第 48 卷第 12 期
2020 年 12 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 48，No. 12
December，2020

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200219

熔盐法制备锌铝尖晶石粉体及其反应机理

高云琴，梁 杰，马爱琼，侯 星

(西安建筑科技大学材料科学与工程学院，无机非金属材料国家级实验教学示范中心，西安 710055)

摘 要：以 $Al_2(SO_4)_3$•$18H_2O$ 和 ZnO 为原料、Na_2SO_4 为熔盐，采用熔盐法合成了锌铝尖晶石粉体，研究了熔盐用量、合成温度和保温时间对合成锌铝尖晶石的影响，分析熔盐法合成锌铝尖晶石的反应机理，及合成产物的物相组成及微观形貌，采用 TG–DSC 对比分析不加熔盐和加 10%(质量分数)Na_2SO_4 熔盐 2 个体系的不同反应过程。结果表明：以 Na_2SO_4 为熔盐，加入量 10%，焙烧温度 1 000 ℃、保温时间 3 h 时可以合成高纯锌铝尖晶石粉体；熔盐法合成的锌铝尖晶石晶体大部分呈六棱柱状，少部分呈八面体结构，晶体尺寸 100~200 nm；加入 Na_2SO_4 可使体系在较低的温度下生成锌铝尖晶石，在液相环境中锌铝尖石生成主要遵循“模板合成”反应机理，小部分遵循“溶解–沉淀”反应机理。

关键词：熔盐法；锌铝尖晶石；反应过程；模板合成反应机理；溶解–沉淀反应机理
中图分类号：TQ174　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2020)12–1953–07
网络出版时间：2020–10–13



Preparation and Reaction Mechanism of Zinc Aluminate Spinel Powders by Molten Salt Method

GAO Yunqin, *LIANG Jie*, *MA Aiqiong*, *HOU Xing*
(National Experimental Teaching Demonstration Center for Inorganic Nonmetallic Materials, College of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Architecture & Technology, Xi′an 710055, China)

Abstract: A zinc aluminate spinel powder was prepared by a molten salt method using $Al_2(SO_4)_3·18H_2O$, ZnO as raw material and Na_2SO_4 as a flux of molten salt. The influences of molten salt amount, synthesis temperature and soaking time on the synthesis performance of zinc aluminate spinel powder were investigated. The growth mechanism, phase composition and microstructure of synthesized product were analyzed. The reaction processes of two systems without and with 10% (in mass fraction) molten salt Na_2SO_4 were investigated by thermogravimetry and differential scanning analysis. The results indicate that a pure zinc aluminate spinel powder can be obtained at 1 000 ℃ for 3 h when Na_2SO_4 is used as a molten salt at the amount of 10%. Most of the synthesized zinc aluminate spinel crystals are a hexagonal prism shape, a small part is octahedral shape and the crystalline sizes are 100–200 nm. Zinc aluminate spinel can be synthesized at a lower temperature in the presence of Na_2SO_4 as a molten salt. In liquid phase environment, the formation of zinc aluminate spinel is principally controlled *via* template synthesis reactions, and secondarily controlled *via* dissolution–precipitation reactions.

Keywords: molten salt method; zinc aluminate spinel; reaction processes; template synthesis mechanism; dissolution–precipitation mechanism

锌铝尖晶石($ZnAl_2O_4$)与镁铝尖晶石($MgAl_2O_4$)同属(A)$[B]_2O_4$ 型化合物，面心立方紧密堆积[1]。镁铝尖晶石因其具有硬度大，熔点高(2 135 ℃)，抵抗碱性熔渣作用强，热膨胀系数较小等优点，在高温工业中得到广泛的应用。锌铝尖晶石与镁铝尖晶石一样，具有高的熔点(1 950 ℃)，较低的热膨胀系数(25~900 ℃，$7.0×10^{-6}$ /℃)和高的热稳定性。与镁铝尖晶石一个显著的不同是锌铝尖晶石不仅对碱有较强的抵抗作用，而且对酸性物质同样具有较强的抵抗作用[2–3]。利用这些特性，锌铝尖晶石可在高温行业中用作钢液中铜元素的过滤器[4–5]，或作为制备高炉陶瓷杯的原料以替代莫来石[6]。同时锌铝尖晶石

收稿日期：2020–03–28。　修订日期：2020–04–26。
基金项目：陕西省工业重点攻关项目(2018ZDXM-GY-128)。
第一作者：高云琴(1972—)，女，硕士，高级工程师。

Received date: 2020–03–28.　***Revised date:*** 2020–04–26.
First author: GAO Yunqin (1972–), female, Master, Senior Engineer.
E-mail: gaoyunqin@xauat.edu.cn

还是典型的宽带隙材料，多晶锌铝尖晶石的光学带隙是 3.8 eV，这决定了锌铝尖晶石对波长大于 320 nm 的可见光有较好的透过性，因此锌铝尖晶石还可在石油化工行业中用作烯族烃的脱水催化剂、甲醇、乙醇合成的脱水催化剂，催化剂载体材料，或在光电子行业中用作紫外线光电材料，光学和电子涂层材料等[7–10]。

目前锌铝尖晶石的制备方法主要有固相反应法、共沉淀法、溶胶–凝胶法，水热法等[11]。近年来，熔盐法合成在无机材料粉体制备中日益受到重视[12]，相比于其它合成方法，其合成温度低，合成率较高，晶体生长能在液相条件下进行，容易控制晶体形态，能合成高纯度产品。但目前还没有以熔盐法合成锌铝尖晶石的报道。

本工作以 $Al_2(SO_4)_3$•$18H_2O$ 和 ZnO 为反应原料通过熔盐法合成锌铝尖晶石，基于 $Al_2(SO_4)_3$ 和 Na_2SO_4 共熔温度低，以及 $Al_2(SO_4)_3$ 的分解产物 Al_2O_3 在 Na_2SO_4 熔融盐中具有一定溶解度的特点[13]，采用 Na_2SO_4 为熔盐，探究了熔盐用量、合成温度和保温时间对合成锌铝尖晶石的影响，分析了熔盐法合成锌铝尖晶石的反应机理，为锌铝尖晶石粉体制备提供一种新的合成思路。

1 实验

1.1 样品制备

原料均为分析纯，主要有 $Al_2(SO_4)_3$•$18H_2O$、ZnO 和 Na_2SO_4。先将 $Al_2(SO_4)_3$•$18H_2O$ 在 300 ℃保温 3 h 使其脱去结晶水，然后按锌铝尖晶石(ZnO•Al_2O_3)的化学计量比称取无水 $Al_2(SO_4)_3$ 和 ZnO，以 Na_2SO_4 为熔盐，按熔盐加入量分别占熔盐和反应物总量的 0%、5%、10%、15%和 20%进行混合，将混合均匀的试样置于刚玉坩锅内，以 5 ℃/min 的升温速率升温至设定温度，按设定时间保温合成。合成后的粉体碾碎后用 50 ℃的去离子水反复清洗以除去可溶性熔盐，经洗涤、过滤、干燥后得到合成产物。

1.2 样品表征

采用日本理学公司生产的 D/MAX–2400 型 X 射线衍射仪对合成产物进行 XRD 分析，确定产物物相组成。采用美国 FEI 公司生产的 Quanta 200 型扫描电子显微镜对合成产物进行 SEM 分析，观察产物显微形貌。采用德国耐驰公司生产的 STA449F5 型同步热分析仪对反应混合物进行热重–差示扫描量热(TG–DSC)分析，研究熔盐加入对体系反应过程的影响。

2 结果与讨论

2.1 熔盐用量对合成锌铝尖晶石的影响

图 1 是以 Na_2SO_4 熔盐加入量分别为 0%、5%、10%、15%和 20%，在 1 000 ℃保温 3 h 合成产物的 XRD 谱。由图 1 可见，随着熔盐加入量的增加，锌铝尖晶石的衍射峰强度呈现出先增强后减弱的趋势，在熔盐加入量 10%时，产物中锌铝尖晶石的衍射峰最强，反应物反应完全，合成纯度较高的锌铝尖晶石；在熔盐加入量 0%和 5%时，产物中除了有锌铝尖晶石外，还有未反应的 ZnO 存在；在熔盐加入量 20 %时，产物中除了有锌铝尖晶石外，还有未反应的 Al_2O_3 存在。

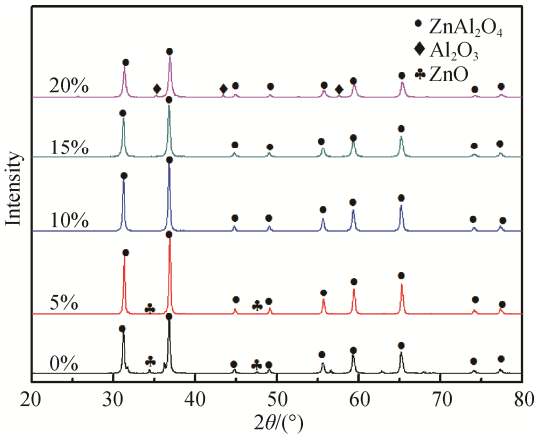


图 1 不同熔盐用量时合成产物的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of synthesized products under different amount of molten salt

在以 Na_2SO_4 为熔盐合成锌铝尖晶石的反应中，Na_2SO_4 的主要作用是在较低温度下产生液相，提供反应介质，使合成反应更易于进行。当 Na_2SO_4 加入量 0%和 5%时，液相生成量少，熔盐不能起到溶剂和反应介质的作用，合成反应速度慢，尖晶石的生成量少，合成粉体中还有未反应的 ZnO 存在；当 Na_2SO_4 加入量≥15%时，则因为生成了过多的液相，降低了反应物的有效浓度，增大了反应物质点的扩散迁移距离，使合成反应不能有效进行，因此随着 Na_2SO_4 加入量从 15%增加到 20%，生成的锌铝尖晶石的量反而减少。试验证明，以 Na_2SO_4 为熔盐合成锌铝尖晶石时，Na_2SO_4 的最佳加入量为 10%。

2.2 保温温度对合成锌铝尖晶石的影响

图 2 为 Na_2SO_4 加入量 10%、并分别在 800、900、1 000、1 100 ℃不同温度保温 3 h 合成产物的 XRD 谱。由图 2 可见，在 800 ℃时合成产物的主晶相为锌铝尖晶石，另有少量未反应的 Al_2O_3 存在，这表

明锌铝尖晶石在 800 ℃之前就已经开始生成。随着反应温度提高，在 900 ℃时，锌铝尖晶石的衍射峰强度明显增强，但仍然存在着少量未反应的 Al_2O_3。当反应温度到达 1 000 ℃时，反应物反应完全，合成产物中只有锌铝尖晶石相。当温度继续升高达到 1 100 ℃时，锌铝尖晶石的衍射峰强度相比于 1 000 ℃并没有明显的提高。因此，熔盐法合成锌铝尖晶石最佳反应温度为 1 000 ℃。

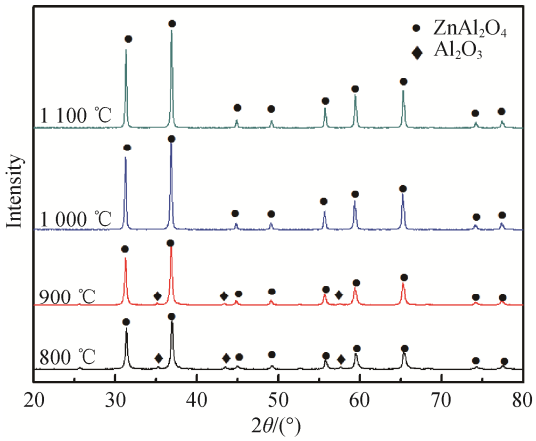


图 2 不同温度下保温 3 h 合成产物的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of synthesized products at different temperatures with 3 h holding time

相较于固相反应，由于在熔盐形成的液相介质中各反应组分的扩散速度快，提高了反应速率，使得锌铝尖晶石的合成反应在 1 000 ℃即可进行完全，比传统的固相反应温度(1 400 ℃)[11]显著降低。

2.3 保温时间对合成锌铝尖晶石的影响

图 3 为 Na_2SO_4 加入量 10%、并在 1 000 ℃分别保温 1、2、3 h 后合成产物的 XRD 谱。由图 3 可见，在保温 1 和 2 h 的合成产物中仍有微量 Al_2O_3 存在，说明锌铝尖晶石的合成反应还未进行完全。当保温时间达到 3 h 时，合成产物为单一的锌铝尖晶石相。这说明适当延长保温时间有利于锌铝尖晶石生成，1 000 ℃保温 3 h 可以合成高纯锌铝尖晶石粉体。

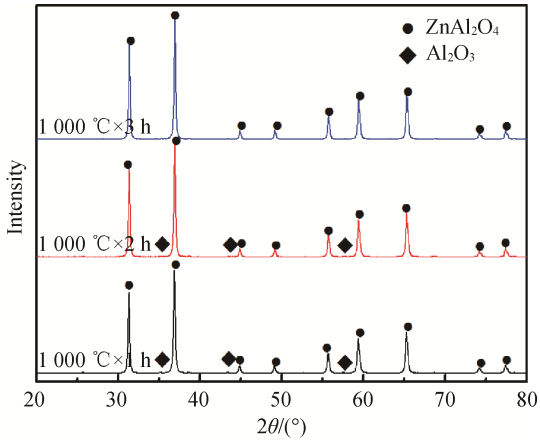
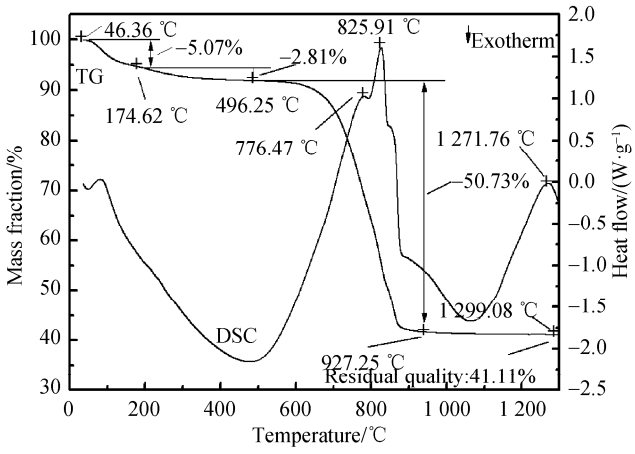


图 3 在 1 000 ℃保温不同时间合成产物的 XRD 谱

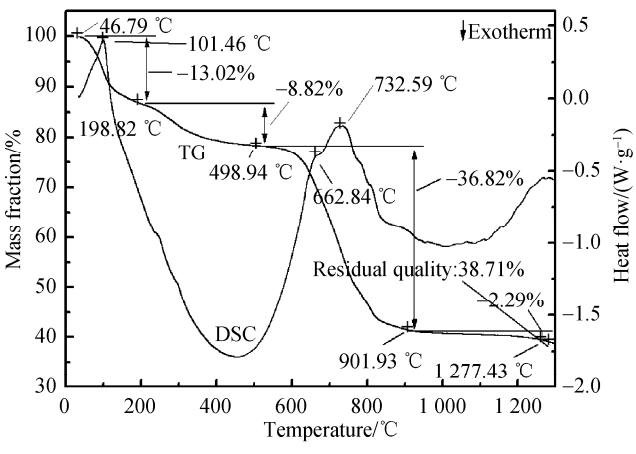
Fig. 3 XRD patterns of synthesized products at 1 000 ℃ with different holding time

2.4 熔盐加入对体系反应过程的影响

分别对不加熔盐和加入 10%Na_2SO_4 熔盐的反应混合物进行了 TG–DSC 分析，对比研究熔盐加入对体系反应过程的影响，结果见图 4。



(a) Without molten salt



(b) With 10% Na_2SO_4

图 4 不加熔盐和加入 10%Na_2SO_4 反应混合物的热分析曲线

Fig. 4 Thermal analysis curves about reactionary mixtures without molten salt and with 10% Na_2SO_4

2.4.1 不加熔盐体系的反应过程　图 4a 为不加熔盐的反应混合物的热分析曲线。从图 4a 可以看出，TG 曲线在 500 ℃前有 2 个小的质量损失，从约 500 ℃开始质量快速下降，至 927 ℃结束，质量损

失率 50.73%，此后 TG 曲线不再变化，残留质量 41.11%。根据图 4 中质量损失数据，扣除 500 ℃前的质量损失量，计算反应物在 500 ℃后的质量损失率为 55.2%。当以 $Al_2(SO_4)_3$ 和 ZnO 为原料合成锌铝尖晶石时，总反应式为

$$Al_2(SO_4)_3+ZnO\rightarrow ZnAl_2O_4+3SO_3\uparrow \quad (1)$$

计算反应(1)的理论质量损失率为 56.7%。这两个质量损失率计算值基本一致，说明图中 500 ℃前的失重是试样在空气中吸潮后的脱水，而 $Al_2(SO_4)_3$ 的分解从 500 ℃开始，至 927 ℃结束。

分析图 4a 中的 DSC 曲线，可见在 500~900 ℃之间有 2 个部分重叠的吸热峰，然后从 900 ℃开始有 1 个明显的放热峰，至 1 270 ℃结束。已知 $Al_2(SO_4)_3$ 的分解温度和熔点分别为 753 和 865 ℃[14]，说明 DSC 曲线上 500~900 ℃之间的第 1 个吸热峰(776 ℃)是 $Al_2(SO_4)_3$ 的分解吸热峰，第 2 个吸热峰(825 ℃)是 $Al_2(SO_4)_3$ 的熔融吸热峰，即 $Al_2(SO_4)_3$ 在熔化之前已大量分解，因此当加热至熔融时仅能形成少量的液相，而且随着 $Al_2(SO_4)_3$ 的分解，液相最终会完全消失。已有研究表明，$Al_2(SO_4)_3$ 分解生成 γ-Al_2O_3 和 SO_3[15]，γ-Al_2O_3 和 ZnO 可在 800~1 400 ℃放热反应生成锌铝尖晶石[16]，由此可以推断图 4a 中 DSC 曲线上 900~1 270 ℃间的放热峰是 Al_2O_3 和 ZnO 反应生成锌铝尖晶石的放热，峰形较尖锐，放热量大，说明锌铝尖晶石合成主要在该温度段以固相反应进行。

综合上述分析，可知在不加熔盐时体系反应过程为：$Al_2(SO_4)_3$ 在 500~927 ℃分解生成 γ-Al_2O_3，γ-Al_2O_3 与 ZnO 在 900~1 270 ℃固相反应生成锌铝尖晶石。

图 5 中不加熔盐试样在 1 000 ℃保温 3 h 合成产物的 XRD 谱可以证明以上反应过程。由图 5 可见，合成产物中除了锌铝尖晶石外，还有未反应的 ZnO 和 γ-Al_2O_3 存在。其中由 $Al_2(SO_4)_3$ 分解产生的 γ-Al_2O_3 晶粒细小，主要以无定形态存在，表现为在 2θ 为 67.03°处有一个小的宽化峰，同时在 37.60°、39.49°、60.90°等处均有微弱的 γ-Al_2O_3 衍射峰(粉末衍射标准卡片 PDF #10-0425)。图 5 的 XRD 分析结果说明不加熔盐试样在 1 000 ℃保温 3 h 时，合成反应不能进行完全，这和图 4a 中 DSC 曲线的分析结果相一致，因为这时的试验温度(1 000 ℃)不够高，必须提高温度或延长保温时间才能使固相合成反应继续进行。

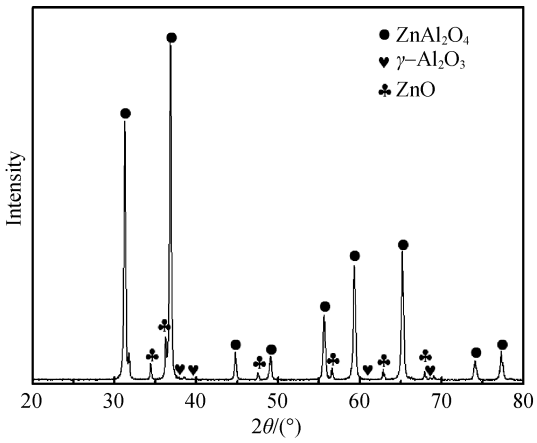


图 5 不加熔盐试样在 1 000 ℃保温 3 h 合成产物的 XRD 谱
Fig. 5 XRD pattern of synthesized product of sample without molten salt at 1 000 ℃ with 3 h holding time

2.4.2 加入 10%Na_2SO_4 熔盐体系的反应过程 图 4b 为加入 10%Na_2SO_4 的反应混合物的热分析曲线。与图 4a 一样，TG 曲线的快速质量损失也从 500 ℃开始，在约 900 ℃结束，质量损失率 36.82%，但其后还有 1 个缓慢质量损失过程至 1 277 ℃，质量损失率 2.29%，最后残留质量 38.71%。在扣除 Na_2SO_4 含量后，同图 4a 一样，可计算出反应物在 500 ℃后的质量损失率为 55.8%，接近于反应(1)的理论质量损失率。说明加入 10%Na_2SO_4 的反应混合物中 $Al_2(SO_4)_3$ 的分解仍从 500 ℃开始。但反应物中 SO_3 的释放分 2 个阶段，大量 SO_3 在 500~900 ℃快速释出，极少量 SO_3 在 900~1 277 ℃缓慢释出，这和图 4a 中不同，说明 SO_3 的释放并不全由 $Al_2(SO_4)_3$ 的分解产生。

分析图 4b 中的 DSC 曲线，可见在 500~900 ℃之间有 2 个部分重叠的吸热峰，在 900~1 277 ℃之间有 1 个放热峰，但吸热峰和放热峰都不如图 4a 中的峰尖锐。资料介绍 $Al_2(SO_4)_3$ 和 Na_2SO_4 的最低共熔温度为 640 ℃[17]，低于 $Al_2(SO_4)_3$ 的熔点和分解温度，因此 DSC 曲线上第 1 个吸热峰(662 ℃)是 $Al_2(SO_4)_3$ 和 Na_2SO_4 的共熔吸热峰，第 2 个吸热峰(732 ℃)是 $Al_2(SO_4)_3$ 的分解吸热峰，即在 $Al_2(SO_4)_3$ 大量分解前反应混合物中已产生液相。这时 $Al_2(SO_4)_3$ 分解产生的 Al_2O_3 溶于液相中，可快速均匀地迁移到 ZnO 晶体表面，和 ZnO 在较低温度下发生合成反应，如图 2 中 XRD 结果所示，在 800 ℃已生成了较多的锌铝尖晶石。即在熔盐环境下于 500~900 ℃发生如下反应：

$$Al_2(SO_4)_3\rightarrow Al_2O_3+3SO_3\uparrow \quad (2)$$

$$Al_2O_3+ZnO\rightarrow ZnAl_2O_4\downarrow \quad (3)$$

因为反应(3)反应放热，综合了熔融和分解吸热，使得图 4b 中的吸热峰不如再图 4a 中的尖锐。

由于反应是在熔融硫酸盐中进行，则除了发生反应(2)反应(3)和外，体系还可能发生如下反应：

$$Al_2(SO_4)_3+3ZnO\rightarrow 3ZnSO_4+Al_2O_3 \quad (4)$$

$$ZnSO_4+Al_2O_3\rightarrow ZnAl_2O_4\downarrow+SO_3\uparrow \quad (5)$$

利用 Factsage 软件计算反应(1)、反应(4)和反应(5)的反应 Gibbs 自由能，结果如图 6、图 7 所示。由图 6 可见，反应(4)的反应 Gibbs 自由能始终为负值，而且在 1 050 ℃前，反应(4)的 Gibbs 自由能低于反应(1)，说明在 1 050 ℃前的熔盐体系中反应(4)可以进行。由图 7 可见，当温度高于 860 ℃后，反应(5)的反应 Gibbs 自由能开始小于零，说明高于 860 ℃后反应(5)也可以进行。

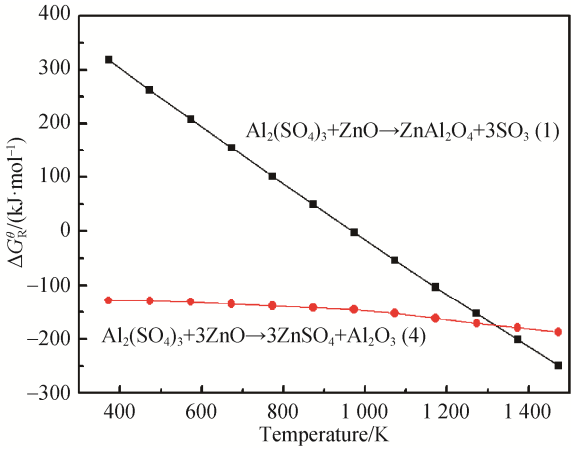


图 6　反应(1)和反应(4)的反应 Gibbs 自由能与温度关系曲线

Fig. 6　Relationships between Gibbs free energies and temperatures of reaction (1) and reaction (4)

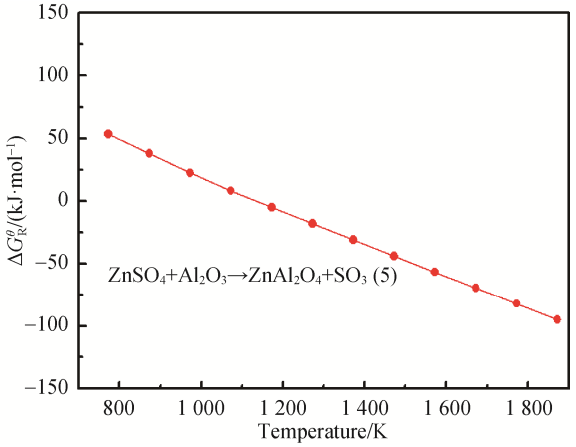


图 7　反应(5)的反应 Gibbs 自由能与温度关系曲线

Fig. 7　Relationships between Gibbs free energies and temperatures of reaction (5)

图 8 为 Na_2SO_4 加入量 20%，于 1 000 ℃保温 3 h，以及 Na_2SO_4 加入量 10%，于 800 ℃保温 3 h 和 1 000 ℃保温 1 h 后未洗涤试样的 XRD 谱。由图 8 可见，3 个未洗涤试样中均有 $ZnSO_4$ 和 Al_2O_3 存在，在熔体冷却过程中 $ZnSO_4$ 固溶到 Na_2SO_4 中形成了固溶体$(Na_{0.8}Zn_{0.1})_2SO_4$，Al_2O_3 则以刚玉相析晶出来。这证明了反应(4)和反应(5)的发生。当 Na_2SO_4 加入量 20%时，因为高温产生液相太多，降低了反应物的有效浓度，使反应(5)不能有效进行，因此合成的锌铝尖晶石较少，这和图 1 中的 XRD 结果相一致。当 Na_2SO_4 加入量 10%时，锌铝尖晶石的衍射峰强度在 1 000 ℃保温 1 h 后比在 800 ℃保温 3 h 后增强，而同时$(Na_{0.8}Zn_{0.1})_2SO_4$ 的衍射峰强度减弱，说明在 800 ℃时反应(5)还不能有效进行，这和图 7 中反应 Gibbs 自由能计算结果相一致。

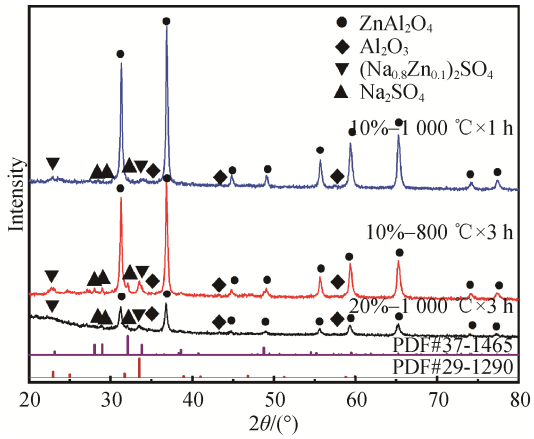


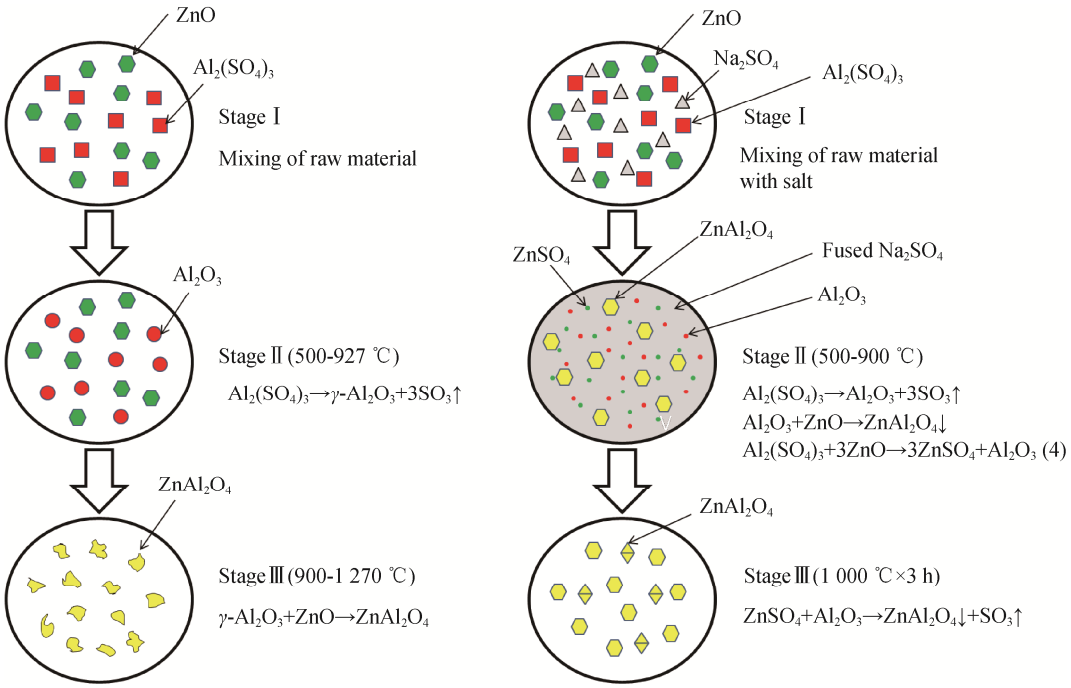
图 8　添加 Na_2SO_4 熔盐试样在未洗涤之前的 XRD 谱

Fig. 8　XRD patterns of samples added Na_2SO_4 molten salt before washing

以上分析说明，图 4b 中 TG 曲线上 900 ℃后的质量损失是由反应(5)产生的，但质量损失率很小，说明 $ZnSO_4$ 的生成量很小。这是因为在有熔盐存在时，$Al_2(SO_4)_3$ 分解生成的 Al_2O_3 和 ZnO 在较低温下即反应生成锌铝尖晶石，同时伴有气体的逸出，这实际上是促进反应(1)的进行，抑制反应(4)的进行。因此，在熔盐体系中只有极少量的锌铝尖石是由反应(5)合成，大部分的锌铝尖晶石由反应(3)合成。

综合比较不加熔盐和加入 10%Na_2SO_4 熔盐体系的反应过程可知：不加熔盐体系中，$Al_2(SO_4)_3$ 在熔融前已大部分分解，锌铝尖晶石主要在 900~1 270 ℃由 Al_2O_3 和 ZnO 固相反应合成；加入 10%Na_2SO_4 熔盐体系中，$Al_2(SO_4)_3$ 和 Na_2SO_4 低温共熔产生液相，大部分 $Al_2(SO_4)_3$ 在 500~900 ℃分解与 ZnO 于液相中合成锌铝尖晶石，小部分 $Al_2(SO_4)_3$ 与 ZnO 反应生成 $ZnSO_4$，然后 $ZnSO_4$ 和 Al_2O_3 在

900~1 277 ℃反应生成锌铝尖晶石；适量液相存在提高尖晶石合成反应速率，如图 1 所示，不加熔盐体系在 1 000 ℃保温 3 h 合成反应进行并不完全，而加入 10%Na_2SO_4 熔盐体系中反应物完全反应，合成了高纯锌铝尖晶石粉体。总结两个体系不同的反应过程如图 9 所示。



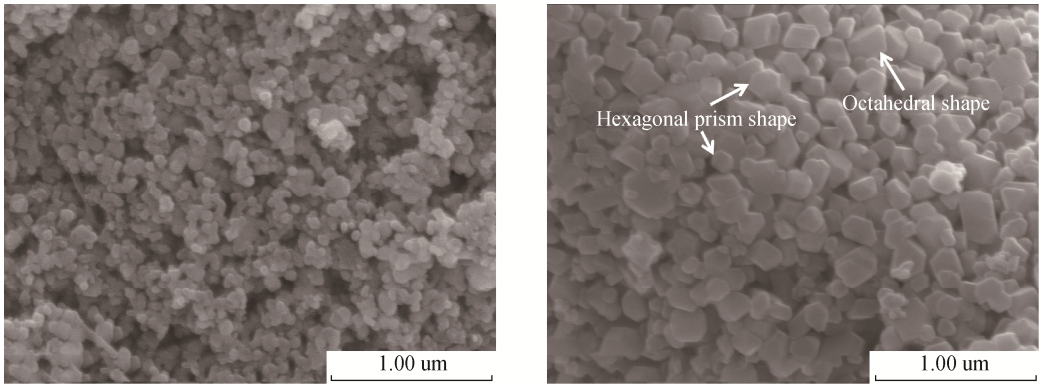
(a) Without molten salt (b) With 10 % Na_2SO_4

图 9 不加熔盐和加入 10% Na_2SO_4 熔盐两个体系不同的反应过程

Fig. 9 Different reaction processes of two systems without molten salt and with 10 % Na_2SO_4

2.5 合成产物的显微形貌分析

图 10 为不加熔盐和加入 10% Na_2SO_4 熔盐的试样在 1 000 ℃保温 3 h 合成产物的 SEM 照片。从图 10 可以看出，不加熔盐试样合成的晶体晶粒细小，晶体呈不规则粒状，晶体尺寸 50~100 nm；加入 10% Na_2SO_4 试样合成的晶体晶形完整，晶棱清晰，晶体大多呈六棱柱状，少部分呈八面体结构，晶体尺寸 100~200 nm。



(a) Without molten salt (b) With 10% Na_2SO_4

图 10 不加熔盐和加入 10 % Na_2SO_4 熔盐试样在 1 000℃保温 3 h 合成产物的 SEM 照片

Fig. 10 SEM images of synthesized products of samples without molten salt and with 10% Na_2SO_4 at 1 000 ℃ for 3 h

由前述分析已知，在不加熔盐体系中，锌铝尖晶石主要由固相反应合成，固相反应要求温度高，反应速度慢，在 1 000 ℃保温 3 h 不能使锌铝尖晶石生长为外形规整的晶体，因此合成产物晶粒细小，晶体呈不规则粒状。在加入 10% Na_2SO_4 熔融盐体系中，锌铝尖晶石大部分通过反应(3)合成，少部分

通过反应(5)合成。通过反应(3)合成时，溶解于熔盐中的 Al_2O_3 均匀迁移至 ZnO 晶体表面，并扩散至 ZnO 晶体内部，这个过程中 Al_2O_3 和 ZnO 反应生成锌铝尖晶石，而 ZnO 晶体的六棱柱结构被保持，即锌铝尖晶石晶体以 ZnO 晶体的形状为模板生长为六棱柱状，遵循模板合成生长机理；通过反应(5)合成时，溶解于熔融盐中的 $ZnSO_4$ 和 Al_2O_3 发生反应生成锌铝尖晶石，尖晶石从液相中沉淀出来，并在液相环境中自由生长，结晶出尖晶石的八面体结构，即遵循溶解-沉淀生长机理。因此，加入 10% Na_2SO_4 试样合成的晶体大多呈六棱柱状，少部分呈八面体结构。即在 Na_2SO_4 熔盐环境中，锌铝尖晶石的生成主要遵循模板合成反应机理，小部分遵循溶解–沉淀反应机理。

3　结论

1) 以 $Al_2(SO_4)_3$•$18H_2O$ 和 ZnO 为原料、Na_2SO_4 为熔盐，熔盐加入量 10%，在 1 000 ℃保温 3 h，可以合成高纯锌铝尖晶石粉体。

2) 熔盐加入影响合成锌铝尖晶石的反应过程：不加熔盐体系中，$Al_2(SO_4)_3$ 在熔融前已大部分分解，锌铝尖晶石主要在 900~1 270 ℃由 Al_2O_3 和 ZnO 固相反应合成；加入 10%Na_2SO_4 熔盐体系中，$Al_2(SO_4)_3$ 和 Na_2SO_4 低温共熔产生液相，大部分 $Al_2(SO_4)_3$ 在 500~900 ℃分解与 ZnO 于液相中合成锌铝尖晶石，小部分 $Al_2(SO_4)_3$ 与 ZnO 反应生成 $ZnSO_4$，然后 $ZnSO_4$ 和 Al_2O_3 在 900~1 277 ℃反应生成锌铝尖晶石；适量液相存在提高尖晶石合成反应速率。

3) 不加熔盐试样合成的锌铝晶体晶粒细小，晶体呈不规则粒状。熔盐法合成的锌铝尖晶石晶体晶形完整，晶体大部分呈六棱柱状，少部分呈八面体结构。在熔盐形成的液相环境中，锌铝尖晶石的生成主要遵循模板合成反应机理，小部分遵循溶解–沉淀反应机理。

参考文献:

[1] SICKAFUS U E, WILLS J M, GRIMES N W. Structure of spinel[J]. J Am Ceram Soc, 1999, 82(12): 3279–3292.

[2] 李享成, 朱伯铨, 龚荣洲. 刚玉-莫来石-锌铝尖晶石复相材料的合成与烧结[J]. 硅酸盐学报, 2005, 33(1): 7–11.
LI Xiangcheng, ZHU Boquan, GONG Rongzhou. J Chin Ceram Soc, 2005, 33(1): 7–11.

[3] 朱伯铨, 李享成. 刚玉-莫来石-锌铝尖晶石复相材料合成的热力学研究[J]. 耐火材料, 2004, 38(2): 63–65.
ZHU Boquan, LI Xiangcheng. J Refractories (in Chinese), 2004, 38(2): 63–65.

[4] 李联生, 项长祥, 李卜琦, 等. 锌铝尖晶石的研制[J]. 北京科技大学学报, 2000, 22(1): 23–25.
LI Liansheng, Xiang Changxiang, LI Buqi, et al. J Univ Sci Technol Beijing (in Chinese), 2000, 22(1): 23–25.

[5] 项长祥, 李联生, 王长华, 等. 氧化物复合脱铜剂钢液脱铜[J]. 北京科技大学学报, 1997, 19(6): 538–541.
Xiang Changxiang, LI Liansheng, Wang Changhua, et al. J Univ Sci Technol Beijing (in Chinese), 1997, 19(6): 538–541.

[6] JESCHKE P, M RTL G. Recent tendencies in refractories for iron and steel Production[C] //United International Technical Conference on Refractories(UNITECR), San Paulo, Brazil, 1993: 26–75 .

[7] VAN DER LAAGA N J, SNEL M D, MAGUSIN P C M M, et al. Structural，elastic，thermophysical and dielectric properties of zinc aluminate($ZnAl_2O_4$)[J]. J Euro Ceram Soc, 2004, 24: 2417–2424.

[8] LE PELTIER F, CHAUMETTE P, SAUSSEY J, et al. In situ FT-IR and kinetic study of methanol synthesis from CO_2 /H_2 over $ZnAl_2O_4$ and Cu-$ZnAl_2O_4$ catalysts[J]. J Molecular Catal A: Chemical, 1998,132: 91–100.

[9] ZHANG Yongheng, HAN Juan. Microstructure and temperature coefficient of resistivity for ZnO ceramics doped with Al_2O_3[J]. Materials Letters. 2006, 60(20): 2522–2525.

[10] 林仕伟, 段文杰, 李建保. 尖晶石型化合物的制备及光催化性能[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(3): 527–534.
LIN Shiwei, DUAN Wenjie, LI Jianbao. J Chin Ceram Soc, 2010, 38(3): 527–534.

[11] 许川, 马爱琼, 刘民生, 等. 固相反应法合成锌铝尖晶石[J]. 硅酸盐通报, 2012, 31(2): 455–458.
XU Chuan, MA Aiqiong, LIU Minsheng, et al. J Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2012, 31(2): 455–458.

[12] 李雪冬, 朱伯铨, 汪厚植. 熔盐法在无机材料粉体制备中的应用[J]. 材料导报, 2006, 20(3): 44–47
LI Xuedong, ZHU Boquan , WANG Houzhi. J Mater Rev (in Chinese), 2006, 20(3): 44–47

[13] 李雪冬. 熔盐法合成莫来石粉体和氧化锆–莫来石复合粉体研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2007.
LI Xuedong. Study on the preparation of mullite powders and zirconia–mullite compound powders in molten salt medium (in Chinese, dissertation). Wu Han: Wuhan University of Science and Technology, 2007.

[14] 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, 3401): 76–80.
ZHU Boquan, LI Xuedong, HAO Rui, et al. J Chin Ceram Soc, 2006, 34(1): 76–80.

[15] 吴艳, 李来时, 翟玉春. 硫酸铝晶体热分解行为及分解反应动力学研究[J]. 分子科学学报, 2007, 23(6): 380–384.
WU Yan, LI Laishi, ZHAI Yuchun. J Molecular Sci (in Chinese), 2007, 23(6): 380-384.

[16] 刘民生, 马爱琼, 王臻. Al_2O_3 原料种类对固相反应法合成锌铝尖晶石的影响[J]. 轻金属, 2012, (8): 22–25, 37.
LIU Minsheng, MA Aiqiong, WANG Zhen. J Light Metals (in Chinese), 2012, (8): 22–25, 37.

[17] ERNEST M, MCMURDIE H F. Phase Diagrams for Ceramists 1975 Supplement[M]. Columbus: The American Ceramic Society Press, 1975: 318.