

纳米 MgNb_2O_6 微波介质陶瓷粉体制备及表征

王 伟 张启龙 王焕平 杨 辉*
(浙江大学纳米科学与技术中心, 杭州 310027)

关键词: MgNb_2O_6 ; 凝胶燃烧工艺; 纳米粉体

中图分类号: O614.51+2

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1887-04

Preparation and Characterization of Nano-crystalline MgNb_2O_6 Microwave Dielectric Powder

WANG Wei ZHANG Qi-Long WANG Huan-Ping YANG Hui*
(Center of Nano Science and Technology of Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract: Nano-crystalline MgNb_2O_6 was prepared using $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Nb_2O_5 , HF and citric acid as raw materials by auto-ignition route. The process involves the formation of a viscous gel by thermal dehydration of the citrate-nitrate solution at about 80 °C. The auto-ignition (at about 200 °C) of the gel resulted in a high reactivity powder containing intimate blending of MgNbF_7 and NbF_3 . The crystalline phase of MgNb_2O_6 could be formed easily at 700 °C, which is 400 °C lower than that of common solid-state reaction process. The nano-crystalline MgNb_2O_6 (~30 nm) powder with good dispersity could be obtained at 850 °C.

Key words: MgNb_2O_6 ; gel combustion process; nanometer powders

微波介质陶瓷是指应用于微波频段 (0.3~3 000 GHz) 电路中作为介质材料并完成一种或多种功能的陶瓷, 它不仅可以作为微波电路中的绝缘基片材料, 也是制造微波介质滤波器和谐振器的关键材料^[1]。无线通信技术在微波频段的迅速发展, 对微波介质陶瓷提出了更高的要求。作为一种有效的介质谐振材料, 它应该具有低微波损耗、高介电常数和小的频率温度系数^[2,3]。

MgNb_2O_6 晶体属于铌铁矿 AB_2O_6 结构, 它是合成单相弛豫铁电材料 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) 的前驱体^[4], 也可以作为一种参考材料, 检测用作制造波导的 LiNbO_3 基板所产生的缺陷^[5]。1997 年 Lee 等^[6]报道了 AB_2O_6 化合物 ($\text{A}=\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$; $\text{B}=\text{Nb}$,

Ta) 的结构与介电特性。其中, MgNb_2O_6 具有优良的微波介电性能: $\epsilon_r=21.4$, $Q_f=93\,800$ GHz, $\tau_f=-7 \times 10^{-5}$ °C⁻¹, 引起了关注。采用固相反应法制备 MgNb_2O_6 , 存在预烧温度高 (1 100 °C 以上), 退火时间长 (20 h 以上) 等问题。为了降低煅烧温度和提高其烧结特性, 人们尝试采用湿化学法来合成 MgNb_2O_6 粉体。如 Emerson 等^[8]以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、柠檬酸、乙二醇为原料, 采用聚合物法在 700~1 200 °C 煅烧 2 h 得到了不同粒径的纳米 MgNb_2O_6 粉末, 该方法缺点在于原料昂贵, 工艺流程繁琐, 不易控制。Srisombat 等^[9]以 NbCl_5 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 H_2O_2 为起始原料, 采用沉淀法在 750 °C 煅烧 13 h 获得了 MgNb_2O_6 粉末, 但是粒径分布较宽, 为

收稿日期: 2006-05-01。收修改稿日期: 2006-07-01。

浙江省科技计划项目资助 (No.2005C21038)。

*通讯联系人。E-mail: mse237@zju.edu.cn

第一作者: 王伟, 男, 24 岁, 硕士研究生; 研究方向: 纳米微波介质陶瓷粉体制备。

0.1~1.2 μm 。因此,很有必要探索新的制备方法。

在湿化学法中,凝胶燃烧法可以在较低温度和很短的保温时间下得到纳米晶陶瓷粉体,引起了人们的广泛关注^[10-12]。这种燃烧工艺主要通过燃料-氧化剂前驱体的燃烧放热降解来获得颗粒度细小、分布均匀的粉体,或者获得含有一定量有机物(残留的炭)的未完全分解的前驱体。形成粘稠液体或者胶体是使起始的组分之间均匀混合的先决条件,这样就避免了成分的不均匀以及氧化还原反应的不完全,此方法已经用于各种氧化物陶瓷的制备,但是目前尚无制备 MgNb_2O_6 的报道。

本工作以廉价的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 Nb_2O_5 为先驱体,通过柠檬酸凝胶燃烧工艺,成功地低温合成了纳米晶 MgNb_2O_6 粉体,解决了其他方法制备成本高以及粒径分布宽的问题,并用 FTIR、DTA/TG、XRD、TEM 等对粉体进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料及制备

Nb_2O_5 (分析纯,纯度 $\geq 99.5\%$)、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯,纯度 $\geq 99\%$)、HF、柠檬酸(分析纯,纯度 $\geq 99\%$)为初始原料。将 7.25 g Nb_2O_5 溶于 10 mL HF,加热搅拌 24 h,配成均质溶液。6.92 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 15 mL 去离子水,17.02 g 柠檬酸溶于 30 mL 去离子水。将以上 3 种溶液混合,在 80 $^\circ\text{C}$ 搅拌,形成淡黄色的粘稠状胶体(称为胶体 A),温度升高至 200 $^\circ\text{C}$,此时胶体膨胀并燃烧产生大量的气体。整个自蔓延燃烧过程持续约为 10 s,燃烧后得到了灰黑色的粉末。然后把粉末于 500~1 000 $^\circ\text{C}$ 进行煅烧。

1.2 表征

采用日本岛津 DT-30 型热分析仪对干燥后的胶体 A 进行差热/热重分析,升温速率 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。采用 Rigaku D/Max X 射线衍射仪分析粉体的物相($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.154\ 06\ \text{nm}$, $2\theta=10^\circ\sim 80^\circ$)。采用 Avatar 360 傅立叶变换红外光谱仪分析粉体的结构,粉体采用 KBr 进行压片,在透射模式下进行测试。采用 JEM-1230 型透射电子显微镜分析煅烧后 MgNb_2O_6 粉末的粒子形貌,粉体采用乙醇作为分散剂,经超声分散后滴在铜网上进行观察。

2 结果与讨论

2.1 热重/差热分析

图 1 是胶体 A 的热重和差热曲线。图 1 中显示

的热效应可分为 3 个阶段:(1) 20~100 $^\circ\text{C}$,质量损失约为 2%,DTA 曲线上伴随有一放热峰,这是由胶体 A 中吸附水的排除造成;(2) 100~220 $^\circ\text{C}$,TG 曲线有 1 个急剧的质量损失台阶(质量损失约为 60%),对应于 DTA 曲线中 2 个强烈的吸热峰,这是由柠檬酸的燃烧降解所引起。在实验过程中,80 $^\circ\text{C}$ 搅拌使水分蒸发,得到了粘度很高的胶状体。温度升高至 200 $^\circ\text{C}$ 时,燃料柠檬酸和氧化剂 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 之间发生剧烈的氧化还原燃烧反应,产生了很大的热效应,由以下 XRD 分析可知,燃烧产物为 NbF_3 和 MgNbF_7 ,其中 MgNbF_7 为一种固溶体,可能由 Mg^{2+} 离子进入 NbF_3 的晶格而形成;(3) 220~800 $^\circ\text{C}$,质量损失约 5%,DTA 曲线 250 $^\circ\text{C}$ 、330 $^\circ\text{C}$ 以及 520 $^\circ\text{C}$ 处存在较弱的放热峰,归结于胶体 A 中残留有机物的燃烧。温度高于 800 $^\circ\text{C}$,无明显的吸热、放热和失重现象。

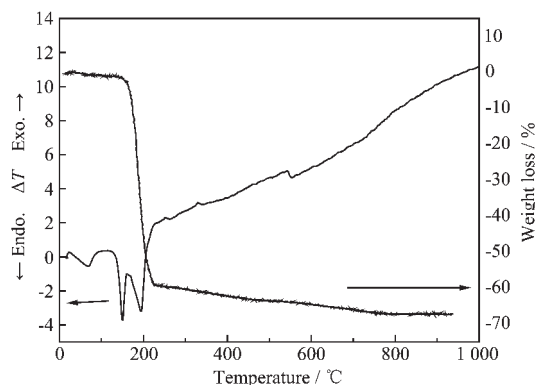


图 1 干凝胶的热重/差热分析曲线

Fig.1 TG/DTA curves for the xerogel

2.2 红外分析

图 2 是不同温度煅烧后粉体的傅立叶变换红外光谱。图上 3 200~3 700 cm^{-1} 很宽的吸收峰是由 OH-基团伸缩振动造成,波数 1 700 cm^{-1} 附近是柠檬酸中自由羧基(COO^-)与金属离子(Mg^{2+} 、 Nb^{5+})配位后的振动吸收峰的振动吸收峰,波数 1 415 cm^{-1} 处对应于 CO_3^{2-} 的振动吸收峰,金属-氧(M-O)的特征吸收峰位于 850~400 cm^{-1} 处^[13]。图中显示,柠檬酸中的羧基与金属离子之间存在一定的配位作用,因此柠檬酸除了作为燃烧剂外,它又和金属离子配位,形成一种聚合物网络,使各组分离子均匀分布,从而抑制了沉淀以及成分偏析。从图中还可以看出,随着温度的升高,有机基团的吸收峰的强度不断减弱,而金属-氧(M-O)的吸收峰则逐渐增强。在 700 $^\circ\text{C}$,所有有机基团的特征吸收峰几乎全部消失,标志最终产物 MgNb_2O_6 晶体的形成,这与 XRD 物相分析相一致。

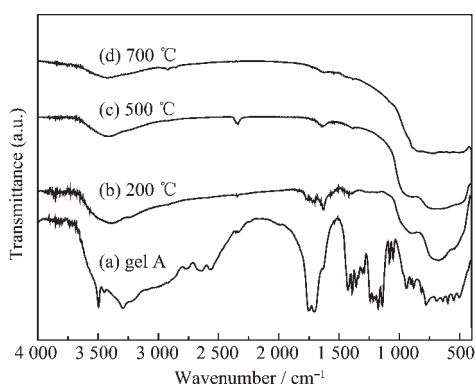


图 2 不同温度煅烧后粉体的傅立叶变换红外光谱
Fig.2 FTIR spectra of powders calcined at different temperatures

2.3 XRD 分析

图 3 为燃烧后粉末的 XRD 图。图 3 显示胶体 A 在 200 °C 燃烧后的产物为 NbF_3 以及 MgNbF_7 。图 4 显示了煅烧温度在 700~1 000 °C 后粉末的 XRD 图, 粉末的物相基本是单一的铌铁矿相 (columbite) MgNb_2O_6 , MgNb_2O_6 的合成温度比传统固相法降低了

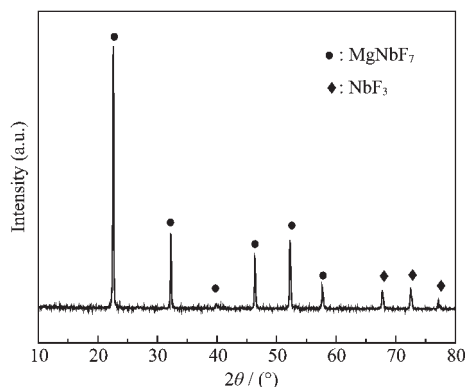


图 3 燃烧后粉体的 XRD 图
Fig.3 XRD patterns of the powders after combustion

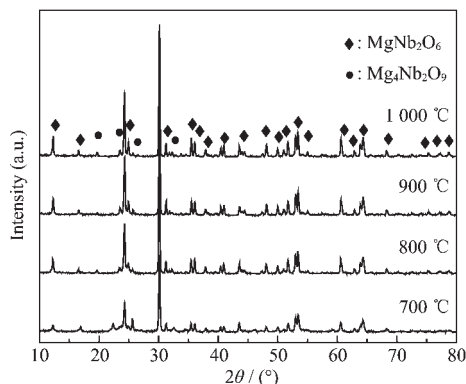


图 4 不同温度煅烧后粉体的 XRD 图
Fig.4 XRD patterns of the powders calcined at different temperatures

近 400 °C^[7]。可见, 燃烧产物中各组分达到原子/分子级别的均匀分布, 有利于成分的扩散, 因此大大降低了晶体的形成温度。

粉体中除了主晶相 MgNb_2O_6 , 同时还伴随有少量的刚玉相 (corundum) $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 。 MgNb_2O_6 的相对含量 w_{col} 可采用以下公式计算^[14]:

$$w_{\text{col}} = [I_{\text{col}} / (I_{\text{col}} + I_{\text{cor}})] \times 100\%$$

式中 I_{col} 代表铌铁矿相 MgNb_2O_6 最强峰的相对强度 (以衍射线的高度表示), I_{cor} 表示刚玉相 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 最强峰的相对强度。计算结果列于表 1。可见, 在 700~1 000 °C 温度范围内, 少量 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 相与 MgNb_2O_6 相共存。在 850 °C 以前, 随着煅烧温度的升高, MgNb_2O_6 相含量不断增加; 温度高于 850 °C 后, MgNb_2O_6 相含量又呈下降趋势。在 850 °C 可以获得 MgNb_2O_6 相含量达 96.8% 的粉体。 $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ 相的含量随着煅烧温度不同而变化, 这个结果与固相法类似^[7]。

表 1 不同煅烧温度粉体的相成分分析

Table 1 Phase composition analysis of the powders calcined at different temperatures

Sample	Calcination temperature / °C	$w_{\text{MgNb}_2\text{O}_6} / \%$	$w_{\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9} / \%$
MN1	700	93.2	6.8
MN2	750	94.4	5.6
MN3	800	96.2	3.8
MN4	850	96.8	3.2
MN5	900	95.2	4.8
MN6	1 000	93.5	6.5

2.4 TEM 表征

图 5 显示了 MgNb_2O_6 粉末经乙醇超声分散后的透射电镜照片。从图上可以观察到晶粒呈近圆形球状, 平均粒径约 30 nm 左右, 且粒子分散性良好,

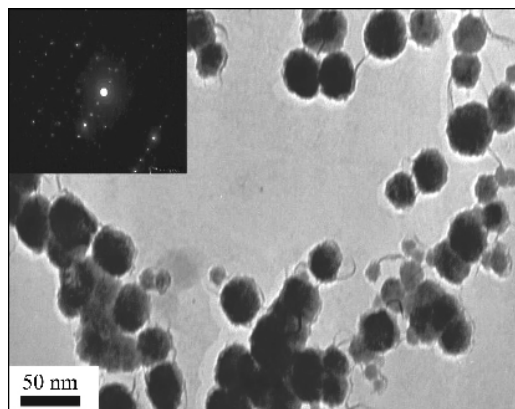


图 5 850 °C 煅烧后 MgNb_2O_6 粉体的 TEM 照片
Fig.5 TEM image of MgNb_2O_6 powder calcined at 850 °C

团聚少。选区衍射(SAD)图显示有规则的阵点排列,证明制得的是纳米晶粉体。

3 结 论

用柠檬酸凝胶燃烧法低成本低温合成了纳米晶 MgNb_2O_6 。研究表明,柠檬酸是一种高效的燃烧剂和络合剂。燃烧产物 NbF_3 和 MgNbF_7 均匀混合有利于在低温(700 $^{\circ}\text{C}$)合成 MgNb_2O_6 晶体。850 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后,可获得分散性好、平均粒径尺寸约为 30 nm 的 MgNb_2O_6 ,非常适合于微波介质陶瓷的制备。

参考文献:

- [1] YANG Hui(杨 辉), ZHANG Qi-Long(张启龙), WANG Jia-Bang(王家邦), et al. *Guisuanyan Xuebao(J. Chin. Ceram. Soc.)*, **2003**,**31**(10):965~980
- [2] Cava R J. *J. Mater. Chem.*, **2001**,**11**:54~62
- [3] Pullar R C, Breeze J D, Alford N M. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, **88**(9):2466~2471
- [4] Zaldo C, Martin M J, Coya C, et al. *J. Phys.: Condens. Mater.*, **1995**,**7**:2249~2257
- [5] Sreedhar K, Mitra A. *Mater. Res. Bull.*, **1997**,**32**(12):1643~1649
- [6] Lee H J, Kim I T, Hong K S. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1997**,**36**: L1318~L1320
- [7] Saha D, Sen A, Maiti H S. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1994**,**13**:723~724
- [8] Emerson R C, Elson L, Edson R L. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2000**,**17**:111~121
- [9] Srisombat L, Ananta S, Phanichphant S. *Mater. Lett.*, **2004**, **58**:853~858
- [10] Ram D P, Avesh K T. *J. Mater. Chem.*, **2002**,**12**:1218~1221
- [11] Chavan S V, Tyagi A K. *J. Mater. Res.*, **2004**,**19**(2):474~480
- [12] Chavan S V, Tyagi A K. *J. Mater. Res.*, **2005**,**20**(10):2654~2659
- [13] Hong Y S, Park H B, Kim S J. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **1998**, **18**:613~619
- [14] Ananta S, Brydson R, Thomas N W. *J. Euro. Ceram. Soc.*, **1999**,**19**:355~362