

熔融盐种类对铌酸钾的合成及光学性能影响的研究

曹慧群¹ 张欣鹏¹ 曹 博² 于 斌^{2*} 林 萍¹ 林 昕¹ 张安祥¹ 罗仲宽¹ 张 涛³

¹深圳大学化学与化工学院, 广东 深圳 518060
²深圳大学光电工程学院, 广东 深圳 518060
³中国科学院特种无机涂层重点实验室, 上海 200050

摘要 采用熔盐法分别采用 KCl, K₂SO₄, K₂CO₃ 或 KNO₃ 为熔融盐和 Nb₂O₅ 反应, 900 °C 下反应 2 h 合成了铌酸钾晶体。研究了熔融盐的种类对产物组成、形貌和光学性能的影响。X 射线衍射检测结果表明分别采用 KCl 和 K₂SO₄ 为熔融盐时的产物为 KNb₃O₈, 而采用 K₂CO₃ 和 KNO₃ 为熔融盐时得到的产物为 K₃NbO₄。电子扫描显微镜检测结果表明采用 KCl 为熔融盐时产物为 0.2~0.5 μm 宽, 1~10 μm 长的棒状结构, 采用 K₂SO₄ 为熔融盐时, 产物为 0.2~1 μm 宽, 1~25 μm 长的棒状结构。采用 K₂CO₃ 为熔融盐时, 产物不是棒状结构, 而是不规则颗粒状结构。采用 KNO₃ 为熔融盐时, 产物为 0.2~1 μm 宽的棒状结构, 长度为 0.5~4 μm, 部分棒连接在一起。荧光光谱研究表明, 以 K₂SO₄, K₂CO₃ 和 KNO₃ 为熔融盐制备的样品具有非常相似的荧光光谱, 以 KCl, K₂SO₄ 和 K₂CO₃ 为熔融盐制备的样品具有较好的荧光性。

关键词 光学材料; 铌酸钾; 熔盐法

中图分类号 O63 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.s106002

Influence on Different Kinds of Molten Salt on Synthesis and Optical Properties of the Potassium Niobium Impact Research

Cao Huiqun¹ Zhang Xinpeng¹ Cao Bo² Yu Bin² Lin Ping¹ Lin Xin¹
Zhang Anxiang¹ Luo Zhongkuan¹ Zhang Tao³

¹College of Chemistry and Chemical Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China
²College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China
³Key Laboratory of Inorganic Coating Materials, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China

Abstract Potassium niobate crystals have been synthesized by a molten salt process with KCl, K₂SO₄, K₂CO₃ or KNO₃ as molten salt reactive Nb₂O₅ materials at 900 °C for 2 h. The effect of different kinds of molten salt on the structure and morphological profile of the powers were discussed, and the optical properties of the samples were studied. X-ray diffraction results showed that the product is KNb₃O₈ when the KCl and K₂SO₄ as molten salt, respectively, and the product is K₃NbO₄ when the K₂CO₃ and KNO₃ as molten salt, respectively. Scanning electron microscopy results showed that bar was formed with the width of 0.2~0.5 μm and the length of several microns. Using K₂SO₄ as molten salt, the width of rod is 0.2~1 μm and the length is 1~25 μm. Using K₂CO₃ as molten salt, the product is not rod-like structure, but irregular granular structure. Using KNO₃ as molten salt, the width of rod is 0.2~1 μm and the length is 0.5~4 μm. Part of the rod-like structure connected together. Fluorescence spectra showed that KNb₃O₈ and K₃NbO₄ crystals have good fluorescence. Fluorescence studies have shown that the samples have very similar fluorescence spectra with K₂SO₄, KNO₃ and K₂CO₃ as the molten salt. The samples have good fluorescence which were prepared using KCl, K₂SO₄ and K₂CO₃ as molten salt.

Key words optical material; potassium niobate; molten salt process

OCIS codes 160.4670; 160.4760; 160.4236

收稿日期: 2011-07-07; 收到修改稿日期: 2011-08-20

基金项目: 深圳市基础研究项目(JC200903130329A, JC201005280520A)、深圳大学教学改革项目(JG2011043)和中科院特种涂层重点实验室开放课题资助项目资助课题。

作者简介: 曹慧群(1976—), 女, 博士, 副教授, 主要从事功能材料方面的研究。E-mail: chq0524@163.com

* 通信联系人。E-mail: yubin@szu.edu.cn

1 引言

铌酸钾是一种典型的钙钛矿型铁电体,具有良好的光学非线性、电光性、光催化性、荧光性和环境协调性,被广泛应用于光波导、全息照相存储、激光倍频和光折变等研究及应用领域^[1~4]。研究表明,由可控形貌的晶体制备的器件具有更优异的性能。近年来,铌酸钾的制备特别是一维铌酸钾的制备及应用引起人们极大的兴趣^[5],其合成方法主要有溶胶-凝胶法^[6]、水热法^[7]和熔盐法等。其中熔盐法是一种可以在较短的时间内合成高纯度粉体的简单有效的方法,具有可以通过调整原料配比、反应时间和反应温度来控制粉体形貌和尺寸的优点。近年来有几个研究小组采用熔盐法制备了不同结构的铌酸盐晶体。Xu等^[8,9]以KCl和Nb₂O₅为原料,1000℃反应3h,制备了K₂Nb₈O₂₁微米线。在800℃下反应3h制备了K₂Nb₈O₂₁纳米带,并研究了其电学及微波介电性能。Li等^[10,11]以KCl和Nb₂O₅为原料,在800℃下,反应3h,制备了KNb₃O₈纳米线。以K₂CO₃,KCl和Nb₂O₅为原料,1060℃反应3h制备了盘状K₄Nb₆O₁₇。以KCl,K₂SO₄混合盐和Nb₂O₅为原料,制备了KNb₃O₈纳米带,探讨了KCl和K₂SO₄混合盐的不同配比对产物组成及形貌的影响及在紫外光下对甲基橙的降解情况。李月明等^[12]以Na₂CO₃,K₂CO₃和Nb₂O₅为原料,采用熔盐法在700~850℃保温4h合成了球形和方形Na_{0.5}K_{0.5}NbO₃粉体。研究了合成温度和熔盐含量对粉体形貌的影响及材料的压电和介电性能。本文研究了不同

种类的钾盐原料对产物的形貌和组成的影响。并对其荧光性及光催化性等光学性能进行了研究。

2 实验

2.1 实验原料

以分析纯氯化钾、硫酸钾、硝酸钾、碳酸钾、五氧化二铌和乙醇为原料。

2.2 铌酸盐的制备

分别按K:Nb摩尔比5:1分别称取KCl,K₂SO₄和K₂CO₃或KNO₃和Nb₂O₅原料,放入玛瑙研钵中进行充分研磨后,移入坩埚中,放入马弗炉中900℃煅烧2h,冷却到室温后,经过水洗、过滤,将滤出物反复用去离子水洗去除可溶性熔盐,在60~100℃下干燥12h,得到铌酸钾晶体。

2.3 表征

样品的物相采用德国生产的D8ADVANCE型X射线衍射(XRD)仪测定,Cu靶K α 1辐射,用弯曲石墨晶体单色器滤波,工作电流40mA,电压40kV,扫描速率6(°)/min,步长0.02°, $\lambda=0.15406$ nm。样品的形貌采用日本生产的S-3400N扫描电子显微镜(SEM)测定。样品的荧光光谱由日本Shimadzu公司的RF-5301PC型荧光光谱仪测定,实用Xe灯做为光源。

3 结果与讨论

3.1 形貌分析

图1为采用不同熔融盐合成样品的SEM照片

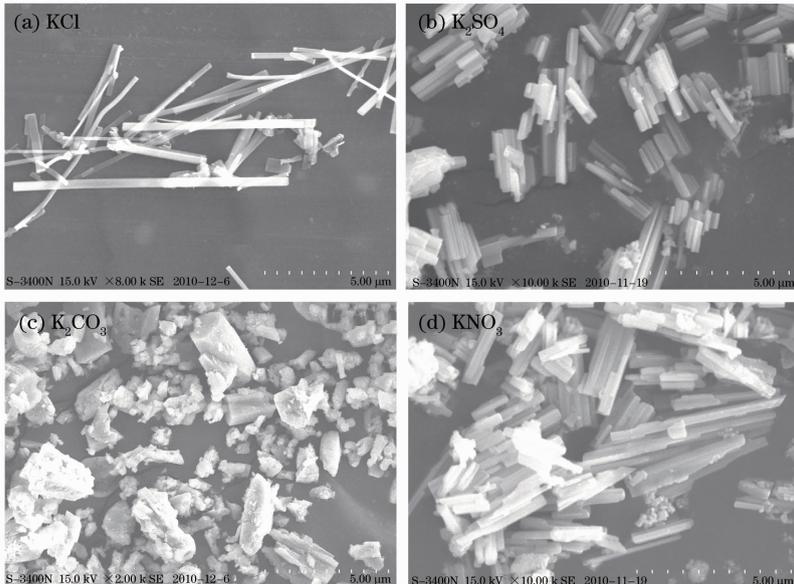


图1 采用不同熔融盐合成样品的SEM照片

Fig. 1 SEM images of samples synthesized at different molten salt

片,采用 KCl 为熔融盐时,产物基本为 $0.2\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 宽, $1\sim 10\ \mu\text{m}$ 长的棒状结构,如图 1(a)所示。采用 K_2SO_4 为熔融盐时,产物为 $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$ 宽的棒状结构,棒的长短差别较大,长度为 $1\sim 25\ \mu\text{m}$,绝大部分棒都结合在一起,如图 1(b)所示,同以 KCl 为原料相比,棒的宽度增加,长度的差别增大。采用 K_2CO_3 为熔融盐时,产物不再是棒状结构,而是大小不等的规则颗粒状结构,小的为 $2\ \mu\text{m}$ 左右长和宽,大的约有 $4\ \mu\text{m}$ 宽, $10\ \mu\text{m}$ 长,部分块体有长方形的趋势,如图 1(c)所示。采用 KNO_3 为熔融盐时,产物为 $0.2\sim 1\ \mu\text{m}$ 宽的棒状结构,长度为 $0.5\sim 4\ \mu\text{m}$,部分棒连接在一起,如图 1(d)所示。

3.2 物相分析

图 2 为 $900\ ^\circ\text{C}$ 时反应 2 h 合成样品的 XRD 图,分别采用 KCl 和 K_2SO_4 为熔融盐时,所制备样品的 XRD 图的特征峰与粉末衍射元件 (PDF) 卡片 NO. 38-0296 的数据对照表明,产物为 KNb_3O_8 晶体。分别采用 K_2CO_3 和 KNO_3 为熔融盐时,虽然特征峰的位置有所不同但与 PDF 卡片 NO. 52-1894 的数据对照表明都为 K_3NbO_4 晶体。反应过程如下:

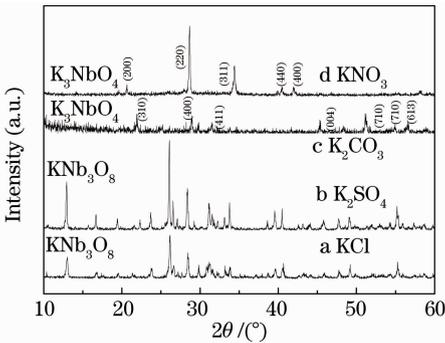


图 2 采用不同熔融盐制备样品的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of samples synthesized with different molten salt

可以看出即使 $\text{Nb}^{5+}:\text{K}^+$ 物质的量比、煅烧温度及时间均相同,混合物中使用不同的钾源将导致不同晶型的铌酸钾形成,这与林波涛等^[13]的研究结果是一致的。

3.3 荧光性

对所制备的样品进行紫外光谱分析的最大吸收波长约为 $290.0\ \text{nm}$ 。如图 3 所示,采用 $290.0\ \text{nm}$

的激发波长进行荧光分析,以 KCl 为熔融盐制备的样品在 $392, 479, 497, 511$ 和 $521\ \text{nm}$ 附近出现荧光光谱特征峰。以 $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{CO}_3$ 和 KNO_3 为熔融盐制备的样品具有非常相似的荧光光谱,在 $360, 450, 467, 480$ 和 $491\ \text{nm}$ 附近出现荧光光谱特征峰。图 3 中 a 谱线出现明显的红移现象, d 谱线的荧光强度较弱, a, b 和 c 谱线具有较好的荧光性。a 和 b 谱线虽然都是 KNb_3O_8 晶体,但表现出不同的荧光性,具体的原因还在进一步研究中。

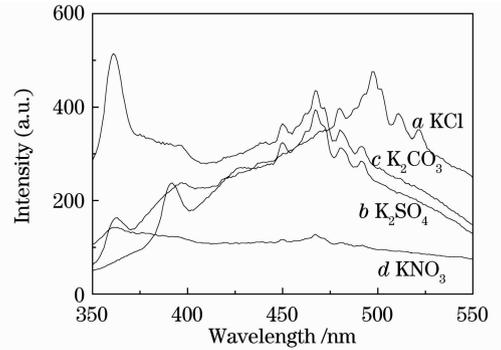


图 3 采用不同熔融盐制备样品的荧光光谱

Fig. 3 Fluorescence spectra of samples synthesized with different molten salt

4 结 论

采用熔融盐合成了铌酸钾晶体,不同种类的熔融盐对产物的形貌和组成有较大的影响。当采用 KCl, K_2SO_4 或 KNO_3 分别为熔融盐时,产物为棒状晶体。当采用 KCl 或 KNO_3 为熔融盐时,棒的宽度较小,采用 K_2SO_4 为熔融盐时,棒的宽度较大,为 $1\ \mu\text{m}$ 。使用 KNO_3 为熔融盐时,产物不再是棒状结构,而是不规则块状结构。分别采用 KCl 和 K_2SO_4 为熔融盐时产物为 KNb_3O_8 晶体,分别采用 K_2CO_3 和 KNO_3 为熔融盐时,产物为 K_3NbO_4 晶体。荧光光谱表明以 KCl 为熔融盐制备的样品在 $392, 479, 497, 511$ 和 $521\ \text{nm}$ 附近出现荧光光谱特征峰。采用 $\text{K}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{CO}_3$ 和 KNO_3 为熔融盐制备的样品具有非常相似的荧光光谱,在 $360, 450, 467, 480$ 和 $491\ \text{nm}$ 附近出现荧光光谱特征峰。

参 考 文 献

- 1 C. Lu, S. Lo, H. Lin. Hydrothermal synthesis of nonlinear optical potassium niobate ceramic powder [J]. *Mater. Lett.*, 1998, **34**(3-6): 172~176
- 2 G. Zhang, Y. Hu, X. Ding *et al.*. Wet chemical synthesis and photocatalytic activity of potassium niobate $\text{K}_6\text{Nb}_{10.8}\text{O}_{30}$ powders [J]. *J. Solid State Chem.*, 2008, **181**(9): 2133~2138
- 3 C. Medrano, M. Zgonik, I. Liakatas *et al.*. Infrared photorefractive effect in doped KNbO_3 crystals [J]. *J. Opt. Soc.*

- Am. B.*, 1996, **11**(13): 2657~2661
- 4 A. D. Ludlow, H. M. Nelson, S. D. Bergeson. Two-photon absorption in potassium niobate[J]. *J. Opt. Soc. Am. B.*, 1996, **11**(13): 1813~1820
- 5 Y. Nakayama, J. Pauzauskie, A. Radenovic *et al.*. Tunable nanowire nonlinear optical probe[J]. *Nature*, 2007, **447**(7148): 1098~1101
- 6 J. Pribosic, D. Makovec, M. Drofenik. Formation of nanoneedles and nanoplatelets of KNbO_3 perovskite during templated crystallization of the precursor gel[J]. *Chem. Mater.*, 2005, **17**(11): 2953~2958
- 7 G. Wang, S. Selabch, D. Yu *et al.*. Hydrothermal synthesis and characterization of KNbO_3 nanorods [J]. *Cryst Engng. Commun.*, 2009, **11**(9): 1958~1963
- 8 C. Xu, L. Zhen, R. Yang *et al.*. Synthesis of single-crystalline niobate nanorods via ion-exchange based on molten-salt reaction [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**(50): 15444~15445
- 9 C. Xu, L. Zhen, L. Yang *et al.*. A facile molten salt route to $\text{K}_2\text{Nb}_8\text{O}_{21}$ nanoribbons [J]. *Ceramics International*, 2008, **34**(2): 435~437
- 10 L. Li, J. Deng, J. Chen *et al.*. Wire structure and morphology transformation of niobium oxide and niobates by molten salt synthesis[J]. *Chem. Mater.*, 2009, **21**(7): 1207~1213
- 11 L. Li, J. Deng, R. Yu *et al.*. Phase evolution in low-dimensional niobium oxide synthesized by a topochemical method [J]. *Inorg. Chem.*, 2010, **49**(4): 1397~1403
- 12 Li Yueming, Wang Jinsong, Liao Runhua *et al.*. Study on preparation of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders by molten salt method [J]. *J. Synth. Cryst.*, 2010, **1**(39): 120~124
李月明, 王进松, 廖润华 等. 熔盐法制备铌酸钾钠粉体的研究 [J]. *人工晶体学报*, 2010, **1**(39): 120~124
- 13 Lin Botao, Ma Junfeng, Ren Yang *et al.*. Synthesis and characterization of potassium niobate ceramic powder with different crystalline phases and morphologies[J]. *Bulle. Chin. Ceram. Soc.*, 2008, **4**(27): 863~866
林波涛, 马峻峰, 任 仰 等. 不同结晶相和微观形貌的 KNbO_3 陶瓷粉体的合成与表征 [J]. *硅酸盐通报*, 2008, **4**(27): 863~866

栏目编辑:马 沂