

文章编号:1674-2869(2012)06-0013-05

溶胶-凝胶过程影响堇青石结晶行为的因素

周爱军,卢琪,万香港,付艳梅

(武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074)

摘要:为了研究影响堇青石结晶行为的因素,以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、正硅酸乙酯为原料,根据堇青石的化学式 $2\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$,按照配比制成溶胶,利用溶胶-凝胶法制备堇青石粉末,并利用 X 射线衍射、差示扫描热量法等测试手段对堇青石粉末进行表征。测试结果表明,煅烧温度和凝胶预处理温度对堇青石的结晶行为有直接的影响,当干凝胶的预处理为 $500\text{ }^\circ\text{C}$,煅烧温度为 $1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,出现明显的 α -堇青石晶相。

关键词:堇青石;溶胶-凝胶法;结晶行为

中图分类号:TQ17

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2012.06.004

0 引言

堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)的理论化学组成(质量分数)为: MgO 13.7%, Al_2O_3 34.9%, SiO_2 51.4%;因为其具有较低的热膨胀系数和介电常数、较高的抗热震性等优点,故以其为主要成份所合成的蜂窝陶瓷被广泛地应用于窑业材料、高温气体、液体的过滤材料、汽车尾气的催化、净化载体以及电子封装材料^[1-3]等一些对热膨胀性能、热震性能及介电性能要求严格的部件。但是,天然的堇青石矿很少,并且纯度低,难以适应工业要求。因此,人工合成的堇青石已经是堇青石制品的主要原料来源^[4]。

制备堇青石的方法主要有固相合成法、溶胶-凝胶法、水热合成法等。至今大多数研究报道都是关于采用天然原料固相合成堇青石材料^[5-7],但这种方法反应温度过高、不易控制、产品的颗粒尺寸也不均一。与其相比,溶胶-凝胶法具有操作简单、烧结温度低、反应过程易于控制、产品纯度高、分布均一、颗粒尺寸小、化学计量准确等优点,因而被广泛关注。但在溶胶-凝胶法制备堇青石材料的过程中,控制堇青石的结晶行为对其应用性能有重要的影响,堇青石结晶程度越好,烧结出来的粉体材料的致密度就越好,粉体的粒径越大,比表面积就越大,越适合作为催化剂的载体材料,并且,烧结体的致密度对烧结体的介电性能产生很重要的影响,致密性越好,材料的介电常数和介电损耗就越低。

本研究用溶胶-凝胶法制备了堇青石纳米粉体材料,对其结构进行了表征,并分析了溶胶-凝胶过程控制中,pH 值、预处理温度及煅烧温度对堇青石结晶行为及材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要试剂

本实验所用试剂见表1。

表1 实验试剂

Table 1 Experimental reagents

化学名称	纯度	生产单位
正硅酸乙酯	化学纯	天津市化学试剂一厂
无水乙醇	分析纯	天津市福晨化学试剂厂
硝酸镁	化学纯	天津市福晨化学试剂厂
硝酸铝	化学纯	天津市福晨化学试剂厂
硝酸	分析纯	上海化学试剂有限公司
氨水	分析纯	天津市博迪化工有限公司
去离子水		自制

1.2 主要仪器

本实验所用仪器见表2。

表2 实验仪器

Table 2 Experimental instruments

仪器名称	生产单位
JB300-D 型电动搅拌器	上海标本模型厂
WMNG-408 数字温控仪	上海医用仪表厂
KW3500 型超声波清洗器	上海圣欣科学仪器有限公司
DEF-2001 型真空干燥箱	昆山市超声仪器有限公司

1.3 堇青石溶胶-凝胶的制备

根据堇青石 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ 的化学计

收稿日期:2012-03-15

作者简介:周爱军(1965-),男,湖北武汉人,副教授,硕士研究生导师。研究方向:材料加工。

量配比,按照 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与正硅酸乙酯的摩尔比为 4:2:5 来配置溶液. 首先将正硅酸乙酯与乙醇溶液按摩尔比 1:4 充分混合均匀. 其次取 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶于一定量水中,质量比为 1:2.93:3.39. 将溶液缓慢滴加到正硅酸乙酯和乙醇的混合溶液中,通过磁力搅拌器使其混合均匀得到体积约为 25 mL 的溶液. 同时不断滴加硝酸或氨水作催化剂,分别调节其 pH 值为 2 和 7. 搅拌均匀后,室温静置 4~5 d 得到透明凝胶.

1.4 堇青石粉末的煅烧

将得到的干凝胶放入真空干燥箱中烘干,放入马弗炉中高温煅烧,经过不同的煅烧温度(800、1 000、1 100、1 200 $^{\circ}\text{C}$)煅烧 2 h 后得到堇青石粉体.

2 结果与讨论

将制得的粉体干压成圆柱状,用 SETARAM 分析仪进行 DTA 测试,根据热分析结果来制定试样的烧成温度;用 BI-MAS Zeta 电位分析仪测量粉末粒径分布;用氮吸附法(BET)对粉体的比表面积进行测量(Micromeritics ASAP 2010);用理学 Rigaku D/MAX-RB 射线衍射仪对粉体进行 X 射线衍射(XRD)测试,分析试样的物相组成;使用 AET-高频介电常数测量仪对粉体进行介电常数和介电损耗测试.

2.1 干凝胶的热分析

图 1 为无催化剂调节 pH 值的干凝胶的 DTA-TG 曲线. 由对照 DTA 曲线可知,在 107.4 $^{\circ}\text{C}$ 左右存在一个强吸热峰,是脱醇和物理吸附水^[8]. 在 350 $^{\circ}\text{C}$ 有一个比较弱的吸热峰,相对应的是结构水的去除^[8]. 在 1 089 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 194 $^{\circ}\text{C}$ 有两

个明显的放热峰,1 089 $^{\circ}\text{C}$ 对应的是 μ -堇青石的形成,1 194 $^{\circ}\text{C}$ 相对应的是 α -堇青石的形成. 对照 TG 曲线可见,在 30~90 $^{\circ}\text{C}$ 范围内干凝胶失重为 42.14%,之后干凝胶的失重速率降低. 在 190~360 $^{\circ}\text{C}$,干凝胶失重 18.25%. 之后失重速率降低更快. 在 370~1 400 $^{\circ}\text{C}$,干凝胶失重 17.77%,这段失重主要是由于有机物的氧化导致. 由 DTA-TG 曲线可知,在 500 $^{\circ}\text{C}$ 以前,吸热和失重主要是由于水分及有机基团的去除^[9]. 所以,当干凝胶的预处理温度为 500 $^{\circ}\text{C}$ 时,可以有效的去除干凝胶组份里的水分和有机基团,从而使后续的煅烧不被影响.

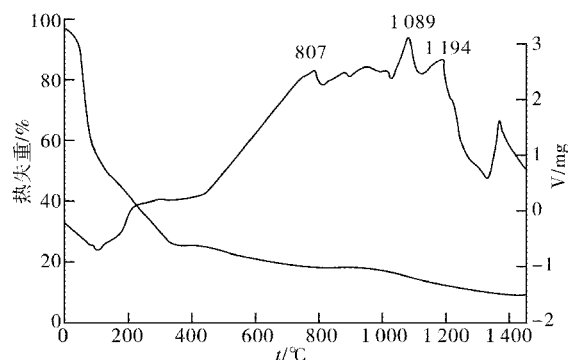


图 1 干凝胶的 DTA-TG 曲线

Fig. 1 DTA-TG curves of the dried gel

2.2 pH 值对粉体烧结性能的影响

2.2.1 pH 值对粉体析晶性能的影响 不同 pH 值的堇青石干凝胶的 DTA-TG 曲线如图 2 所示,由图 2 可知,两种试样都有一个明显的吸热峰和放热峰. 前者较弱,为玻璃化过程中吸热所致(玻璃化温度 T_g). 后者较强,为从液相析出堇青石放热所致(析晶温度 T_c). 从曲线中可知,当 pH 值为 7 时, $\Delta T = T_c - T_g$ (析晶温度与玻璃化温度

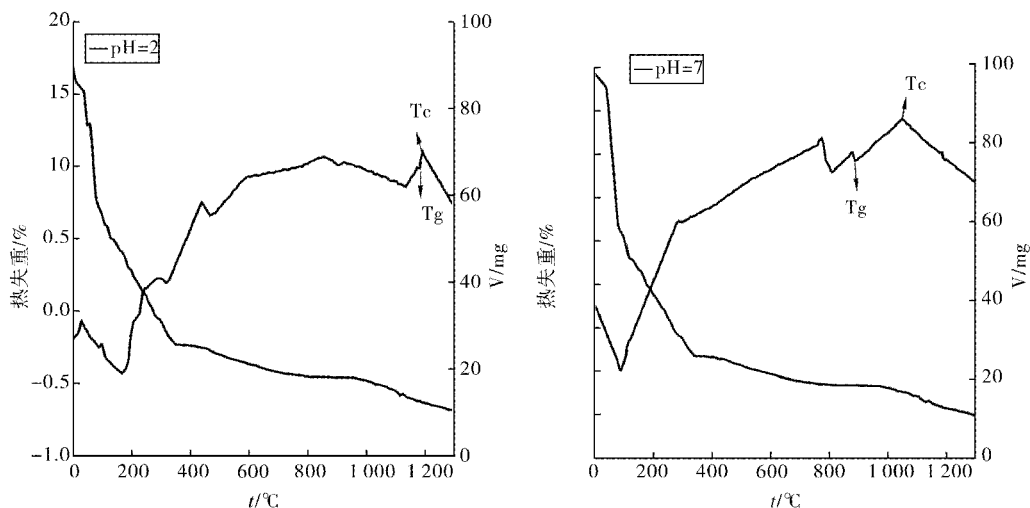


图 2 不同 pH 值干凝胶的 DTA-TG 分析

Fig. 2 DTA-TG curves of various cordierite xerogel

之差)明显大于 pH 为 2 的堇青石凝胶. 这说明,当 pH 值为 7 时,粉体可以在较宽的温度范围内得到致密化的堇青石粉体,同时,堇青石的析出温度也会降低. 所以,凝胶的 pH 值为 7 时,有助于堇青石晶型的析出和粉体的低温烧结致密化.

2.2.2 pH 值对粉体性质的影响 通过对溶液的 pH 值测试发现,不加催化剂时,溶液的 pH 值为 4,这是因为 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 的水解会形成强酸,所以不加入催化剂时溶液本身就呈酸性. 并且在实验过程中发现,溶胶的 pH 值会影响凝胶的形成时间. 因为 Mg^{2+} 及 Al^{3+} 的存在,所以当溶胶的 pH 值大于 7,也就是溶液呈碱性时,会生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的沉淀,从而影响了凝胶的形成,所以当溶胶的体系 pH 值大于 7 时,不能形成堇青石凝胶,煅烧出来的材料也不是堇青石粉体. 结果表明当把溶胶的 pH 值调节到 7 时,其完全形成凝胶所用的时间最长,约 144 h;与此同时,不添加催化剂调节 pH 值时,溶液的 pH 为 4,凝胶时间为 128 h;当溶胶的 pH 值为 2 时,其完全形成凝胶所用的时间约为 96 h. 这是因为 pH 值会影响水解的反应速度和一次粒子的聚集速度,所以通过调节溶胶的 pH 值可以对溶胶-凝胶过程产生重要的影响. 而且,溶胶的 pH 值不同,制备出来的堇青石粉体的粒径和比表面积都不相同. 表 1 为不同 pH 值对溶胶-凝胶的时间和粉体的比表面积及粒径的影响.

表 1 不同 pH 值对溶胶-凝胶的时间和粒径及比表面积的影响

Table 1 Gelation time, grain size(d) and specific surface area(S) of Cordierite powder

pH 值	凝胶时间/ (t/h)	粒径/ (d/ μm)	比表面积/ [$\text{S}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$]
2	96	12.056	163.236
4(无催化剂)	128	11.372	136.517
7	144	9.236	114.854

由表 1 可知,随着 pH 值的不断升高,堇青石粉末的比表面积和粒径随之减小. 当 pH 值为 7 时,堇青石粉末的比表面积和粒径要比 pH 为 4 和 2 时小的多,所以中性溶胶制备出来的粉体粒径要小于酸性溶胶制备出的粉体.

2.3 煅烧温度对结晶行为的影响

干凝胶经不同温度煅烧后,其相变化如图 3 所示. 图 3 为干凝胶分别在 800、1 000、1 100 及 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 烧结 2 h 后所得堇青石粉末的 X 射线衍

射图谱,由图可知,材料在 800 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后,无晶相出现,在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后,开始有 μ -堇青石相形成. 当温度升高到 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 时,开始有 α -堇青石相形成,当煅烧温度升高到 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, μ -堇青石的衍射峰消失,主晶相全部由 α -堇青石组成. 所以,随着煅烧温度的不断升高, α -堇青石的特征峰值逐渐增强,含量不断增加,堇青石的结晶程度也越来越好.

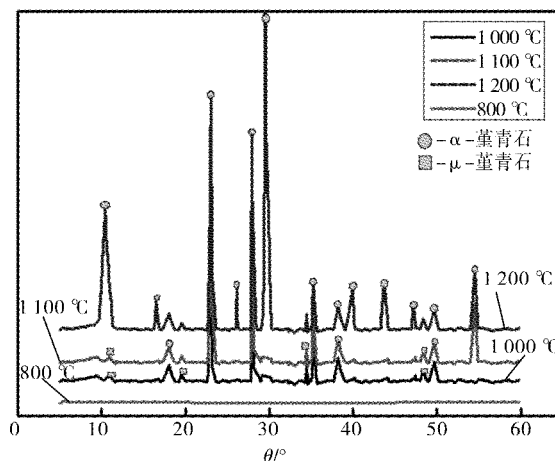


图 3 不同温度煅烧下堇青石材料的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns for cordierite obtained from different calcination temperature

2.4 煅烧温度及 pH 值对材料介电性能的影响

如图 4 为不同煅烧温度下和溶胶 pH 值的堇青石材料的介电常数和介电损耗. 如图,三种样品在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 下煅烧出来的材料介电常数都比较低并且相近,介电损耗也比较小,这是因为在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧下,产品主要以 α -堇青石为主. 但在 1 100 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧下,pH 值为 2 的试样介电常数较低,这是因为其产品玻璃相较少且 α -堇青石排列紧密,这种结构保证了材料较低的介电常数和介电损耗. 而 pH 值为 7 的试样,介电常数和介电损耗比较大,这个可能是由于煅烧的样品结构不够致密,导致其介电常数和介电损耗都比较大. 而没有加入催化剂的试样,也就是 pH 值为 4 的试样,虽然介电常数和介电损耗也不大,但相比 pH 值为 2 的试样,还是要大的多. 在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧下,三种样品的介电常数和介电损耗都相差不大,这是因为在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 下,产品主要以 μ -堇青石为主. 所以,煅烧温度和溶胶的 pH 值都会影响产品的介电性能,当溶胶的 pH 值为 2,煅烧温度为 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时,煅烧出来的堇青石材料介电常数和介电损耗都很低,得到的产品有非常好的介电性能.

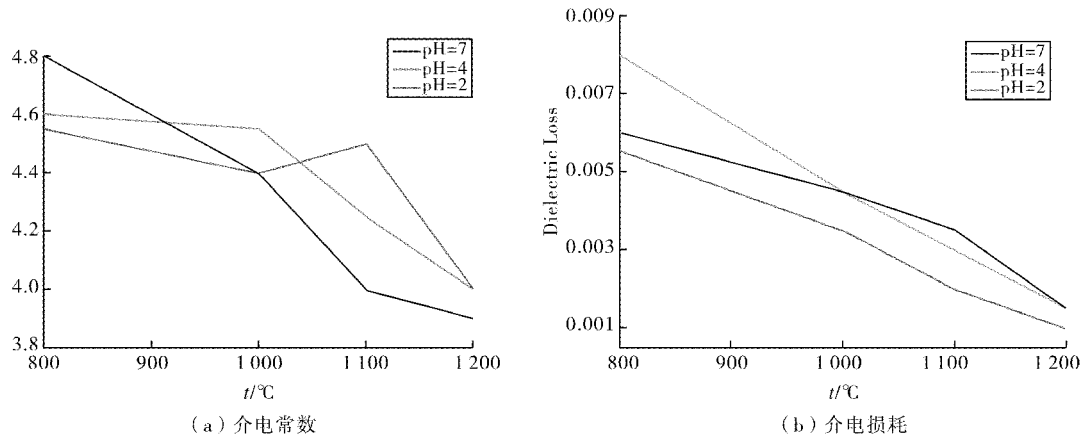


图 4 不同煅烧温度下和溶胶 pH 值的介电常数和介电损耗

Fig. 4 Dielectric constants and loss versus sintering temperatures and pH value

3 结 语

本实验采用了溶胶-凝胶法制备了堇青石粉末材料,并研究了溶胶凝胶过程的控制对堇青石结晶行为及性能的影响。

a. pH 值对溶胶-凝胶过程有影响。当溶胶呈碱性时,伴随着 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 的沉淀,不易形成溶胶,所以形成溶胶的 pH 值应当控制在 7 以下。pH 值对凝胶形成的时间有影响,当 pH 值为 2 时,凝胶形成的时间比 pH 为 7 时所用的时间短。并且 pH 值对烧结出来的粉体的比表面积及粒径有影响。当 pH 值为 7 时,堇青石粉末的比表面积和粒径要比 pH 为 2 时小的多,所以中性溶胶制备出来的粉体粒径要小于酸性溶胶制备出的粉体。

b. pH 值对析晶性能和粉体的烧结性能有影响。结果表明,当 pH 值为 7 时,粉体可以在较宽的温度范围内得到致密化的堇青石粉体,堇青石的析出温度也会降低。

c. 干凝胶的预处理温度对堇青石的烧结有影响。干凝胶在 500 °C 左右煅烧时,去掉的主要是凝胶中的水分和有机基团,将干凝胶在 500 °C 预处理后,可以有效的去除会影响后续煅烧的有机基团,从而使堇青石的结晶程度更好。

d. 分析了煅烧温度对堇青石结晶行为的影响。干凝胶在 800 °C 煅烧 2 h 后,粉体呈无定形态,在 1000 °C 煅烧 2 h 后,出现 μ -堇青石相。在 1100 °C 煅烧 2 h 后,有少量 α -堇青石相出现。在 1200 °C 煅烧 2 h 后, μ -堇青石相完全消失,晶相全部由 α -堇青石相组成。所以,随着煅烧温度的不断升高,堇青石的结晶程度越好。

e. 对不同 pH 值与不同煅烧温度下得到的堇青石粉末进行介电性能测试可知,pH 值与煅烧温度都对材料的介电性能有重要影响。当溶胶的 pH 值为 2,煅烧温度为 1200 °C 时,煅烧出来的堇青石材料介电常数和介电损耗都很低,得到的产品有非常好的介电性能。

参考文献:

- [1] Haase W, Sedda L. New ideas and proven solutions for kiln furniture made from cordierite and oxide ceramics [J]. Ceramic Forum International, 1999, 76(7): 9-14.
- [2] Gonzalez-Velasco J R, Gutierrez-Ortiz M A, Ferret R, et al. Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides [J]. Master Science Citation Index, 1999, 34(9): 1999-2002.
- [3] Giantelli M, Giorgi G. Electrotechnical ceramic, technical and marketing aspects [J]. Industrial Ceramics, 1994, 149(3): 99-100.
- [4] 张巍, 韩亚冬, 潘斌斌. 堇青石的合成工艺研究及结构特征 [J]. 陶瓷学报, 2008, 29(1): 19-23.
- [5] 杜永娟, 李萍, 胡丽华, 等. 低膨胀率堇青石陶瓷的研究 [J]. 耐火材料, 2002, 36(1): 27-30.
- [6] 刘永杰, 孙杰, 王英姿. 堇青石材料的应用 [J]. 山东冶金, 2002, 24(3): 34-36.
- [7] 任强, 武秀兰. 合成堇青石陶瓷材料的研究进展 [J]. 中国陶瓷, 2004, 40(5): 23-25.
- [8] 黄世峰, 侯文萍, 王英姿, 等. 溶胶-凝胶法制备堇青石纳米晶粉体的研究 [J]. 硅酸盐通报, 2003, 1(6): 35-38.
- [9] 刘健, 程继健. 堇青石结晶行为的研究 [J]. 无机材料学报, 1993, 8(4): 423-427.

Factors affecting crystallization behavior of cordierite by Sol-gel

ZHOU Ai-jun, LU Qi, WAN Xiang-gang, FU Yan-mei

(School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Cordierite is widely used with its low thermal expansion coefficient, dielectric constant and high thermal shock resistance. In order to study the factors affecting the cordierite crystallization behavior, cordierite crystalline powder was prepared according to the cordierite chemical formula ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$), and $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, tetraethyl orthosilicate (TEOS) were used as the raw materials to get the sol-gel, then the gel was calcined at different temperature to obtain the cordierite powder. The structure and the composition of the cordierite power were characterized with the X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques. The results show that the pretreatment and calcination temperature has a direct influence on the cordierite crystallization behavior. When the pretreatment temperature is 500 °C and the calcination temperature is 1 200 °C, alpha-cordierite phase is obtained.

Key words: cordierite; sol-gel method; crystallization behavior

本文编辑:张 瑞



(上接第7页)

Characteristics of removing nitrogen of *Pseudomonas stutzeri* strain

HU Guo-yuan¹, ZHANG Kai¹, YUAN Jun¹, YANG Yang¹, LEI Meng-jie¹, ZHANG Jian-guo²

(1. Hubei Key Lab of Novel Reactor & Green Chemical Technology, Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The *P. stutzeri* strain named as WIT-1 with the ability of heterotrophic nitrification and aerobic denitrification was studied for its characteristics of nitrogen removal. The maximum tolerance of removing nitrate, nitrate removing and its capability of removing ammonia for non-sterilized sanitary sewage of WIT-1 were investigated. The results showed that initiating chemical oxygen demand (COD) concentration was 500 mg/L, the removal rate of nitrate was 96.38% in 48 h. At the same condition of COD, the strain WIT-1 maximum tolerance of removed nitrate concentration was 800 mg/L. When the amount of inoculation of the strain WIT-1 was 2%, the removal rate of ammonia was 32.741% in 12 h. When the initial COD concentration was 500 mg/L or the inoculation was improved to 8%, the removal rate of ammonia was 52.765% and 100% in 12 h, respectively. However, the removal rate of ammonia was only about 20% in 48 h.

Key words: *Pseudomonas stutzeri*; nitrate nitrogen; ammonia; nitrogen removal; domestic sewage

本文编辑:张 瑞