

溶胶-凝胶法制备堇青石纳米粉体及表征

曹颖^{1,2}, 印万忠¹, 王国胜², 李伯深³

(1. 东北大学 资源与土木工程学院, 辽宁 沈阳 110004; 2. 沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142;

3. 沈阳帕卡濂精有限公司, 辽宁 沈阳 110042)

摘要:以硝酸镁、硝酸铝和正硅酸乙酯为原料,按照堇青石化学计量配比,用溶胶-凝胶法配合回流制备堇青石粉体,通过差热分析、X射线衍射、扫描电镜等分析测试方法,对所制备粉体进行分析和表征。结果表明,在不添加任何助剂的情况下,可制得粒度均匀的堇青石粉体,平均粒径约为 100 nm;压片后的坯样经 1 056 °C 烧结,可获得以 α -堇青石为主晶相的陶瓷材料,致密度为 98.6%,且具有较低的介电常数和介电损耗($\epsilon=3.94$, $\text{tg } \delta=0.001 6$, 1 GHz),可用作高频片感介质材料。

关键词:溶胶-凝胶法; 堇青石; 纳米粉体

中图分类号:TQ170.6 **文献标志码:**A

文章编号:1008-5548(2012)04-0024-03

Preparation of Cordierite Nano-particles by Sol-Gel Process and Characterization

CAO Ying^{1,2}, YIN Wanzhong¹,

WANG Guosheng², LI Boshen³

(1. School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University,

Shenyang 110004; 2. School of Chemical Engineering,

Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142;

3. Shenyang Parkerizing Co. Ltd., Shenyang 110142, China)

Abstract: With a stoichiometric cordierite composition, using tetraethylorthosilicate, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as raw materials, the cordierite nano-particles were prepared by sol-gel technique. The products were analyzed and characterized by DSC, XRD and SEM. The results show that the cordierite particles are prepared without additives after sintered at 700 °C for 2 h which have an average diameter of about 100 nm. Dense cordierite ceramics can be fabricated with the sample being sintered at 1 056 °C for 4 h. The sintered sample possesses excellent dielectric properties ($\epsilon=3.94$, $\text{tg } \delta=0.001 6$, 1 GHz), which is an ideal dielectric material for high frequency multi-layer chip inductors and other electronic components.

Key words: sol-gel technique; cordierite; nano-powders

收稿日期:2012-02-16, 修回日期:2012-03-25。

基金项目:国家自然科学基金项目,编号:51074037。

第一作者简介:曹颖(1980—),女,工程师,博士研究生,主要从事镁基无机材料的研究。E-mail:orangeaoying@163.com。

通信作者:印万忠(1970—),男,教授,博士生导师,主要从事矿物粉体材料的研究。E-mail:yinwanzhong@mail.neu.edu.cn。

堇青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)具有很低的热膨胀系数和介电常数,以及良好的抗热震性,广泛应用于耐火材料、汽车尾气催化剂载体、热交换器、电子封装和基片材料等方面^[1-2]。由于堇青石本身烧结温度高,烧结范围狭窄^[3-4],因此在无添加剂参与下很难达到致密烧结。添加烧结助剂虽然可以提高烧结致密度,但对材料热膨胀系数和介电性能均有不同程度的影响^[5-6],为此近年来发展了多种合成高纯堇青石粉体的技术以期达到低温致密烧结的目的。采用沉淀包裹法可制得组成、结构均匀的纳米粉体,但原料镁铝氢氧化物($\text{MgAl}_{26}(\text{OH})_x$)需采用熔融金属喷雾法获得^[7],工艺较难。采用溶胶-凝胶法可在低温下合成化学组分可控、颗粒细小、粒度均匀的堇青石前驱体^[8],在较低温度下煅烧便可转变为堇青石,可有效降低其致密化烧结温度^[9-10]。另外,加入回流后,还可以防止组分内气体挥发。

本文中以正硅酸乙酯和镁、铝硝酸盐为原料,采用溶胶-凝胶法制备堇青石纳米粉体,对产物进行测试表征。

1 实验

1.1 实验原料及方法

实验所用原料均为分析纯试剂,主要包括硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、正硅酸乙酯(TEOS)、乙醇等。

按照堇青石化学计量比配料。取硝酸镁、硝酸铝溶于适量无水乙醇中,加热搅拌至完全溶解,冷却后缓慢滴入正硅酸乙酯(TEOS)和乙醇混合液(TEOS与乙醇的体积比为 1:4)中,加热至 52 °C,搅拌,回流,用氨水调节 pH 为 6~7,反应约 2 h 形成溶胶。将溶胶置于 60 °C 水浴中静置 48 h 形成凝胶,取凝胶在 120 °C 烘箱内烘干 10 h,然后经 700 °C 煅烧 2 h,即可得到堇青石粉体。将制得的堇青石粉体干压成型,制成直径为 12 mm 的坯片试样进行烧结性能试验,设定煅烧温度为 1 056 °C,保温 4 h。

1.2 表征

样品的相变过程通过示差扫描量热分析(DSC)和

热重(TG)分析确定,仪器为 STA-449C 型综合热分析仪,以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为参比物,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$;X 射线衍射(XRD)用于确定样品物相,仪器为 D8 Advance 型 X 射线衍射仪,Cu 靶,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速度率为 $0.05(^\circ)/\text{s}$;扫描电子显微镜(SEM)用于表征产品的微观形貌,仪器为 JSM-6360LV 型扫描电子显微镜。样品介电性能采用 HP4291B 阻抗材料分析仪测定,测试频率为 1 GHz,样品为圆片,直径为 12 mm,厚度为 1.5 mm。

2 结果与讨论

2.1 差热分析

图 1 为干凝胶粉的差热曲线。可以看出,从加热至恒重过程中,失重率约为 44.19%,其中,132 $^\circ\text{C}$ 的吸热峰主要由粉体内物理吸附水和乙醇挥发引起,失重率约为 8.87%;407、496 $^\circ\text{C}$ 处的 2 个放热峰则对应为凝胶粉体内有机物的氧化,对应失重率约为 35.32%;496 $^\circ\text{C}$ 之后基本无质量变化,1056 $^\circ\text{C}$ 处的放热峰对应晶相的形成。以上分析结果与文献[12]报道相吻合。

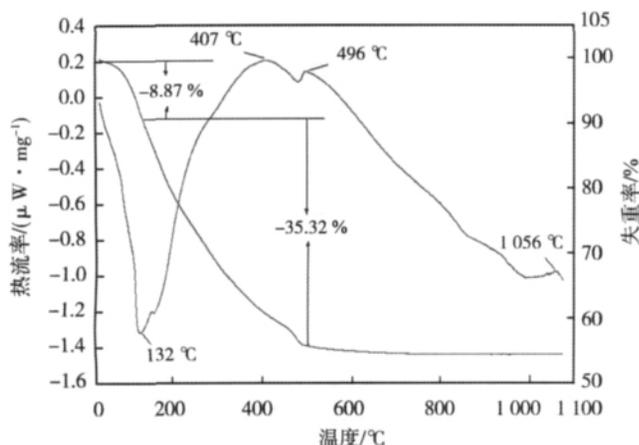


图 1 干凝胶的热分析曲线图

Fig.1 DSC-TG curves of xerogels

2.2 物相分析

按照差热分析结果,将试样坯体经 1056 $^\circ\text{C}$ 煅烧,保温 4 h,对所得产物进行 X 射线粉末衍射分析,并与堇青石标准谱图 JCPDS 数据库 48-1600 号卡片相对比(图 2)。可以看出,特征衍射峰位置基本上与标准谱图一致,所得堇青石分子式为 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$,属六方晶系, $P6/mcc(192)$ 空间群,晶胞参数为: $a=0.979\ 088\ \text{nm}$, $b=0.979\ 088\ \text{nm}$, $c=0.932\ 449\ \text{nm}$,晶胞的体积为 $0.774\ 11\ \text{nm}^3$ 。

2.3 形貌分析

图 3 为在煅烧温度为 700 $^\circ\text{C}$ 并保温 2 h 后获得的堇青石粉体的扫描电镜图像。可以看出,堇青石粉体粒度小,颗粒均匀,但有轻度团聚现象。团聚分为软团聚和硬团聚 2 种^[13],软团聚一般认为是由于粉体表面

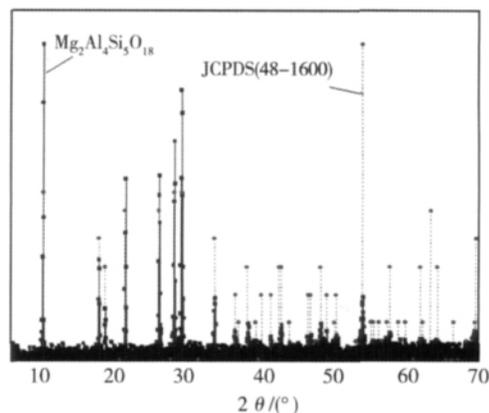


图 2 堇青石粉体的 X 射线衍射图

Fig.2 XRD pattern of cordierite nano-particles

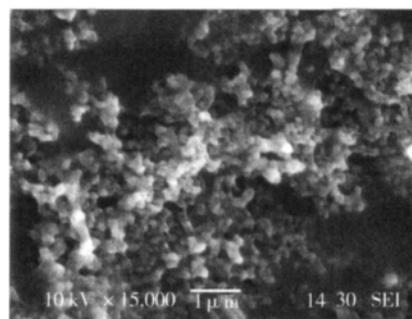


图 3 堇青石粉体的扫描电镜图像

Fig.3 SEM image of cordierite particles

原子、分子之间的静电力和库仑力所致,该团聚可通过一些化学的作用或施加机械能的方式来消除。硬团聚则是除了原子、分子间的静电力和库仑力以外,还包括液桥力、化学键作用力以及氢键作用力等,因此硬团聚体在粉末的加工成型过程中其结构不易被破坏。本文中采用溶胶-凝胶法,以正硅酸乙酯和金属无机盐为前驱物,通过醇解和缩聚反应形成溶胶,蒸发溶剂形成凝胶,经高温煅烧得到堇青石粉体。在整个制备过程中,导致硬团聚的因素包括反应温度、溶剂用量、溶液 pH、干燥及煅烧条件等,而这些因素在前期工作中已经做过细致研究,并一一排除,所以本实验所得样品的团聚主要为软团聚。

图 4 为坯体经 1056 $^\circ\text{C}$ 煅烧保温 4 h 后表面形貌的扫描电镜图像。可以看出,烧结体结构致密,几乎无

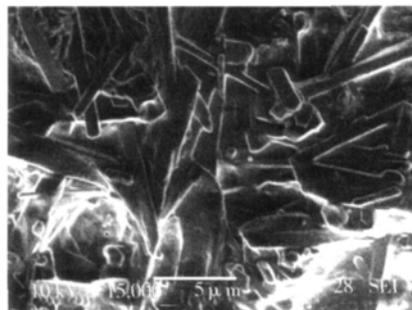


图 4 堇青石烧结体扫描电镜图像

Fig.4 SEM image of cordierite sintered at 1056 $^\circ\text{C}$ for 4 h

气孔,达到了很好的烧结状态。烧结体中堇青石晶粒呈条柱状,晶粒含量高。采用阿基米德排水法测得该烧结体的致密度为 98.6%。该烧结体具有低的介电常数和介电损耗($\epsilon=3.94$, $\tan \delta=0.0016$, 1 GHz),可用作高频片感介质材料。

3 结论

1)以正硅酸乙酯和镁、铝硝酸盐为原料,按堇青石化学计量比,采用溶胶-凝胶法,制得了均匀的堇青石粉体,平均粒径约为 100 nm。

2)将粉体压片后,经 1056 °C 煅烧并保温 4 h,获得了致密度为 98.6%的致密烧结体,实现了低温烧结,同时,该致密体具有低介电常数和低介电损耗($\epsilon=3.94$, $\tan \delta=0.0016$, 1 GHz),可用作高频片感介质材料。

参考文献 (References)

- [1] 徐晓红, 刘强. Mg-Al-Si 堇青石微晶玻璃及其微晶结构[J]. 武汉理工大学学报, 2010, 32(3): 1-5.
- [2] NURDDIN S M A S M, SELAMAT M, ISMAIL A. Cordierite glass-ceramics for dielectric materials [J]. Solid State Science and Technology, 2007, 909(1): 124-127.
- [3] JOHAR B, HASMALIZA M. Effect of impurities content from minerals on phase transformation, densification and crystallization of α -cordierite glass-ceramics [J]. Journal of Alloys and Compounds,

2011, 509(28): 7645-7651.

- [4] 王寒风, 周和平, 王少洪. 溶胶-凝胶过程的控制因素对堇青石陶瓷制备的影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2007, 36(1): 487-490.
- [5] GÜ NAY E. Sintering behavior and properties of sepiolite-based cordierite compositions with added boron oxide[J]. Turkish J Eng Env Sci, 2011, 35(2): 83-92.
- [6] 董继鹏, 何飞, 罗澜, 等. CeO₂ 对镁铝硅钛系统微晶玻璃的相变和介电性能影响[J]. 无机材料学报, 2007, 22(7): 35-39.
- [7] 蔡舒, 徐明霞, 李金有, 等. 沉淀包裹法制备纳米堇青石粉末[J]. 硅酸盐学报, 2002, 30(5): 629-632.
- [8] 任书霞, 杨丹. 溶胶-凝胶法在纳米粉体制备中的应用[J]. 中国粉体技术, 2006, 12(1): 48-50.
- [9] OKUYAMA M, FUKUI T, SAKURAI C. Phase transformation and mechanical properties of B₂O₃-doped cordierite derived from complex-alkoxide[J]. Journal of Materials Science, 1993, 28(16): 4465-4470.
- [10] 谢志勇, 梁辉, 徐明霞, 等. 溶胶-凝胶法制备堇青石粉体的固相反应过程和烧结性的研究[J]. 无机材料学报, 2004, 19(4): 779-783.
- [11] KAYA C, KAYA F, BOCCACCINI A R. Electrophoretic deposition infiltration of 2-D metal fibre-reinforced cordierite matrix composites of tubular shape [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37(19): 4145-4153.
- [12] SALES M, AIARCON J. Crystallization of sol-gel derived glass ceramic powders in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system[J]. Journal of Materials Science, 1995, 30(11): 2341-2347.
- [13] 王冕堂, 李梅, 柳召刚, 等. 超细粉体的团聚机理和表征及消除[J]. 中国粉体技术, 2008, 14(3): 46-51.

(上接第 23 页)

- [6] DING J. Ultrafine Cu particles prepared by mechanochemical process[J]. J Alloys and Compounds, 1996, 234(2): L1-L3.
- [7] TEMUJIN J, BARDAKHANOV S P, NOMOEV A V. Preparation of copper and silicon-copper powders by a gas evaporation-condensation method [J]. Bull Mater Sci, 2011, 32(5): 543-547.
- [8] DUNN Bruce, ZINK I Jeffrey. Sol-gel chemistry and materials[J]. Am Chem Soc, 2007, 40(9): 729-729.
- [9] SHOJAIE B M, TAHERI N E. Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol-gel method[J]. Mater Lett, 2008, 62(19): 3364-3366.
- [10] UEMURA T, HIRAMATSU D, YOSHIDO K, et al. Sol-gel synthesis of low-dimensional silica within coordination nanochannels [J]. Am Chem Soc, 2008, 130(29): 9216-9217.
- [11] PEROZ C, CHAUVEAU V, BARTHEL E, et al. Nano-imprint lithography on silica sol-gels: a simple route to sequential patterning[J]. Adv Mater, 2009, 21(5): 555-558.
- [12] YANG W, QI Y L, MA Y J, et al. Synthesis of Nd₂O₃ nanopowders

by sol-gel auto-combustion and their catalytic esterification activity[J]. Mater Chem Phys, 2004, 8(4): 52-57.

- [13] MAXIM V K, QUENTIN A P, IVAN P P. Self propagating high-temperature synthesis of chromium substituted magnesium zinc ferrites Mg_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{2x}Cr_xO₄ (0 ≤ x ≤ 1.5) [J]. J Mater Chem, 1998, 8: 2701-2706.
- [14] ALEXANDER G M. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis[J]. J Mater Chem, 2004, 14(12): 1779-1786.
- [15] JIANG Yuwen, YANG Shaoguang, HUA Zhenghe, et al. Sol-gel autocombustion synthesis of metals and metal alloys[J]. Angewandte Chemie, 2009, 121(45): 8681-8683.
- [16] 李抗, 黄剑锋, 曹丽云. 络合溶胶-凝胶法制备 CuAlO₂ 微晶及其光学性能研究[J]. 无机材料学报, 2011, 26(3): 275-280.
- [17] 刘军, 张世伟, 徐成海. 铜氨络合物冷冻干燥法制备氧化铜纳米粉体的实验研究[J]. 真空, 2008, 45(5): 6-9.
- [18] 刘荣贵. 常用化工原料手册[M]. 北京: 电子工业出版社, 1988: 124-125.