

文章编号: 1000-324X(2005)01-0205-05

Na₂O-B₂O₃-SiO₂-SnO₂ 系统的分相与析晶

张文丽^{1,2}, 金建国¹, 张晓丽¹

(1. 河北理工大学材料学院, 唐山 063009; 2. 中国矿业大学化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘 要: 对 Na₂O-B₂O₃-SiO₂-SnO₂ 四元系统的分相与析晶进行了探讨. 通过对不同组成点在热处理、化学处理各阶段的试样进行能谱分析、XRD 分析及 SEM 分析, 确认了 SnO₂ 分布在分相结构中的富硼碱相中; 在该系统中 SnO₂ 晶体的析出有赖于分相过程; 分相结构尺度限制了 SnO₂ 的析晶尺寸. 试验结果表明, 通过控制分相结构得到了负载于多孔高硅载体的纳米尺寸的 SnO₂ 材料. 该材料具有较高的 CO 氧化催化活性.

关 键 词: Na₂O-B₂O₃-SiO₂-SnO₂ 系; 纳米 SnO₂; 析晶; 分相

中图分类号: TQ 174 **文献标识码:** A

1 引言

纳米 SnO₂ 作为一种功能材料在气敏、湿敏、光学技术、半导体技术、催化剂等方面具有广泛的应用前景^[1,2]. 熔融-分相法制备纳米 SnO₂ 材料是一种有着良好工业化推广前景的新型制备方法. 该方法以 Na₂O-B₂O₃-SiO₂-SnO₂ 四元系统的分相现象为基础, 制备原理是通过控制分相结构的尺度来控制 SnO₂ 晶体的析出和晶粒尺寸. 本文着重研究了 Na₂O-B₂O₃-SiO₂-SnO₂ 四元系统的分相现象和分相对 SnO₂ 析晶的影响.

2 实验部分

把 8~14wt% 的 SnO₂ 加入到 Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 系基本组成中, 基本组成在 Na₂O-B₂O₃-SiO₂ 三元相图的分相区域内及附近选取见图 1^[3]. 经熔制、淬冷、热处理使其分相与析晶、化学处理去除富碱相等得到样品.

采用 BDX-3200 型 X 射线粉末衍射仪 (铜靶) 对试样进行物相组成分析. 用 KYKY-2800B 型扫描电镜对试样的晶粒、孔径大小及其分布状态等微观结构进行观察. 并用 KYKY-2800B 型能谱分析仪测定试样微区的化学组成.

收稿日期: 2003-11-24, 收到修改稿日期: 2004-01-18

基金项目: 河北省自然科学基金 (502270)

作者简介: 张文丽 (1957-), 女, 教授. E-mail: Zhwl@heut.edu.cn

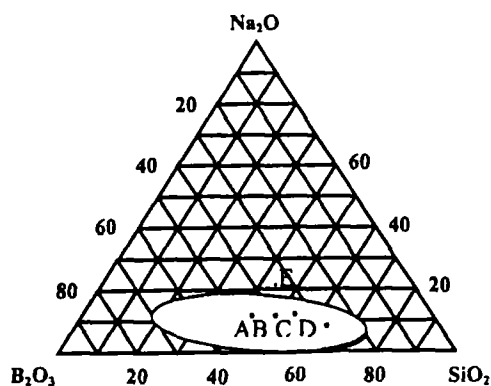


图 1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 玻璃系统不混溶区
Fig. 1 Region of immiscibility in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass system

3 结果和讨论

3.1 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$ 系统的分相

分别在 $560\sim 680^\circ\text{C}$ 的不同温度下保温 2h 对试样进行热处理, A、B、C、D 样品(见图 1) 随热处理温度的升高, 试样逐步由透明变为白色乳浊, 且随试样 SiO_2 含量的升高乳浊逐步减弱, 而位于分相区域外的 E 始终为透明状. 在 620°C 保温 2h 进行热处理, 试样经化学处理去除富碱相后的失重率如表 1.

上述结果说明, 当基本组成点位于玻璃分相区域之外时未出现分相. 位于分相区域内时随组成中 Na_2O 、 B_2O_3 含量的减少, 富钠硼相的比例降低, 失重率减小, 乳浊程度降低, 即分相程度越来越小, 分相尺度也逐步减小.

表 1 组成对玻璃分相的影响

Table 1 Effects of components on phase separation in glass

Formula	A	B	C	D	E
Loss weightation/%	42.03	32.15	31.57	30.29	1.47

对基本组成为 A 引入 $8\text{wt}\%\text{SnO}_2$ 的试样和未引入 SnO_2 的试样在相同的条件下进行热处理和化学处理后, 在扫描电镜下观察其形貌, 见图 2. SnO_2 的引入使分相结构的尺度明显减小, 这是由于 SnO_2 以四配位的形式参与玻璃网络结构, 使玻璃网络联结程度提高, 粘度增加, 质点迁移困难所致. 既 SnO_2 的引入对分相有阻碍作用.

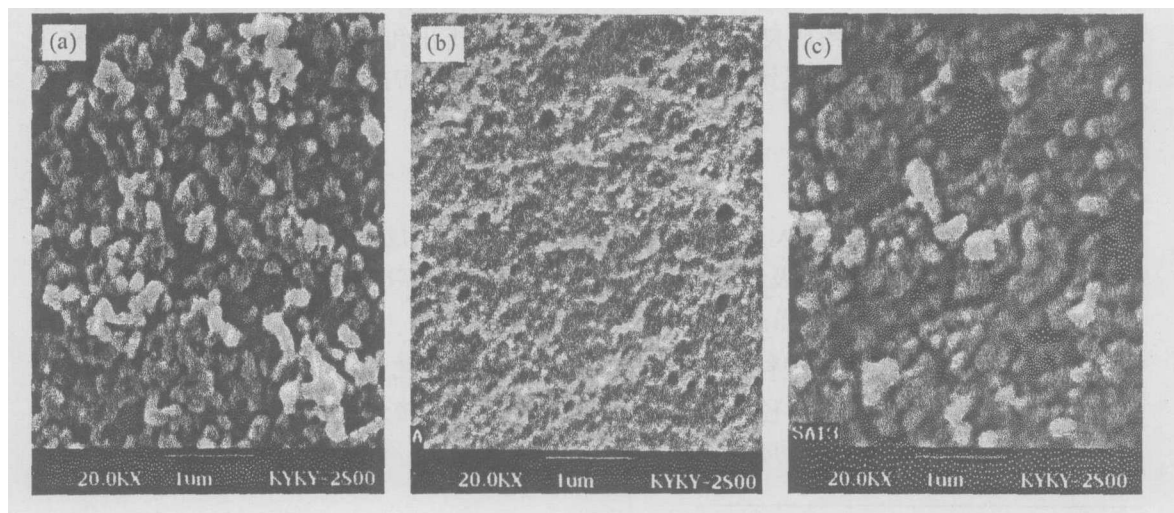


图 2 试样的 SEM 照片

Fig. 2 SEM patterns of the samples

(a) Without SnO_2 $580^\circ\text{C}/2\text{h}$; (b) With $8\%\text{SnO}_2$ $580^\circ\text{C}/2\text{h}$; (c) With $8\%\text{SnO}_2$ $620^\circ\text{C}/2\text{h}$

由于 SnO_2 以 $[\text{SnO}_4]$ 形式参与玻璃网络, 导致粘度升高, 该系统中 SnO_2 析出较困难, 析出温度较高, A 试样在 620°C 热处理 2h 方能析出 SnO_2 .

分别对在 580°C 热处理未析晶的 A 试样和在 620°C 热处理已有 SnO_2 析晶的 A 试样经化学处理后进行能谱分析, 其结果如图 3 所示.

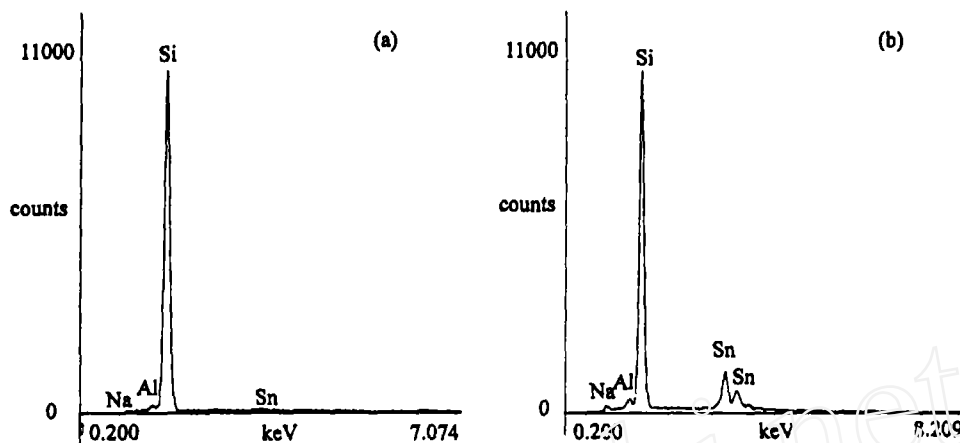


图 3 化学处理后试样的能谱分析图样

Fig. 3 EDAX analysis of the sample heat-treated at different conditions after chemical treatment
(a) $580^\circ\text{C}/2\text{h}$; (b) $620^\circ\text{C}/2\text{h}$

由能谱分析可知, 未析晶试样 SnO_2 的含量低, 已析晶试样 SnO_2 的含量与初始加入量相当. 这表明在分相过程中 SnO_2 积聚于富碱硼相并共同形成玻璃, 若热处理温度过低 SnO_2 未能析晶, 则在化学处理过程中 SnO_2 随富碱硼相一起被洗掉; 温度升高, SnO_2 从富碱硼相析出, 由于 SnO_2 为中性氧化物不易被酸腐蚀, 化学处理后 SnO_2 不会随着富碱相流失. 这证明了在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$ 系统的分相结构中 SnO_2 富集在富碱硼相中.

上述结果说明 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$ 系统的分相规律大致与 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系统相同. 即随硅含量的增加, 富碱硼相量的降低, 分相的尺度减小. SnO_2 积聚在分相结构的富碱硼相中, SnO_2 的加入对分相过程有阻碍作用.

3.2 分相对 SnO_2 析晶的影响

对在各个温度下热处理后的试样进行 XRD 分析, 位于分相区内 Na_2O 、 B_2O_3 含量较低的 B、C、D 试样均未有 SnO_2 析出; Na_2O 、 B_2O_3 含量较高的 A 试样在 620°C 热处理 2h 方能析出 SnO_2 . 这是由于 SnO_2 的引入使玻璃网络联接程度提高, 质点迁移困难, 在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$ 系统中 SnO_2 析出温度较高, 且随试样中 Na_2O 、 B_2O_3 含量的降低 SnO_2 析出温度升高, 对于 Na_2O 、 B_2O_3 含量较低的组成在分相温度区间不能析出 SnO_2 .

对于与分相区域内 A 点的 Na_2O 、 B_2O_3 含量相同位于分相区域外的 E 点, 在加入同等含量的 SnO_2 后再经相同的热处理 ($620^\circ\text{C}/2\text{h}$), E 的外观为无色透明, 由表 1 可见, 未表现出富碱硼相的分离, 既未发生玻璃分相. X-ray 衍射结果表明 (图 4) E 未有晶相析出, 而此时 A 已有 SnO_2 析出. 这表明玻璃分相对 SnO_2 析晶有明显的影响, 分相促进了 SnO_2 的析晶. 这是由于玻璃分相形成大量的分相界面, 成为非均态核化成核界面, 促进了 SnO_2 析出; SnO_2 积聚于分相结构的富碱硼相中, 这样易形成过饱和, 利于 SnO_2 的析出; 且富碱硼相的玻璃粘度远小于母相, 质点的迁移能力增大, SnO_2 的析晶速率提高. 既分相明显促

进了 SnO_2 的析晶。

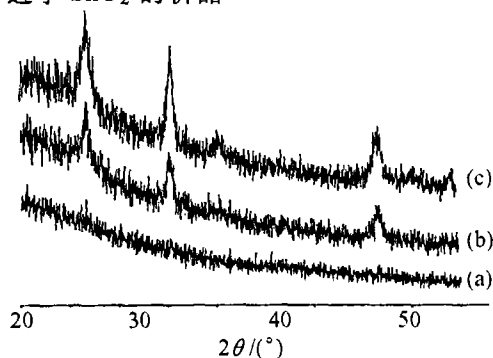


图 4 试样的 X-ray 衍射图谱

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the sample

(a) E 620°C/2h; (b) A 620°C/2h; (c) A 620°C/8h

3.3 负载型纳米 SnO_2 的催化性能

对制得的负载于多孔富硅玻璃体的纳米 SnO_2 对 CO 氧化催化性能进行了测试。将还原窑炉的废烟气(含 ~3%CO)与空气(氧化剂)按 1:1 的比例混合,在连续流动的反应装置上进行 CO 氧化反应,气体总流速为 100mL/min,负载型纳米 SnO_2 的装载量为 8g。经 GC4085 型气相色谱仪测定反应前后 CO 的含量。

表 2 列出在不同温度下,熔融-分相法制备的负载型纳米 SnO_2 材料的催化氧化 CO 的转化率。

表 2 负载型 SnO_2 的催化性能

Table 2 Catalytic activity of loaded SnO_2

Temperature/°C	75	100	125	150
CO conversion/%	50.0	73.3	89.4	100

在 150°C 时 CO 即可全部分解,说明负载型纳米 SnO_2 具有较高的 CO 氧化催化活性。该材料有可能用于工业废气、汽车尾气及其它 CO 含废气的处理。

4 结论

研究表明,在 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$ 四元系统中仍存在玻璃分相区域, SnO_2 含量在 8~10wt% 的范围内与 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系相对应,分相规律也大致相同。既随 SiO_2 含量的增加,分相的尺度减小,富碱硼相的量降低。 SnO_2 的加入对分相有抑制作用。 SnO_2 分布在分相结构的富碱硼相中。对 Na_2O 、 B_2O_3 含量较高组成的点位于分相区内的试样在 620°C 方可析出 SnO_2 晶体。而 Na_2O 、 B_2O_3 含量相同组成点位于分相区外的试样始终未有晶体析出。这是由于分相界面形成非均态核化位置,积聚效应形成的 SnO_2 过饱和,以及富碱硼相相对于母相的低粘度形成 SnO_2 析晶速率增大等,使得分相对析晶有明显的促进作用。并且分相结构尺度限制了 SnO_2 的析晶尺寸,通过控制分相结构可得到负载于多孔富硅载体的纳米尺寸的 SnO_2 材料。负载型纳米 SnO_2 具有较高的 CO 氧化活性,有望用于含 CO 的

废气处理等.

参考文献

- [1] Gouvea D, Varela J A, Longo E, *et al.* *Eur J Solid State Inorg Chem*, 1993, **30** (9): 915-927.
- [2] Orel B, Stangar U L, Ordal Z C, *et al.* *J Non-crystalline Solids*, 1994, **167** (3): 272-288.
- [3] Vogel W 著. 谢于深译. 玻璃化学. 北京: 轻工业出版社, 1983. 131.

Phase Separation and Crystallization of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$ System

ZHANG Wen-Li^{1,2}, JIN Jian-Guo¹, ZHANG Xiao-Li¹

(1. Hebei Polytechnic University, Tangshan 063009 China; 2. China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Phase separation and crystallization of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$ system were discussed. Samples of different component points in every stage of thermal treatment and chemistry dealing were analysed by EDAX, XRD and SEM. The results show that SnO_2 distributes in boron-alkali-rich phase separation area; the growth of SnO_2 crystal in the system depends on phase separation process; the crystallization size of SnO_2 is restrained by the scale of the phase separation structure. The nanometer- SnO_2 material, loaded on silicon-rich porous carrier, can be obtained by controlling phase separation structure. This material has a good ability in CO catalyst activity.

Key words $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{SnO}_2$ system; nanometer- SnO_2 ; crystallization; melt-phase