

无机晶须研究进展 I :

钛酸钾晶须的制备及应用

魏 明^{1,3}, 王春波², 乃学瑛¹, 李 中³, 李 武^{1,3}
(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; 2. 青海省有色矿产勘察院, 青海 西宁 810007; 3. 青海海兴科技开发有限公司, 青海 西宁 810008)

摘 要: 钛酸钾晶须是一种高性能、多用途的合成纤维。综述了钛酸钾特性、制备方法及工艺, 并且通过分类着重介绍了钛酸钾晶须的应用现状。
关键词: 钛酸钾; 晶须; 制备; 应用
中图分类号: O782 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X (2004) 04-0058-05

1 钛酸钾晶须的性质及用途

1.1 钛酸钾晶须的物化性质

钛酸钾晶须是一种新型针状短纤维, 是新一代高性能复合材料增强剂。钛酸钾晶须的化学式为 $K_2O \cdot nTiO_2$ ($n=1, 2, 4, 6, 8, 10, 12$), 具体的有 2、4、6、8 钛酸钾晶须。 $n=2$ 和 4 时为层状结构, $n=6$ 和 8 时为隧道式结构。其中以 $n=4, 6$ 即四钛酸钾和六钛酸钾晶须的实用价值最大, 四钛酸钾具有良好的化学活性; 六钛酸钾具有优良的力学和物理性能。我们一般所说的钛酸钾晶须是指六钛酸钾, 其分子式为 $K_2Ti_6O_{13}$, 分子量 573.48, 外观为白色或淡黄色针状单晶体, 直径 $0.1 \sim 1.5 \mu m$, 长度 $10 \sim 100 \mu m$, 相对密度 3.3, 莫氏硬度 4, 熔点 $1370^\circ C$, 耐热性 $1200^\circ C$, 拉伸强度 6860 MPa, 弹性模量 27440 MPa, 电阻 $3.3 \times 10^{15} \Omega \cdot cm$, 比热 $0.22 kJ/kg \cdot K$, 热膨胀系数 6.8×10^{-6} , 介电特性介质损耗角正切为 $0.06 \sim 0.09$ ^[1,2]。六钛酸钾晶须的表征如图 1^[3]、图 2^[4] 所示。

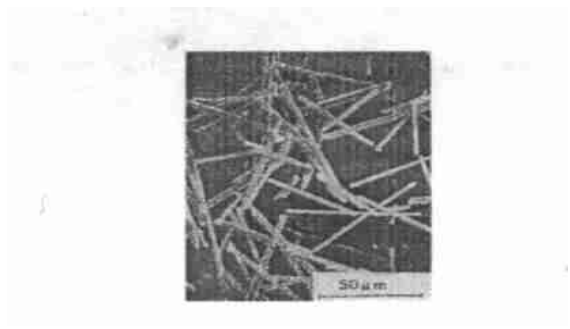


图 1 钛酸钾晶须形貌电子显微镜图
Fig. 1 SEM photographs of potassium titanate whisker

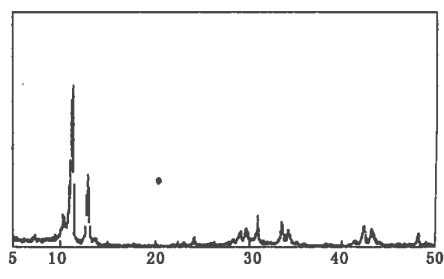


图 2 六钛酸钾晶须 X 射线衍射图
Fig. 2 the X-ray pattern of $K_2O \cdot 6TiO_2$ whisker

1.2 钛酸钾晶须的用途^[5]

钛酸钾晶须是一种性能十分优异的复合材料增强纤维, 具有良好的力学性能和物理性能, 还具有很高的电绝缘性、耐热 (在空气中 1 200 ℃)、隔热性能和优异的红外波长区域发射性能。膨胀系数与塑料相当, 复合增强塑料相容性好, 表现出良好的耐磨性和润滑性。在工程塑料、摩擦材料、隔热、绝缘材料等领域得到了广泛的应用, 其主要应用范围如下:

- (1) 作聚合物用强化材料。增强工程塑料, 提高工程塑料的耐蠕变性、低摩擦性、耐热性和尺寸稳定性等, 制作各种形状复杂的精密零部件, 用于汽车、仪器仪表、精密机械、电子电气等领域里;
- (2) 耐摩擦材料。现正代替石棉在轻型汽车的刹车片、盘式衬垫和离合器衬片等方面已获得应用;
- (3) 涂料用原材料。钛酸钾晶须由于其隐蔽力强, 对红外线反射力高, 可作为造纸用有效白色颜料和耐热材料使用。在国外, 它正作为涂料

- 原材料开发着红外线反射涂料与耐热隔热涂料;
- (4) 隔热材料。钛酸钾晶须有 1 200 ℃的耐热性, 同时红外线反射率高, 在高温下热传导率低, 作隔热材料十分优越;
 - (5) 隔膜材料。由于钛酸钾晶须耐碱性好, 所以可作碱性电解用隔膜、燃料电池隔膜和电池分选器使用;
 - (6) 过滤器原材料。钛酸钾晶须自身亲水性好, 采用表面处理剂处理, 还有好的亲油性, 可做各种过滤材料使用。

2 钛酸钾晶须的制造方法

2.1 反应机理^[6,7] 和工艺流程^[8]

钛酸钾晶须一般是二氧化钛等的钛源化合物和氧化钾等的钾源化合物, 按一定摩尔比定量混合, 添加必要的熔剂成分, 800 ~ 1 300 ℃烧成后溶解, 冷却制造而成。其化学反应式为

$$n\text{TiO}_2 + \text{K}_2\text{O} \longrightarrow \text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$$

其工艺流程如图 3 所示。

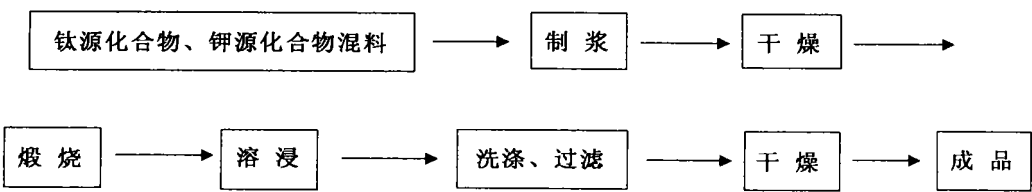


图 3 钛酸钾晶须工艺流程图

Fig. 3 Flowchart for production of potassium titanate whisker

2.2 钛酸钾晶须主要生产装置^[8]

现有生产厂家主要设备为: 球磨混料机、高温窑炉、反应釜、离心机、干燥机等。

2.3 钛酸钾晶须的生产方法^[8,9,10]

钛酸钾晶须的生产方法主要有: 烧结法、KDV 法、熔融法、助溶剂法、溶体法、水热法、急冷烧结结晶法、缓冷烧结结晶法等。下面将各种生产方法分述如下:

烧结法。以碳酸钾和二氧化钛为原料进行

混合, 将混合物在 600 ~ 1 200 ℃高温下进行固相反应, 生成钛酸钾晶须。

KDC 法 (Kneading - Drying - Calcination)。属于改良烧结法, 用水将碳酸钾和二氧化钛原料混合制成浆, 干燥处理后, 在 1 000 ~ 1 100 ℃高温下进行反应, 生成钛酸钾晶须。

熔融法。以碳酸钾和二氧化钛为原料, 在 1 200 ~ 1 500 ℃进行熔融, 经冷却结晶, 得到钛酸钾晶须产品。

助溶剂法。以碳酸钾和二氧化钛为原料, 用钼酸钾或钨酸钾作助溶剂将原料混合熔融,

从形成的过饱和溶液中析出结晶,并生长,得到钛酸钾晶须产品。

溶体法。将碳酸钾和二氧化钛熔融制造 $K_2Ti_2O_5$ 纤维集合体,经过后处理,得到纤维状六钛酸钾晶须。

水热法。将碳酸钾或氢氧化钾为原料的水溶液在高压下与二氧化钛进行水热合成反应,并结晶生长,得到钛酸钾晶须。

急冷烧结结晶法。属于烧结法的改良方法,以氧化钾和二氧化钛为原料进行混合,将混合物在 $900 \sim 1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 高温下进行固相反应,急剧冷却,处理后得到钛酸钾晶须。

缓冷烧结结晶法。属于烧结法的改良方法,先合成二钛酸钾晶须或四钛酸钾晶须,经过脱钾处理后进行高温烧结,缓慢冷却结晶得到钛酸钾晶须。

各种生产方法的特点及优缺点见表 1。

表 1 钛酸钾晶须各种生产方法对比^[11,12]
Table 1 Comparison of synthesis methods of potassium titanate whisker

生产方法	生产原料	反应温度/ $^\circ\text{C}$	生产工艺特点	优点	缺点	采用的单位
烧结法	$K_2CO_3 + TiO_2$	$600 \sim 1\,200$	为提高收率可加少量 KCl	收率高,适合工业生产	晶须纤维短,结晶性差	
KDC 法	$K_2CO_3 + TiO_2$	$1\,000 \sim 1\,100$	用水将原料混合成浆,干燥烧结	结晶性比较好,适合规模化生产	工艺复杂,能耗高	九州耐火砖厂
熔融法	$K_2CO_3 + TiO_2$	$1\,200 \sim 1\,500$	熔融骤冷得二钛酸钾,以此制取四钛酸钾及六钛酸钾	得到与反应物组成相同的单晶体	反应温度高,工业收率低	久保田铁工公司
助溶剂法	$K_2CO_3 + TiO_2 + K_2MoO_4$	$900 \sim 1\,300$	K_2MoO_4 或 K_2WO_4 等作助溶剂	收率高,晶体形貌好	助溶剂价格高,分离费用高,生产成本低	大德化学药品公司
水热法	$KOH + TiO_2$	$400 \sim 800$ $2\,000 - 4\,000$	采用熔媒在水的临界点以上进行高温、高压合成	结晶纤维长,晶体质量好	压力高,危险性大,不适合工业化生产	
急冷烧结结晶法	$K_2O + TiO_2$	$900 \sim 1\,200$	高温烧结后,急剧冷却,生成晶须	结晶性好,收率高	须经二次高温处理,能耗较高	上海晶须复合材料有限公司
慢冷烧结结晶法	$K_2CO_3 + TiO_2$	$1\,000 \sim 1\,200$	缓慢冷却,生产晶须	成本低,纤维长,收率高	须经二次高温处理,能耗较高	日本无机材料研究所

3 钛酸钾晶须的分类^[3]

钛酸钾晶须分为非导电性和导电性晶须。

3.1 非导电性钛酸钾晶须

在钛酸钾晶须中,具有代表性的有二钛酸钾晶须、四钛酸钾晶须、六钛酸钾晶须、八钛酸钾晶须,其中化学稳定性最好的是六钛酸钾晶须。各种晶须制备方法简述如下:二、四钛酸钾晶须,晶须为层状结构,以二氧化钛、氧化钾等

主原料及氯化钾等助溶剂混合,在 $900 \sim 1\,100\text{ }^\circ\text{C}$ 烧成得到的钛酸钾晶须,但该晶须组成不是单一相;烧成物投入适量的水或温水中 $1 \sim 5\text{ h}$ 浸渍后,用高速搅拌机搅拌。操作终了时,泥浆的 pH 值为 $12 \sim 13$,过滤、洗涤后,在 $250 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥,得到的晶须是层状结构的四钛酸钾晶须和二钛酸钾晶须。

二钛酸钾晶须与四钛酸钾晶须同为层状结构,二者的晶系也相同,同为单斜晶系,还同为 $C2/m$ 点群。在四钛酸钾晶体中,钛的配位数为 6,以 TiO_6 八面体通过共面和共棱连接而成连

锁的层状结构, K^{+} 占据层间, 层间距为 0.85 nm。层面与晶体轴向平行。在二钛酸钾晶体中, 钛的配位数为 5, 以 TiO_5 三角双锥体通过共顶角连接而成连锁的层状结构, K^{+} 亦占据层间, 层间距则为 0.65 nm。层面也与晶体轴向平行。由此看出, 四钛酸钾晶体的层间距比二钛酸钾晶体的层间距大, 因而四钛酸钾晶体内的层间 K^{+} 具有更大的化学活性。

六钛酸钾和八钛酸钾晶须为隧道式结构, 把四钛酸钾晶须或集合体加在水或温水中得到四钛酸钾晶须水性泥浆, 进行脱钾处理。脱钾时加酸进行 pH 值调整(使用的酸有盐酸、硫酸、硝酸等无机酸等, 可单独使用或两种以上并用)。把 pH 值调整到 6~8 后, 过滤、洗涤、干燥, 在 900~1 100℃高温下烧结 1~5 h, 烧结物经二次过滤、洗涤、干燥后得到六钛酸钾晶须。pH 调整到 8~10, 过滤、洗涤、干燥, 在 900~1 100℃高温下烧结 1~5 h, 烧结物经二次过滤、洗涤、干燥后得到八钛酸钾晶须。八钛酸钾晶须的表征如图 4 所示。

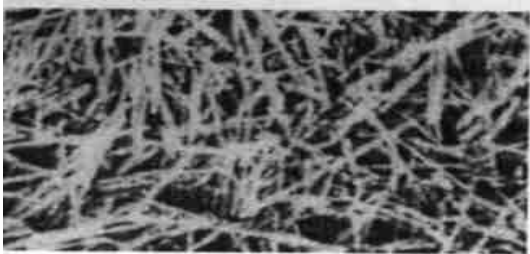


图 4 八钛酸钾晶须扫描电镜图

Fig. 4 SEM photographs of $K_2O \cdot 8TiO_2$ whisker

六钛酸钾晶须与八钛酸钾晶须同为隧道式结构, 二者的晶系也相同, 在六钛酸钾晶体中, Ti 原子的配位为 6, 以 TiO_6 八面体通过共面和共棱连结而成连锁的隧道状结构, K^{+} 离子占据隧道中间; 在八钛酸钾晶体中, Ti 原子的配位为 8, 以 TiO_8 八面体通过共面和共棱连结而成连锁的隧道状结构, K^{+} 离子占据隧道中间; 六钛酸钾晶须与八钛酸钾晶须隧道轴与纤维轴平行, 在许多方面相似, 但作为隔热材料还是六钛酸钾晶须好, 八钛酸钾晶须主要用于增强材料。

以上各种钛酸钾晶须中, 四钛酸钾晶须和六钛酸钾晶须最具有代表性, 二者因其结构不

同, 应用领域也不同, 而六钛酸钾晶须应用范围更为广泛。

四钛酸钾晶须的组成为 $K_2Ti_4O_9$, 为层状结构, 钾离子在层间。这种结构导致的直接结果是 K^{+} 离子具有不稳定性, 因此, 四钛酸钾晶须的主要用途就集中在钾离子的不稳定性上。也就是说, 四钛酸钾晶须中的钾离子具有离子交换性。根据此特性, 一些国家将其用于核废料的处理上, 实现了核废料的无放射处理。另外, 国外有用于 PTC、燃料电池等的报道。

六钛酸钾组成为 $K_2Ti_6O_{13}$, 呈隧道状结构, K^{+} 离子占据隧道中间, 正是由于 K^{+} 离子被这种隧道状结构包裹住, 从而使 K^{+} 离子具有很高的化学稳定性。也正是由于这种风洞状的结构, 决定了六钛酸钾具有以下特殊性能:

(1) 优良的隔热性能

由于六钛酸钾晶须的隧道状结构, 使其具有结构隔热性能, 且具有负温度系数, 而不同于其它任何结构的隔热的材料。将六钛酸钾晶须做成纸状成形体, 这种成形体具有极高的红外线反射能力, 如表 2 所示。

表 2 六钛酸钾晶须纸状成形体的性质

Table 2 The characteristics of papyraceous $K_2O \cdot 6TiO_2$ whisker

红外线吸收(波长 0.9~2.4μm)			
厚度/mm	0.25	0.46	1.73
吸收率/%	8.40	5.25	3.45
反射率/%	91.60	94.75	96.55
电阻率(室温)	1 010 Ω/cm		
介电常数(100 KHz/S)	3.5		

由表 5 可以看出, 六钛酸钾晶须反射红外线(0.9~2.4μm)的反射率高达 90%以上, 与石棉纤维及其它纤维都不一样, 能对能量进行反射, 这也是作为隔热材料的极大优点之一, 从而使其具有较低的导热系数。六钛酸钾晶须既具有结构隔热性能, 又具有反射能量的特殊性能, 因此作为优质隔热材料而被广泛应用。

(2) 优良的稳定性能

化学性质非常活泼的 K^{+} 离子, 被风洞状的 TiO_6 八面体包覆, 从而大大降低了 K^{+} 离子的化学活性。使得六钛酸钾能在稀酸溶液中稳

定,甚至强碱性溶液在高温下亦十分稳定。因为化学稳定性能的好坏,直接涉及到应用领域的大小。

(3) 优良的机械性能

添加钛酸钾晶须制成的复合材料,使用在汽车的离合器及制动装置上,可以延长离合器及制动装置的使用寿命;用六钛酸钾晶须替代石棉作磨擦材料,其摩擦性能大幅度提高。

(4) 高温吸音性能

将六钛酸钾晶须添加到碱性树脂制成的隔音材料,用垂直入射法测定室温下的吸音率,在 2 000Hz 时达 22%,且温度越高,吸音率亦越高,这对减少机械设备的强大噪声污染带来巨大影响。

3.2 导电性钛酸钾晶须

将钛酸钾表面用 Sb/SnO_2 进行导电性处理后,可用作导电材料,该晶须不仅保持了原有钛酸钾晶须的优良品质,而且增加了在冷热环境下均匀稳定的导电性能和吸波性能等,可用作防静电材料和屏蔽材料。其性能指标为:直径 $0.2 \sim 1.0 \mu\text{m}$; 长度 $10 \sim 20 \mu\text{m}$; 体积阻抗 $100 \sim 3 \Omega/\text{cm}$, 耐热温度 600°C 空气中使用,电阻值不改变。

导电钛酸钾晶须的应用领域:

(1) 汽车工业领域。汽车保险杠、塑料外形板静电涂层用导电性底漆、座席薄板防带电衬垫、电磁波护罩、静电护罩;

(2) 办公设备(OA)领域。复印机、打印机部件、托架、导电性轴承、防带电齿轮、导电性轧辊、导电性传动带、地线部件;

(3) 家用电器领域。导电性轴承、防带电齿轮、电磁波护罩、AV 机器噪音屏蔽部件、提到 PTFE 敷层耐损伤性;

(4) 信息机器领域。静电记录纸、热感记录

纸、防止色带带电消除涂层、防止带电用印油、热复写带电阻层、电磁波护罩、静电护罩;

(5) 半导体应用领域。电阻粘结剂、导电性粘结剂、搬运硅片用蓝筐、搬运 LCD 基板用盒、IC 托盘、电磁波护罩、防静电破坏用包装材料;

(6) 食品制造机器领域。导电性轴承、防带电齿轮、导电性轧辊、导电性传动带;

(7) 纤维工业领域。净室用衣料、防止带电合成纤维、防止带电作业鞋、防止带电绒毯、PTC 面状发热绒毯;

(8) 建筑材料领域。电磁波护罩、静电护罩、净室用墙壁、塑料家具、地板材、防止带电涂钢板、纺带电装饰板。

参考文献:

- [1] 天津化工研究院. 无机盐工业手册(上册)[M]. (第二版). 北京: 化学工业出版社, 1996.
- [2] 师昌绪. 材料大词典[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.
- [3] 村田宏树, 铃江正义. 日本公开特许公报[P]. 特开平 9-208397, 1997-8-12.
- [4] 原田秀文, 工道幸祠. 日本公开特许公报[P]. 特开平 6-65000, 1992-8-21.
- [5] 上海晶须复合材料有限公司. 钛酸钾晶须产品介绍[R].
- [6] 大西淳一, 高桥滋男, 前川司. 日本公开特许公报[P]. 特开平 7-300700, 1995-11-14.
- [7] 牧户勋, 中山智. 摩擦材料[P]. 日本公开特许公报, JP61-191599, 1986-8-26.
- [8] 蒋志杰, 黄继芬, 张毅. 生产六钛酸钾晶须的方法[P]. 中国专利: C_2 , 1346803A, 2002-5-1.
- [9] 魏学礼, 赵宽放. 钛酸钾晶须制备方法[P]. 中国专利: CN1093760A 1994-10-19.
- [10] 冯新, 杨祝红, 陆小华. 六钛酸钾晶须的制造方法[P]. 中国专利: CN1323924A, 2001-11-28.
- [11] 清水纪夫. チタン酸カリウム纤维[J]. 化学工业(日), 1980, 5(7): 104-108.
- [12] 内田盛野, 石行, 等, 译. 高性能复合材料[M]. 北京: 航空出版社, 1992.

(下转第 48 页)

系数 a 会减小, 即吸附强度降低, 吸附量相应减少。通过测量不同温度下的吸附系数 a , 可以算出吸附热 Q 。

3 结 论

溶液中的氢氧化镁的总量越多, 吸附的硼越多, 除硼的效率越高。由于氢氧化镁极难过滤, 应控制反应, 使产生的氢氧化镁容易沉淀过滤。卤水中反应时, 应在 70% ~ 85% 为宜。通过实验研究表明, 反应平衡时间对氢氧化镁吸附卤水中硼无影响。氢氧化镁在溶液中生成, 其对硼的吸附是极其迅速的, 为快速反应。

研究表明, pH 过高、过低都使除硼效率降低, 在氢氧化镁除硼过程中, pH 值在 9.5 ~ 11

之间合适。

参考文献:

[1] 王路明. $Mg(OH)_2$ 对海水中硼的吸附效果[J]. 盐湖盐与化工, 2003, 32(5): 5—6
[2] 王路明. $Mg(OH)_2$ 吸附法和树脂吸附法联合制取低硼卤水镁砂的试验研究[J]. 广东化工, 1996, (1): 41—42
[3] 徐龙, 等. 氢氧化镁吸附硼的电性研究[J]. 海洋化学, 1997, (2): 12—13.
[4] 吴洪, 等. 聚环糊精的制备及其对苯酚的吸附性能研究[J]. 离子交换与吸, 2003, 19(5): 465—166.
[5] 付献彩. 物理化学(下) [M]. 北京: 高等教育出版社, 1990.
[6] A. W. 亚当森. 表面的物理化学(下) [M]. 北京: 科学出版社, 1985.
[7] 程传煊, 等. 表面物理化学[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1995.

Study on Adsorption of Boron on Magnesium Hydroxide in Brine

LIU Yu-sheng, LI Fa-qiang, Wu Zhi-ming

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Science, Xining 810008, China)

Abstract: A method of removing boron and magnesium from brine from sea and salt lakes is discussed, and conditions of the reaction are also studied in this paper.

Key words: Magnesium hydroxide; Absorption; Boron

(上接 62 页)

Developments of Inorganic Whisker Research:
Preparation and Application of Potassium Titanate Whisker

WEI Ming^{1,3}, WANG Chun-bo², NAI Xue-ying¹, LI Zhong³, LI Wu^{1,3}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China;

2. Qinghai Institute of Non-ferrous Metals Geological Prospecting and Exploration, Xining 810008, China;

3. Qinghai Haixing Seientific and Technical Development Limited Company, Xining 810007, China)

Abstract: The cost-effective potassium titanate whiskers are artificial fibers with high performance. In this paper their, characteristics and properties, state of the art and method of preparations were reviewed, and their applications were introduced in detail.

Key words: Potassium titanate; Whisker; Preparation; Application