

Y 改性的 LaAlO_3 粉体的制备及其荧光性质研究

李冬霞 杨雪娇 张 瑾 贾涵月 储 刚*

(辽宁石油化工大学化学与材料科学学院,抚顺 113001)

摘 要 采用溶液燃烧法,以六水硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、九水硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ 为氧化剂,氧化钇(Y_2O_3)为改性剂,用甘氨酸做燃烧剂,制备了 Y 改性的铝酸镧(LaAlO_3)粉体。考察了煅烧温度、煅烧时间和反应物摩尔比对产物的影响,利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜对制备的粉体进行了表征,确定了 LaAlO_3 粉体的最佳制备工艺条件,研究了煅烧温度 700°C 、煅烧 4h 时产物的光谱性质。

关键词 铝酸镧,改性,表征

Preparation and characterization of Y modified LaAlO_3

Li Dongxia Yang Xuejiao Zhang Jin Jia Hanyue Chu Gang

(School of Chemistry and Materials Science, Liaoning Shihua University, Fushun 113001)

Abstract Y modified LaAlO_3 powder was prepared by solution-combustion using Lanthanum (III) nitrate hexahydrate, aluminum nitrate nonahydrate as oxygenant, yttrium oxide as modifier, glycine as the burning agent. The effect of calcination temperature, calcination time and reactant ratio on Y modified LaAlO_3 were investigated. XRD and SEM were employed to characterize the prepared modified LaAlO_3 in order to determine the optimum synthesis condition was 700°C , 4h. And the spectral properties of optimal product were studied.

Key words LaAlO_3 , modification, characterization

铝酸镧(LaAlO_3)作为一种新型材料,具有良好的微波介电性,并且与高温超导材料、 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST)铁电薄膜等有良好的晶格匹配,因此被用作衬底材料^[1-2]。此外, LaAlO_3 在电子器件、催化剂、吸附剂、电极材料、陶瓷、污水处理等领域也得到了广泛的应用^[3-4]。 LaAlO_3 在室温下与分子式为 ABO_3 的理想钙钛矿结构十分相似,其晶胞参数为 $a = 0.537\text{nm}$, $b = 0.537\text{nm}$, $c = 1.1315\text{nm}$ ^[5-6]。按照 Wyckoff 符号,La 在晶体中占据 6a 的位置,所以当掺杂离子取代 La 的位置时,其周围的氧配位数为 12^[7-8]。大约在 800K 时, LaAlO_3 单晶发生相变,由三方结构转变成空间群为 $\text{Pm}3\text{m}$ (No. 221) 的立方相^[9]。然而有关 LaAlO_3 单晶和改性 LaAlO_3 的光谱性质却研究得不够充分。现如今,稀土离子掺杂的无机纳米材料在光、磁、热及催化等方面具有优异的性能^[10],本研究采用溶液燃烧法制备了 Y 改性的 LaAlO_3 粉体,讨论了 Y 元素的掺杂对 LaAlO_3 晶体荧光性质的影响。

1 实验部分

1.1 试剂

六水硝酸镧 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;九水硝酸铝 $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;氧化钇(Y_2O_3),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;甘氨酸($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$),分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器

电子天平(YP B2003 型),上海光正医疗仪器有限公司;马弗炉(SX-5-12 型),天津市泰斯特仪器有限公司;X 射线衍射仪(XRD, D/max RB 型),日本理学公司;扫描电子显微镜(SEM, SU8010 型),日本日立公司;荧光光谱分析仪(F-4500 型),日本日立公司。

1.3 实验过程

按照 $n[\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] : n[\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$

基金项目:辽宁省自然科学基金资助项目(201202122);辽宁省教育厅资助项目(L2012125)

作者简介:李冬霞(1991-),女,硕士研究生,主要从事无机非金属纳米材料的研究及应用。

联系人:储刚(1963-),男,教授,主要从事无机非金属纳米材料的研究及应用。

9H₂O)] : $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)$ 理论比为 3:3:10 和 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al})$: $n(\text{La}) = 0.1:1:1; 0.2:1:1; 0.3:1:1; 0.4:1:1; 0.5:1:1$ 分别称取各物质。将所称样品依次放入 100mL 坩埚中,加入适量蒸馏水,搅拌至完全溶解后放入马弗炉中,使其在不同煅烧温度和煅烧时间下发生氧化还原反应,在升温过程中,溶液中的溶剂逐渐蒸发,达到燃烧点时,发生自蔓延反应并伴有浓烟生成,继续煅烧,得到晶形较完整的蓬松白色 LaAlO₃ 粉末。

1.4 表征方法

使用日本理学公司 D/max RB 型 12kW 转靶 XRD 仪测定衍射强度, Cu K α 辐射 ($\lambda = 0.15418\text{nm}$), Ni 滤波, 管压 40kV, 管流 100mA, 采用连续扫描方式, 步长 0.02°, 扫描速度为 4°/min; 使用 SU8010 型 SEM 观察样品的形貌; 使用 F-4500 荧光光谱分析仪观察物质发光的特征峰的位置以及峰强度, 出入狭缝的宽度均为 2.5nm。

2 结果与讨论

2.1 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al})$ 对改性 LaAlO₃ 的影响

在 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al}) = 0.1 \sim 0.5$, 煅烧温度 600, 700, 800°C 条件下分别煅烧 4h, 所得产物的 XRD 谱图见图 1—图 3, 并与标准 PDF(70-4108) 卡片进行对比。由图 1, 图 2 可知: 在煅烧温度 600°C 和 700°C、 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al}) = 0.1, 0.2, 0.3$ 条件下, LaAlO₃ 最高主峰前有一个杂峰, 此杂峰在 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al}) = 0.2, 0.3$ 时明显增强, 这说明制备的晶体中存在少量的 La₂O₃; 当 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al}) = 0.4, 0.5$ 时, LaAlO₃

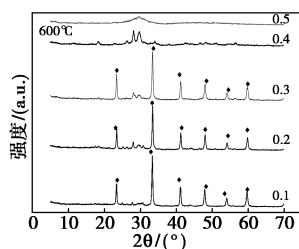


图1 600°C煅烧 4h, 不同 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al})$ 合成的改性 LaAlO₃ XRD 谱图

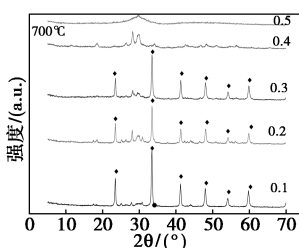


图2 700°C煅烧 4h, 不同 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al})$ 合成的改性 LaAlO₃ XRD 谱图

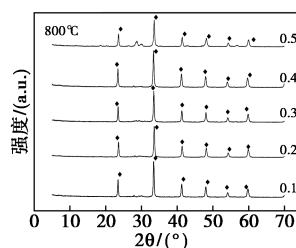


图3 800°C煅烧 4h, 不同 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al})$ 合成的改性 LaAlO₃ XRD 谱图

晶相已经改变, 未达到预期结果。由图 3 可知, 煅烧温度为 800°C 时, LaAlO₃ 峰型未因 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al})$ 的改变而受影响, 所得到的衍射峰峰形较好。综合分析得出, $n(\text{Y})$: $n(\text{Al}) = 0.1$ 较为合适。

2.2 煅烧温度对改性 LaAlO₃ 的影响

在 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al}) = 0.1, 0.2, 0.3$, 煅烧温度 600, 700, 800°C 条件下分别煅烧 4h, 所得产物的 XRD 谱图如图 4—图 6 所示。由图 4 可知, $n(\text{Y})$: $n(\text{Al}) = 0.1$ 时, 温度的改变没有对主峰前的杂峰产生影响。由图 5、图 6 可知, 当 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al}) = 0.2, 0.3$ 时,

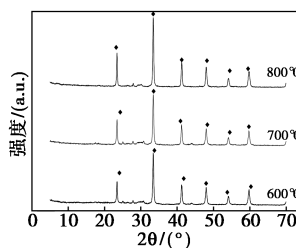


图4 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al}) = 0.1$ 时, 不同温度下合成的改性 LaAlO₃ XRD 谱图

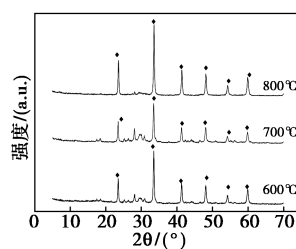


图5 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al}) = 0.2$ 时, 不同温度下合成的改性 LaAlO₃ XRD 谱图

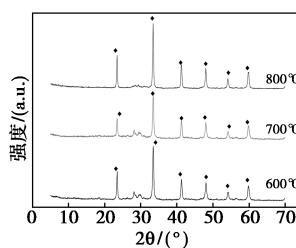


图6 $n(\text{Y})$: $n(\text{Al}) = 0.3$ 时, 不同温度下合成的改性 LaAlO₃ XRD 谱图

随着温度升高, LaAlO_3 最高主峰前的杂峰慢慢变小, 800°C 时已经变得很小, 于是选择煅烧温度 700°C , $n(\text{Y}):n(\text{Al})=0.1$ 进行下一步实验。

2.3 煅烧时间对改性 LaAlO_3 的影响

在煅烧温度 700°C 条件下分别煅烧 1, 2, 3, 4h, 考察煅烧时间对改性 LaAlO_3 的影响(见图 7)。由图 7 可见, 随着煅烧时间的延长, 制备的改性 LaAlO_3 衍射峰增强, 峰型变窄, 由此确定 4h 为最佳煅烧时间。

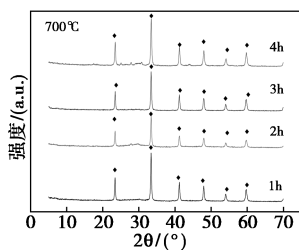


图 7 不同煅烧时间合成的改性 LaAlO_3 的 XRD 谱图

2.4 SEM 分析

在 $n(\text{Y}):n(\text{Al})=0.1$ 、煅烧 4h 条件下, 煅烧温度为 $700, 800^\circ\text{C}$ 时产物的 SEM 图分别见图 8—图 9。由图 8 可知, 700°C 制备的样品颗粒均匀、松散, 形貌较好。根据 Debye-Scherrer 公式 [见式 (1)], 计算样品的晶粒尺寸。

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (1)$$

式中, D 为晶粒的平均尺寸, nm; K 为形态常数; λ 为 X 射线波长, nm; B 为衍射峰最大值的半峰宽, rad; θ 为布拉格衍射角, $(^\circ)$ 。

通过计算, 得出样品的晶粒尺寸为 50nm 左右, 与 SEM 观察结果吻合。

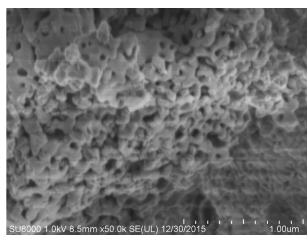


图 8 700°C 改性 LaAlO_3 的 SEM 图

从图 9 可知, 产品在 800°C 高温下已经烧结, 样品呈片状并带有空隙, 看不出颗粒状。从最优的工艺条件来考虑, 确定煅烧温度 700°C 、煅烧时间 4h。

2.5 荧光光谱分析

图 10 为 700°C 煅烧 4h 制备的纯 LaAlO_3 荧光光谱图。从图 10 可知, 在入射、出射狭缝均为 2.5mm , 激发波长为 260nm 时^[14], 由于过渡金属

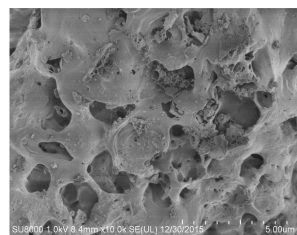


图 9 800°C 改性 LaAlO_3 的 SEM 图

La 离子 3d 轨道的能级跃迁, 在 400nm 左右出现了吸收峰。图 11 为最佳工艺条件下制备的改性 LaAlO_3 荧光光谱图。从图 11 可知, 在入射、出射狭缝均为 2.5mm , 激发波长为 260nm 时, 在 400nm 处也出现了吸收峰, 由于所掺杂的 Y 元素, 对荧光有敏化的作用, 所以该吸收峰的强度明显高于纯 LaAlO_3 峰强度。

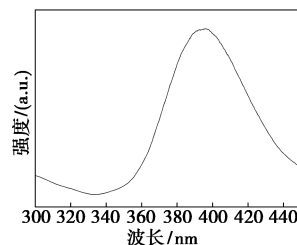


图 10 纯 LaAlO_3 的荧光光谱图

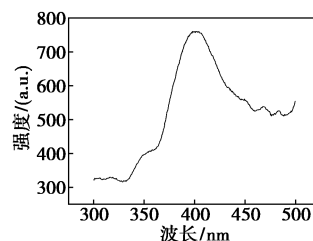


图 11 改性 LaAlO_3 的荧光光谱图

3 结论

(1) 采用溶液燃烧法制备 Y 改性 LaAlO_3 粉体的最佳工艺参数为: $n(\text{Y}):n(\text{Al})=0.1$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 为燃烧剂, 煅烧温度 700°C , 煅烧时间 4h。

(2) 原料摩尔比、煅烧时间、煅烧温度等工艺参数都会对产物的纯度、结晶度等产生影响。

(3) 掺杂的 Y 元素可以增强 LaAlO_3 的荧光效应, 具有敏化荧光的作用。

参考文献

- [1] 田丁, 赵艳民, 吴晓琳, 等. 铝酸镧超细粉体的制备方法[J]. 粉末冶金, 2009, 27(5): 377-380.
- [2] 吴晓琳, 王修慧. 铝酸镧粉体的制备技术[J]. 有色矿冶, 2006 (S1): 59-60.

(下转第 181 页)