

文章编号: 0258-7025(2007)Supplement-0128-05

激光烧结快速合成 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 材料

王 征, 梁二军, 袁 斌, 王少辉, 晁明举

(郑州大学物理工程学院 材料物理教育部重点实验室, 河南 郑州 450001)

摘要 针对已有的固相合成法和湿化学法等合成方法中存在的工艺复杂、反应时间长、反应不充分等缺点, 提出应用激光烧结快速合成技术制备质地致密、成型较好的 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 材料。对样品的拉曼光谱, X 射线衍射, 样品表面形貌和热膨胀性进行了分析和讨论。结果表明, 制备的样品基本上是单一相的 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$, 扫描电镜显示出样品表面多为细小晶粒的团聚体; 能谱分析表明样品表面上各小晶粒的成分基本相同, 说明得到的样品成分均匀; $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 在低温下是单斜结构, 达到室温及以上时为正交结构, 其极有可能是各向异性负热膨胀材料。

关键词 激光技术; 激光烧结; $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$; 拉曼光谱

中图分类号 TN249; TB39 **文献标识码** A

Synthesis of Lanthanum Molybdate $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ by Using Laser Sintering

WANG Zheng, LIANG Er-jun, YUAN Bin, WANG Shao-hui, CHAO Ming-ju

(Department of Physics and Key Lab. of Material Physics of Ministry of Education, Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan 450001, China)

Abstract Molybdate and tungstate were synthesized by the standard solid state reaction technique or co-precipitate method traditionally. But all above-mentioned methods have some unavoidable disadvantages, such as complicated technics, longer time, uncompletely production, so that can not apply to industry. A novel synthesis technology by laser sintering is given in this paper and it could overcome the above-mentioned shortcoming effectively. The sample of $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ had been synthesized using this new fabricating method for the first time. It is shown that sample of $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ possesses compact structure and good figure. The analyses by a Raman spectrometer and X-ray diffractometer reveal that the raw material reacted completely and the sample is the same structure. The investigation of the specimen surface by a scanning electron microscope and energy-dispersive spectrometer shows that the surface is composed of small crystal conglomeration in which the stoichiometric proportion of elements is the same.

Key words laser technique; laser sintering; $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$; Raman spectra

1 引 言

1997 年, A. W. Sleight^[1,2] 领导的研究小组在钨(钼)酸盐中发现了很强的负热膨胀(NTE)效应。具有负热膨胀效应的材料具有潜在的应用领域包括光学、电子学、光纤通信、医学、日常生活等诸多领域, 因此对它的研究受到人们的极大关注^[3,4]。这类化合物除了各向同性的 AM_2O_8 系列和 AM_2O_7 系列外^[1,5], 最重要的一类就是具有正交结构的各向

异性的 $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ 系列^[6,7]。该系列化合物最大的特点就是其成分灵活多变。当 M 为 W^{6+} 或 Mo^{6+} 时, A 位置可由尺寸从 Al^{3+} (半径 0.0675 nm) 到 Gd^{3+} (半径为 0.1075 nm) 的任何三价阳离子代替^[8]。因此可以通过不同元素的替代与掺杂, 调控材料的热膨胀系数, 从而实现热膨胀系数的人为控制。目前, 合成此类材料的方法主要为固相合成法和湿化学法, 但都存在难以克服的缺点。其中, 固相合成法反应

基金项目: 河南省高校青年骨干教师资助计划项目基金(2002-218)和河南省教育厅自然科学研究计划(2006140009)基金资助课题。

作者简介: 王 征(1979—), 男, 河南郑州人, 硕士研究生, 主要从事新型功能材料的研究。E-mail: wz7907@sohu.com

导师简介: 晁明举(1964—), 男, 河南泌阳人, 教授, 博士生导师, 主要从事激光与物质相互作用和激光加工技术的研究。

E-mail: chaomingju@zzu.edu.cn

过程简单,反应机制明确,但由于所用原料 WO_3 , MoO_3 等在高温下易挥发,所以不易控制原料配比,容易导致产物反应不完全,致使最终产物纯度不高,并且需要反复烧结,制备时间长、能耗大,所以要达到工业生产还存在一定的难度。湿化学法反应过程较为复杂,反应机制尚不明确,并且所需的设备复杂、工艺要求高,也难以批量生产。激光烧结技术的出现恰好解决了上述问题。由于激光烧结时温度高、扫描时间短,可有效抑制原料 WO_3 , MoO_3 粉末的挥发;并且烧结过程中激光功率和扫描时间都可以控制或事先设定,所以工艺相对简单、可操作性强、可重复性高,易实现工业化生产。本文采用激光烧结的方法快速合成了 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 材料,经拉曼光谱,X 射线衍射以及扫描电镜分析表明,所得样品纯度较高。

2 实 验

以 La_2O_3 (纯度 99.9%) 和 MoO_3 (纯度 99.9%) 粉末为原料,按一定的摩尔比混合,在玛瑙研钵中精心研磨,使其充分细化、混合均匀,压制成 $\phi 12 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的圆坯片。将圆坯片放于激光束下进行辐照,所用激光器为 TJ-HL-5000 横流连续波 CO_2 激光器,工作模式为多模。工艺参数为:固定离焦量 120 mm,选取激光功率和扫描速率组合分别为:300 W, 2 mm/s, 500 W, 2 mm/s, 300 W, 1 mm/s, 500 W, 1 mm/s, 600 W, 1 mm/s, 得到的与之对应的样品分别记为 A, B, C, D, E。

用 RENISHAW 2000 显微拉曼光谱仪对样品进行拉曼光谱测试(激光波长为 633 nm,到达样品的激光功率约为 2 mW)。利用 D/MAX-3B 型转靶 X 射线衍射仪分析样品的相构成。在 JSM-6700F 扫描电镜下观察样品的形貌和颗粒大小,并应用 Powder X 软件标定样品的晶胞参数。

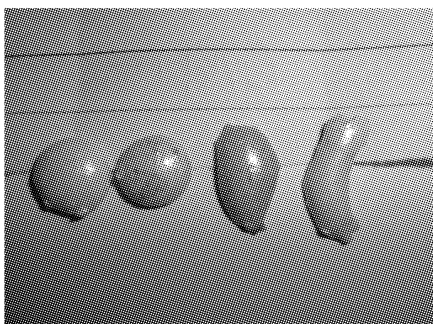


图 1 样品宏观形貌

Fig. 1 Morphography of the sample

3 结果与讨论

所得到的样品表面光滑细密,成型较好,样品外貌如图 1 所示。

3.1 拉曼光谱

图 2 为样品 A~E 的拉曼光谱,可以看出,所有样品的拉曼谱峰大致都可分为两部分,分别集中在波数为 $200 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 和 $700 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 的范围内,其中基本没有发现原料的特征谱线,可以推断出经过激光辐照后,原料都参与了反应,而且生成物的物象也基本类似。但是把图 2 放大后标定每一峰的具体位置(见表 1)并进行比较,可以明显看出 B, D, E 三个样品的峰位置几乎完全一致,只是高低幅度略有不同,这说明这三个样品所生成的产物可能为同一物象,至于高低幅度的差别可能与进行拉曼试验时对每个样品所选取不同位置的测试点有关。A 与 B, D, E 相比差别较大,说明 A 中存在着不同结构的物质。对 C 进行比较可以发现它的 4, 10 号峰和 B, C, D 相差约四个波数,并与 A 一样没有 7, 13 号峰而有 16, 20, 30 号峰,这些特征可以说明 C 应该是 A 向其他样品转化的中间状态。

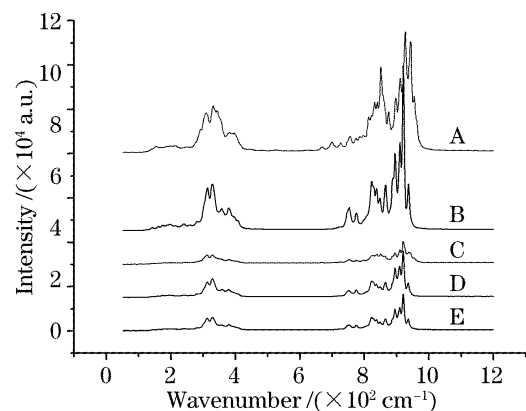


图 2 样品 A~E 的拉曼图谱

Fig. 2 Raman spectrum for A~E sample

由实验时的工艺参数可以看出,样品 A 的激光辐照功率最小,辐照时间也较短,其吸收的能量也最少, A 并没有充分反应,生成了区别于其他样品的物象;样品 C 的激光辐照功率虽和 A 相同,但辐照时间却是 A 的两倍,其吸收的能量大于 A,其反应更为充分;B, D, E 三个样品的激光辐照功率已经大大提高,在较短的辐照时间内也足以吸收到足够的能量使其反应完全,所以扫描时间的长短对它们的影响并不太大。

3.2 X 射线衍射

图 3 所示为样品 C, E 的 X 射线衍射图谱。利用 Jade 分析软件将得到的 X 射线衍射数据进行平

表 1 各个样品拉曼峰所对应的波数 / cm^{-1} Table1 Raman wavenumber of A~E sample / cm^{-1}

	A	B	C	D	E
1		143.24	145.31	143.24	144.27
2	154.28	160.79	160.79	159.76	160.79
3		175.24	176.27	175.24	176.27
4	211.11	196.92	192.79	196.92	195.89
5	249.78	239.24	239.24	240.27	240.27
6	292.4	259.89	259.89	258.86	258.86
7		281.56		281.56	280.53
8	308.97	313.56	312.53	313.56	313.56
9	331.07	329.05	329.05	329.05	329.05
10	343.7	356.92	353.82	357.95	356.92
11	380.79	379.63	380.66	378.6	379.63
12		395	395	395	395
13		407		407	407
14	668.06				
15	698.94				
16	726.46		725.44		
17	754.87	752.27	753.31	752.27	752.27
18	773.81	774.98	773.95	774.98	774.98
19	787.23				
20	796.7		796.66		
21	813.28				
22	821.96	822.47	822.47	822.47	822.47
23	839.32	837.95	837.95	836.92	836.92
24	849.58	848.27	850.34	848.27	848.27
25	875.62	865.82	864.79	864.79	864.79
26	896.93	894.73	894.73	894.73	894.73
27	911.14	910.21	910.21	909.18	909.18
28	926.13	920.53	920.53	920.53	920.53
29	943.49	937.05	937.05	936.02	936.02
30	953.75		953.57		

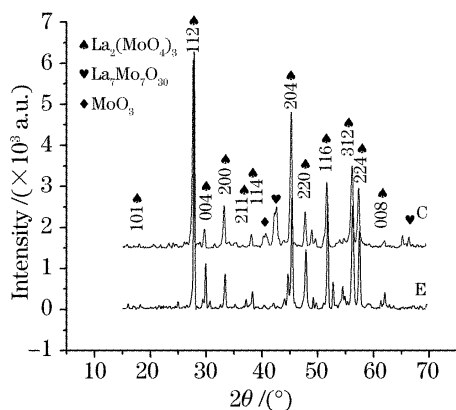


图 3 样品 C, E 的 X 射线衍射谱

Fig. 3 X-ray diffraction pattern for C, E sample

滑处理, $K\alpha_2$ 峰剥离, 自动寻峰, 检索匹配, 可以发现, 对于 E 样品, 与 PDF 卡片对照没有发现残存原料的特征峰, 说明得到纯度较高的单一相, 原料基本

反应完全, 与图库中 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ (PDF45-0407) 相符合, 计算其晶格常数为 $a=5.3590$, $b=5.3466$, $c=11.9641$ 。而对于 C 样品来说, 与 E 相比, 明显还残存 MoO_3 的特征谱线, 并且生成少量的 $\text{La}_7\text{Mo}_7\text{O}_{30}$ 。说明 C 没有充分反应, 这刚好与前面的拉曼谱反映的情况相吻合, 计算其晶格常数为 $a=5.3748$, $b=5.3983$, $c=11.9891$ 。C 样品的晶格常数略大于 E 样品, 这可能与 C 样品反应不完全还含有原料及其他杂相有关。C 样品在其生成条件 (300 W, 1 mm/s) 下所能吸收的能量恰好为生成 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 的临界状态, 在此条件下所生成的样品, 多少还会有一些原料或者其他的杂相残留。

3.3 样品表面形貌及能量散射光谱分析

图 4 是样品 E 的表面分别在 $50\times$, $30000\times$, $50000\times$, $100000\times$ 下的扫描电镜 (SEM) 照片。由图可见, 所得样品总体形貌基本相似, 都由均匀的小晶粒组成, 晶粒大小在 $10\sim 50$ nm 之间。图 5 是 E 样品表面的能量散射光谱 (EDS) 分析, 对分析结果进行对比计算, 可知样品表面各处小晶粒的成分基本一致, 说明得到的样品较为均匀。图 4(b) 上的圆形突出物经过放大后观察, 形貌与样品表面一样, 也为细小晶粒组成, 突出部中的晶粒成分与样品表面晶粒成分 EDS 的分析结果也基本一致, 应该不是杂质而是与主体相同的物质, 它的形成原因可能是在压制坯片时, 坯片内部仍存在一些微小气泡。当激光照射坯片时, 短时间内坯片吸收大量能量, 气泡急剧受热在坯片内部发生爆炸, 激光辐照结束后受到冲击的粉体原料反应后凝固在样品表面形成一些不规则的突起。

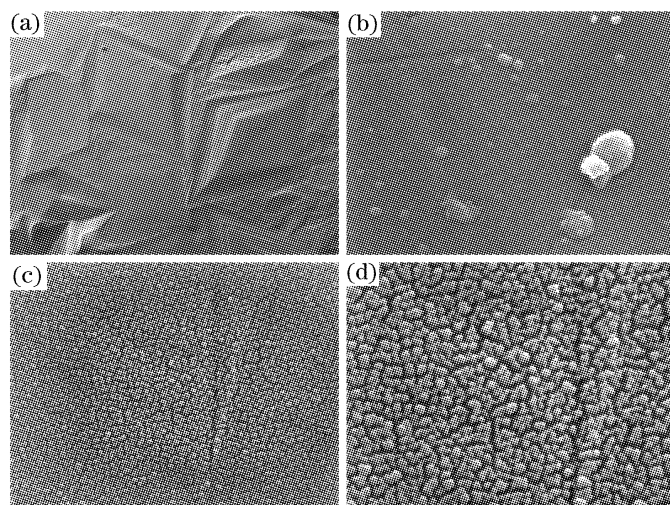


图 4 E 样品在不同倍率下的扫描电镜照片。

(a) $50\times$; (b) $30000\times$; (c) $50000\times$; (d) $100000\times$

Fig. 4 SEM micrograph of E sample

(a) $50\times$; (b) $30000\times$; (c) $50000\times$; (d) $100000\times$

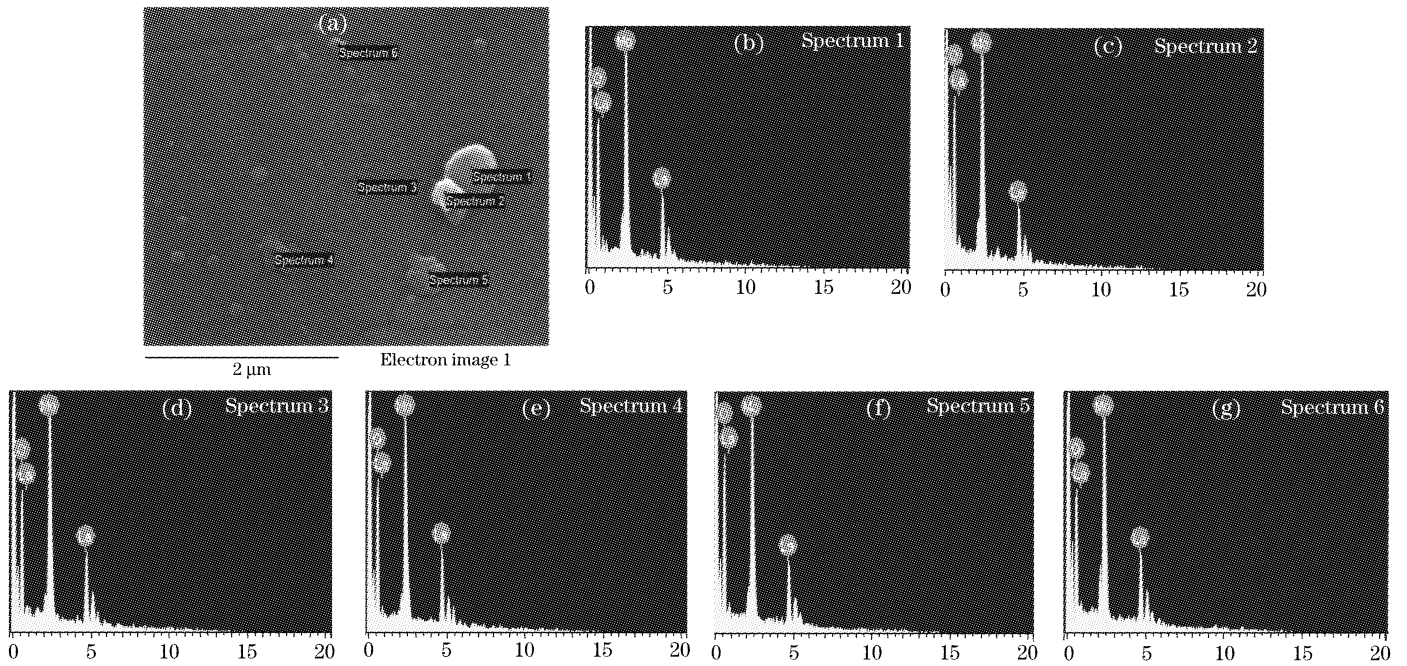


图 5 E 样品表面的能量散射光谱分析。(a)电子图像;(b)谱线 1;(c)谱线 2;(d)谱线 3;(e)谱线 4;(f)谱线 5;(g)谱线 6
Fig. 5 EDS of E sample. (a) Electron image, (b) spectrum 1; (c) spectrum 2; (d) spectrum 3; (e) spectrum 4; (f) spectrum 5; (g) spectrum 6

3.4 热膨胀性

$\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ 系列化合物在其正交结构的温度范围内具有很强的各向异性负热膨胀效应^[9]。在该系列中,除了 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 外^[5],已经报道的具有负热膨胀效应的化合物还有 $\text{Y}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[10], $\text{Lu}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ^[11], $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ^[12] 等。这些材料的共同特点为 A^{3+} 和 M^{6+} 与氧的配位数分别为 6 和 4,形成 $[\text{AO}_6]$ 八面体和 $[\text{MO}_4]$ 四面体。 $[\text{AO}_6]$ 和 $[\text{MO}_4]$ 多面体共顶角连接组成骨架结构,每个 O 与一个 A, M 相连,形成两

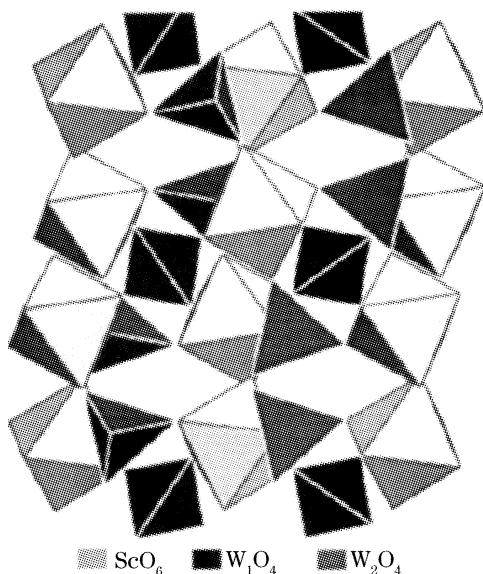


图 6 $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ 的晶胞结构图

Fig. 6 Polyhedral representation of the structure of $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$

配位的 A—O—M 键,如图 6 所示。在该结构中 A—O, M—O 键是强键,随温度的增加它们的伸长微不足道,而 A—O—M 键中“桥氧”原子发生横向振动,使八面体 $[\text{AO}_6]$ 和四面体 $[\text{MO}_4]$ 发生热摆动和耦合转动,最终导致非键合的 $\text{A}\cdots\text{M}$ 键距缩短,晶体体积缩小,表现出负热膨胀特性。这就是所谓的“准刚性单元模式”(QURM)^[5]。分子式为 $\text{A}_2(\text{MO}_4)_3$ 系列的化合物结构符合 QURM 模式才可能是负热膨胀材料。 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 在低温下是单斜结构,达到室温及以上时转变为正交结构,符合 QURM 模式所要求的条件,因此可以推断 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 极有可能是一种各向异性的负热膨胀材料。

4 结 论

利用激光烧结的方法成功合成了 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 材料。经拉曼光谱, X 射线衍射,扫描电镜和热膨胀等手段对样品进行分析,表明样品是单一相的,表面多为细小晶粒的团聚体,纯度较高,极有可能是各向异性的负热膨胀材料。激光烧结快速合成 $\text{La}_2(\text{MoO}_4)_3$ 材料,工艺简单、速度快、反应完全,有望实现该材料的工业化生产。

参 考 文 献

- 1 A. W. Sleight. Negative thermal expansion material [J]. *Solid*

- State&Materials Science*, 1998, **3**(2): 128~131
- 2 Evans J. S. O., Mary T. A., Sleight A. W.. Negative thermal expansion materials [J]. *Physica B*, 1998, **241**: 311~316
- 3 Lommens P., De Meyer C., Brunnel E. *et al.*. Synthesis and thermal expansion of ZrO_2/ZrW_2O_8 composites [J]. *J. European Ceramic Society*, 2005, **25**(16): 3605~3610
- 4 Wang Cong, Wang Tianmin, Shen Rong *et al.*. New type of negative thermal expansion oxide [J]. *Physics*, 2001, **30**(12): 773~777
王 聪,王天民,沈 容 等. 新型负热膨胀氧化物材料的研究 [J]. *物理*, 2001, **30**(12): 773~777
- 5 Evans J. S. O., Mary T. A., Sleight A. W.. Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family [J]. *J. Solid State Chem.*, 1997, **133**(2): 580~583
- 6 Evans J. S. O., Mary T. A., Sleight A. W.. Negative thermal expansion in $Sc_2(WO_4)_3$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 1998, **137**(1): 148~160
- 7 Forster P. M., Sleight A. W.. Negative thermal expansion in $Y_2W_3O_{12}$ [J]. *Internat. J. Inorg. Mater.*, 1999, **1**(2): 123~127
- 8 S. Sumithra, A. M. Umarji. Role of structure on the thermal expansion of $Ln_2W_3O_{12}$ ($Ln = La, Nd, Dy, Y, Er,$ and Yb) [J]. *Solid State Sciences*, 2004, **6**(12): 1313~1319
- 9 Tyagi A. K., Achary S. N., Mathews M. D.. Phase transition and negative thermal expansion in $A_2(MoO_4)_3$ [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2002, **339**(1~2): 207~210
- 10 S. Sumithra, A. M. Umarji. Hygroscopicity and bulk thermal expansion in $Y_2W_3O_{12}$ [J]. *Materials Research Bulletin*, 2005, **40**(1): 167~176
- 11 P. M. Forster, A. Yokochi, A. W. Sleight. Enhanced negative thermal expansion in $Lu_2W_3O_{12}$ [J]. *J. Solid State Chem.*, 1998, **140**(1): 157~158
- 12 J. S. O. Evans, T. A. Mary. Structural phase transitions and negative thermal expansion in $Sc_2(MoO_4)_3$ [J]. *Internat. J. Mater.*, 2000, **2**: 143~151