

DOI: 10.3976/j.issn.1002-4026.2011.06.009

溶胶-凝胶法合成堇青石的研究进展

陈立宗¹, 徐静², 吴守平², 田清波²

(1. 山东省分析测试中心, 山东 济南 250014; 2. 山东建筑大学材料科学与工程学院, 山东 济南 250101)

摘要: 用溶胶-凝胶法合成的堇青石材料热膨胀系数、介电性低, 化学稳定性高, 广泛应用于电子器件、低温热辐射材料等高新技术领域。本文综述了工艺条件、元素掺杂对堇青石材料的合成与性能的影响, 并对近期的研究热点进行了展望。

关键词: 溶胶-凝胶法; 堇青石; 制备及性能; 研究进展

中图分类号: TQ174 文献标识码: A 文章编号: 1002-4026(2011)06-0030-06

Research advances of sol-gel technology based cordierite material synthesis

CHEN Li-zong¹, XU Jing², WU Shou-ping², TIAN Qing-bo²

(1. Shandong Analysis and Test Center, Jinan 250014, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China)

Abstract: Sol-gel technology synthesized cordierite material has such positives as low thermal expansion coefficient, low dielectric properties and high chemical stability, so such material can be widely applied in electronic components and low-temperature thermal radiation materials. This paper surveys the influences of technological conditions and elements addition on the synthesis and properties of cordierite materials and presents the prospect of recent research focuses.

Key words: sol-gel technology; cordierite; preparation and properties; research advances

堇青石由于具有介电常数低, 与 Si 相当的低热膨胀系数、高电阻率以及良好的化学稳定性, 广泛应用于对热震性和热膨胀要求严格的场合, 例如高温炉、窑的窑具, 电子器件, 微电子封装, 生物陶瓷, 低温热辐射材料等。因此, 作为结构及功能材料^[1]的堇青石越来越成为现代工业中的一种重要材料而倍受世界各国的重视。

堇青石的化学式为 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, 理论化学组成(质量分数)为: MgO (13.7%); Al_2O_3 (34.9%); SiO_2 (51.4%), 其熔点为 1460°C , 合成温度范围非常窄(仅 25°C)。目前制备堇青石的方法主要有固相合成法、水热合成法、助溶剂单晶生长法、玻璃反玻化法、溶胶-凝胶法等^[2]。其中溶胶-凝胶法尽管存在着成本高、生产周期长、干燥时易收缩等不足, 但由于具有化学计量准确、操作简单、反应过程易于控制、烧结温度低、产品纯度高、颗粒尺寸小、分布均匀^[3-4]等优点, 在材料制备中得到了广泛应用。

收稿日期: 2011-07-26

基金项目: 山东省中青年科学家奖励基金项目(BS2009CL050)

作者简介: 陈立宗(1971-), 男, 硕士, 研究方向为材料加工工程。Email: chenlz@keylab.net

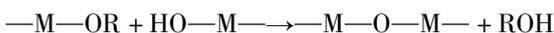
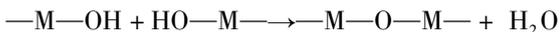
1 溶胶-凝胶法原理

溶胶-凝胶技术是用含高活性组分的化合物为前驱体,在液相条件下通过水解、缩合化学反应,形成透明稳定的溶胶,然后经陈化,凝胶胶粒间缓慢聚合,发展为三维网络结构的凝胶^[5]。其最基本的反应是:

(1) 水解反应:



(2) 缩合反应:



上述反映可能同时进行,从而可能存在多种中间产物,因此其过程非常复杂。影响凝胶过程的主要因素有 pH 值、水解的水量、温度等,控制反应条件可以改变凝胶结构。

目前溶胶-凝胶法的具体工艺或技术相当多,但按其产生溶胶-凝胶过程不外乎三种类型:传统胶体型、无机聚合物型和络合物型。基于醇盐溶液凝胶化制备凝胶的典型工艺过程见图 1。

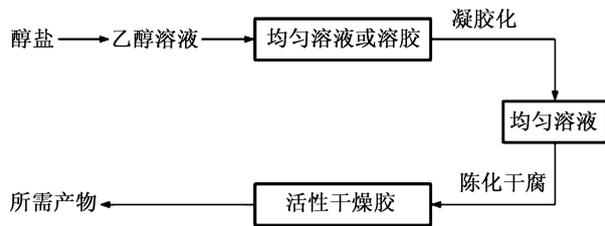


图 1 醇盐的溶胶-凝胶工艺过程

Fig. 1 Sol-gel technological process of alkoxide

2 溶胶-凝胶法合成堇青石的现状

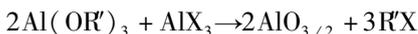
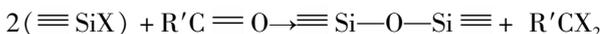
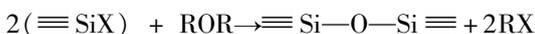
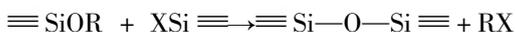
国内外学者对溶胶-凝胶法合成堇青石进行了深入的研究,在制备工艺及工艺改进、合成材料性能等方面取得了较大的进展。

2.1 溶胶-凝胶法合成堇青石的工艺研究

采用溶胶-凝胶法合成堇青石,通过采用不同的原料及配比、合成工艺和烧结温度,研究其物相组成和反应机理,进一步讨论对其性能的影响。Naska Kanti M 等^[6]利用废弃物稻壳灰为硅源,添加适量的 $Al(NO_3)_3$ 和 $Mg(NO_3)_2$,利用溶胶-凝胶法制备溶胶前驱物,然后加入氨水进行中和得到凝胶,经过干燥后在 $1400\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结得到高纯堇青石,其平均粒度在 180 nm 左右。黄世峰等^[7]用溶胶-凝胶法在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,便可合成高纯高稳定的纳米 α -堇青石粉体,较传统方法降低了约 $150\text{ }^\circ\text{C}$,其形成过程为:非晶态 $\rightarrow \mu$ -堇青石 $\rightarrow \alpha$ -堇青石。利用 X 射线宽化分析法,根据 Scherrer 公式 $D = k\lambda / \beta \cos\theta$,计算出所得堇青石纳米晶粉体的平均晶粒尺寸为 51.33 nm 。研究表明溶胶-凝胶法可显著地降低堇青石烧结温度,促进烧结致密化,拓宽烧结温度范围,并通过控反应条件得到纳米级的高性能粉体。张昭瑞等^[8]采用溶胶-凝胶法制备 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系低温共烧陶瓷 (LTCC) 基板粉料的先驱体,经 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧制得 LTCC 基板粉体,样品在 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $940\text{ }^\circ\text{C}$ 下烧结可制得多晶相、具有孤岛结构的 LTCC 基板。添加适量 TiO_2 和 CuO ,经 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 烧结制成的 LTCC 基板样品主晶相为堇青石,绝缘电阻率为 $1.4 \times 10^{14}\ \Omega \cdot \text{cm}$, 1 MHz 下介质损耗为 0.01% ,介电常数为 5.44 。王寒风等^[9]用溶胶-凝胶法制备堇青石粉体,发现水的量和溶液的 pH 值对水解反应有较大的影响,进而影响到溶胶-凝胶过程。当滴加氨水或硝酸至 pH 值为 7 时,其完全形成凝胶所用时间最长为 312 s 。同时发现不同 pH 值影响一次粒子的聚集速度、制备粉体的比表面积和粒径。从粒度分布图可以看出中性溶胶制备出的粉体粒径要小于由酸性和碱性溶胶制备出的粉体。当溶胶的 pH 值为 7 时,粉体可以在较宽的烧结温度范围内 ($950 \sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$) 获得致密化陶瓷,同时可显著降低析出温度,最终获得了介电系数约为 4 (1 MHz),损耗约为 0.001 的低介电系数堇青石材料。

在水解溶胶-凝胶工艺中由于醇盐的水解速率不同往往容易产生沉淀。采用非水解溶胶-凝胶法,使非质子溶液中的前驱体直接缩合,可以在一定程度上改善醇盐的水解,避免沉淀的产生。非水解溶胶-凝胶过程^[10-12]包括醇盐与某些元素的卤化物 (Al, Si, Ti 等),或者卤化物和有机含氧化合物之间的反应(醚、醛、

酮等)。在反应过程中 O—R 键断裂,形成氧桥(—O—)和卤代烃。反应如下^[10]:



I. Janković-Častvan 等^[13]以金属氯化物和醇的前驱体为原料采用非水解溶胶-凝胶法合成了堇青石。在 1 200 ~ 1 300 °C 的温度区间 μ -堇青石转变成 α -堇青石,同时伴随着尖晶石和无定形 SiO_2 的反应。堇青石材料的介电常数随着它的烧结温度的变化而变化,在频率为 1 MHz 时,当温度从 1 400 °C 升高到 1 450 °C 时介电常数从 3.78 升高到 5.18。

2.2 元素掺杂对堇青石合成与性能的影响

在氧化物体系中,堇青石是热膨胀系数较低的晶体,但其强度、刚度和硬度均较低,是堇青石应用中的一个显著弱点。这些都与堇青石晶体疏松的结构有关,特别是六元环中的大通道(0.56 nm),可以使半径较大的离子、分子进入,如 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 H_2O 造成六元环畸变,另外其它与 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 和 Si^{4+} 尺寸相当的离子可以将其置换。这种行为可能导致堇青石的热性能、介电性能和机械性能的改变,因此通常采用元素掺杂改善晶体的烧结特性和析晶性能。

T. Sei 等^[14]以金属醇盐为原料,研究了硼元素对堇青石烧结性能的影响。旋转核磁共振图谱表明,在 300°C 以下硼阻碍了 Si-O-Al 网状结构的形成,在 700 ~ 800 °C 破坏了网状结构,从而使得玻璃具有良好的均匀性和流动性,有利于 α -堇青石在 800 ~ 850 °C 析晶。掺杂适量的 B_2O_3 显著降低了其他方法合成堇青石所需的一般温度(1 200 ~ 1 450 °C)。Sen Mei 等^[15]用溶胶-凝胶法合成堇青石时,运用 Kissinger 方程计算了加入不同含量 P_2O_5 时的活化能,当掺杂量从 1.77% 变化到 9.74% 时,能量从 109 kJ/mol 变化到 701 kJ/mol,具有一个向高含量非稳定态发展的趋势,这也证实了随着掺杂量的增加,活化能增加。研究表明掺杂少量的 P_2O_5 促进了 μ -堇青石转变成 α -堇青石,而在含量较高时会出现非稳定态的影响。 P_2O_5 在合成堇青石反应中的作用可以归因于 P_2O_5 晶核、莫来石与 $x\text{MgO} - \text{P}_2\text{O}_5$ ($x = 3, 2, 1$) 基化合物的形成。Luo Linghong 等^[16]研究了溶胶-凝胶法制备掺杂 B_2O_3 和 P_2O_5 的堇青石的微观结构。SEM 和 TEM 结果表明经过 1 000 °C 烧结的样品具有粒状和杆状两种无定形形态,平均尺寸在 100 ~ 200 nm 之间。该材料具有低介电常数、低损耗系数并且能与高导电的金属片如 Au, Ag / Pd, Cu 在低温下(1 000 °C 以下)共烧,可以作为高频 MLCIs 材料。研究表明掺杂适量的 B_2O_3 和 P_2O_5 降低了堇青石的烧结温度和粉体粒度,并且有利于与其他金属材料复合。Wang Shaohong 等^[17]将硝酸镁、硝酸铝、TEOS 溶解于脱水乙醇中,滴加氢氧化铵和含有少量 Bi_2O_3 的乙醇溶液直至形成凝胶(pH = 6 ~ 7),在 900 °C 煅烧出现亚稳态的 μ -堇青石并且在 950 °C 转变成稳定态的 α -堇青石。堇青石粉末平均尺寸是 474 nm 且分布均匀,经 950 °C 烧结后只有六方 α 相稳定存在。烧结的致密化过程主要发生在 800 ~ 930 °C 的温度范围,并且遵循粘性流动原理。在高频(1.5 GHz)时,烧结体的介电常数是 4.2,介电损失低于 0.001。该研究中得到的堇青石能应用于高频电子领域如高频片式电感和包装。

3 堇青石的近期研究热点

目前,堇青石的研究热点主要有如何提高其红外辐射特性、将其作为催化剂的载体以及与其他物质相复合制备性能更好的复合材料等。

3.1 堇青石作为红外辐射材料的研究及应用

多数材料的红外辐射是因其粒子转动或振动引起偶极矩变化而产生的。根据振动对称性选择定则,粒子振动时的对称性越低,偶极矩的变化就越大,其红外辐射就越强。同核双原子分子中的电子呈对称分布,无固有偶极矩;异核双原子分子中的电子分布呈某种非对称性,有固有偶极矩,当这样的分子与红外辐射场相互作用时,会导致周围红外辐射场的变化,产生红外光谱。多原子分子的情况则要复杂一些,它产生红外光谱的条件并不取决于有无固有偶极矩,而决定于状态改变时偶极矩的变化。陶瓷材料是由多原子组成的大分子结构的物质,多原子在振动过程中易改变分子的对称性而使偶极矩发生变化。因此,许多陶瓷材料都具有较高的辐射率^[18]。

堇青石属于硅酸盐陶瓷中的一种,从其结构来看,堇青石的晶体结构为斜方晶系,化学组成为 $Mg_2Al_3[AlSi_3O_8]$,每个晶体学晶胞包括4个化学式,其基本构造单元为硅氧四面体和铝氧四面体相互关联组成的六方环,六方环沿c轴排列,上下两个环错动排列,环间由Al, Mg连接,为了保持电价平衡,要求平均每一个六方环结构单元中,有一个硅氧四面体被铝氧四面体所取代。因而对称性降低为斜方晶系。另一方面,构成堇青石的六元环沿c轴方向平行排列形成沿c轴的通道,通道内具有较大的空间,其大小足以容纳水分子。因此,堇青石属结构不紧密晶体,过渡元素氧化物可固溶于其中并引起晶格畸变,从而降低了离子振动时的对称性。由于其结构特点,决定了堇青石具有较高的红外辐射率,尤其是在中红外区^[18]。

国内外许多学者对堇青石体系红外辐射材料进行了研究,饶瑞、崔万秋等^[19-20]利用堇青石与其它物质相复合,改善了材料的红外辐射性能;潘儒宗、赤泽敏之等^[20]通过与不同过渡金属离子的固溶,提高了堇青石体系材料的红外辐射性能;自1997年以来,日本出现了大量的具有远红外辐射、抑菌等新型功能的内墙涂料的专利报道^[21]。

使用溶胶-凝胶工艺制备出来的堇青石,其法向全波段发射率能达到0.84以上,尤其是在8 μm 以上的红外波段,红外辐射率基本在0.9以上。刘晓芳等^[22]对液相溶胶-凝胶法和固相法合成的堇青石进行了比较,结果发现,液相合成的样品红外发射率普遍高于固相合成的样品,并且采用液相法时的合成温度显著降低。采用液相合成法来制备高红外发射率堇青石应该成为以后发展的方向,但应在降低成本上取得突破。

3.2 堇青石作为催化剂载体的研究

堇青石由于具有良好的吸附性能,与各种催化剂活性组分的匹配性良好,以及孔壁薄、几何表面积大等特点,可用于制备多孔材料如蜂窝陶瓷和泡沫陶瓷,作为净化废气的理想催化剂载体和过滤装置,用于汽车尾气净化、金属熔体过滤、超细粒子过滤、催化燃烧、热交换等化学加工过程^[23-24]。

董国君等^[25]采用溶胶-凝胶法制备了不同硅铝配比的 $CuO/SiO_2-Al_2O_3$ /堇青石催化剂,研究表明堇青石热膨胀系数低、结构疏松、吸水性强,有利于增大有效面积和催化剂的附着力,适合于作该催化剂载体。曹大勇^[26]在 Al_2O_3/CC 载体的制备过程中,采用多种扩孔方法对堇青石载体进行改性,与物理扩孔处理相比,化学扩孔由于增加了堇青石本身的孔道而显示出较好的扩孔效果。M Fuji 等^[27]采用原位凝固技术,制备了性能较好的高温除尘用堇青石过滤器;Park Jai-Koo 等^[28]则采用机械泡沫法制备了高性能的堇青石多孔陶瓷柴油过滤器。另外,唐晶晶^[29], Zhou Tieqiao^[30], Hung Changmao^[31]等人也在利用堇青石制备催化剂领域进行了大量研究。

3.3 堇青石与其他材料的复合

由于单一材料的性能不能完全满足实际使用过程中各种条件的要求,因此堇青石与其他材料的复合成为研究中的一个热点。

陈国华^[32]用真空热压烧结法制备 AlN 堇青石玻璃陶瓷复合材料。通过研究样品的显微组织与力学性能,得到了 AlN 加入量和温度对样品的相对密度、抗弯强度和断裂韧性等性能的影响关系。宋国卫^[33]用溶胶-凝胶法在1200 $^{\circ}C$ 合成了不同配比的高纯、超细、高活性堇青石-莫来石超细微粉,探讨热处理温度对纳米晶型生成的影响,并对由该复合材料制成试样气孔率、吸水率、体积密度、热膨胀系数、介电常数等进

行测试,进一步探讨温度、材料组成对复合材料烧结性能及电性能的影响。

4 结语

溶胶-凝胶法能够制备性能优异的堇青石材料,如在电力电子工业领域用于制造各种类型的电路板、绝缘体、电容器、滤波器和混频器等,在红外辐射材料、生物材料等方面也具有较大的应用潜力。溶胶-凝胶法制备堇青石材料在以下三个方面有待于进一步研究:

(1)工业化生产堇青石,大多以高岭土、滑石或化学高纯氧化物为原料,采用高温固相反应法合成。该方法具有生产工艺简单、生产效率高、适合大规模生产等优点;但主要缺点是合成温度高、能源消耗大、烧结温区非常窄、不易烧结。与高温固相反应法相比,溶胶-凝胶法具有合成温度低、烧结范围较宽、产品纯度高、粒度均匀、细小等优点,然而工艺要求严格,合成过程复杂,原料多为有机化合物,价格昂贵,生产周期较长,因此研究出溶胶-凝胶法工业化生产堇青石的工艺流程,努力降低合成温度,进一步拓宽烧结温度范围,降低生产成本,缩短生产周期,是今后研究中的一个重要方向。

(2)在堇青石的研究中,一般以降低其热膨胀系数和改善各向异性的热效应为主要目标,而忽视了对其强度、硬度和刚度等力学性能方面的研究,已报道的有关离子掺杂改性堇青石的研究中,很少有关于机械性能方面的报道;另一些主要研究以增强、增韧的方式提高堇青石的强度,而忽视了第二相对其热性能的影响,如在堇青石中添加 SiC, AlN 可以提高强度,但对其热膨胀系数的影响却未见报道。这种单方面的研究不利于堇青石综合性能的提高和进一步应用,因此应注重其结构和功能两方面的研究。

(3)在通过元素掺杂改善堇青石性能方面,元素多为单一组元;同时,各种元素掺杂对堇青石性能影响的相关机理尚不十分清楚。因此应注重元素掺杂对堇青石红外辐射、催化性能、生物性能等方面的影响,并积极研究堇青石与其他物质的复合,拓展堇青石的应用领域,进一步从过去的耐高温、抗热震向现在的医疗保健、催化活性等高新领域延伸,并重视常温下堇青石产品的开发与应用。

参考文献:

- [1]徐晓虹,吴建锋,孙淑珍,等. 用累托石和滑石粉合成堇青石的研究[J]. 硅酸盐学报, 2002, 10(5): 30-34.
- [2]陈玉清,吴皆正,王连星. 堇青石的合成及应用[J]. 中国陶瓷, 1992, 28(5): 38-43.
- [3] ISMAIL M U, TSUNATORI H, NAKAI Z. Preparation of mullite cordierite composite powders by the sol-gel method; its characteristics and sintering[J]. J Am Ceram Soc, 1990, 73(3): 537-543.
- [4]徐如人,庞文琴. 无机合成与制备化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001: 6.
- [5] DISICH H, HINZ P. History and principles of the sol-gel process and some new multicomponent oxide coatings[J]. J Non-Cryst Solids, 1982, 48(1): 11-16.
- [6] NASKA KANTI M, CHATTERJEE M. A novel process for the synthesis of cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) powders from rice huskashand other sonites of silie and their comparative study[J]. J Eur Ceram Soc, 2004, 24(13): 3499-3508.
- [7]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, (6): 35-38.
- [8]张昭瑞,纪箴,王燕斌. 溶胶-凝胶法制备 $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ 系 LTCC 基板材料及其结构性能研究[J]. 功能材料, 2008, 39(1): 72-78.
- [9]王寒风,周和平,王少洪. 溶胶凝胶过程的控制因素对堇青石制备的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(8): 487-490.
- [10] ACOSTA S, CURRIU R J P, LECLERCQ D, et al. Preparation of alumina gels by a non-hydrolytic sol-gel processing method [J]. J Non-Cryst Solids, 1994, 170(3): 234-243.
- [11] ARNAL P, CURRIU R J P, LECLERCQ D, et al. Preparation of anatase, brookite and rutile at low temperature by non-hydrolytic sol-gel methods[J]. J Mater Chem, 1996, 6: 1925-1932.

- [12] 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]. *J Non-Cryst Solids*, 1992, 146: 301–303.
- [13] JANKOVIĆ-ČASTVAN I, LAZAREVI S, TANASKOVI D, et al. Phase transformation in cordierite gel synthesized by non-hydrolytic sol-gel route[J]. *Ceram Inter*, 2007, 33(7): 1263–1268.
- [14] SEI T, ETO K, TSUCHIYA T. The role of boron in low-temperature synthesis of indialite (α - $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) by sol-gel process [J]. *J Mater Sci*, 1997, 32(11): 3013–3019.
- [15] SEN MEI, YANG JUAN, FERREIRA J M F. Microstructural evolution in sol-gel derived P_2O_5 -doped cordierite powders[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2000, 20(12): 2191–2197.
- [16] LUO LINGHONG, ZHOU HEPING, XU CHEN. Microstructural development on sol-gel derived cordierite ceramics doped B_2O_3 and P_2O_5 [J]. *Mater Sci Eng: B*, 2003, 99(1–3): 348–351.
- [17] WANG S H, ZHOU H P. Sintering characteristics and crystallization for sol-gel derived powders for low-dielectric and low-temperature sintering ceramics [J]. *J Mater Sci: materials in electronics*, 2004, 15(1): 55–59.
- [18] 饶瑞,孙国才,崔万秋. 堇青石在红外辐射陶瓷材料中的应用[J]. *中国陶瓷*, 1998, 34(2): 39–41.
- [19] 饶瑞,孙国才,崔万秋. Fe_2O_3 -堇青石系红外辐射陶瓷的结构与性能研究[J]. *中国陶瓷*, 1998, 34(6): 1–4.
- [20] 崔万秋. 碳化钛-堇青石复相导电型陶瓷结构与红外辐射特性的研究[J]. *红外与毫米波学报*, 1994, 13(2): 89–94.
- [21] 任晓辉,张旭东,何文,等. 堇青石红外辐射特性及其应用[J]. *山东轻工业学院学报*, 2007, 21(4): 47–50.
- [22] 刘晓芳,张枫. 合成方法对堇青石的结构和红外辐射性能的影响[J]. *陶瓷学报*, 2002, 23(2): 99–102.
- [23] GONZÁLEZ-VELASCO J R, GUTIÉRREZ-ORTIZ M A, FERRET R, et al. Synthesis of cordierite monolithic honeycomb by solid state reaction of precursor oxides [J]. *J Mater Sci*, 1999, 34(9): 1999–2002.
- [24] CIANTELLI M, GIORGI G. Electrotechnical ceramics: technical and marketing aspects [J]. *Ceram Intern*, 1994, 14(3): 99–101.
- [25] 董国君,常雪,王桂香,等. $\text{CuO}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ /堇青石催化剂选择性还原 NO_x 性能研究[J]. *应用化工*, 2009, 38(5): 655–658.
- [26] 曹大勇. 不同扩孔方法对 Al_2O_3 /堇青石载体结构的影响[J]. *化学工程师*, 2009, 3(7): 69–70.
- [27] FUJI M, SHIROKI Y, MENCHAVEZ R L, et al. Fabrication of cordierite filter by in-situ solidification for high temperature dust collection[J]. *Powder Technol*, 2007, 172: 57–62.
- [28] PARK J K, PARK J H, PARK J W, et al. Preparation and characterization of porous cordierite pellets and use as a diesel particulate filter[J]. *Sep Purif Technol*, 2007, 55: 321–326.
- [29] 唐晶晶,季生福,王开,等. $\text{M-Mn-W}/\text{SiO}_2$ /堇青石整体式催化剂及其甲烷氧化偶联反应性能[J]. *天然气化工*, 2009, 34(3): 19–25.
- [30] ZHOU T Q, LI L D, CHENG J, et al. Preparation of binary wash coat deposited on cordierite substrate for catalytic applications [J]. *Ceram Inter*, 2010, 36(2): 529–534.
- [31] HUNG C M. Cordierite-supported Pt-Pd-Rh ternary composite for selective catalytic oxidation of ammonia [J]. *Powder Technology*, 2010, 200(1–2): 78–83.
- [32] 陈国华. AlN 堇青石基玻璃陶瓷复合材料的显微组织与力学性能[J]. *中国有色金属学报*, 2007, 17(10): 1644–1647.
- [33] 宋国卫. 堇青石-莫来石复合材料的合成及研究[D]. 长沙:中南大学, 2005.