

# 助溶剂法制备硼酸铝晶须的方法与机理

黄浩, 钟辉, 彭时利

(成都理工大学材料与化学化工学院, 四川 成都 610059)

摘要: 硼酸铝晶须( $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ )是一种新兴的增强材料, 应用领域非常广泛。本文介绍了助溶剂法制备硼酸铝晶须的方法和机理, 并对制备过程中所需的条件进行了归纳。

关键词: 硼酸铝晶须; 助溶剂法; 机理

中图分类号: TB383 文献标识码: A 文章编号: 1000-6532(2009)01-0032-04

## 1 前言

晶须是一种纤维状的单晶体, 横断面几乎一致, 内外结构亮度完整, 长径比一般在5~1000以上, 直径通常在20nm~100nm之间, 但具有特殊性质的晶须直径一般在1~10nm之间<sup>[1]</sup>。

硼酸铝晶须的组成一般可以表示为  $xAl_2O_3 \cdot yB_2O_3$ 。它的种类较多, 常见的为  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 、 $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$  和  $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$  三种形态。 $Al_2O_3 \cdot B_2O_3$  存在于天然矿物中,  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  和  $2Al_2O_3 \cdot B_2O_3$  则为人工产品。由于  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$  晶须的性能优异, 工业化晶须主要指  $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ 。

由相关数据<sup>[2]</sup>可知: 硼酸铝晶须具有较高的弹性模量, 以及良好的机械强度、耐热性、耐化学药品性、耐酸碱性、电绝缘性和中子吸收性能, 因此硼酸铝晶须被广泛地应用于塑料、金属基复合材料、陶瓷、纤维等领域。

制备硼酸铝晶须的方法较多, 从工艺上大致可以分为气相法、熔融法、烧结法、助溶剂法、高温熔剂法、水热法和液相生长法等。助溶剂法可以在相变温度以下生长晶体, 因此可避免破坏性相变, 生长出的晶体质量较好。由于生长温度低, 许多难熔的化合物可长出完整的单晶, 并且可以避免高熔点化合物所需的高温加热设备和高能源消耗等问题。

## 2 制备方法

助溶剂法是在能提供氧化铝和氧化硼的化合物

(即氧化铝源和氧化硼源)中加入助熔剂来生产硼酸铝晶须, 其工艺流程见图1<sup>[3]</sup>。

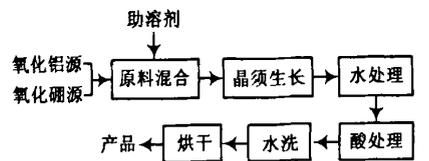


图1 助溶剂法制备硼酸铝晶须的工艺流程

氧化铝源的成分是能够在反应中转化成氧化铝的物质, 并能使氧化铝全部参加反应, 反应完成后不残留氧化铝, 以保证硼酸铝晶须的纯度。可作氧化铝源的物质有硫酸铝、硝酸铝、氯化铝、硫酸铝钠(钾)、薄水铝矿和水铝石等。氧化硼源的成分是能够在反应中转化成氧化硼的物质, 可供选用的有氧化硼、硼酐、硼酸、四硼酸钠、焦硼酸钾等。助熔剂的作用是用来降低系统的熔融温度, 可供选用的助熔剂有许多, 但必须满足以下条件: 熔融时粘度低, 能阻止生成的晶须分解。研究表明, 助熔剂可以选用碱金属硫酸盐、卤化物、碳酸盐和硝酸盐等。

目前报道的制备实例中主要有  $Al_2(SO_4)_3 + H_3BO_3 + KCl$  (或  $K_2SO_4$ ) 制备体系,  $Al(OH)_3 + H_3BO_3 + KCl$  制备体系,  $(M \cdot Al_2(SO_4)_3 + H_3BO_3)$  (或  $M_2B_4O_7$ ) 制备体系 ( $M = Na, K$ ) 以及  $Al_2(SO_4)_3 + Na_2B_4O_7 + K_2SO_4$  制备体系<sup>[4-7]</sup>。

将铝源和硼源的化合物按照  $n(Al)/n(B)$  为  $3/2 \sim 9/2$  (摩尔比) 配料, 并加入助熔剂。助熔剂加入

收稿日期: 2008-07-16; 改回日期: 2008-08-01

作者简介: 黄浩(1982-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事盐湖资源与新材料的研究。

量为硼、铝混合物质量的 30% ~ 80%。三者粉碎、混合均匀。置于坩锅内,放入高温炉以 2 ~ 50℃/min 的速度升到 900 ~ 1200℃,反应 0.5h 到 8h,然后冷却出料。物料用 1mol/L 的盐酸煮沸,溶去助熔剂,再加水洗涤晶须,并用倾析法分离残留物,烘干后得到产品。制得的  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  晶须,其直径在 0.5 ~ 5.0 $\mu\text{m}$ ,长度在 10 ~ 100 $\mu\text{m}$ 。

高世扬、夏树屏等<sup>[8]</sup>利用脱水明矾、硼酸和硫酸钾,按  $\text{Al}/\text{B}$ (摩尔比) = 4:1、 $(\text{Al}/\text{B})/\text{K}_2\text{SO}_4$ (摩尔比) = 1:0.5 配比,在球磨机上混合均匀。然后在 6MPa 下压成块,再置于刚玉坩锅内,放入高温炉中并控制升温速率,升至 1150℃ 后恒温 4h,自然冷却至室温,将样品用蒸馏水进行硫酸钾浸溶、固液分离、用水洗涤固体至无硫酸根。得到的白色晶体再进行分级分离、烘干处理。

陈若愚、夏树屏、高世扬<sup>[9]</sup>在  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 - \text{H}_3\text{BO}_3 - \text{K}_2\text{SO}_4$  体系高温合成硼酸铝 ( $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) 晶须。研究表明,在该体系中, $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  晶须的合成温度为 720 ~ 1000℃,这一合成温度大大低于氧化铝-硼酸体系中  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  晶须的合成温度(1100℃)。然后根据  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3$  二元体系高温相图可知,在 1000℃ 以下, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  体系中并不形成  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 。他们对此作出的解释是:由于在高温下  $3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  分解得到的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有较高的反应活性,容易与生成的  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  相继续反应生成  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ,因此,用合适的含铝化合物分解得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  来进行硼酸铝晶须的制备可以降低反应温度。合成机理的研究同时发现,该体系中,由  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$  中间产物向  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  晶须转化的反应速度较快。

陈若愚、王国平、刘小华<sup>[10]</sup>利用无水明矾、硼酸和硫酸钾。按  $\text{Al}/\text{B}$ (摩尔比) = 4:1、 $(\text{Al} + \text{B})/\text{K}_2\text{SO}_4$ (摩尔比) = 1:0.5 配比,采用分段升温的方法在 1100℃ 高温熔盐中合成了硼酸铝晶须。XRD 结果表明,所得物相为纯净的  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  单相。扫描电镜结果显示, $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  是直径在 0.1 ~ 1 $\mu\text{m}$ 、长度在 1 ~ 40 $\mu\text{m}$ 、长径比  $\geq 10 \sim 30$  的晶须。

李新华、翟玉春<sup>[11]</sup>以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  为原料,按一定比例混合装入刚玉坩锅并加入适量的熔剂 A,然后置于硅碳棒炉内加热。其工艺条件为:温度 1260 ~ 1280℃,恒温时间 7 ~ 8h,熔剂加入量 50%。得到的晶须其平均直径为 1 ~ 3 $\mu\text{m}$ ,平均长度为 300

~ 400 $\mu\text{m}$ ,长径比为 200 ~ 300。

### 3 制备机理

关于助溶剂法制备硼酸铝晶须的机理,普遍认为属于 L-S 机理。

赵铭姝、翟玉春<sup>[12]</sup>利用高温熔剂法合成了性能良好的硼酸铝晶须,在显微镜下观察晶须形貌,确认硼酸铝晶须的生长机理为 L-S 生长机理;L 代表液态  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,S 代表固态  $\text{Al}_2\text{O}_3$  微粒。晶须生长要求一个作为螺旋位错的基质,即固态  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;同时,熔剂 A 作为传质载体,不断将反应物  $\text{B}_2\text{O}_3$  输送到基质处。随着温度的升高, $\text{B}_2\text{O}_3$ 、熔剂 A 先后熔化,温度达到 1200℃ 左右,有固态  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  生成,形成了晶核。随着恒温时间的延长,熔剂 A 作为载体不断运输液态的  $\text{B}_2\text{O}_3$  供给晶核长大。

同时,赵铭姝等<sup>[12]</sup>还结合实验结果和结构化学知识初步探讨了晶须的生长模型为:(a) 反应微区的形成;(b) 硼酸铝晶核的形成;(c) 晶核的长大;(d) 整根晶须的形成。从结构化学角度看, $\text{Al}_2\text{O}_3$  晶体的结构为密排六方,周围 6 个侧面的表面能低,不易结合  $\text{B}_2\text{O}_3$  分子;而上下两侧面的表面能高,易结合  $\text{B}_2\text{O}_3$  分子,这样便可以解释为什么硼酸铝晶须的生长为轴向生长。

研究表明<sup>[13-14]</sup>晶须的形成是因为晶核内含有轴向的螺旋位错,它决定了晶须快速生长的方向。为了使晶须生长,晶须的侧面应是低能面,吸附在低能面上的原子其结合能低、解析率高,生长非常慢,为此侧面上的过饱和度必须足够低,以防止可能引起径向生长的二维成核。吸附原子迁移到台阶或转折的位置上就会结合得比较牢固。晶须在生长过程中,表面上吸附的原子往往通过表面扩散向结晶的尖端迁移,给晶须尖端(或基面)上露头的螺旋位错供料。

### 4 制备条件

1962 年 Giekisse 和 Fosler 发表了  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{B}_2\text{O}_3$  二元体系高温相图<sup>[15]</sup>(见图 2),相图表明高温下存在  $9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  和  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  相区。该研究成果为硼酸铝晶须的制备提供了理论基础。

#### 4.1 物料比

影响晶须收率的主要因素是铝、硼的摩尔比。铝、硼物质的摩尔比越大,晶须的收率越高,铝、硼的

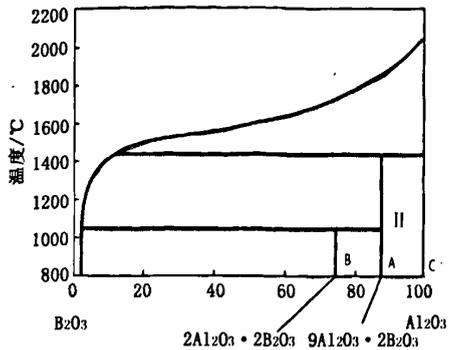


图2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相图

摩尔比在 4 ~ 4.5 时, 硼酸铝晶须的收率在 95% ~ 99%。李新华、翟玉春<sup>[16]</sup> 根据图 2 所示的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相图, 认为合成硼酸铝晶须的物料组成应以在 A 点最合适, 在 1440℃ 以下可全部合成 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。可是, 由于反应过程中有 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蒸汽生成, 损失了部分 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 使物系点落在 II 区而有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 剩余, 故只能将物系点选在 AB 段或 AC 段内, 考虑生成晶须的实验条件, 将物系点选在 AB 段, 使其靠近 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 化合物区域, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 稍过量, 以抵消蒸发损失。

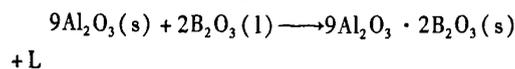
#### 4.2 助溶剂

影响晶须长径比的主要因素是助熔剂。助熔剂种类和用量对晶须都有直接的影响。助熔剂加入量为硼、铝混合物质量的 30% ~ 80%。如果不加助熔剂, 由于液态 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是玻璃态, 粘度很大, 流动性差, 因此不利于反应的进行, 也不利于生成的 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构单元扩散到晶须附近并长在晶须上。添加熔剂后改善了熔体的流动性, 有利于物质间的传质过程以及晶须的生成和长大。随着熔剂量的增多, 熔体粘度变小, 晶须产率增大。但当熔剂达一定量后, 对熔体的粘度不再有减小作用, 所以晶须的量不再增加<sup>[16]</sup>。

#### 4.3 反应温度

根据 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 二元体系高温相图可知, 1440℃ 以下就可合成出晶须, 但加入助熔剂后反应温度会低于这个温度。

生成晶须的化学反应为:



上述反应的 ΔH = 176kJ/mol, 为强吸热反应, 因

此温度升高对正反应有利。并据文献<sup>[17]</sup> 计算得到: 反应的 ΔG<sup>0</sup> 为负值, 且随温度升高负值越大, 故温度升高正向反应趋势增大。

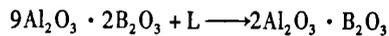
一般控制温度在 900 ~ 1200℃, 在某些情况下温度可能会更低<sup>[9]</sup>。

#### 4.4 反应时间

反应时间一般控制在 0.5h 到 8h。随着反应进行, 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 产量增加, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不断消耗, 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 溶液中溶解达到饱和, 控制合适的条件, 开始有 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶须析出。而且 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不断消耗, 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 不断生成, 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶须不断析出长大。恒温时间越长, 反应进行得越充分, 达到足够长的时间后, 反应完全, 晶须量不再增加。

#### 4.5 其他条件

恒温结束后开始降温。由相图可知, 随着温度的降低, 溶液过饱和, 继续析出晶须, 这时如果降温太快会出现再结晶现象<sup>[18]</sup>。当温度降至 1050℃ 时有反应



发生, 生成粒状 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。最后产物是 9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 晶须和粒状 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 共存。为减少 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒, 在接近 1050℃ 时应加快降温速度。

对于半径为 r 的晶须, 其生长速率为 x/r (x 为晶须表面到能被吸附的原子的距离) 乘以原子直接碰撞在晶须尖端上的速率, 这个系数可以高达 1000<sup>[18]</sup>。在低的过饱和度下, x 距离以内被吸附的原子在尖端上生长, 因而抑制了二维成核, 如果过饱和度远高于晶须生长所需, 就会产生基面生长的片晶, 并与晶体的对称性一致。因此, 在过高的过饱和度下得不到晶须。

## 5 结 语

我国具有丰富的矾矿产品明矾 (K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 24H<sub>2</sub>O), 同时在青海很多的盐湖蕴藏大量的硼资源。利用明矾作为铝源, 盐湖产品硼酸作为硼源, 用 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作为助熔剂进行硼酸铝晶须的制备, 不仅可以得到高附加值的硼酸铝晶须, 同时可使明矾和盐湖资源得以综合利用。

#### 参考文献:

[1] C. C. Evans. Whiskers[M]. London: Mills and Boon, 1972.

- [2] Siba P Ray. Preparation and Characterization of Aluminum Borate[J]. J. Am. Ceram Soc, 1992, 75(9): 2605 ~ 2609.
- [3] 高世扬, 李武, 张志宏. 硼酸铝晶须的制备方法[P]. 中国: 02114545, 2003 - 11 - 08.
- [4] Kitamuya Takao. Aluminum Borate Whiskers and their Preparation[P]. EP: 0296779, 1991.
- [5] Hu Jin, Fei Weidong, Li Gao et al. Interfacial Reaction in Alumina Borate Whisker Reinforced[J]. Sci. Lett, 1994, 13(24): 1797 ~ 1799.
- [6] 隗学礼, 赵宽放. 硼酸铝晶须制备方法[P]. CN: 1093065A, 1994.
- [7] Hata, Hajime. Process for preparation of aluminum borate whisker[P]. US: 4985222, 1991.
- [8] 高世扬, 夏树屏, 等. 硼酸铝( $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ )晶须的制备和性质[J]. 牙体牙髓牙周病学杂志, 1997, 7(1): 42 ~ 44.
- [9] 陈若愚, 夏树屏, 高世扬. 硼酸铝晶须合成机理的研究[J]. 化学研究与应用, 2001, 13(5): 513 ~ 516.
- [10] 陈若愚, 王国平, 刘小华. 硼酸铝晶须的制备和表征[J]. 化工矿物与加工, 2002, 31(8): 10 ~ 12.
- [11] 李新华, 翟玉春. 熔剂法制备硼酸铝晶须的实验研究[J]. 化工冶金, 1996, 17(3): 196 ~ 199.
- [12] 赵铭姝, 翟玉春. 硼酸铝晶须的生长机理[J]. 化工冶金, 1998, 19(4): 365 ~ 369.
- [13] Pamplin B. R. 著. 刘如水等译. 晶体生长[M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 1981.
- [14] 闵乃本. 晶体生长的物理基础[M]. 上海: 上海科学出版社, 1982.
- [15] Gielisse P J and Forster. The system  $Al_2O_3 - B_2O_3$ [J]. Nature, 1962, 195(836): 69 ~ 70.
- [16] 李新华, 翟玉春. 熔剂法制备硼酸铝晶须的实验研究[J]. 化工冶金, 1996, 17(3): 196 ~ 199.
- [17] I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski. Thermochemical Properties of Inorganic Substances[M]. Berlin: New York: Springer - Verlag, 1977.
- [18] 苏勉曾. 固体化学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1988.

## The Preparation and Mechanism of Aluminum Borate Whisker by Flux Method

HUANG Hao, ZHONG Hui, PENG Shi-li

(Chengdu University of Technology, Chengdu, Sichuan, China)

**Abstract:** Aluminum Borate whisker( $9Al_2O_3 \cdot 2B_2O_3$ ) is a emerging reinforcing material, their application field is very extensive. The manufacturing process and mechanism of Aluminum Borate whisker by flux method are briefly introduced in this paper, and the needful conditions in manufacturing process are summed up.

**Key words:** Aluminum Borate whisker; Flux method; Mechanism

### 欢迎订阅 2009 年《矿产综合利用》(双月刊)

《矿产综合利用》杂志是经原国家科委批准,由中国地质科学院矿产综合利用研究所主办的矿业科技刊物,1980年创刊,国内外公开发行,1992年~2000年连续三届入选全国中文核心期刊,1987年至今长期入选中国科技论文统计源期刊(中国科技核心期刊)。主要报道国内矿产综合利用科研成果与技术进展,矿产资源分析与地质评价,二次资源的回收利用以及选冶新工艺、新技术、新药剂、新设备等。设有选冶试验、工艺矿物、综合评述、资源开发、利废工艺、设备研制、问题讨论和试验简讯等栏目。

《矿产综合利用》融科研、技术、生产、管理为一体,内容丰富,实用性强。主要读者对象为从事矿产资源开发和利用的生产企业、科研、设计、管理部门的工程技术人员、管理人员及大专院校师生等。

征订办法:《矿产综合利用》全年6期,每期定价5.00元(含邮费),全年30.00元。邮汇订刊款请寄四川省成都市武侯区二环路南三段五号《矿产综合利用》编辑部(邮政编码610041)。银行信汇:四川省成都市工商银行跳伞塔分理处,帐号:4402248009024909735,户名:中国地质科学院矿产综合利用研究所。汇款请写明“订阅期刊款”。

联系电话:(028)85592322 E-mail:kcsl@chinajournal.net.cn 联系人:胡青华