

文章编号: 1004-0609(2004)05-0820-05

溶胶-凝胶法制备稀土钼超细粉末^①

刘 伟, 周美玲, 王金淑, 陈以欣, 李 娜

(北京工业大学 材料科学与工程学院, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘 要: 采用溶胶-凝胶(Sol-Gel)法成功制备了 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 超细粉末, 利用 XRD、TEM 对还原后粉末相结构、形貌、粒度等进行了分析。结果表明: 900 ℃二次还原后, 钼以单质形式存在, 稀土以氧化物形式存在。TEM 观察表明, 还原后稀土钼粉末粒径在 70 nm 左右, 粒度分析表明粉末 $D(n, 50) = 80 \text{ nm}$ 。红外光谱(FT-IR)分析表明, 铈和钇通过氧与钼键合, 削弱 $\text{Mo}=\text{O}$ 键, 使稀土钼复合氧化物可还原性增强。能谱分析显示烧结体中稀土元素分布均匀。

关键词: 稀土氧化物; 钼; 溶胶-凝胶; 次级发射阴极

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

Preparation of RE-Mo powder by Sol-Gel method

LIU Wei¹, ZHOU Mei-ling¹, WANG Jin-shu¹, CHEN Yi-xin¹, LI Na

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials, Ministry of Education,
School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology,
Beijing 100022, China)

Abstract: The La, Y-Mo composite oxide powder was successfully prepared by the Sol-Gel method. The technique terms are as follows: the pH value of the precursor solution is 1; the decomposition temperature is 550 ℃. The reduction temperature of the first step is 500 ℃ and that of the second is 900 ℃. The composition, microgram and granularity of the powder are studied by XRD and SEM experimental methods. The results show that the molybdenum appears after the second reduction at 900 ℃ and the rare earth oxide is present in the powder. The results of TEM show that the granularity of the RE-Mo powder is about 70 nm and the average granularity is 80 nm from the results of granularity analysis. The results from the infrared spectrum(FT-IR) show that the bond of $\text{Mo}=\text{O}$ is weakened due to the bond of $\text{RE}-\text{O}-\text{Mo}$, which leads to the increase of the reduction properties of the RE-Mo composite oxide powders. The SEM result indicates the uniform distribution of RE elements in the sintering body.

Key words: rare earth oxides; molybdenum; Sol-Gel; second emission cathode

次级电子发射现象作为阴极发射领域内的一个重要方面, 广泛应用于磁控管中。目前, 在国内外高功率磁控管中主要使用烧结式 Th-W 阴极和 Ir-La 阴极, 钍具有放射性, 对环境会造成污染, 而 Ir-La 阴极制备过程极其复杂, 使其应用受到限制。因此, 研制一种新的、没有环境危害性且具有优异的发射性能的次级阴极材料势在必行。

北京工业大学功能材料与器件研究所在稀土钼热阴极的研究基础上^[1-3], 开展对稀土钼金属陶瓷阴极材料的研究, 发现该种阴极有较好的次级发射性能, 且稀土元素在阴极材料中的均匀分布对次级发射性能有重要影响^[4-6], 因此稀土氧化物和钼均匀分布粉体的制备非常关键。很明显, 相对于固固和固液掺杂方法而言, 以钼酸胺为钼基的液液掺杂

① 基金项目: 国家重点基础研究发展规划基金资助项目(G19980613132); 霍英东青年教师基金资助计划(81040)

收稿日期: 2003-06-16; 修订日期: 2003-12-05

作者简介: 刘 伟(1977-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 刘 伟, 电话: 010-67391101; E-mail: liuwei@emails.bjut.edu.cn

是实现均匀掺杂的最理想的方法。

在各种液液掺杂方法中, Sol-Gel 法所用设备简单, 工艺稳定, 重复性好, 是实验室制备超细粉末的理想方法^[7-10]。本文作者研究用 Sol-Gel 法制备超细稀土钼粉末, 讨论制备工艺, 分析粉末形貌和粒度, 并讨论稀土元素在烧结体中的分布。

1 实验

在 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 中, La_2O_3 和 Y_2O_3 总量为 30%, 以柠檬酸为络合剂。将硝酸钼、硝酸镧和钼酸铵分别溶于蒸馏水, 溶液混合后产生白色沉淀。加入柠檬酸溶液, 使沉淀溶解形成透明溶液。用 $\text{H}(\text{NO}_3)_3$ 调整溶液 pH 值至 1.0, 然后 80 °C 水浴, 形成溶胶。烘箱中 120 °C 烘干形成干凝胶。将干凝胶于 550 °C 分解, 分解产物在还原炉中进行二次氢还原, 得到 $(\text{La}, \text{Y})_2\text{O}_3\text{-Mo}$ 粉末。采用 SPS 快速烧结方法制备材料, 烧结温度 1 500 °C, 保温时间 5 min。

用 DMAX/3C 衍射仪进行粉末物相分析, 用 PERKIN-ELMER 1730 傅立叶红外光谱仪测定红外光谱(KBr 压片)。用 HITACHI H-700 透射电镜(TEM)观察粉末颗粒形貌, 用 MALVERN 粒度仪分析粉末粒度, 用 HATACHI S3500N 扫描电镜(SEM)研究烧结体表面的稀土元素分布。

2 结果与讨论

2.1 制备工艺

在金属离子与柠檬酸络合形成溶胶的过程中, 初始溶液酸碱性是影响凝胶组成和性质的重要因素。在 pH 值为 6 或 7 时, 稀土离子会生成氢氧化物沉淀; 酸性条件下, 配体在适宜的浓度条件下可与稀土离子形成稳定络合物。而在不同的 pH 值条件下, Mo(VI) 离子在溶液中以不同的形式存在^[11], 当 $\text{pH} > 7$ 时, 以 MoO_4^{2-} 形式存在; 当 pH 为 5~7 时, 以 $\text{HMoO}_4^- + \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 形式存在; 当 pH 为 2~4 时, 以 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 形式存在; 当 $\text{pH} < 2$ 时, 以 MoO_2^{2+} 形式存在。可见, 控制溶液 $\text{pH} = 1$ 有利于实现稀土离子和 MoO_2^{2+} 离子与柠檬酸根离子的稳定络合。

柠檬酸用量是实验中的一个重要参数, 用量过多使热处理(除碳)时间过长, 导致粉末团聚严重; 用量过少使胶体稳定性变差, 溶质析出。当阳离子的数量等于柠檬酸根离子的数量时, 实验结果表明

成胶效果良好。

在还原之前, 在空气中 550 °C 分解。将分解产物于还原炉中氢气气氛下两步还原。第 1 步还原温度为 500 °C, 第 2 步还原温度为 900 °C。图 1 所示是还原不同阶段产物的 XRD 谱, 结果显示 500 °C 第 1 步还原后, 钼单质衍射峰出现, 而稀土衍射峰未出现。由钼酸铵分阶段还原制备纯钼的工艺显示, 纯钼要经过 900 °C 高温还原才能获得^[12], 在 500 °C 还原温度下获得单质钼的现象至今未见报道, 这说明分解产物可还原性较强。考虑到粉末较强的可还原性, 选定二次还原温度为 750 °C。XRD 结果显示: Y_2O_3 衍射峰出现, 但在低角度仍存在非晶峰, 说明稀土元素晶化过程还未完成; 继续提高二次还原温度至 900 °C, 发现非晶峰消失, 氧化钼和钼衍射峰强度明显增强。结果显示, 经过 900 °C 还原后, 产物中主成分为稀土氧化物和钼单质。

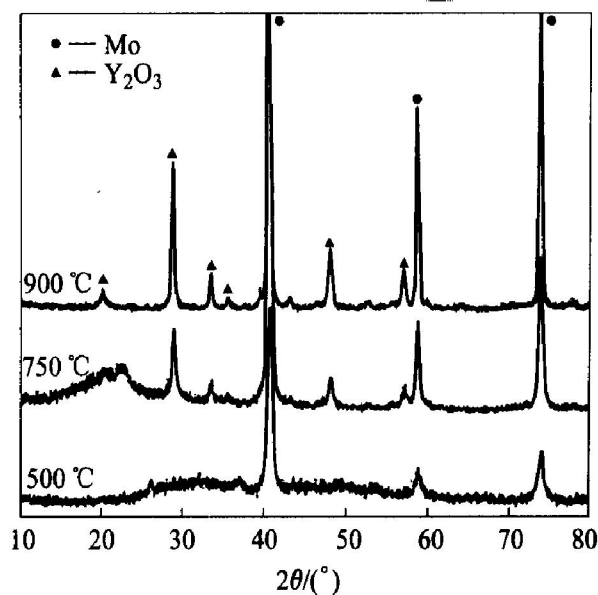


图 1 经不同温度还原后粉末产物的 XRD 衍射谱

Fig. 1 XRD patterns of powders after reduction at different temperatures

2.2 粉末还原性分析

还原实验结果说明稀土钼复合氧化物粉末可还原性较强, 其可还原性与 Mo-O 键的性质密切相关, 而 Mo-O 键的性质又与钼所处环境的配位环境和钼与其他组分相互作用有关, 因此对 MoO_3 和分解后的稀土钼复合氧化物粉末进行红外光谱分析, 结果见图 2。

从图 2 可知, MoO_3 和复合氧化物粉末在 900 ~ 1 000 cm^{-1} 范围内存在吸收峰。研究表明 900~1 000 cm^{-1} 范围内产生的吸收归属于金属-氧双键

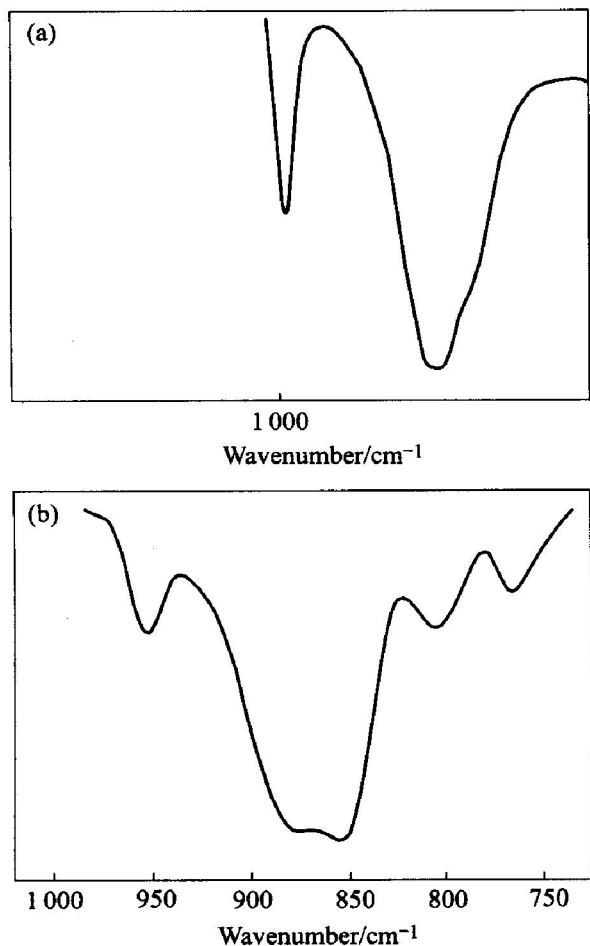


图2 粉末样品的 FT-IR 谱

Fig. 2 FT-IR spectra of powder samples

(a) —MoO_3 ;
(b) —La and Y—Mo complex oxides

($\text{M}=\text{O}$ 、端氧) 振动吸收, 在 $800\sim 900\text{ cm}^{-1}$ 范围内产生的吸收属于金属—氧—金属(M—O—M) 振动吸收。因此将图2中的吸收峰进行归属, 见表1。与 MoO_3 相比, 稀土钼复合氧化物的 Mo—O—Mo 振动吸收峰宽化明显, 结合文献[13]的研究, 认为这是 La—O—Mo 、 Y—O—Mo 和 Mo—O—Mo 3种结构振动叠加所致, 证实稀土原子通过O与Mo成键。稀土钼复合氧化物的 $\text{Mo}=\text{O}$ 振动吸收峰红移至 953 cm^{-1} 处, 这种红移现象说明 $\text{Mo}=\text{O}$ 键受到削弱, 端氧活性增强。因此, 以上结果证实, 正是稀土原子通过氧与钼产生的键合导致了端氧活性的增强, 影响了钼—氧键的性质, 这就是复合氧化粉末还原性增强的原因。

2.3 粉末的形貌观察和粒度分析

使用TEM研究不同阶段粉末的形貌和粒度, 分解后的粉末形貌见图3(a)~(c), 发现主要有3种形状的颗粒, 即长条状、正方形和球状颗粒。规则形状晶粒的形成是因为氧化过程中某些晶面会优

表1 不同粉末样品的红外吸收峰

Table 1 Infrared absorption peaks of different powder samples

Sample	Mo—O—Mo vibration absorption/ cm^{-1}	$\text{Mo}=\text{O}$ vibration absorption/ cm^{-1}
MoO_3	856	991
La, Y and Mo complex oxide	850~878	953

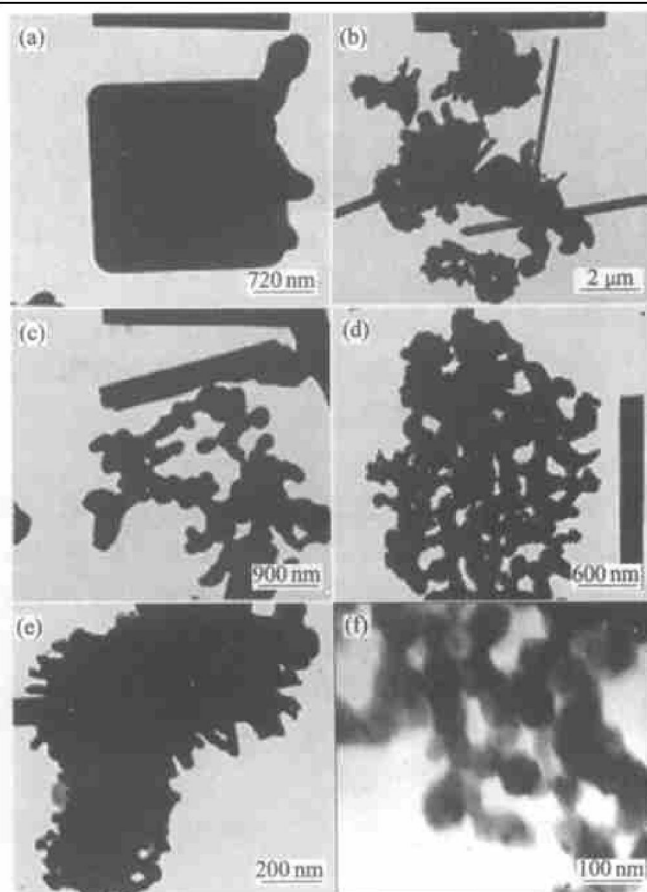


图3 不同制备过程粉末的TEM像

Fig. 3 TEM photographs of powders at different courses of preparation

(a), (b), (c) —Powders before decomposition;
(d), (e) —Powders during 2 h reduction at $500\text{ }^{\circ}\text{C}$;
(f) —Powders during 2 h reduction at $900\text{ }^{\circ}\text{C}$

先生长, 它是钼的某种氧化物形式。这些正方形和长条状颗粒粒径在微米量级, 而单个颗粒粒径在几百纳米左右, 这3种颗粒以各种形式结合、团聚在一起。从图3(d)和(e)中可以看到, $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 低温还原后, 规则形状颗粒消失, 球状颗粒形貌没有变化, 提高放大倍率, 发现颗粒四周长出一些更细小晶粒。从图3(f)中看到, $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ 还原后, 颗粒粒径已在 100 nm 以下。纳米稀土钼粉末形成是因为钼的还原是气相升华再沉积过程, 稀土钼复合氧化物粉

末颗粒生成钼氧水合物升华, 重新还原后沉积在已还原好的钼粉颗粒上。由于稀土元素在还原过程中始终以氧化物形式存在, 为钼氧化物的挥发-沉积提供足够的晶核, 限制钼分子聚合, 阻碍钼粉颗粒长大, 形成大量以稀土氧化物为核的细小颗粒, 由于前驱粉体已是超微粉, 还原时稀土氧化物对钼粉进一步细化, 因此得到纳米级稀土钼粉末。

图 4 所示是经过 900 °C 还原后粉末的粒度分布曲线, 结果显示粉末的平均粒径 $D(n, 50) = 80$ nm, 与 TEM 结果一致。注意到粉末的粒度分布较宽, 结合 TEM 结果分析, 认为这是团聚造成的, 纳米粉体拥有巨大的比表面积, 表面能相当大, 造成体系处于相对不稳定的热力学状态, 所以粒子之间有自发聚集以降低系统能量的趋势。这是一种自发的趋势, 无法避免。但这种因为物理作用而形成的团聚是“软团聚”, 一般认为这种软团聚并不影响均匀性。

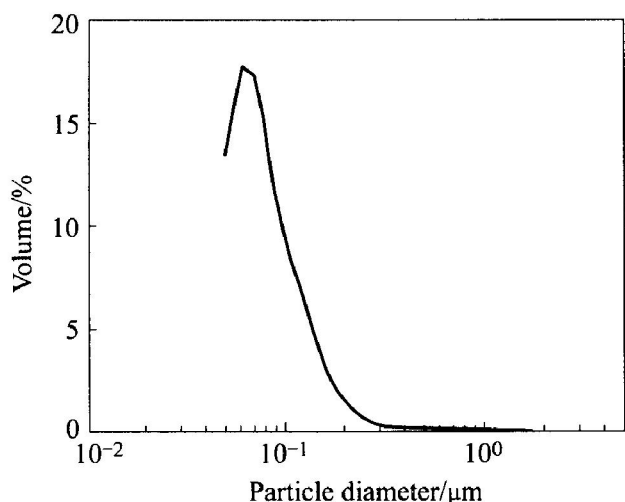


图 4 经过 900 °C 还原后粉末的粒度分布

Fig. 4 Particle distribution of powders after reduction

2.4 稀土元素的分布

研究^[5]发现稀土元素在钼中的分布对其次级发射性能有重要影响, 因此实现稀土元素的均匀掺杂显得非常重要。对传统的固相掺杂样品和液液掺杂样品表面的元素分布进行比较, 图 5 所示是以 Sol-Gel 粉末为前驱粉末制备的烧结体表面元素面分布分析, 可以看出镧和钇元素在烧结体表面分布较为均匀。图 6 所示是固相掺杂烧结体表面元素面分布分析, 可以看出镧元素分布不均匀。从以上的比较可知, 液相掺杂使得稀土元素在钼中的分布更为均匀, 达到实验预期目的。

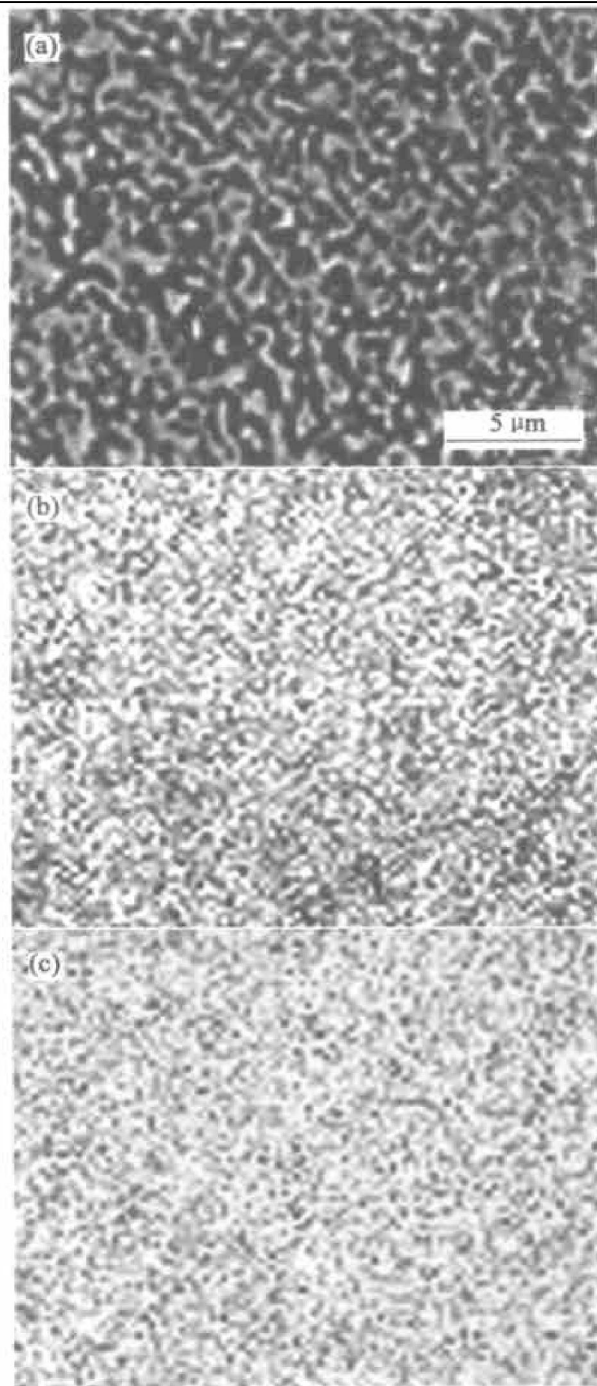


图 5 液液掺杂烧结体表面元素分布

Fig. 5 Elemental distribution analysis of surface of samples by liquid-liquid doping

- (a) —SEM image of surface;
- (b) —Face SEM image of Y;
- (c) —Face SEM image of La

3 结论

1) Sol-Gel 法成功制备 La、Y-Mo 粉, 制备工艺为: 初始溶液 pH 值= 1.0; 胶体分解温度 550 °C; 一次还原温度 500 °C, 二次还原温度 900 °C。

2) 镧和钇通过氧与钼发生键合, 使 Mo=O 键受到削弱, 使稀土钼复合氧化物粉末的可还原性

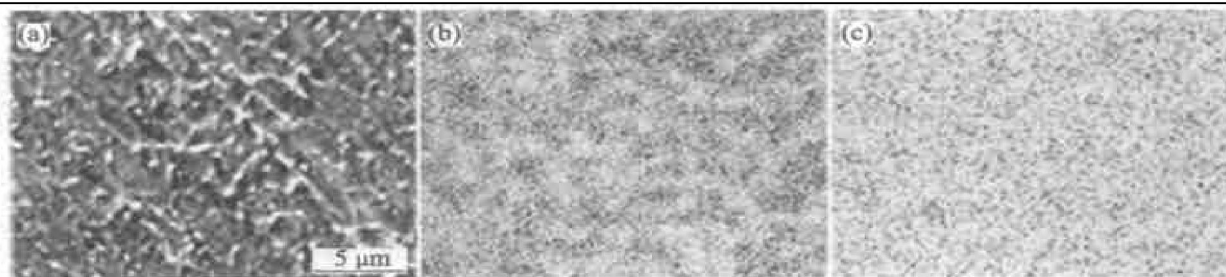


图 6 固相掺杂烧结体表面元素分布

Fig. 6 Elemental distribution analysis of surface of samples by solid-liquid doping
(a) —SEM image of surface; (b) —Face SEM image of Y; (c) —Face SEM image of La

增加。

3) 经过 900 °C 还原后, 得到平均粒径为 80 nm 的稀土钼粉末, 粉末中存在团聚现象。

4) Sol-Gel 方法较好地实现了稀土元素的均匀掺杂。

REFERENCES

- [1] WANG Jir-shu, ZHOU Mei-ling, NIE Zu-ren, et al. A study of diffusion behavior of elements lanthanum and oxygen in $\text{Mo-La}_2\text{O}_3$ cathode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311: 82 - 85.
- [2] WANG Jir-shu, ZHOU Mei-ling, ZHANG Jir-xing, et al. Function mechanism of carbide layer on surface of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ cathode[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(1): 26 - 30.
- [3] WANG Jir-shu, ZHOU Mei-ling. A study of the effect of chemical state of lanthanum on the emission properties of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ filament[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 348(1-2): 332 - 326.
- [4] WANG Jir-shu, LIU Juan. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Mo}$ secondary emission material[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2003, 13(1): 38 - 42.
- [5] WANG Jir-shu, LI Hong-yi, ZHOU Mei-ling, et al. A study of secondary emission properties of the molybdenum cathode doped with RE_2O_3 [J]. Applied Surface Science, 2003, 215: 273 - 279.
- [6] 李洪义, 王金淑, 周美玲, 等. 影响稀土钼阴极次级发射系数的因素[J]. 稀有金属材料与工程, 2002, 31(S2): 82 - 85.
LI Hong-yi, WANG Jir-shu, ZHOU Mei-ling, et al. A study of secondary electron emission properties of the molybdenum cathode doped with RE_2O_3 [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2002, 31(S2): 82 - 85.
- [7] 何志奇, 蒋 凯. $\text{BaCe}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{3-0.5x}$ 的溶胶凝胶法合成及离子导电性[J]. 中国应用化学期刊, 1998, 3: 22 - 25.
- [8] ZHAN Ya-wen, YANG Yu. Sol-Gel fabrication and electrical property of nanocrystalline(RE_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92} (RE= Sc, Y) thin films[J]. Chem Mater, 2001, 13: 372 - 378.
- [9] Bokhimi M A. Crystalline structure of MgO prepared by the sol-gel technique with different hydrolysis catalysts[J]. Journal of Solid Chemistry, 1995, 115: 411 - 415.
- [10] 吴湘伟, 段学臣. 溶胶凝胶法制备 PZT 纳米晶反应机理[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(1): 127 - 131.
WU Xiang-wei, DUAN Xue-chen. Reaction mechanism of synthesizing PZT nanocrystalline powder by sol-gel process[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2003, 13(1): 127 - 131.
- [11] 李洪桂. 离子交换技术在钼冶金中的应用[J]. 中国钼业, 1994, 18(3): 1 - 6.
LI Hong-gui. Ion exchange process in molybdenum metallurgy[J]. China Molybdenum, 1994, 18(3): 1 - 6.
- [12] 魏 勇, 刘心宇, 李毅夫, 等. 钼还原过程相变化研究[J]. 稀有金属与硬质合金, 1996, 126: 13 - 18.
WEI Yong, LIU Xin-yu, LI Yi-fu, et al. Study on phase transformation during the reduction of molybdenum[J]. Rare Metal and Cemented Carbide, 1996, 126: 13 - 18.
- [13] 匡文兴, 范以宁, 陈开东, 等. 钨-钼复合氧化物超细微粒催化剂结构和甲苯选择氧化催化性能[J]. 无机化学学报, 1997, 13(1): 105 - 108.
KUANG Wen-xing, FAN Yi-ning, CHEN Kai-dong, et al. Structure and catalytic property of La-Mo ultrafine complex oxide particle catalyst for oxidation of toluene[J]. Journal of Inorganic Chemistry, 1997, 13(1): 105 - 108.

(编辑 彭超群)