

DOI: 10.13957/j.cnki.tcxh.2016.06.019

镁源种类对非水解溶胶-凝胶法合成堇青石粉体的影响

周新苗¹, 江伟辉^{1,2}, 冯果¹, 刘健敏¹, 张权¹, 吴倩¹

(1. 景德镇陶瓷大学材料科学与工程学院, 江西 景德镇 333403; 2. 国家日用及建筑陶瓷工程技术研究中心, 江西 景德镇 333001)

摘要:以金属铝为铝源, 采用非水解溶胶-凝胶法合成堇青石粉体, 利用DTA-TG、XRD、FT-IR和热膨胀仪等测试手段研究了凝胶热处理中的相转变过程、镁源种类对堇青石粉体合成的影响。结果表明: 非水解溶胶-凝胶法可在900 °C形成 μ -堇青石, μ -堇青石于1050 °C转变为 α -堇青石, 并在1200 °C制得纯相 α -堇青石粉体; 由其制得陶瓷烧结体的热膨胀系数为 $1.329 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 。相对无水氯化镁和乙醇镁而言, 以无水醋酸镁为镁源有利于在凝胶中形成Mg-O-Al和Mg-O-Si异质键合, 从而有利于堇青石的低温合成。

关键词: 非水解溶胶-凝胶法; 堇青石; 合成; 镁源; 热膨胀系数

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2016)06-0686-05

Effects of Magnesium Sources on the Synthesis of Cordierite Powder via Non-hydrolytic Sol-gel Method

ZHOU Xinmiao¹, JIANG Weihui^{1,2}, FENG Guo¹, LIU Jianmin¹, ZHANG Quan¹, WU Qian¹

(1. School of Material Science and Engineering, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333403, Jiangxi, China; 2. National Engineering Research Center for Domestic & Building Ceramics, Jingdezhen Ceramic Institute, Jingdezhen 333001, Jiangxi, China)

Abstract: Cordierite powder was synthesized via non-hydrolytic sol-gel method by using aluminum as aluminum source. The phase transition of xerogel during the heat treatment and the effect of magnesium sources on the synthesis of cordierite powder were investigated by XRD, DTA-TG, FT-IR and thermal expansion instrument. The results show that μ -cordierite phase can be synthesized at 900 °C, it transforms to α -cordierite at 1050 °C, and pure α -cordierite powder can be obtained at 1200 °C via non-hydrolytic sol-gel method. The thermal expansion coefficient of its sintered ceramic body is $1.329 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$. Compared with anhydrous magnesium chloride and magnesium ethanol, anhydrous magnesium acetate is more beneficial to the formation of Mg-O-Al and Mg-O-Si heterogeneous bonds in the gel, thereby facilitating low temperature synthesis of cordierite.

Key words: non-hydrolytic sol-gel method; cordierite; synthesis; magnesium sources; thermal expansion coefficient

0 引言

低膨胀陶瓷是当今先进陶瓷材料领域最具有发展前景的材料之一。堇青石作为一种常见的低膨胀材料, 具有热膨胀系数低、电阻率高、良好的抗热震性能和化学稳定性以及优异的介电性能^[1, 2], 在冶金、化工、电子、汽车、环境保护等领域都有广泛的应用^[3]。随着现代科技的飞速发展, 对低膨胀材料的要求也越来越高, 合成高质量的堇青石粉体进而制备性能优异的低膨胀堇青石陶瓷, 成为材料学研究的一大热点。目前, 制备堇青石粉体的方法主

要有固相法、水热法、微乳液法、沉淀包裹法、水解溶胶-凝胶法和非水解溶胶-凝胶法。固相法存在煅烧温度高且颗粒间易团聚等缺点; 微乳液法存在粒子与微乳液相的分离较复杂、溶剂难以回收等问题; 沉淀包裹法存在粉体团聚严重、粒度分布范围较宽等缺点; 水解溶胶-凝胶法一般选用金属醇盐作为原料, 成本昂贵, 并且由于不同金属醇盐的水解速率不同, 要制得均匀的凝胶需要严格调控金属醇盐的水解速率, 工艺复杂、控制要求高。非水解溶胶-凝胶法不需要经过水解过程而直接发生缩聚反应, 从而简化了工艺过程, 并且非水解溶胶-

收稿日期: 2016-03-19。

修订日期: 2016-05-27。

基金项目: 国家自然科学基金(51362014, 51402135); 江西省优势科技创新团队建设计划项目(20133BCB24010); 江西省博士后科研人才择优资助项目(2013KY34); 江西省教育厅青年科学基金项目(GJJ150892)。

通信联系人: 江伟辉(1965-), 男, 博士, 教授。

Received date: 2016-03-19.

Revised date: 2016-05-27.

Correspondent author: Weihui Jiang (1965-), male, Ph. D, Professor.

E-mail: jiangweihui@jci.edu.cn

凝胶法更易实现原子级均匀混合, 大大降低了复合氧化物的合成温度。目前国内外采用非水解溶胶-凝胶法制备堇青石粉体的报道极少, 只有Jankovic-Castvan^[4]等人以 $MgCl_2$ 、 $AlCl_3$ 和TEOS为原料, 采用非水解溶胶-凝胶法在1350 °C合成了堇青石。由于 $MgCl_2$ 是离子化合物^[5], 其倾向于以离子化合物的形式存在, 很难通过脱卤代烷方式发生缩聚反应, 导致以 $MgCl_2$ 为镁源合成堇青石的温度很高。本文以金属铝为铝源, 采用非水解溶胶-凝胶法制备堇青石粉体, 研究了凝胶热处理中的相转变过程和镁源种类对堇青石合成的影响, 并最终在1200 °C制得纯相的 α -堇青石粉体。

1 实验

1.1 样品制备

按堇青石的化学计量比, 称取0.7726 g铝粉、量取100 mL无水乙醇于250 mL干燥的锥形瓶中, 同时加入0.1g I_2 , 将锥形瓶置于搅拌器上80 °C加热并搅拌24 h, 用吸量管量取所需9.5 mL TEOS, 迅速滴入乙醇铝中80 °C加热搅拌24 h, 然后加入镁源加热搅拌24 h后置于容弹中, 110 °C反应24 h后置于烘箱中得到干凝胶, 所得干凝胶按参数进行不同温度热处理得到堇青石粉体, 将所得的粉体压制成40 mm × 5 mm × 5 mm的试条, 将试条在1350 °C煅烧并保温2 h制得堇青石陶瓷烧结体, 并进行热膨胀系数的测试。

1.2 测试与表征

采用德国Bruker AXS公司生产的D8 Advance X-ray射线衍射分析仪来确定样品的晶相组成; 借助德国NETZSCH公司生产的STA449C型综合热分析仪对干凝胶进行热分析, 结合相应样品的XRD测试确定凝胶热处理过程中的相转变; 采用美国赛莫飞世尔公司生产的Nicolet5700型傅立叶变换红外光谱分析仪测试干凝胶的红外图谱; 采用德国NETZSCH公司生产的D II 402C型热膨胀仪测试堇青石试条的热膨胀系数(温度范围为20~800 °C)。

2 结果与讨论

2.1 DTA-TG分析

图1为堇青石干凝胶室温~1400 °C的DTA-TG曲线(升温速率为10 °Cmin⁻¹, Ar气氛)。图2给出了干凝胶经不同温度热处理后的XRD图谱。从图1可以看出, 堇青石干凝胶的DTA曲线在132.8 °C处出现一个吸热峰, TG曲线上相应温度范围内的失重

率约为13.60%, 归结于吸附溶剂的挥发^[6]。样品在峰值为381.0 °C处出现了一个放热峰, 同时伴有14.71%的失重, 这是凝胶中残余有机基团的燃烧造成的。样品在616.9 °C出现了一个放热峰, 对应于TG曲线上9.13%的失重, 这是凝胶中前驱体反应中间体的分解和燃烧所致^[4]。样品在882.7 °C出现了一个放热峰, 而TG曲线在相应温度范围内未见明显的失重, 结合850 °C热处理的XRD图谱中未出现晶相的衍射峰, 而900 °C的样品中出现了 μ -堇青石相和少量的镁铝尖晶石, 表明882.7 °C的放热峰为 μ -堇青石和镁铝尖晶石形成所致^[4]。样品DTA曲线在1016.0 °C出现了一个放热峰, 对应TG曲线上未见明显的热重效应, 结合凝胶经1050 °C热处理的样品出现了 α -堇青石相, 可以确定1016.0 °C的放热峰是由 μ -堇青石向 α -堇青石相转变所致。由于非水解溶胶-凝胶法得到的凝胶的均匀性好, 1150 °C残余的少量镁铝尖晶石可在1200 °C与无定型氧化硅反应, 获得 α -堇青石纯相。

综合上述分析可知, 以无水醋酸镁为镁源, 非

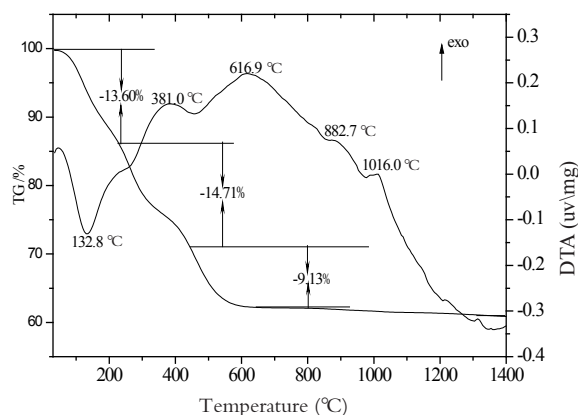


图1 堇青石干凝胶的DTA-TG曲线

Fig.1 DTA-TG curves of cordierite xerogel

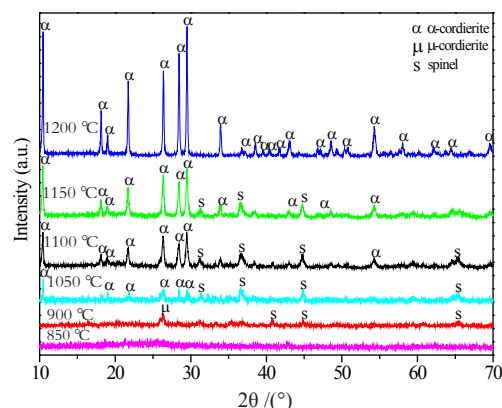


图2 干凝胶经不同温度热处理后的XRD图

Fig.2 XRD patterns of powders prepared at different temperatures

水解溶胶-凝胶法制备堇青石凝胶热处理过程中的相转变过程为：无定型堇青石于900 ℃开始转变为μ-堇青石，同时伴有少量镁铝尖晶石相；μ-堇青石于1050 ℃转变为α-堇青石相；极少量的镁铝尖晶石与无定型氧化硅进一步反应在1200 ℃合成α-堇青石纯相。

2.2 镁源种类对堇青石合成的影响

为研究镁源种类对堇青石合成的影响规律，图3给出了分别以无水MgCl₂、乙醇镁、无水醋酸镁作为镁源所制凝胶经1200 ℃处理所制样品的XRD图谱，图4给出了对应凝胶样品的红外图谱。从图3可以看出，以无水 MgCl₂为镁源时，样品未检测出晶相的衍射峰，表明样品为无定形相；当选用乙醇镁作为镁源时，样品未检测出堇青石相的衍射峰，样品中存在六方二氧化硅和莫来石相，表明样品没有合成堇青石；当选用无水醋酸镁作为镁源时，样品中合成了堇青石纯相。

为揭示镁源种类对堇青石合成效果影响的根本原因，对以无水MgCl₂、乙醇镁、无水醋酸镁作为镁源所制的干凝胶进行了红外分析，结果见图4，

表1给出了红外振动峰的归属。图4表明：以无水醋酸镁为镁源时，在469 cm⁻¹处出现Al-O-Si键合的振动峰；在681 cm⁻¹和1580 cm⁻¹处出现了分别归属 Mg-O-Al和Mg-O-Si键合的振动峰。而以无水MgCl₂和无水乙醇镁为镁源时，分别只在468.1 cm⁻¹和466.7 cm⁻¹出现了Al-O-Si键合的振动峰，并未出现Mg-O-Al和Mg-O-Si键合的振动峰，从而说明无水氯化镁和乙醇镁都没有与乙醇铝和TEOS的反应产物进一步发生异质聚合。

不同镁源制得的干凝胶中之所以会出现Al-O-Si键合的振动峰，主要是因为在本文采用的非水解溶胶-凝胶工艺过程中，铝粉首先与无水乙醇在I₂单质催化剂的作用下发生如式(1)所示的反应形成Al(C₂H₅O)₃，TEOS加入后，TEOS可与Al(C₂H₅O)₃可发生如式(2)所示的非水解脱醚的缩聚反应形成Al-O-Si键合，这两个反应的发生没有镁源的参与，因而不受镁源的影响，因此不同镁源得到的凝胶样品中都存在Al-O-Si键合。

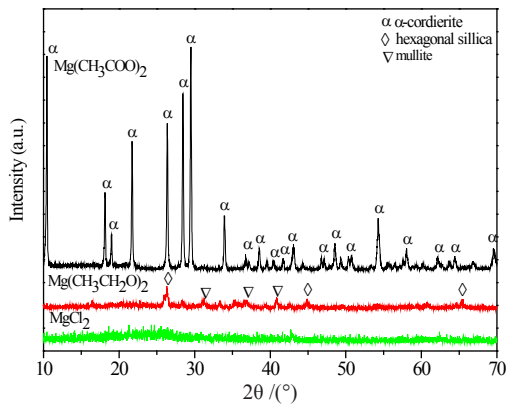
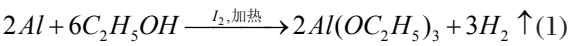


图3 不同镁源所得粉体的XRD图谱
Fig.3 XRD patterns of powders prepared with different magnesium sources

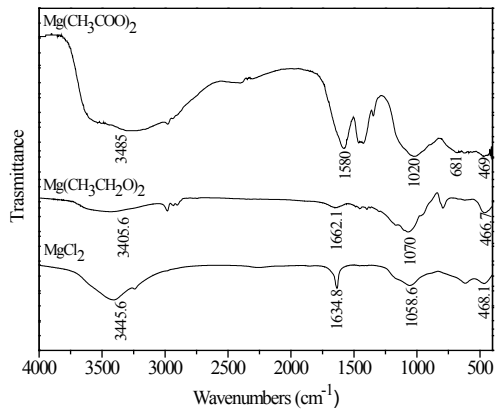
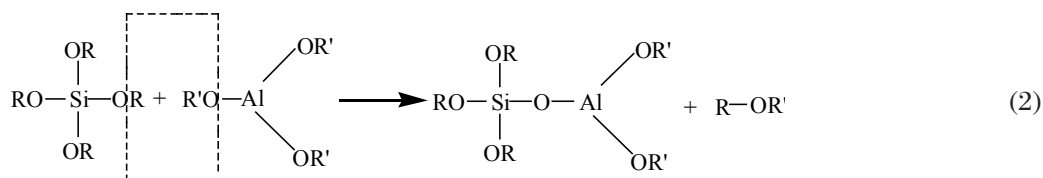


图4 不同镁源所得干凝胶的红外光谱
Fig.4 Infrared spectra of xerogel prepared with different magnesium sources

表1 不同镁源所得干凝胶粉的红外振动峰的归属
Tab.1 Infrared vibration peaks of xerogels prepared with different magnesium sources

Category	Absorption peak position	Attribution	Literature
Peak position /cm ⁻¹	466.7、468.1、469	Al-O-Si	[7]、[8]
	681	Mg-O-Al	[9]
	1020、1058.6、1070	Si-O-Si	[10]、[11]
	1580	Mg-O-Si	[12]
	1634.8、1662.1	C=O	[13]、[14]
	3405.6、3445.6、3485	-OH	[15]、[16]



其中R、R'均为C₂H₅。

选用无水MgCl₂作为镁源时, 由于镁为碱土金属元素, 其电负性小, 而氯为卤素元素, 其电负性较大, 根据离子键百分数的计算公式(见(3))可以得出无水MgCl₂的离子百分数为57.50%, 说明无水MgCl₂具有明显的离子键性, 无水MgCl₂在无水乙醇溶液中倾向于以离子化合物的形式存在, 因此很难通过脱卤代烷的方式发生异质聚合反应。

$$\text{离子键}(\%) = 1 - \exp[-(X_A - X_B)^2 / 4] \quad (3)$$

式中, X_A、X_B—化合物中两种原子的电负性, 离子键百分数大于50%时该化合物具有离子性, 反之为共价键性。其中Mg的电负性为1.31, Cl的电负性为3.16。

选用乙醇镁作为镁源时, 乙醇铝先与TEOS发生脱醚的异质缩聚反应, 根据化学平衡移动原理, 其生成的醚类产物会抑制乙醇镁与乙醇铝或TEOS的脱醚反应, 导致凝胶中未出现Mg—O—Al和Mg—O—Si键合, 使得最终没有在1200℃合成出堇青石。

以无水醋酸镁为镁源时, 其可与TEOS发生如式(4)所示的非水解脱酯缩聚反应形成Mg—O—Si键合, 同时无水醋酸镁还可与Al(C₂H₅O)₃发生如式(5)所示的脱酯缩聚反应形成Mg—O—Al键合, 且这两个反应均不会受之前缩聚产物乙醚的影响。

为了进一步研究制备堇青石粉体的性能, 将制得纯相堇青石粉体压制成条(质量为3.5 g, 压力为10 MPa), 经过1350℃^[17-18]煅烧并保温2 h得到陶瓷烧结体, 测得其热膨胀系数为1.329 × 10⁻⁶/℃, 该

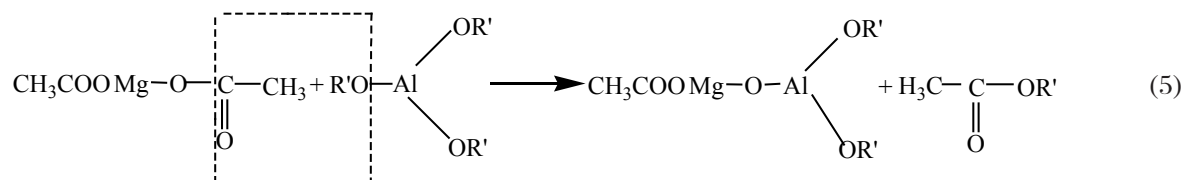
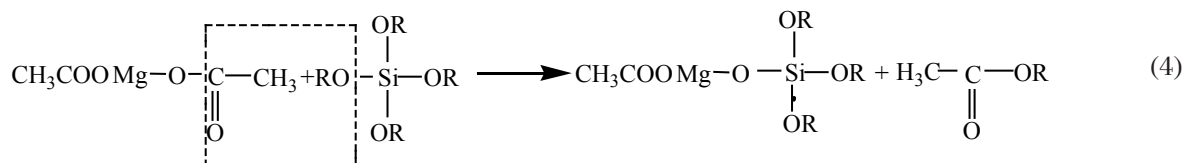
热膨胀系数比文献[18]中报道的小。

3 结 论

以金属铝为铝源, 采用非水解溶胶-凝胶法可在900℃合成了μ-堇青石, 其在1050℃转变为α-堇青石相, 并在1200℃制得了纯相的α-堇青石粉体。镁源种类对堇青石低温合成效果影响的研究表明: 相对无水氯化镁和乙醇镁而言, 无水醋酸镁由于可与前驱体进一步发生脱酯的非水解缩聚反应形成Mg—O—Al和Mg—O—Si键合, 从而有利于堇青石的低温合成。

参考文献:

- [1] 张巍, 韩亚苓, 潘斌斌, 等. 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.
ZHANG W, HAN Y L, PAN B B, et al. Journal of Ceramics, 2008, 29(1): 19-23.
- [2] 陈国华, 刘心宇. 堇青石基玻璃陶瓷的制备与展望[J]. 中国陶瓷工业, 2002, 9(4): 1-4.
CHENG G H, LIU X Y. China Ceramic Industry, 2002, 9(4): 1-4.
- [3] 江伟辉, 余琴仙, 苗立锋, 等. 不同原料及合成温度对合成堇青石膨胀系数的影响[J]. 陶瓷学报, 2009, 30(3): 318-320.
JIANG W H, YU Q X, MIAO L F, et al. Journal of Ceramics, 2009, 30(3): 318-320.
- [4] JANKOVIC-CASTVAN I, LAZAREVIC S, TANASKOVIC D, et al. Phase transformation in cordierite gel synthesized by non-hydrolytic sol-gel route [J]. Ceramics International, 2007, 33(7): 1263-1268.
- [5] TUROVA N Y. The Chemistry of Metal Alkoxides [M]. Kluwer



其中, R、R'均为C₂H₅。

- Academic Publishers, 2002.
- [6]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, 2004, 22(6): 35-38.
- HUANG S F, HOU W P, WANG Y Z, et al. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2004, 22(6): 35-38.
- [7]SADHANA R. Estimation of crystallinity in fly ash-based zeolite-A using XRD and IR spectroscopy [J]. Current Science, 2005, 89(12): 2147-2151.
- [8]CLAYDEN N J, ESPOSITO S, ARONNE A, et al. Solid state ^{27}Al NMR and FTIR study of lanthanum aluminosilicate glasses [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1999, 258(1): 11-19.
- [9]PETROVIC R, JANACKOVIC D J, BOZOVIC B, et al. Densification and crystallization behaviour of colloidal cordierite-type gels [J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 2001, 65(5): 335-343.
- [10]CURRIU R J P, LECLERCQ D, LEFEVRE L, et al. Preparation of monolithic gels from silicon halides by a non-hydrolytic sol-gel process [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992, 146(2-3): 301-303.
- [11]GUPTA P, DILLON A C, BRACKER A S, et al. FTIR studies of H_2O and D_2O decomposition on porous silicon surfaces [J]. Surfaces Science, 1991, 245(3): 360-372.
- [12]AKCAY M. FT-IR spectroscopic investigation of the adsorption pyridine on the raw sepiolite and Fe-pillared sepiolite from Anatolia [J]. Journal of Molecular Structure, 2004, 694(1): 21-26.
- [13]ZHU H, BU L, WEI Z. Synthesis, characterization and antibacterial study of Co(II), Ni(II), Zn(II) and Cu(II) complexes of methyl 2-{1-[(Z)-3-methyl-5-oxo-1-phenyl-4, 5-dihydro-1H-pyrazol-4-yl-idene]ethylamino}-3-phenylpropanoate [J]. Asian Journal of Chemistry, 2011, 23(5): 2229-2230.
- [14]CHTOUROU M, ABDELHEDI R, FRIKHA M H, et al. Solvent free synthesis of 1, 3-diaryl-2-propenones catalyzed by commercial acid-clays under ultrasound irradiation [J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2010, 17(1): 246-249.
- [15]HUANG F, ZHANG R, YI Y, et al. Comparison of physicochemical properties and immunomodulatory activity of polysaccharides from fresh and dried litchi pulp [J]. Molecules, 2014, 19(4): 3909-3925.
- [16]FAN Yuhua, BI Caifeng, LI Jinying. Synthesis and characterization of $\text{UO}_2(\text{II})$ and $\text{Th}(\text{IV})$ binuclear complexes with O-vanillylidene anthranilic acid[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2002, 254(3): 641-644.
- [17]GOREN R, OZGUR C, GOCMEZ H, et al. The preparation of cordierite from talc, fly ash, fused silica and alumina mixtures [J]. Ceramics International, 2006, 32(1): 53-56.
- [18]GOREN R, GOCMEZ H, OZGUR C, et al. Synthesis of cordierite powder from talc, diatomite and alumina[J]. Ceramics International, 2006, 32(4): 407-409.