molten salt method

硅酸锆晶须具有高熔点、低热导率、小热膨胀系数、抗氧化、抗热震、高温化学与相稳定性好等优异性能^[1-3], 与现有应用极其广泛的碳化硅、氮化硅等非氧化物晶须^[4-7]相比, 能够在更高的温度和更恶劣的氧化条件下使用, 因此作为一种性能优异的新型复合材料增强体, 在复合材料增强增韧方面具有非常好的应用前景。本课题组采用炭黑为还

原剂, 通过控制反应体系中的氧分压, 采用非水解溶胶-凝胶工艺制备出硅酸锆晶须^[8-9], 但仅获得较细、长径比较小的短针状硅酸锆晶须。此外, 由于反应体系内各个部位的氧分压很难做到均匀和一致, 导致在形成硅酸锆晶须的同时, 产生了部分硅酸锆颗粒, 从而影响硅酸锆晶须的产率。熔盐法是制备各种晶须材料的一种常用方法, 如莫来石晶

收稿日期: 2014-08-29。 修订日期: 2014-09-30。

基金项目: 国家自然科学基金(51162013, 51362014); 江西省主要学科和技术带头人培养计划(20113BCB22009); 江西省博士后研究人员择优资助项目(2013KY34)资助。

第一作者: 张 涛(1991—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 江伟辉(1965—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2014-08-29. Revised date: 2014-09-30.

First author: ZHANG Tao (1991—), male, Master candidate.

E-mail: taozhang_jci@126.com

Correspondent author: JIANG Weihui (1965—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: jwhjiang@163.com

须^[10-12]、钼酸钙晶须^[13]、硼酸镁晶须^[14-15]和羟基磷灰石晶须^[16]等都可在合适的熔盐体系下制备得到。熔盐能够为反应物提供易于传质的液相环境, 有利于晶体的择优生长, 因此采用熔盐法能够得到各种形貌的晶体。

通过前期实验, 优选出自制的钼酸钠作为反应所需的熔盐, 将熔盐与非水解溶胶-凝胶(NHSG)工艺制备出的硅酸锆干凝胶粉混合, 研究熔盐对硅酸锆低温合成的影响, 探讨熔盐的加入、热处理温度及时间等对硅酸锆晶体一维生长的影响, 并对硅酸锆晶须的结构及生长方向进行了表征。

1 实验

1.1 样品制备

1) 在通风橱中量取 6.7 mL 的 TEOS 及 7.04 g 无水 $ZrCl_4$, 加入至 100 mL 的锥形瓶中(用量按摩尔比计算: $Si:Zr=1:1$), 搅拌得到两者的混合液, 按前驱体浓度为 1 mol/L 加入 30 mL 无水乙醇作为溶剂, 加热搅拌均匀, 获得透明的硅酸锆前驱体混合液; 将混合液在 110 °C 油浴回流 24 h, 制得透明的硅酸锆溶胶, 再经 100 °C 干燥、400 °C 预烧处理后形成硅酸锆干凝胶粉。

2) 在通风橱内称取 2.89 g 无水 Na_2CO_3 与 5 g MoO_3 (用量按摩尔比计算, 得 Na_2CO_3 与 MoO_3 摩尔比为 44:56), 将二者混合球磨后置于马弗炉中, 煅烧至 650 °C 进行熔融处理, 高温下将钼酸钠熔盐取出淬冷, 研磨成粉状后干燥留用。

3) 将硅酸锆干凝胶粉与配制好的钼酸钠按 1:1 的质量比均匀混合, 经不同温度热处理后取出, 再经水洗、酸洗(10% 的 HF 酸洗 15 min)以及抽滤干燥, 最终获得所需样品。

1.2 样品表征

采用 D8 Advance 型 X 射线衍射仪确定样品物相组成[Cu 靶, K_α 辐射, 波长为 0.154 nm, 扫描范围为 10°~70°, 扫描速率为 0.02 (°/min)]。用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜观察样品的形貌。用 JEM-2010 型透射电子显微镜观察晶须微观结构并利用选区电子衍射与高分辨图像确定晶须的生长方向。

2 结果与讨论

2.1 熔盐的引入对硅酸锆合成及形貌的影响

图 1 为添加熔盐、不同热处理温度条件下所得样品的 XRD 谱, 其中保温时间 3 h。从图 1 可以看

出, 在 550 °C 时样品无明显衍射峰, 基本上由无定形相构成; 600 °C 时开始出现较弱的硅酸锆衍射峰, 未出现其它的晶相衍射峰, 表明此时硅酸锆已经开始合成; 温度为 650 °C 时, 硅酸锆衍射峰有所增强; 随着温度的进一步升高, 硅酸锆衍射峰强度逐渐增强; 温度超过 800 °C 后, 继续升高温度, 硅酸锆衍射峰强度变化并不明显, 同时也亦未出现第二相衍射峰。

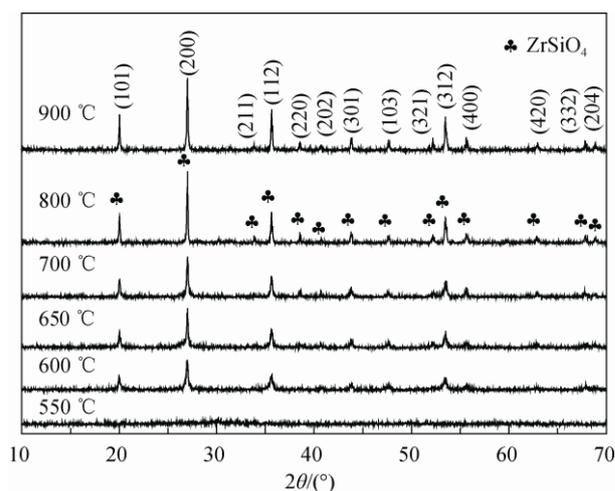
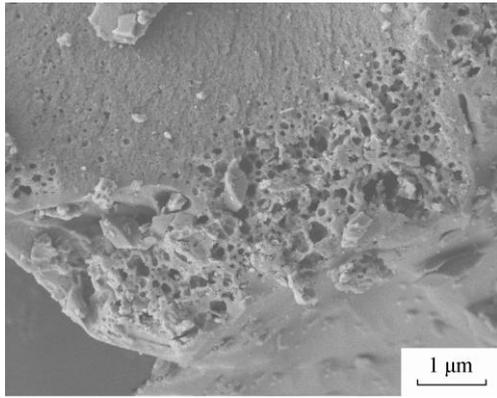


图 1 不同温度条件下所得样品的 XRD 谱

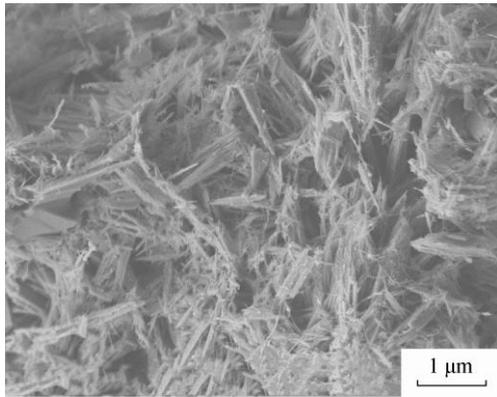
Fig. 1 XRD patterns of samples prepared at different temperatures

本课题组前期采用 NHSG 工艺, 通过添加矿化剂 LiF 在 700 °C 合成了硅酸锆^[17]。而将 NHSG 工艺与熔盐法结合, 未添加矿化剂 LiF 的情况下, 在 600 °C 便能形成硅酸锆晶相, 这是因为液相钼酸钠熔盐有利于降低反应的活化能及硅酸锆的合成温度, 在 600 °C 的低温即可直接晶化形成硅酸锆晶相。

图 2 为未添加与添加熔盐所得样品的扫描电子显微镜(SEM)照片, 热处理温度为 700 °C, 保温时间为 3 h。从图 2 可以看出, 未添加熔盐条件下, 样品由细小颗粒黏结而成的块体构成, 未观察到延一维方向生长的晶体存在; 而加入熔盐后, 样品由大量沿一维方向生长的晶须状硅酸锆晶体构成。钼酸钠熔盐的加入不仅降低了硅酸锆的合成温度, 而且促进了硅酸锆晶体的一维择优生长。硅酸锆属四方晶系, 具有各向异性结构, 在生长不受太多限制的液相熔盐环境下具有一定的各向异性生长趋势, 能够按自身的结晶生长规律沿一维方向择优生长, 形成细须状的硅酸锆晶体。



(a) Without molten salt



(b) With molten salt

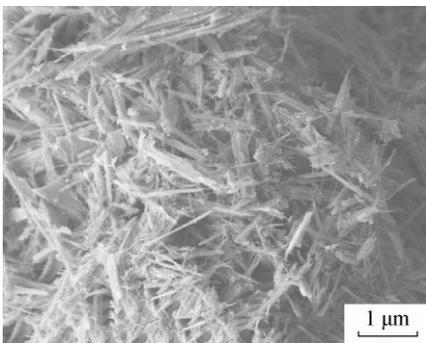
图 2 未加入熔盐与加入熔盐所得样品的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photographs of samples synthesized without or with molten salt

2.2 热处理温度及时间对制备硅酸锆晶须的影响

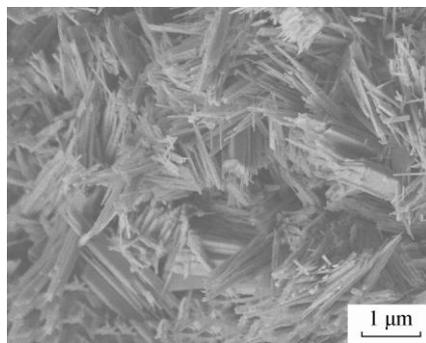
图 3 为不同热处理温度条件下所得样品的 SEM 照片, 保温时间 3 h。从图 3 可以看出, 热处理温度为 700 °C 时, 样品由长短不一、直径较小的短须状硅酸锆晶体以及少量的硅酸锆颗粒构成; 热

处理温度上升到 850 °C 时, 样品中出现大量直径为 50~100 nm、长径比为 20~30、长度分布相对比较均匀、产率较高的硅酸锆晶须; 当温度为 1 000 °C 时, 样品基本上由短棒状以及片状硅酸锆晶体组成, 未见明显的硅酸锆晶须。由此可见, 热处理温度过高或过低均不利于硅酸锆晶须的生长。

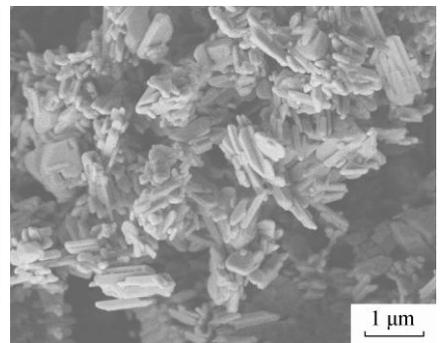
保持硅酸锆晶体在钼酸钠熔盐中各个方向生长的速率差是获得硅酸锆晶须的关键。通常热处理温度越高, 熔盐黏度越小, 导致晶体沿各个方向生长的速率差反而缩小^[18]。此外, 过饱和度太大也会减小晶体沿各个方向生长的速率差。因此, 当热处理温度为 1 000 °C 时, 由于温度较高, 熔盐的黏度较低, 晶体生长动力较大, 虽然有助于晶体的发育生长, 但高温下晶体各向生长的速率差却明显减小, 同时钼酸钠熔盐的挥发量较大(图 4 为干凝胶粉与熔盐混合物的 DTA-TG 曲线, 发现在大于 900 °C 时有明显的质量损失), 使得硅酸锆在熔盐中的过饱和度较高, 同样减小了晶体各向异性生长的速率差, 最终造成晶体沿二维甚至三维快速生长, 所以只能形成短棒状以及片状硅酸锆晶体。热处理温度为 700 °C 时, 由于温度较低, 熔盐的黏度较大, 并且晶体生长动力不足, 再加上低温条件下钼酸钠熔盐的挥发量较少, 造成硅酸锆在液态熔盐中的过饱和度较低, 三者均不利于硅酸锆的发育以及沿一维方向的定向生长, 因此只能得到尺寸相对较小的短须状硅酸锆晶体, 同时还夹杂少量硅酸锆颗粒。热处理温度为 850 °C 时, 熔盐黏度较低, 晶体生长动力充足, 硅酸锆在熔盐中的过饱和度也适中, 晶体三维生长速率差较大, 因此能够获得晶体发育好、产率高、质量较好的硅酸锆晶须。



(a) 700 °C



(b) 850 °C



(c) 1 000 °C

图 3 不同热处理温度所得样品的 SEM 照片
Fig. 3 SEM photographs of samples synthesized at different temperatures

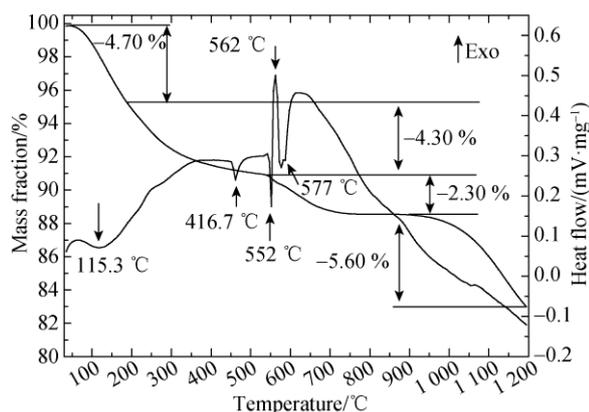


图 4 硅酸锆干凝胶粉-熔盐混合物 DTA-TG 曲线

Fig. 4 DTA-TG curves of mixture composed of xerogel and molten salt

图 5 为不同保温时间所得样品的 SEM 照片, 热处理温度为 850 °C。从图 5 可以看出, 当保温时间为 1 h 时, 样品由大量直径相对较小的细针状硅酸锆晶须构成; 当保温时间为 3 h 时, 样品由晶体发育好、产率高、质量较好的硅酸锆晶须组成; 当保温时间延长到 5 h 时, 样品由沿一维方向生长的硅酸锆晶须构成, 但与保温 3 h 所得样品相比, 虽然

晶须直径与长度均有所增大, 但晶须长径比相对减小, 并且团聚比较严重。上述结果表明, 保温时间对硅酸锆晶须的形成也有较大影响, 适当的保温时间有助于形成质量较好的硅酸锆晶须, 过短或过长的保温时间均不利于硅酸锆晶须的制备。

热处理温度为 850 °C 时, 硅酸锆干凝胶粉溶于液态钼酸钠熔盐, 形成硅酸锆的饱和溶液, 由于钼酸钠熔盐具有一定的挥发性, 因此在热处理保温过程中硅酸锆溶液形成过饱和状态, 然后析晶形成硅酸锆晶核, 再通过液相传质沿一维方向择优生长成硅酸锆晶须。保温时间为 1 h 时, 硅酸锆晶须生长时间较短, 再加上钼酸钠熔盐挥发量少, 硅酸锆溶液的过饱和度也较小, 硅酸锆晶体发育的速率较慢, 因此只能形成直径较小的细丝状硅酸锆晶须。保温时间为 5 h 时, 晶须生长时间较长, 同时钼酸钠熔盐挥发量大, 硅酸锆溶液的过饱和度也较大, 导致硅酸锆晶须沿二维甚至三维方向生长, 因此所得的晶须相对较粗, 长径比也较小, 晶须间粘连团聚严重。而保温时间为 3 h 时, 熔盐挥发量比较合适, 体系过饱和度也较为适中, 有利于硅酸锆晶须的一维生长, 可得到质量较好的硅酸锆晶须。

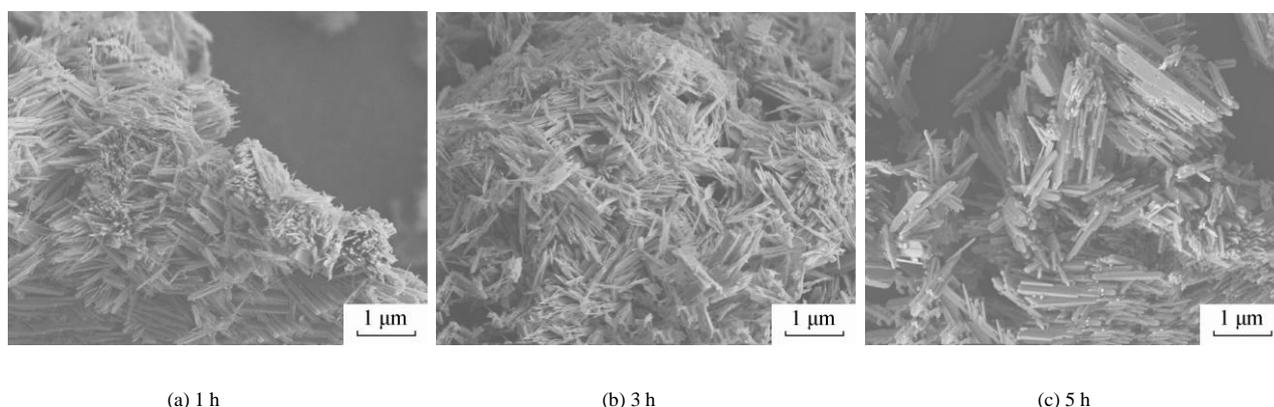


图 5 不同保温时间所得样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM photographs of samples synthesized at different holding time

2.3 硅酸锆晶须结构与生长方向的确定

为确定非水解溶胶-凝胶工艺结合熔盐法制备出晶须的晶体结构以及生长方向, 图 6 给出了晶须的透射电子显微镜(TEM)、选区电子衍射(SAED)以及高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)照片。从图 6a 可以看出, 晶须发育良好, 侧面光滑, 顶端有明显的锥面突出。通过图 6b 电子衍射花样标定可以确定, 晶须为单晶结构, 经计算其晶胞参数与硅酸锆(PDF 06-0266)的晶胞参数一致。结合标定的 SAED 与 HR-TEM 照片, 可以证明硅酸锆晶须平行于[001]

方向生长即沿其 c 轴方向一维生长。

3 结论

将 NHSG 工艺与熔盐法结合, 未添加矿化剂 LiF 的情况下在 600 °C 的低温便能形成硅酸锆晶相。硅酸锆具有各向异性结构, 在液相熔盐环境下能够按自身的结晶生长规律沿一维方向择优生长。热处理温度过高或过低, 保温时间过长或过短均不利于硅酸锆晶须的形成。保持硅酸锆晶体在钼酸钠熔盐中各向生长的速率差是获得硅酸锆

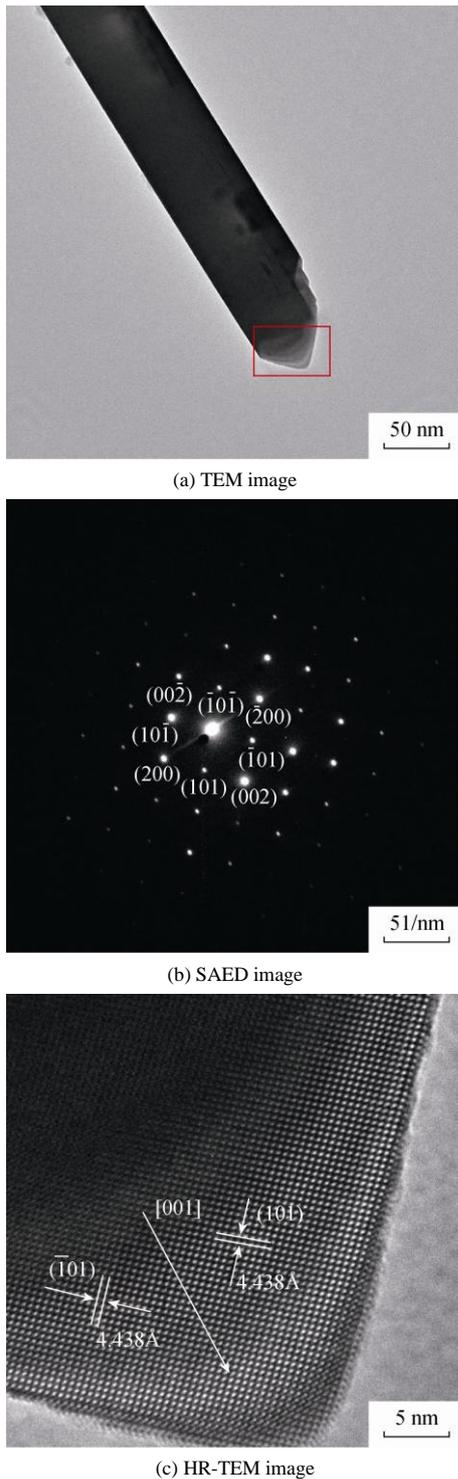


图 6 硅酸锆晶须的 TEM、SAED 及 HR-TEM 照片

Fig. 6 TEM, SAED and HR-TEM images of zircon whisker
晶须的关键。850 °C 保温 3 h 可获得产率高、直径为 50~100 nm、长径比达 20~30、沿 c 轴方向定向生长的硅酸锆晶须。

参考文献:

[1] SHI Y, HUANG X X, YAN D. Preparation and characterization of

highly pure fine zircon powder[J]. J Eur Ceram Soc, 1994, 13(2): 113–119.

[2] MORI T, YAMAMURA H, KOBAYASHI H, et al. Preparation of high-purity ZrSiO₄ powder using sol-gel processing and mechanical properties of the sintered body[J]. J Am Ceram Soc, 1992, 75(9): 2420-2426.

[3] MORI T, YAMAMURA H, KOBAYASHI H, et al. Formation mechanism of ZrSiO₄ powders[J]. J Mater Sci, 1993, 28(18): 4970-4973.

[4] KOH Y H, KIM H W, KIM H E. Microstructural evolution and mechanical properties of Si₃N₄-SiC (nanoparticle)-Si₃N₄ (whisker) composites[J]. J Mater Res, 2000, 15(02): 364-368.

[5] LEE S, CHAE H, PARK D, et al. Thermal conductivity of unidirectionally oriented Si₃N₄w/Si₃N₄ composites[J]. J Mater Sci, 2000, 35(18): 4487-4493.

[6] QIANGANG F, HEJUN L, XIAOHONG S, et al. Microstructure and growth mechanism of SiC whiskers on carbon/carbon composites prepared by CVD[J]. Mater Lett, 2005, 59(19): 2593-2597.

[7] LI S, ZHANG Y, HAN J, et al. Fabrication and characterization of SiC whisker reinforced reaction bonded SiC composite[J]. Ceram Int, 2013, 39(1): 449-455.

[8] 王三海, 江伟辉, 冯果, 等. 以炭黑为还原剂制备硅酸锆晶须的研究[J]. 无机材料学报, 2014, 29(8): 835-838.
WANG Sanhai, JIANG Weihui, FENG Guo, et al. J Inorg Mater(in Chinese), 2014, 29(8): 835-838.

[9] 王三海 江伟辉 冯果, 等.非水解溶胶-凝胶法制备硅酸锆晶须初探[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(5): 1206-1211.
WANG Sanhai, JIANG Weihui, FENG Guo, et al. J Synth Cryst(in Chinese), 2014, 43(5): 1206-1211.

[10] 张冰, 曹传宝, 许亚杰, 等. 熔盐法合成莫来石晶须[J]. 无机化学学报, 2005, 21(2): 277-280.
ZHANG Bing, CAO Chuanbao, XU Yajie, et al. Chin J Inorg Chem(in Chinese), 2005, 21(2): 277–280.

[11] 朱伯铨, 李雪冬, 郝瑞, 等. 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.
ZHU Boquan, LI Xuedong, HAO Rui, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(1): 76-80.

[12] ZHANG P, LIU J, DU H, et al. Molten salt synthesis of mullite whiskers from various alumina precursors[J]. J Alloys Compd, 2010, 491(1): 447-451.

[13] TESHIMA K, YUBUTA K, SUGIURA S, et al. Selective growth of calcium molybdate whiskers by rapid cooling of a sodium chloride flux[J]. Cryst Growth Des, 2006, 6(7): 1598-1601.

[14] ZHU W, ZHANG Q, XIANG L, et al. Flux-assisted thermal conversion route to pore-free high crystallinity magnesium borate nanowhiskers at a relatively low temperature[J]. Cryst Growth Des, 2008, 8(8): 2938-2945.

[15] 段玉, 路贵民, 宋兴福, 等. 高长径比硼酸镁晶须的制备及生长机理研究[J]. 无机材料学报, 2011, 26(4): 364-368.
DUAN Yu, LU Guimin, SONG Xingfu, et al. Chin J Inorg Chem(in Chinese), 2011, 26(4): 364-368.

[16] TAŞ A C. Molten salt synthesis of calcium hydroxyapatite whiskers[J]. J Am Ceram Soc, 2001, 84(2): 295-300.

[17] 江伟辉, 张缙, 朱庆霞, 等. 非水解凝胶化工艺对低温合成硅酸锆的影响[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(3): 383-386.
JIANG Weihui, ZHANG Ti, ZHU Qingxia, et al. J Chin Ceram Soc, 2011, 39(3): 383-386.

[18] 饶东生. 硅酸盐物理化学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1980: 60-64.