

BaHfO₃:Ce 粉体活化能对烧结透光性影响

史树君¹ 马伟民^{*1} 马 雷^{1,2} 孙 杨¹ 李晓龙¹ 韩 锋¹ 管仁国²

(¹ 沈阳化工大学材料科学与工程学院, 沈阳市先进陶瓷制备技术及应用重点实验室, 沈阳 110142)

(² 东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110004)

摘要: 用正、反向共沉淀法制备了 BaHfO₃:Ce 粒子; 用 XRD、TG-DTA、SEM 等测试手段对样品的物相、形貌及发光性能进行了表征; 在不同升温速率条件下研究了粒子合成动力学。结果表明: 由正向和反向沉淀法得到的前驱体物相变化分 3 个阶段, 用 Doyle-Ozawa 和 Kissinger 法分别计算了各阶段的表现活化能, 其平均值分别为 83.41、61.70、262.11 kJ·mol⁻¹ 和 81.70、42.86、253.44 kJ·mol⁻¹, 计算正反向沉淀法样品的晶粒生长活化能分别为 27.36 kJ·mol⁻¹ 和 23.07 kJ·mol⁻¹; 反向法的样品分别在 530 nm 波长下的激发光谱和 399 nm 波长的发射光谱的相对发光强度优于正向法, 在 2 073 K 真空烧结保温 3 h 获得具有一定透光性的 BaHfO₃:Ce 透明陶瓷。

关键词: BaHfO₃:Ce; 共沉淀法; 活化能; 光谱特性; 真空烧结

中图分类号: TB383; TQ422 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2014)04-0885-10

DOI: 10.11862/CJIC.2014.155

Effect of BaHfO₃:Ce Powders Activation Energy on Sintering Transparency

SHI Shu-Jun¹ MA Wei-Min^{*1} MA Lei^{1,2} SUN Yang¹ LI Xiao-Long¹ HAN Feng¹ GUAN Ren-Guo²

(¹Key Laboratory for Advanced Ceramics and Application of Shenyang, School of Materials Science and Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

(²School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: BaHfO₃:Ce powders were prepared by normal strike co-precipitation(NSC) method and reverse strike co-precipitation(RSC) method respectively. The phase composition, particle morphology and luminescence properties of BaHfO₃:Ce powders were characterized by XRD, TG-DTA and SEM. The effect of different precipitation methods on synthesis kinetics of particle was investigated at different heating rates. The results show that the precursors prepared by NSC and RSC decompose in three stages. The apparent activation energy of each stage is calculated using the Doyle-Ozawa and Kissinger methods. The average apparent activation energies of the three reaction stages of precursors prepared by NSC and RSC are 83.41, 61.70, 262.11 kJ·mol⁻¹ and 81.70, 42.86, 253.44 kJ·mol⁻¹ respectively. The activation energies of grain growth for BaHfO₃:Ce powders prepared by NSC and RSC are 27.36 kJ·mol⁻¹ and 23.07 kJ·mol⁻¹ severally. The powder prepared by RSC method exhibits excellent luminescence properties with higher intensity of excitation spectrum excited by 530nm and emission spectrum excited by 399 nm. The BaHfO₃:Ce ceramic is partly transparent after being sintered at 2 073 K in vacuum for 3 h.

Key words: BaHfO₃:Ce; co-precipitation; activation energy; spectroscopy; vacuum sintering

收稿日期: 2013-10-17。收修改稿日期: 2013-11-20。

沈阳市先进陶瓷制备技术及应用重点实验室建设项目资助(No.F12-259-1-00)。

*通讯联系人。E-mail: maweimin56@163.com

BaHfO₃ 属于立方钙钛矿结构, 密度大(8.5 g·cm⁻³)、衰减快(3~20 ns)、光输出较高, 掺 Ce 的钡酸铪适用于快速响应探测器, 是一种极具前途的陶瓷闪烁体^[1-2]。近年来, 国内外学者致力于研究 BaHfO₃:Ce 粉体制备方法、烧结工艺及发光性能, 报道了相关粉体的溶胶-凝胶法; 燃烧法; 固相法; 水热法; 共沉淀法等制备工艺^[2-6], 但至今尚未解决烧结过程中的透明问题。尽管多种影响因素制约 BaHfO₃:Ce 的透光率, 其中重要因素之一粉体性能的优劣直接影响烧结致密化程度。研究表明无机合成中当反应物分子由过渡状态转变为产物分子, 过渡状态和原系统的能量差即活化能, 降低粉体活化能有利于反应完全。通过产物活化能计算可优选出工艺条件并改善性能, 促进烧结扩散行为。文献报道了氮化铝粉体的合成工艺并计算了活化能, 发现微波氮化工艺的反应活化能仅为常规反应的 1/4 左右, 在反应温度 1 573 K 保温 1 h 条件下制备出分散性良好, 烧结活性较高的氮化铝粉体^[7]; 另一报道研究了纳米 Eu_{0.12}Y_{1.78}La_{0.10}O_{3-δ} 的合成动力学, 发现掺杂 La³⁺会使纳米荧光粉的活化能增加^[8]; Bhargava 等用溶胶-凝胶法合成 ZnO:Cr 纳米粉体, 研究了 Cr 离子掺杂量对粉体活化能的影响^[9]; He 等报道了 Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95-δ} (CGO10) 烧结前期的致密化机理和晶粒生长行为, 比较计算了不同气氛下的活化能, 得出用还原气氛可有效降低烧结活化能^[10]。关于用计算 BaHfO₃:Ce 粉体表观活化能改进合成方法及烧结透光性的文献未见报道。

本文采用湿化学正、反向沉淀法, 以 NH₃·H₂O 和 NH₄HCO₃ 为复合沉淀剂制备了 Ce 掺杂 0.3mol% 的 BaHfO₃ 纳米粉体, 用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法分别计算并比较了不同沉淀方法合成粉体的表观活化能, 计算了粒子的晶粒生长活化能, 为优化粉体性能提供了理论数据, 经真空烧结在可见光范围获得具有一定透光性的 BaHfO₃:Ce 透明陶瓷。

1 实验方法

实验原料为 Ba(NO₃)₂ (99.9%)、HfOCl₂·8H₂O (99.99%)、Ce(NO₃)₃ (99.9%)、碳酸氢铵、氨水、硝酸均为分析纯试剂。按照精确化学计量比称取 Ba(NO₃)₂, HfOCl₂·8H₂O 和 Ce(NO₃)₃; 将 HfOCl₂·8H₂O 溶于过量氨水中, 充分反应得到白色乳胶状沉淀。经过滤后, 用去离子水清洗多次, 除去 Cl⁻等杂质。然后溶于过量 HNO₃ 溶液中, 得到 HfO(NO₃)₂ 溶液。再将

Ba(NO₃)₂ 和 Ce(NO₃)₃ 溶于上述溶液, 配置阳离子浓度为 0.1 mol·L⁻¹ 的母盐溶液, 用浓度为 0.2 mol·L⁻¹ 的氨水 (NH₃·H₂O) 和 0.3 mol·L⁻¹ 的碳酸氢铵 (NH₄HCO₃) 溶液, 配置 NH₃·H₂O 与 NH₄HCO₃ 物质的量之比为 3:1 的复合沉淀剂; 分别采用正向沉淀法(将沉淀剂加入母盐溶液中)和反向沉淀法(将母盐溶液滴入沉淀剂中), 用蠕动泵控制滴定速率为 2 mL·min⁻¹, 反应体系温度 0 ℃, 获得前驱体经过滤后 12 h 时效, 用去离子水清洗 4 次, 再用无水乙醇清洗 2 次, 除去 NH₄⁺等杂质, 然后把前驱体置于真空干燥箱(353 K)中干燥 12 h, 研磨后放入坩埚在 1 373 K 煅烧 2 h 得到 BaHfO₃:Ce 纳米粉体。将粉体放入聚氨酯罐中湿法(乙醇为介质)球磨 24 h, 烘干造粒后模压成型, 做 200 MPa 等静压处理得到直径 16 mm, 厚度 6 mm 的坯体, 在 2 073 K 真空烧结, 保温 3 h 的样品经抛光后获得具有一定透光性的 BaHfO₃:Ce 透明陶瓷。

采用 D/max-2500PC 型 XRD 分析样品的物相组成; 用 HITACHI S-3400N 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察粉体形貌及热蚀样品的显微组织; 用德国 NET ZSCH STA 449C 型差热/热重仪分析样品的晶化过程, 在流量 100 mL·min⁻¹ 的 N₂ 条件下进行, 升温速率分别为 5, 10, 15, 20 K·min⁻¹; 用 Perkin Elmer LS-55 型荧光光度计分析样品的发光特性; 用美国 Lambda-850 型紫外-可见分光光度计测试样品的直线透过率, 样品厚度为 1 mm。

2 结果与讨论

2.1 正反向沉淀方法对粉体形貌的影响

如图 1(a), (b) 所示分别为正、反向法制备的样品在 1 373 K 煅烧 2 h 的 SEM 形貌。从图 1(a) 看出正向法(NSC)制备的样品颗粒尺寸差异较大, 粒子间有团聚现象, 这是由于成核过程与晶粒生长同时发生, 导致粒径不均匀^[11], 另一方面, 反应后期生成的细小晶核使颗粒间有效碰撞几率增加, 粒子间易发生粘附, 经煅烧后晶核级颗粒的表面原子因其饱和蒸汽压大而蒸发, 并重新沉积在曲率半径较小的粒子粘附接缝处, 随着扩散的进行产生硬团聚^[12-13]。从图 1(b) 看出反向法(RSC)制备的样品粒度分布均匀, 分散性良好。在 RSC 过程中金属阳离子过饱和度高且波动范围小, 呈现“爆发成核, 缓慢生长”的模式, 使粉体粒度分布均匀, 同时溶液中过量的水合阳离子 NH₄⁺ 吸附在晶核表面, 驱动前驱体分子级成核的

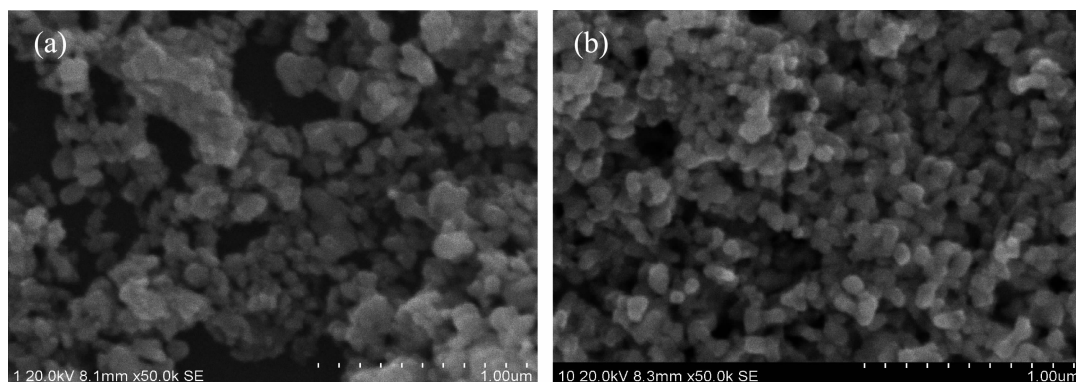


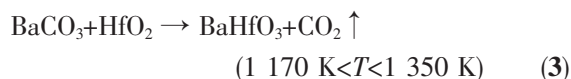
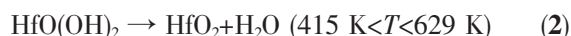
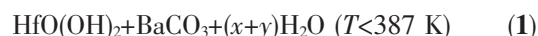
图1 不同沉淀方法的样品在1373 K煅烧2 h的SEM形貌

Fig.1 SEM images of precursor precipitates calcined at 1373 K for 2 h prepared by NSC (a) method and RSC (b) method

同时产生空间位阻效应,减少团聚程度^[12,14]。可见,沉淀方法的正确选择是制备优良纳米粉体的重要因素之一。

2.2 BaHfO₃:Ce 粒子的 TG-DTA 分析

图2(a),(b)所示分别为采用NSC法和RSC法制备前驱体的TG和DTA曲线,从图2(a)可以看出,二者从室温至387 K脱去吸附水,失重率分别为3.34%和4.75%,与相应的DTA曲线(见图2(b))分别在330 K和356 K处存在吸热峰;前者在415~629 K发生HfO(OH)₂的热分解^[15],失重率约4%,DTA曲线在444 K出现吸热峰;后者在此阶段的失重率约为3.98%,吸热峰出现在419 K处;前者在857~1350 K失重率约为9.67%,DTA曲线在1045 K,1104 K和1294 K出现的吸热峰分别对应BaCO₃正交相,六方相和立方相间的晶型转变^[16]以及BaHfO₃的形成,后者的DTA曲线与前者相似,但TG曲线存在明显不同,前者在857~1105 K失重平缓,失重率约1.96%,后者在此温度范围内失重剧烈,失重率约2.58%,这是由于两种方法合成的BaCO₃粒径不同而引起的^[16]。不同沉淀方法制备前驱体的热分解过程为3个反应阶段,其反应式如下:



2.3 BaHfO₃:Ce 粒子活化能计算

前述表明不同沉淀方法对前驱体的TG-DTA曲线有很大影响。用Doyle-Ozawa法^[17-18]和Kissinger法^[19-20]分别计算合成粒子各个反应阶段的表观活化能对优选制备方法有重要指导作用。

$$\lg \beta_1 + 0.456 \frac{7E}{(RT_1)} = \lg \beta_2 + 0.456 \frac{7E}{(RT_2)} = \dots = \text{常数} \quad (4)$$

式(4)为Doyle-Ozawa法公式,式中 E 为反应活化能, β_i 为升温速率, R 为气体常数,转化率 α (可由TG曲线中质量变化数据算出)一定时,按 $\lg \beta - 1/T_i$ 作图应为线性关系,其斜率为 $-0.456 \frac{7E}{R}$,通过斜率可求得活化能 E 。表1和表2所示分别在不同升温速率下,正、反向法制备的前驱体3个主要反应阶段对应各转化率的温度。图3和图4分别为不同转化率 α 下NSC法和RSC法合成BaHfO₃:Ce粒子各反应阶段的 $\lg \beta - 1/T$ 图,由图中各直线斜率计算出 α 不

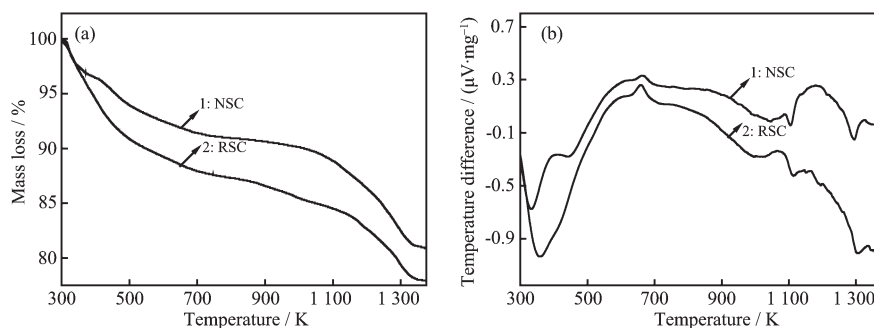


图2 不同沉淀方法制备的前驱体的TG和DTA曲线

Fig.2 TG (a) and DTA (b) curves of precipitates prepared by NSC and RSC

表 1 NSC 法制备前驱体各反应阶段对应不同升温速率及不同反应转化率下的温度

Table 1 Each reaction stage's temperatures of precursors prepared by NSC at various conversions and different heating rates

$\alpha / \%$	$\beta / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$											
	5			10			15			20		
	T / K			T / K			T / K			T / K		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
10	308.74	401.19	1 150.30	314.02	415.38	1 172.63	318.418	423.2	1 183.85	321.15	432.6	1 194.91
20	311.04	413.35	1 163.30	317.53	428.59	1 188.41	321.464	436.19	1 202.71	323.94	445.72	1 216.12
30	314.44	426.20	1 176.13	321.17	440.71	1 203.05	324.395	450.59	1 220.97	326.8	460.31	1 234.90
40	318.03	436.75	1 187.87	324.81	454.39	1 216.12	327.618	464.39	1 237.68	330.446	475.39	1 250.06
50	321.82	451.72	1 199.39	328.69	469.55	1 228.73	331.77	480.2	1 251.33	334.88	491.91	1 264.68
60	326.31	467.03	1 209.95	333.62	486.58	1 241.14	338.19	501.58	1 264.67	341.34	511.86	1 278.59
70	333.18	485.55	1 220.50	341.22	506.64	1 252.95	346.499	520.80	1 276.99	350.772	536.86	1 290.62
80	342.62	506.83	1 229.84	351.76	532.42	1 265.43	356.218	547.35	1 289.65	360.724	564.64	1 303.59
90	353.28	533.85	1 243.57	362.76	559.72	1 278.01	368.098	579.91	1 305.03	371.564	596.16	1 319.69
100	369.07	564.61	1 274.95	377.88	592.91	1 305.97	383.26	612.66	1 332.50	387.63	629.53	1 349.78

表 2 RSC 法滴定制备前驱体各反应阶段对应不同升温速率及不同反应转化率下的温度

Table 2 Each reaction stage's temperatures of precursors prepared by RSC at various conversions and different heating rates

$\alpha / \%$	$\beta / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$											
	5			10			15			20		
	T / K			T / K			T / K			T / K		
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III
10	313.81	370.51	1 143.87	320.98	387.56	1 165.10	325.06	399.81	1 178.78	328.87	408.28	1 187.83
20	320.27	377.97	1 156.84	327.28	395.65	1 180.38	331.88	407.48	1 197.79	334.68	416.01	1 210.33
30	326.45	385.60	1 172.35	332.91	403.78	1 196.92	337.44	416.02	1 216.19	339.98	424.47	1 229.95
40	331.87	393.30	1 185.42	338.47	412.05	1 212.82	343.2	424.84	1 233.25	345.38	433.83	1 248.26
50	337.23	401.08	1 199.03	344.12	421.68	1 227.59	349.27	434.43	1 248.87	351.85	443.82	1 266.28
60	342.41	409.95	1 210.72	349.48	431.32	1 242.25	354.22	445.41	1 263.07	357.85	455.20	1 281.47
70	347.66	419.53	1 222.28	355.09	441.84	1 254.89	360.72	457.86	1 276.10	365.39	468.71	1 293.70
80	352.81	430.33	1 230.93	361.44	453.65	1 266.17	366.49	471.42	1 287.14	371.72	483.19	1 305.58
90	357.86	442.32	1 241.51	367.55	466.63	1 275.78	372.46	486.98	1 299.10	378.12	500.08	1 320.26
100	363.2	455.64	1 253.26	373.65	481.33	1 297.64	378.65	504.87	1 324.17	384.11	519.99	1 348.16

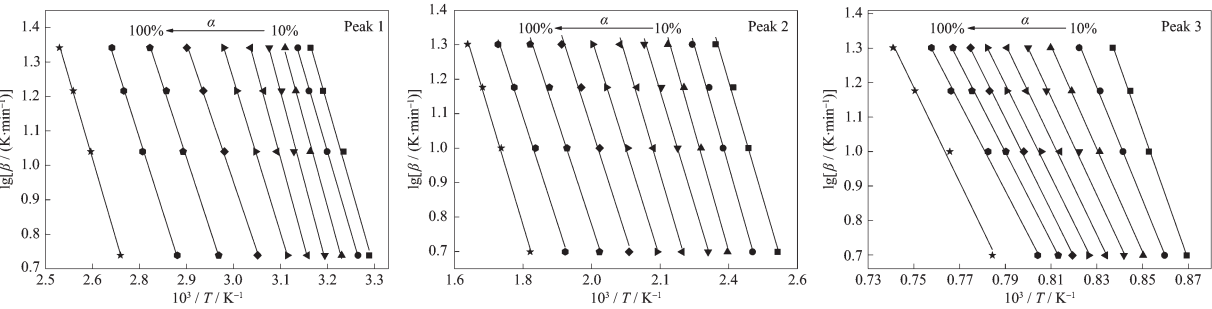
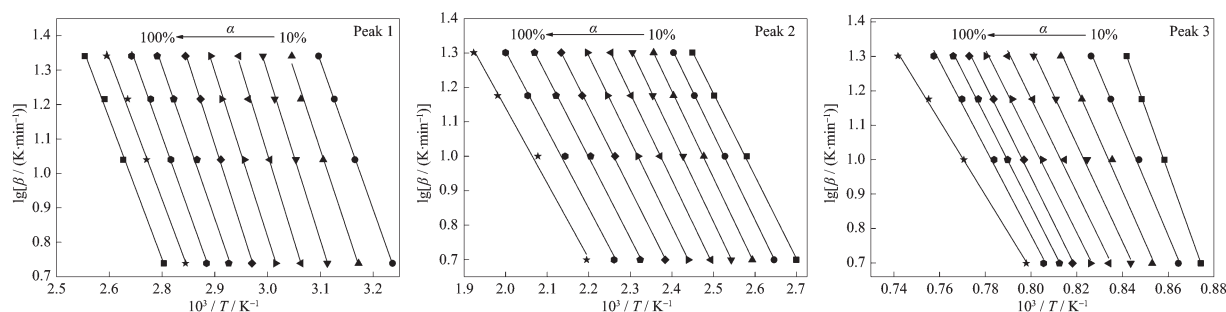


图 3 Doyle-Ozawa 法计算 NSC 法制备前驱体不同转化率下各反应阶段对应的 $\lg\beta-1/T$ 图

Fig.3 $\lg\beta-1/T$ plots of each stage of precursors prepared by NSC at different conversion stages using Doyle-Ozawa method

图4 Doyle-Ozawa 法计算 RSC 法制备前驱体不同转化率下各反应阶段对应的 $\lg\beta-1/T$ 图Fig.4 $\lg\beta-1/T$ plots of each stage of precursors prepared by RSC at different conversation stages using Doyle-Ozawa method表3 两种沉淀方法制备的前驱体各反应阶段不同转化率 α 对应的活化能 E 及相关系数 r Table 3 Activation energies E and linear correlation coefficient(r) of each stage at different conversion (α) of precursor precipitates prepared by NSC and RSC

$\alpha / \%$	NSC						RSC					
	$E_1 /$ (kJ·mol ⁻¹)	r_1	$E_2 /$ (kJ·mol ⁻¹)	r_2	$E_3 /$ (kJ·mol ⁻¹)	r_3	$E_1 /$ (kJ·mol ⁻¹)	r_1	$E_2 /$ (kJ·mol ⁻¹)	r_2	$E_3 /$ (kJ·mol ⁻¹)	r_3
10	86.59	0.992 3	61.75	0.990 3	341.99	0.997 3	78.53	0.999 8	43.72	0.998 8	337.37	0.999 7
20	84.98	0.999 2	63.70	0.991 2	296.97	0.997 6	84.17	0.992 3	45.23	0.999 8	286.41	0.995 8
30	90.78	0.994 9	63.72	0.990 9	271.69	0.998 2	88.74	0.998 2	45.98	0.999 8	273.35	0.993 3
40	93.48	0.992 5	59.88	0.994 0	258.38	0.996 8	90.90	0.995 4	46.01	0.999 6	257.78	0.995 3
50	91.39	0.995 4	61.60	0.992 2	251.70	0.996 6	87.29	0.996 2	45.60	0.999 9	248.17	0.992 4
60	81.01	0.999 9	58.16	0.996 9	244.30	0.997 2	87.20	0.998 1	45.04	0.999 9	242.33	0.995 6
70	73.16	0.997 9	56.51	0.985 1	242.99	0.997 6	80.76	0.994 3	43.60	0.999 1	244.11	0.997 8
80	75.78	0.996 8	55.23	0.991 8	235.48	0.998 6	78.17	0.996 0	42.82	0.998 1	237.98	0.998 6
90	78.11	0.997 9	56.04	0.993 8	232.50	0.996 1	74.55	0.993 6	41.55	0.995 3	230.10	0.993 6
100	84.93	0.999 3	60.34	0.996 8	249.51	0.990 9	74.28	0.995 5	39.83	0.991 2	196.99	0.998 3
Average	84.02		59.69		262.55		82.46		43.94		255.46	

同时各反应阶段的表观活化能, 取其平均值 (见表3)。表3可知二者的表观活化能分别为 84.02、59.69、262.55 kJ·mol⁻¹ 和 82.46、43.94、255.46 kJ·mol⁻¹, 前者明显大于后者。

Kissinger 法的公式为:

$$d[\ln(\beta/T_m^2)]/d(T_m^{-1}) = -E/R \quad (5)$$

式中 T_m 为吸热峰峰值温度, 由式(5)可知 $\ln(\beta/T_m^2)$ 与 $1/T_m$ 成线性关系, 由斜率 $-E/R$ 可求出各反应阶段的活化能。表4列出了不同升温速率条件下 NSC 法和 RSC 法合成 BaHfO₃:Ce 粒子各主要吸热峰的峰顶温度, 根据表4的数据绘制 $\ln(\beta/T_m^2)-1/T_m$ 图 (见图5(a), (b)), 由图中各直线斜率算得活化能及相关系数

表4 两种方法制备的前驱体在不同升温速率下的峰值温度 T_m 、活化能 E 及相关系数 r Table 4 Peak maximum temperature (T_m), activation energy (E) and linear correlation coefficient (r) of precursor precipitates prepared by NSC and RSC at different heating rates

$\beta /$ (K·min ⁻¹)	NSC			RSC		
	T_{m1} / K	T_{m2} / K	T_{m3} / K	T_{m1} / K	T_{m2} / K	T_{m3} / K
5	317.08	414.34	1 229.49	339.87	380.77	1 237.3
10	323.99	429.25	1 261.63	347.95	400.38	1 269.7
15	327.83	438.34	1 280.55	352.27	409.93	1 290.23
20	330.83	444.02	1 294.38	356.09	419.07	1 305.76
	$E_1=82.79$ kJ·mol ⁻¹	$E_2=63.70$ kJ·mol ⁻¹	$E_3=261.67$ kJ·mol ⁻¹	$E_1=80.93$ kJ·mol ⁻¹	$E_2=41.77$ kJ·mol ⁻¹	$E_3=251.41$ kJ·mol ⁻¹
	$r_1=0.999 5$	$r_2=0.998 4$	$r_3=0.999 5$	$r_1=0.998 7$	$r_2=0.995 4$	$r_3=0.999 5$

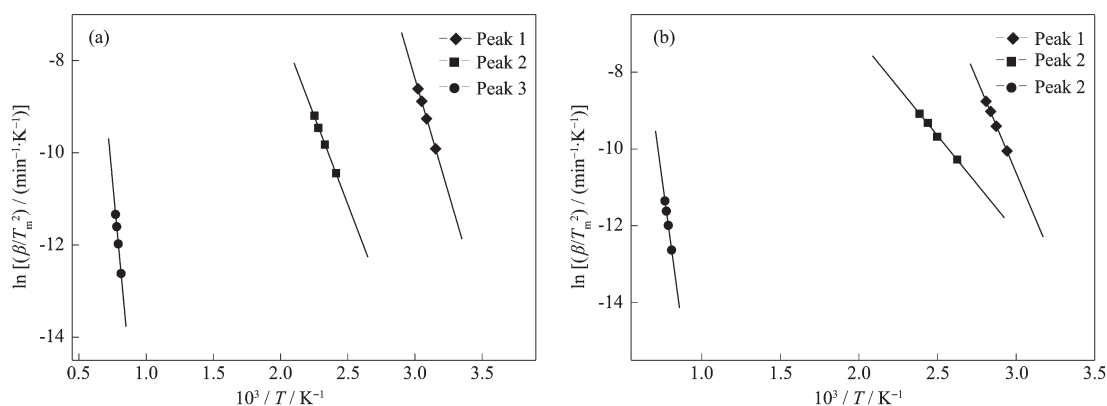


图 5 NSC 法和 RSC 法制备前驱体的各吸热峰在不同升温速率下的 $\ln(\beta/T_m^2)-1/T_m$ 图

Fig.5 $\ln(\beta/T_m^2)-1/T_m$ plots of every endothermic peaks of precursors prepared by NSC (a) and RSC (b) at different heating rates

表 5 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算不同沉淀方法合成样品的各反应阶段表观活化能

Table 1 Each reaction stage's activation energy of samples obtained by different co-precipitation methods using Doyle-Ozawa method and Kissinger method respectively

Method	NSC			RSC		
	$E_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_3 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_1 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_2 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_3 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
Doyle-Ozawa	84.02	59.69	262.55	82.46	43.94	255.46
Kissinger	82.79	63.70	261.67	80.93	41.77	251.41
Average	83.41	61.70	262.11	81.70	42.86	253.44

列于表 4, 可以看出二者各反应阶段表观活化能分别为 82.79、63.70、261.67 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 80.93、41.77、251.41 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 前者明显大于后者, 这与 Doyle-Ozawa 法求得的数据规律相同。

表 5 所示两种方法计算的表观活化能, 比较表 5 中的数据可知两种方法求出的各反应阶段表观活化能相差较小, 取两者平均值以减小误差, 可以看出 NSC 和 RSC 法合成 $\text{BaHfO}_3\text{:Ce}$ 粒子各反应阶段的平均表观活化能分别为 83.41、61.70、262.11 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 81.70、42.86、253.44 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 后者明显小于前者, 这是由反应物粒度不同引起的, 文献报道了纳米微粒参与多相反应的表现活化能理论模型^[21], 纳米反应物反应的表现活化能 E_a 等于块状反应物反应的活化能 E_a^b 与纳米反应物的摩尔表面能 E_m^s 之差, 反应物颗粒细化可增大摩尔表面能, 减小反应活化能, 而 RSC 法的成核机制有利于生成粒度细小且分布均匀的前驱沉淀物, 使各反应阶段活化能分别减小了 1.71、18.84 和 8.67 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因此 RSC 法是制备 $\text{BaHfO}_3\text{:Ce}$ 粒子首选工艺。从表 5 反映出各阶段的表观活化能大小判断其值越大, 表明此阶段反应较困难, 适当延长保温时间使反应进行完全。

2.4 保温时间对样品形貌的影响

如图 6(a);(b);(c);(d)所示为 1 373 K 煅烧不同保温时间样品的 SEM 形貌, 可见, 样品保温 1 h, 形貌不规则, 颗粒大小不均(见图 6(a)); 样品保温 2 h, 形貌为近球形, 颗粒分布均匀, 粒径约为 60 nm(见图 6(b)); 煅烧 3 h, 有少量片状和棒状体出现, 粒子进一步长大(图 6(c)); 继续延长保温时间(图 6(d)), 棒状体增多, 颗粒间出现轻微烧结现象, 粒径约为 100 nm。可知当样品在 1 373 K 煅烧 2 h 的 $\text{BaHfO}_3\text{:Ce}$ 粒子相对最佳。

2.5 $\text{BaHfO}_3\text{:Ce}$ 粒子的生长活化能

如图 7(a);(b)所示分别为正、反向法制备的前驱沉淀物在不同温度下煅烧 2 h 的 XRD 图谱, 可知样品在 1 073 K 时出现杂相 BaCO_3 , 表明未达到晶型转变温度。当温度继续升高到 1 173 K 和 1 273 K 时杂相 BaCO_3 逐渐消失, $\text{BaHfO}_3\text{:Ce}$ 物相出现特征峰, 当 1 373 K 时 $\text{BaHfO}_3\text{:Ce}$ 形成了完整晶相。温度继续升高时可以看出衍射峰半高宽变窄, 这说明样品晶化程度提高, 晶粒不断长大^[22]。

用 Scherrer 公式计算晶粒大小 (数据来自图 7(a);(b)的 XRD 图谱), 晶体生长活化能的计算公式如下^[23]:

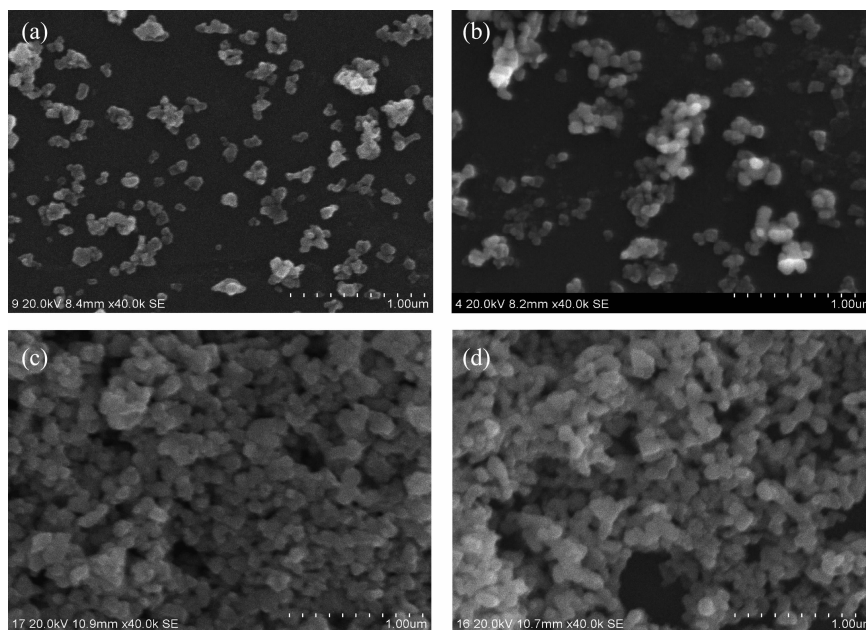


图6 在1273 K煅烧不同保温时间样品的SEM形貌

Fig.6 SEM images of precursor precipitates calcined at 1373 K for 1 h (a), 2 h (b), 3 h (c) and 4 h (d)

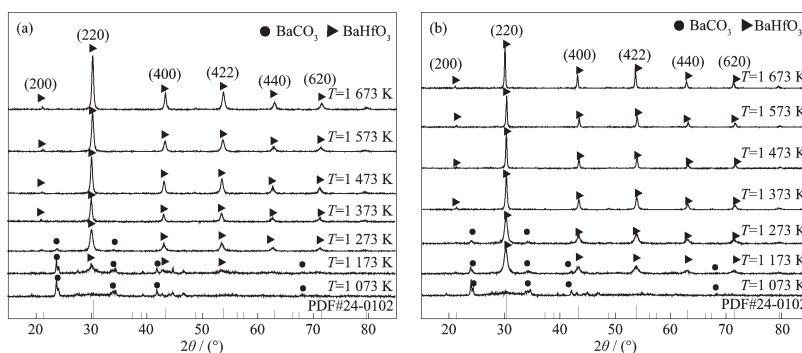
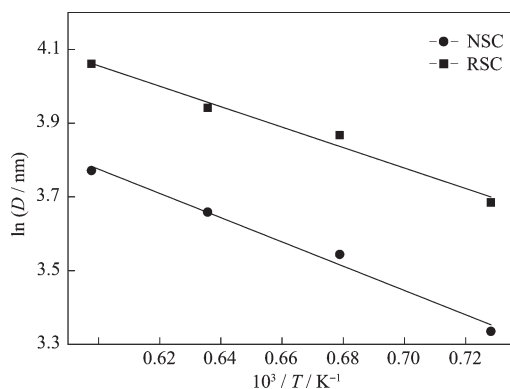


图7 不同沉淀方法制备的样品在不同煅烧温度下保温2 h的XRD图谱

Fig.7 XRD patterns of the precursor precipitates prepared by NSC method (a) and RSC method (b) calcined at different temperatures for 2 h

图8 不同沉淀方法制备的BaHfO₃:Ce粒子lnD和1/T关系图Fig.8 Relationship between lnD and 1/T for BaHfO₃:Ce powder prepared by different co-precipitation methods

$$\frac{d(\ln D)}{d(1/T)} = -\frac{E}{R} \quad (6)$$

式(6)中 D (晶粒尺寸), T (温度), E (晶粒生长活化能), R (气体常数)。如图8所示为所得数据作 $\ln D$ 和 $1/T$ 关系图,可以看出两条直线斜率明显不同,NSC和RSC法制备样品的晶粒生长活化能分别为27.36 kJ·mol⁻¹和23.07 kJ·mol⁻¹,可见后者的活化能小于前者。文献报道粉体晶粒生长活化能的降低是由高表面能所引起的^[24],RSC法制备的粉体颗粒粒径较小且分布均匀,无明显团聚,说明晶粒在生长过程中所需活化能较小(见图8)。

2.6 BaHfO₃:Ce 的发光性能

文献^[25]报道了Ce掺杂0.3mol%的BaHfO₃粉体发光强度最大。图9(a),(b)分别为不同沉淀方法制备

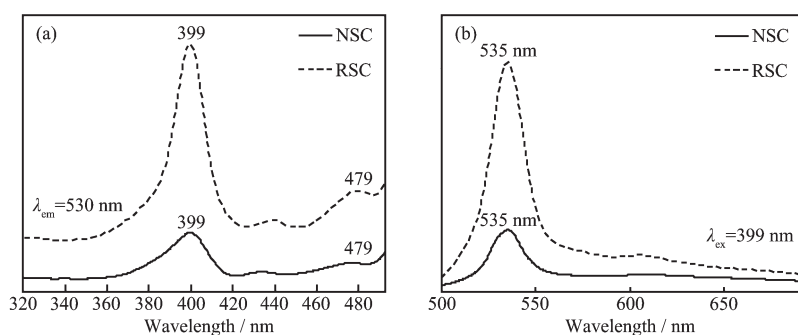


图 9 不同沉淀方法制备的样品的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.9 Photoluminescence excitation PLE (a) and photoluminescence PL (b) spectra of samples prepared by different co-precipitation methods

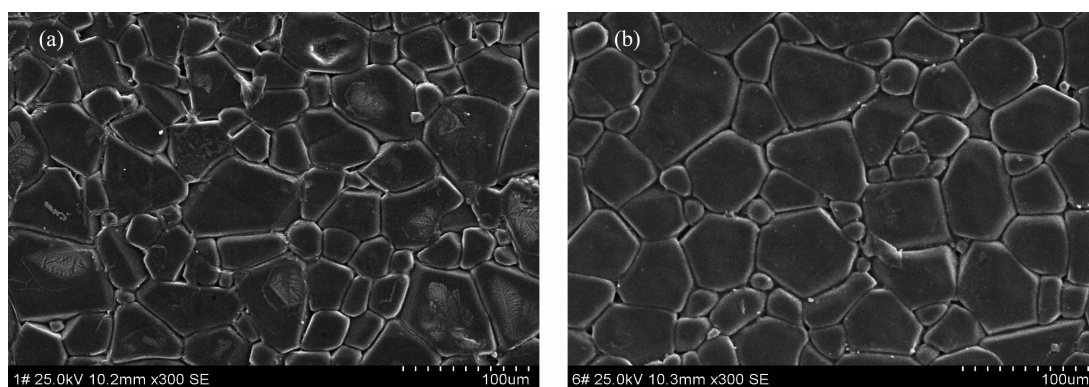


图 10 不同沉淀方法制备的 BaHfO₃:Ce 样品经热蚀后的表面形貌

Fig.10 SEM images of BaHfO₃:Ce ceramic after thermal etching prepared by NSC method (a) and RSC method(b)

样品的激发光谱和发射光谱, Ce 掺杂浓度为 0.3mol%。如图 9(a)所示采用 NSC 和 RSC 法制备样品的激发峰的峰形和波长位置相同,但后者的相对发光强度明显大于前者。二者在 399 nm 和 479 nm 波长处同时存在较强的激发峰,对应于 Ce 离子 4f 能级向 5d 能级的跃迁吸收,而 4f 能级受外层电子屏蔽仍保持自由离子 LS 耦合能级($^2F_{7/2}$ 和 $^2F_{5/2}$)的特征,从而实现能级跃迁出现两个不同的激发峰。

在 399 nm 波长处的发射光谱分别为 NSC 和 RSC 法获得样品的相对发光强度(见图 9(b))。可以看出在 500~692 nm 波段均存在一个明显的发光峰,峰值位于 535 nm 波长处,对应 Ce 的 5d→4f 发光跃迁^[26]。后者的发光峰强度大于前者,说明反向法获得粉体粒子的发光强度优于正向法。其原因是 NSC 法制备的粉体粒子存在氢键使团聚现象相对严重,造成了发光强度降低^[27-28],而 RSC 法获得样品的分散性良好,因而发光强度明显优于前者。

2.7 BaHfO₃:Ce 陶瓷的显微结构及透光性

图 10(a),(b)分别为 NSC 法和 RSC 法获得粉体在 2 073 K 真空烧结保温 3 h, 样品表面热蚀后的

SEM 形貌。可以看出图 10(a)晶粒大小不均,有气孔存在,样品相对密度为 97%。如图 10(b)所示晶粒在 50~60 μm 处集中分布,尺寸较均匀,仅晶界处有个别气孔,相对密度达到 98.7%。可见后者的活化能低于前者时,样品显微组织均匀并达到致密化,表明降低粉体的活化能,在相同烧结条件下能促进晶粒

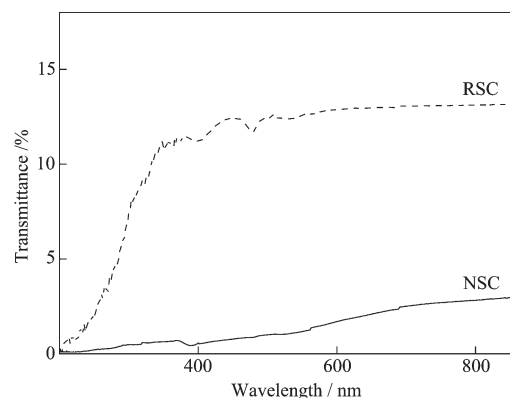


图 11 不同方法的样品烧结后的直线透过率曲线

Fig.11 Optical in-line transmittance spectrum of BaHfO₃:Ce samples prepared by different co-precipitation methods

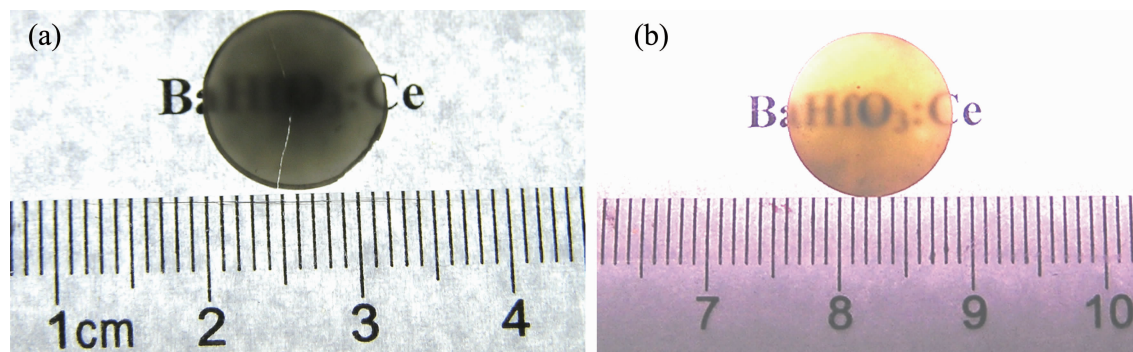


图12 不同方法的样品烧结后抛光的实物

Fig.12 Photograph of polished BaHfO₃:Ce samples prepared by NSC method (a) and RSC method b)

生长^[29-30]。

不同沉淀方法合成的粉体在 2 073 K 真空烧结保温 3 h 样品经抛光后在 200~860 nm 波长内的直线透过率曲线和实物(见如图 11 和图 12(a),(b))。从图 11 可以看出用 NSC 法和 RSC 法经烧结得到样品的透光率差异较大,后者在可见光区的直线透过率最高达到 13.2%,而用 NSC 法合成粉体制备的样品透光性较差(见图 12a)),RSC 法获得样品具有一定的透光性(见图 12b))。Ikesue 等认为陶瓷烧结体的透光率随着晶粒尺寸的增大而显著提升^[31],烧结条件相同时 RSC 法获得样品的平均晶粒尺寸大于 NSC 法,在较完全致密的情况下能实现透过率的提高。用计算分析粒子表观活化能优选合成方法,通过降低粒子活化能提高烧结驱动力,促进颗粒系统的高能态向低能态的转变能力,使 BaHfO₃:Ce 材料达到透光效果是探索 BaHfO₃:Ce 透明陶瓷制备工艺的重要途径之一。

3 结 论

(1) 分别采用 NSC 和 RSC 法,以 NH₃·H₂O 和 NH₄HCO₃ 为复合沉淀剂制备了 BaHfO₃:Ce 粉体。NSC 法合成的粉体粒径尺寸不均匀,团聚现象严重;RSC 法制备的样品在 1 373 K 煅烧 2 h 下可获得颗粒尺寸分布均匀,分散性良好,粒径约为 60 nm 的 BaHfO₃:Ce 粉体。

(2) 利用 Doyle-Ozawa 法和 Kissinger 法计算得到,NSC 和 RSC 法制备的前驱体在热处理过程中各反应阶段的表观活化能分别为 83.41、61.70、262.11 kJ·mol⁻¹ 和 81.70、42.86、253.44 kJ·mol⁻¹;二者的晶粒生长活化能分别为 27.36 kJ·mol⁻¹ 和 23.07 kJ·mol⁻¹,后者各反应阶段的表观活化能和晶粒生长活化能分别小于前者。

(3) NSC 和 RSC 法制备的 BaHfO₃:Ce 在 530 nm 波长作用下,激发光谱在 399 nm 和 479 nm 处出现 2 个激发峰值;399 nm 波长激发下的发射光谱在 535 nm 达到发光最强,可见后者的发光性能优于前者。在 2 073 K 真空烧结 3 h 下反向法获得 BaHfO₃:Ce 样品的透光性优于正向法,在可见光范围内的直线透光率为 13.2%。

参考文献:

- [1] Ji Y, Jiang D Y, Chen J J, et al. *Opt. Mater.*, **2006**,**28**(4): 436-440
- [2] Grezer A, Zych E, Kpiński L. *Radiat. Meas.*, **2010**,**45**(3-6): 386-388
- [3] Thomas J K, Padma Kumar H, Prasad V S, et al. *Ceram. Int.*, **2011**,**37**(2):567-571
- [4] Vanloef E V, Higgins W M, Glodo J, et al. *IEEE T. Nucl. Sci.*, **2007**,**54**(3):741-743
- [5] Ye T N, Dong Z H, Zhao Y N, et al. *Langmuir*, **2011**,**27**(14):8878-8885
- [6] Zhou B Z, Zhou G H, An L Q, et al. *Ceram. Int.*, **2009**,**35**(6):2521-2524
- [7] XIAO Jin(肖劲), DENG Song-Yun(邓松云), WU Sheng-Hui(吴胜辉), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2010**,**26**(3):464-468
- [8] SI Wei(司伟), GAO Hong(高宏), WANG Jing(王晶), et al. *Rare Metal. Mat. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2012**,**41**(5): 885-889
- [9] Bhargava R, Sharma P K, Kumar S, et al. *J. Solid State Chem.*, **2010**,**183**(6):1400-1408
- [10] He Z, Yuan H, Glasscock J A, et al. *Acta Mater.*, **2010**,**58**(11):3860-3866
- [11] WANG Yue-Jun(王岳俊), ZHOU Kang-Gen(周康根), JIANG Zhi-Gang(蒋志刚). *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2012**, **27**(2):195-200

- [12] QIU Yan-Peng(秋艳鹏), ZHANG Xi-Wen(张溪文), HAN Gao-Rong(韩高荣). *Rare Metal. Mat. Eng.*(稀有金属材料与工程), **2006**, **35**(suppl.2):190-193
- [13] Laloue N, Couenne F, Le Gorrec Y, et al. *Chem. Eng. Sci.*, **2007**, **62**(23):6604-6614
- [14] Ji Y M, Jiang D Y, Shi J L. *Mater. Lett.*, **2005**, **59**:868-871
- [15] Baklanova Y V, Maksimova L G, Denisova T A, et al. *Bull. Russ. Acad. Sci., Phys.*, **2011**, **75**(8):1118-1120
- [16] Shamsipur M, Pourmortazavi S M, Hajimirsadeghi S S, et al. *Colloids Surf., A*, **2013**, **423**(20):35-41
- [17] Ozawa T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1965**, **38**:1881-1886
- [18] Doyle C D. *J. Appl. Polym. Sci.*, **1961**, **5**:285-292
- [19] Kissinger H E. *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **1965**, **57**:217-219
- [20] Kissinger H E. *Anal. Chem.*, **1957**, **29**:1702-1704
- [21] XUE Yong-Qiang(薛永强), ZHAO Hong(赵红), DU Jian-Ping(杜建平). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2006**, **22**(11):1952-1956
- [22] Aminzare M, Amoozegar Z, Sadrnezhad S K. *Mater. Res. Bull.*, **2012**, **47**(11):3586-3591
- [23] Tong Y P, Zhao S B, Feng W F, et al. *J. Alloys Compd.*, **2013**, **550**:268-272
- [24] Hsu Y W, Yang K H, Yeh S W, et al. *J. Alloys Compd.*, **2013**, **555**(5):82-87
- [25] LIU Jin(刘晶), Ma Wei-Min(马伟民), WEN Lei(闻雷), et al. *Acta Metall. Sin.*(金属学报), **2008**, **44**(3):381-384
- [26] Vanloef E V, Wang Y M, Miller S R, et al. *Opt. Mater.*, **2010**, **33**(1):84-90
- [27] ZHOU Xian-Ju(周贤菊), CHEN Jia(陈加), YANG Xiao-Dong(杨小东). *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**, **28**(5):932-936
- [28] Zhang K, Hu W B, Wu Y T, et al. *Ceram. Int.*, **2009**, **35**(2):719-723
- [29] Pradhan M, Kapur P C, Pradip. *J. Ceram. Int.*, **2012**, **38**(4):2835-2843
- [30] LI Wei(李蔚), GAO Lian(高濂), GUI Lin-Hua(归林华), et al. *J. Inorg. Mater.*(无机材料学报), **2000**, **15**(3):563-540
- [31] Ikesue A, Yoshida K, Yamamoto T. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, **80**(6):1517-1522