

溶胶-凝胶燃烧法制备 SmBO_3 粉体的工艺条件及其光吸收性能

何伟¹, 韩朋德¹, 沐磊¹, 王丽熙¹, 张其土^{1,2}

(1. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 210009; 2. 南京工业大学江苏省无机及其复合新材料重点实验室, 江苏 南京 210009)

摘要: 研究了溶胶-凝胶燃烧法制备 SmBO_3 前驱体过程中的各种影响因素, 考察了煅烧温度及煅烧时间对所合成的 SmBO_3 粉体光吸收性能的影响. 结果表明, 当加热温度为 80°C 、 $\text{H}_2\text{O}/(\text{Sm}+\text{B})$ 摩尔比为 30、pH 值为 2、柠檬酸/ $(\text{Sm}+\text{B})$ 摩尔比为 1:1 时获得的凝胶在 180°C 下发生稳定的自燃烧反应, 得到白色蓬松的前驱体. 前驱体经 750°C 煅烧 2 h 后得到的 SmBO_3 粉体平均颗粒尺寸为 100 nm. 在 $1.05\sim 1.15\ \mu\text{m}$ 波长范围, SmBO_3 粉体对光存在较强的吸收, 在 $1.07\ \mu\text{m}$ 波长附近反射率达最低值, 约为 0.41%, 而在 $1.06\ \mu\text{m}$ 波长处反射率约为 0.6%.

关键词: 溶胶-凝胶燃烧法; SmBO_3 ; 激光防护; 近红外吸收剂

中图分类号: TQ133.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2008)05-1008-05

1 前言

激光具有单色性好、方向性好、相干性好、亮度高等特点, 因此越来越多地被应用在军事装备和民用等领域. 激光武器造成了激光威胁, 目前军事装备中大量使用 Nd:YAG 激光器(发射波长为 $1.06\ \mu\text{m}$), 使参战人员和军用光电传感器面临着大量激光辐射损伤的危险^[1-4]. 因此研制一种能有效防护 $1.06\ \mu\text{m}$ 波长激光的激光防护材料日益紧迫. 吸收型激光防护材料由于其价格低、制备方便等优点成为目前应用最广泛的激光防护材料. 刘大军等^[5]研制的钼和钨氧化物激光吸收剂、段潜等^[6]研制的金属有机窄带激光吸收剂、王春秀等^[7,8]研制的纳米 CeO_2 和纳米晶 La_2O_3 激光吸收剂均在 $0.7\sim 1.4\ \mu\text{m}$ 近红外波段产生了较强的吸收; 美国 Cyanamid 公司研制开发了一种掺入 IR282 吸收剂的聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 塑料滤光镜, 对 $1.06\ \mu\text{m}$ 的激光也具有很好的防护作用.

目前, 国内外针对 SmBO_3 粉体的制备和性能的研究报道并不多见, 黄伟九等^[9]用溶剂取代干燥法制备了粒径为 $20\sim 40\ \text{nm}$ 的纳米晶 SmBO_3 粒子并研究了其抗摩擦性能; Boyer 等^[10]和 Lemanceau 等^[11]分别用溶胶-凝胶法和固相法制备了 SmBO_3 并研究了其激发光谱. SmBO_3 粉体作为 $1.06\ \mu\text{m}$ 波长激光吸收剂的应用除本课题组外未见报道. 本课题组在研究 Sm 掺杂的硼酸盐玻璃过程中, 发现在 $1.06\ \mu\text{m}$ 波长附近区域存在一个光吸收带, X 射线衍射分析显示这是 SmBO_3 微晶作用的结果^[12-15], 进而采用固相合成法制备了 SmBO_3 粉体^[16], 研究了其对 $1.06\ \mu\text{m}$ 波长激光的吸收性能, 结果表明,

SmBO_3 粉体作为针对 $1.06\ \mu\text{m}$ 波长的近红外激光吸收剂, 效果显著, 在激光防护材料中有很好的应用前景.

本工作以氧化钐和硼酸为主要原料, 柠檬酸为络合剂和燃烧助剂, 采用溶胶-凝胶燃烧法合成了前驱体, 并对影响前驱体合成的加热温度、加水量、pH 值、柠檬酸加入量等条件进行了系统的研究. 通过将前驱体在不同温度下煅烧, 最终合成了 SmBO_3 粉体, 得出了最佳制备工艺条件, 同时对合成的 SmBO_3 粉体进行了光吸收性能研究.

2 实验

2.1 主要试剂、仪器与表征方法

主要试剂: 氧化钐(Sm_2O_3 , 纯度 99.95%, 阜宁稀土实业有限公司), 硼酸(H_3BO_3 , AR), 柠檬酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$, AR), 硝酸(HNO_3 , AR), 去离子水.

主要仪器: 恒温水浴锅(HH-1, 常州国华电器有限公司), 悬臂式搅拌机(RW20.n 广州仪科实验室技术有限公司), 电热鼓风干燥箱(GZX-9140MBE, 上海博迅实业有限公司), 快速升温箱式电阻炉(KSX3-10, 无锡市奥尔精工电炉有限公司).

表征方法: 前驱体热分析采用德国耐驰公司的热重-差热分析仪(TG-DSC, NETZSCH STA449C), 空气气氛, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 不同温度煅烧后粉末的相组成分析采用美国热电公司的 X 射线衍射仪(XRD, Model X'TRAX), 在 $2\theta=10^\circ\sim 60^\circ$ 范围内连续扫描; 粉体的颗粒尺寸及形貌利用德国里奥公司的场发射扫描电镜(FESEM Model LEO-1530VP)表征; 通过日本岛津公司的紫外分光光度计(UV-3101PC)获得 SmBO_3 粉体的反

射率谱图.

2.2 实验方法

图 1 是溶胶-凝胶燃烧法合成 SmBO_3 粉体的工艺流程图. 将 Sm_2O_3 溶于硝酸配制制成硝酸盐溶液, 加入化学计量的 H_3BO_3 水溶液并混合均匀. 根据研究内容, 在分别调节好去离子水加入量、pH 值、柠檬酸加入量等各项影响因素之后, 将盛溶液的烧杯置于 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热搅拌形成溶胶, 再将加热温度升高到 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 并继续搅拌, 直至形成透明粘稠的凝胶. 随后将凝胶置于电热鼓风干燥箱中 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 加热, 数分钟后凝胶发生燃烧反应, 冒出黄褐色烟雾, 反应结束后得到蓬松前驱体. 最后将前驱体粉末在 $650\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内煅烧处理, 保温时间为 2 h , 即可得到 SmBO_3 粉体.

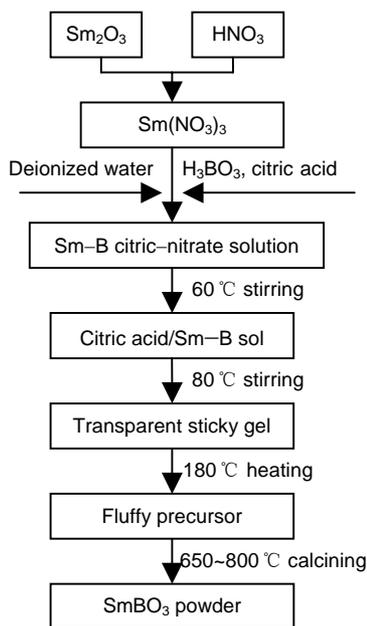


图 1 SmBO_3 粉体合成工艺流程

Fig.1 Schematic flow chart for synthesis of SmBO_3 powder

3 结果与讨论

3.1 加热温度对凝胶形成的影响

适当的温度是柠檬酸盐溶胶形成的必要条件之一, 过低的温度会使络合时间较长不能形成溶胶, 温度过高则会因为水分蒸发过快导致溶胶过程不稳定而引起凝聚沉淀.

实验中发现, 当温度低于 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 时溶胶无法形成凝胶, 当水分完全蒸发后, 留在烧杯底部的是晶状物质, 而不是凝胶. 这是因为此时温度还达不到络合物分子间相互作用发生酯化反应所需的温度. 当温度为 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 虽可形成凝胶, 但凝胶化时间过长. 而当凝胶化温度高于 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 水分蒸发量大, 溶胶体系分子热运动加速, 溶胶过程不稳定, 引起凝聚沉淀. 因此, 加热温度应控

制在 $70\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$. 本实验选取加热温度为 $80\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 加水量对凝胶形成的影响

加水量的多少会影响溶胶过程中络合物的形成、溶胶的粘度和凝胶化时间等. 实验过程中, 当加水量 $R(\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Sm}+\text{B}$ 摩尔比) <25 时, 原料不能充分溶解; 当 $R>35$, 络合物浓度降低, 溶胶粘度下降, 凝胶化时间延长; 而当 $R=25\sim 35$ 时, 溶胶的粘度较大, 凝胶化时间相对较短. 本实验选取的 R 值为 30 .

3.3 pH 值对溶胶-凝胶过程及所合成 SmBO_3 性能的影响

在金属硝酸盐和柠檬酸共存的溶液体系中, pH 值是影响络合程度的重要因素. pH 值较低, 有机物的电离受到抑制, 影响与其他离子的络合; pH 值过高, 在形成络合之前离子易形成沉淀析出. 为了得到稳定的溶胶和凝胶, 需要调节溶液的 pH 值, 使溶胶体系中的离子处于完全络合状态. 表 1 显示了不同 pH 值条件下溶胶和凝胶的状态, 发现该体系在 pH 3 时已表现得不稳定, 溶胶过程出现大量的白色沉淀, 影响了络合程度.

表 1 pH 值对溶胶-凝胶稳定性的影响

Table 1 Stability of sol-gel process under different pH values

| Sample | Property | pH | | |
|--------|----------|------------------------|------------------------|----------------------------|
| | | 1.0 | 2.0 | 3.0 |
| Sol | Color | Yellowish | Yellowish | White |
| | Status | Clarifying | Clarifying | Precipitated and turbid |
| Gel | Color | Yellow | Yellow | White |
| | status | Transparent and sticky | Transparent and sticky | Non-transparent and sticky |

分别对 pH 3 时产生的沉淀物和不同 pH 值条件下获得的前驱体经 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧后得到的粉体进行 XRD 分析 (图 2), 发现沉淀物表现出无定型状态, 出现的 NH_4NO_3 的特征衍射峰是在用氨水调节 pH 值过程中形成、洗涤后残留在沉淀物表面、最后在干燥过程中析晶造成的. 不同 pH 值条件下形成的凝胶热处理后均能得到单一的 SmBO_3 晶相, 但主要衍射峰的强度有所变化.

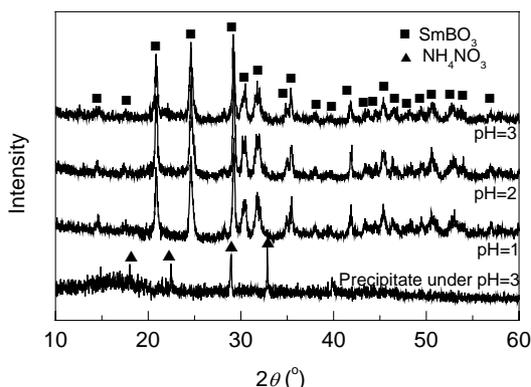


图 2 沉淀物和不同 pH 值下 SmBO_3 粉体的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of precipitate and SmBO_3 powder under different pH values

从不同 pH 值条件下 SmBO_3 粉体的反射率图谱(图 3)可以看到, 由于 Sm^{3+} 中的电子被激发, 由 ${}^6H_{5/2}$ 基态向 ${}^6F_{9/2}$ 激发态发生跃迁^[17], 因此在 1.05~1.15 μm 波长范围内, 粉体对光存在一个较强的吸收峰, 并且在 1.07 μm 波长附近反射率达到最低值. 同时可以看到, 在该波长范围内, pH=2 时合成的 SmBO_3 粉体反射率最低. 故本实验 pH 值调节为 2.

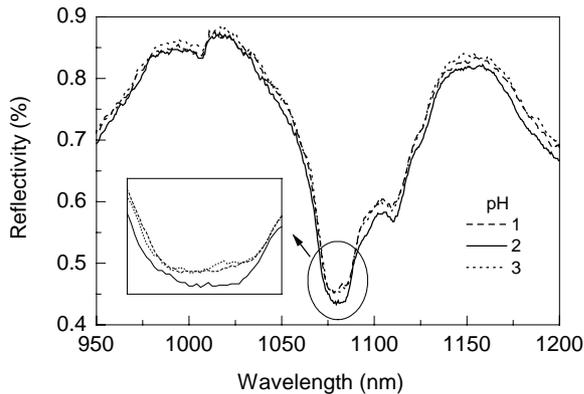


图 3 不同 pH 值条件下 SmBO_3 粉体的反射率图谱
Fig.3 Reflectivities of SmBO_3 powder under different pH values

3.4 柠檬酸加入量对自燃烧过程和 SmBO_3 晶体形成及其性能的影响

在以柠檬酸为主要原料之一的溶胶-凝胶燃烧合成工艺中, 柠檬酸起了络合剂和燃料的双重作用. 本实验中, 除了金属硝酸盐与柠檬酸络合外, 硼酸与柠檬酸也可形成 4 配位的硼原子络合有机硼酸. 因此, 考虑了不同柠檬酸与 Sm+B 总摩尔比, 柠檬酸用量对前驱体及煅烧后粉体的影响结果见表 2.

表 2 不同柠檬酸加入量对前驱体和煅烧后粉体的影响
Table 2 Properties of precursor and powders obtained with different citric acid contents

| Sample | Property | Molar ratio of citric acid to Sm+B | | | |
|-----------|-------------------------|------------------------------------|-------------------------|--------|--------|
| | | 0.5:1 | 1:1 | 2:1 | 3:1 |
| Precursor | Color Status | Brown | White Dry and fluffy | Yellow | Orange |
| Powder | Crystal grain size (nm) | 36 | 21 | 48 | 57 |

从表 2 可见, 当柠檬酸的量较小时, 金属离子不能被充分络合, 自燃烧不充分; 而当柠檬酸过量时, 金属离子与柠檬酸形成具有环状多核结构的络合物, 使其稳定性增加而难以被氧化, 自燃烧较难进行, 所得的燃烧产物干硬. 1:1 的配方在自燃烧过程中反应比较充分, 得到白色蓬松的前驱体. XRD 图谱(图 4)显示, 不同柠檬酸量下得到的前驱体在 750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后, 对 SmBO_3 的晶型并无大的影响, 所得均为单相的 SmBO_3 粉体, 只是峰强有所变化. 利用 Jade5 软件, 根据最强衍射峰的位置

和半高宽, 计算出 750 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧后粉体样品的晶粒尺寸, 列于表 2, 1:1 的配方晶粒最小, 为 21 nm, 随着柠檬酸量加大, 煅烧过程放热增加, 晶粒尺寸逐渐长大.

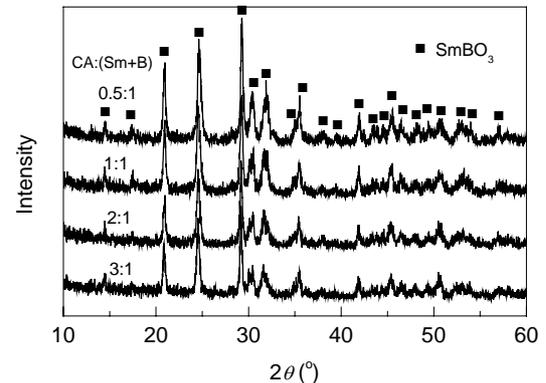


图 4 不同柠檬酸加入量下 SmBO_3 粉体的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of SmBO_3 powder obtained under different citric acid (CA) contents

不同柠檬酸加入量下 SmBO_3 粉体的反射率图谱(图 5)显示, 在 1.05~1.15 μm 波长范围内, 1:1 的配方对光的反射率最低. 随着柠檬酸过量, 晶粒长大, 散射中心减少, 粉体对光的散射作用减弱, 表现为 SmBO_3 粉体在该波段范围对光的反射率有所提高.

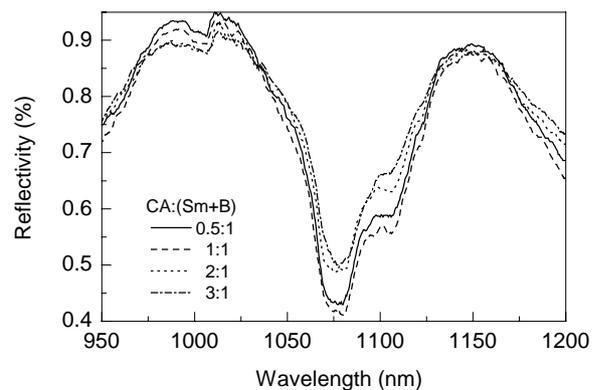


图 5 不同柠檬酸加入量下 SmBO_3 粉体的反射率图谱
Fig.5 Reflectivities of SmBO_3 powder obtained under different citric acid contents

3.5 煅烧温度对 SmBO_3 晶体形成及其性能的影响

3.5.1 前驱体的热分析

图 6 为前驱体的 TG-DSC 曲线, 在 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 范围内存在约 4.7% 的失重, DSC 曲线上表现为一个吸热峰, 这主要为物理吸附水的排除过程; 在 320~550 $^{\circ}\text{C}$ 范围内存在约 6.9% 的失重, 放热峰对应的是硝酸盐的分解过程; 主要的失重区间在 600~750 $^{\circ}\text{C}$ 温度区域, 失重为 14.5%, 对应的放热峰主要与柠檬酸盐的分解和 SmBO_3 晶相的形成有关.

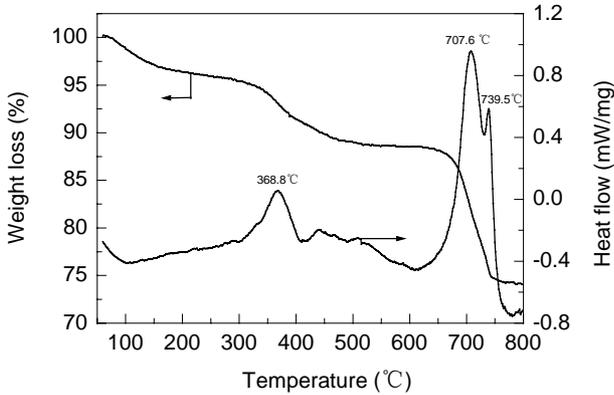


图 6 前驱体的 TG/DSC 曲线
Fig.6 TG/DSC curves of the precursor

3.5.2 煅烧温度对 SmBO_3 晶体形成的影响

图 7 为前驱体在不同温度下煅烧后所得粉体的 XRD 图谱, 表明 600°C 煅烧后未出现特征衍射峰, 所得粉体仍为无定型物质; 650°C 煅烧后即开始出现 SmBO_3 的晶相; 煅烧温度逐渐提高到 800°C 的过程中, SmBO_3 晶相并未发生变化, 所得仍为单相的 SmBO_3 晶体, 只是在结晶程度上有所变化. 750°C 煅烧后粉体的主要衍

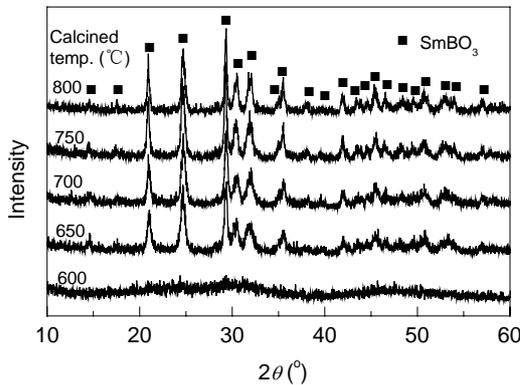


图 7 不同煅烧温度下 SmBO_3 粉体的 XRD 图谱
Fig.7 XRD patterns of SmBO_3 powder calcined at different temperatures

射峰的位置和强度均与 SmBO_3 标准图谱对应, 已表现出良好的结晶程度.

图 8 为不同煅烧温度下 SmBO_3 粉体的反射率图谱. 可以看到, 随着煅烧温度从 650°C 提高到 750°C , SmBO_3 粉体的结晶程度逐步提高, 在 $1.05\sim 1.15\ \mu\text{m}$ 波长范围内的反射率有所降低, 750°C 时获得的 SmBO_3 粉体在 $1.07\ \mu\text{m}$ 波长处有最低的反射率, 约为 0.41% , $1.06\ \mu\text{m}$ 波长处反射率约 0.6% , 低于 CeO_2 ^[7], La_2O_3 ^[8] 及固相法制备的 SmBO_3 粉体^[14] 在 $1.06\ \mu\text{m}$ 波长处的反射率. 当煅烧温度提高到 800°C 时, 由于纳米粉体晶粒长大, 对其性能造成影响, 表现为反射率增大.

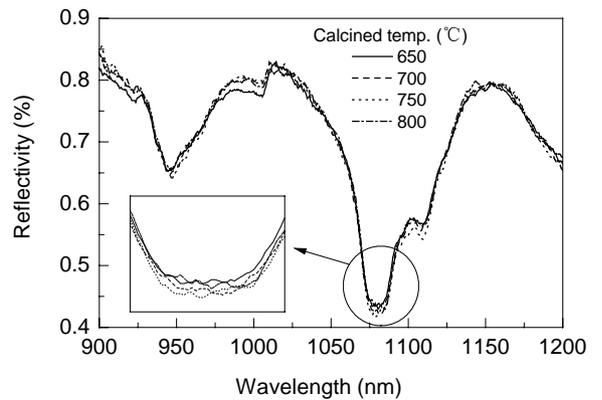


图 8 不同煅烧温度下 SmBO_3 粉体的反射率图谱
Fig.8 Reflectivities of SmBO_3 powder calcined at different temperatures

3.5.3 煅烧时间对 SmBO_3 晶体形成的影响

将 750°C 下不同时间煅烧处理后的样品进行场发射扫描电镜分析, 发现煅烧 2 h 后得到的粉体呈现出规则颗粒状, 平均颗粒尺寸在 $100\ \text{nm}$ 左右, 颗粒分布均匀但存在团聚现象; 煅烧 4 h 后, 粉体颗粒开始出现烧结现象, 颗粒与颗粒之间相互连接形成晶界, 这种现象在煅烧 6 h 后更为明显(图 9).

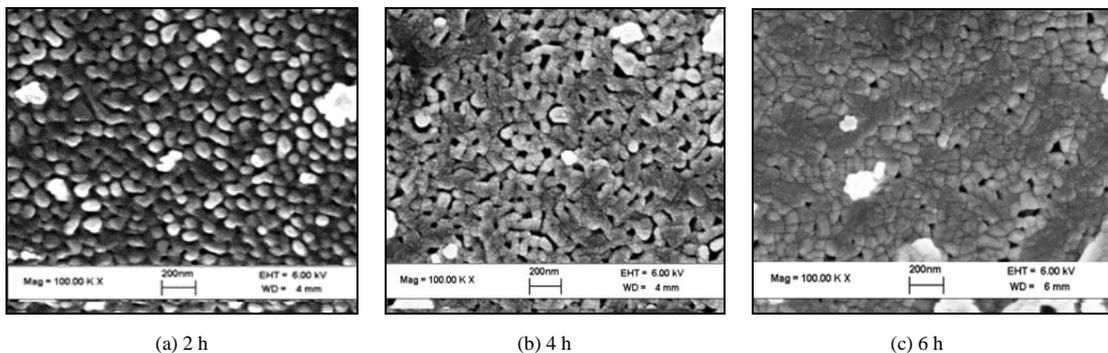


图 9 不同煅烧时间下 SmBO_3 的场发射扫描电镜图
Fig.9 FESEM micrographs of SmBO_3 powder obtained for different calcination times

烧结现象的出现可理解为粉体从独立的纳米级小颗粒长成了一些较大的颗粒, 其粒径大小影响了对光的

散射, 进而对 SmBO_3 粉体的反射率造成影响. 图 10 显示, 750°C 下煅烧 2 h 后获得的纳米粉体在 $1.05\sim 1.15\ \mu\text{m}$

波长范围内的反射率明显低于烧结成大颗粒粉体的反射率。故本实验最佳的煅烧温度为 750 °C，保温时间为 2 h。

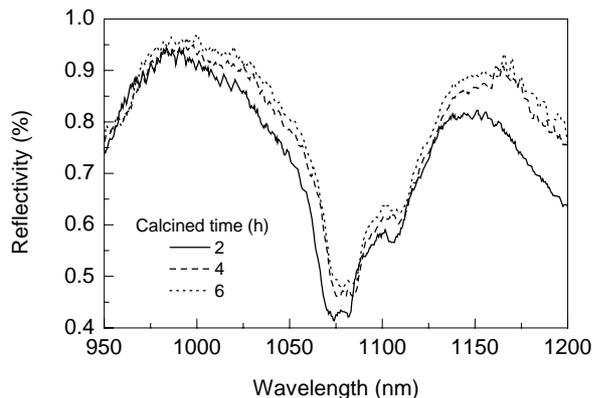


图 10 不同煅烧时间下 SmBO_3 粉体的反射率图谱
Fig.10 Reflectivities of SmBO_3 powder obtained for different calcination times

4 结论

(1) 采用溶胶-凝胶燃烧合成法制备了 SmBO_3 前驱体。通过对工艺过程中各影响因素的考察，确定当加热温度为 80 °C、 $\text{H}_2\text{O}/(\text{Sm}+\text{B})$ 摩尔比为 30 及 pH 值 2、柠檬酸量： $(\text{Sm}+\text{B})$ 摩尔比 1:1 时获得的黄色透明粘稠凝胶在 180 °C 下发生稳定的自燃烧反应，得到白色蓬松的前驱体。对前驱体在不同温度下煅烧获得了 SmBO_3 粉体。

(2) 由于柠檬酸盐分解释放出大量的热，因此伴随柠檬酸盐的分解即有 SmBO_3 晶相形成。当煅烧温度为 750 °C 时，结晶程度最佳，反射率最低，1.06 μm 波长处的反射率约 0.6%。当煅烧温度进一步提高，晶粒继续长大，影响了纳米粉体的性能，反射率有所提高。

(3) 750 °C 煅烧 2 h 后获得的 SmBO_3 粉体呈现不规则颗粒状，平均粒径为 100 nm，颗粒分布均匀。随着烧结时间的延长，粉体颗粒之间出现烧结的现象，且时间越长烧结越明显。粉体的烧结影响了其对光的反射性能，表现为反射率有所提高。

参考文献:

- [1] Chen M, Li C F, Xu M, et al. Eye-protection Glasses against YAG Laser Injury Based on the Band Gap Reflection of One-dimensional Photonic Crystal [J]. *Opt. Laser Technol.*, 2007, 39(1): 214–218.
- [2] Yaniv B, Michael B. Laser Eye Injuries [J]. *Surv. Ophthalmol.*, 2000, 44(6): 459–478.
- [3] 孟献丰, 陆春华, 张其土, 等. 激光防护材料的研究进展 [J]. *激光与红外*, 2005, 35(2): 71–73.
- [4] Hayes K L, Thomas R J, Pingry R E, et al. Optimization of Optical Density Requirements for Multiwavelength Laser Safety [J]. *Journal of Laser Applications*, 2006, 18(3): 275–282.
- [5] 刘大军, 边宏, 何兴权, 等. 金属有机络合物近红外激光吸收剂的制备与研究 [J]. *长春理工大学学报*, 2003, 26(4): 10–12.
- [6] 段潜, 刘大军, 何兴权, 等. 近红外波段激光防护塑料的研究 [J]. *激光杂志*, 2001, 22(6): 57–59.
- [7] 王春秀, 胡克良, 李福利. 纳米 CeO_2 的制备及其红外吸收性能研究 [J]. *激光与红外*, 2006, 36(5): 399–402.
- [8] 王春秀, 李福利. 纳米晶 La_2O_3 的制备及其红外吸收特性的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 36(5): 846–849.
- [9] 黄伟九, 王应芳, 邓国红. 含衫纳米粒子的抗磨减摩性能研究 [J]. *重庆工学院学报*, 2001, 15(2): 9–12.
- [10] Boyer D, Bertrand C G, Mahiou R, et al. Spectral Properties of LuBO_3 Powders and Thin Films Processed by the Sol–Gel Technique [J]. *Opt. Mater.*, 2001, 16(1/2): 21–27.
- [11] Lemanceau S, Bertrand C G, Mahiou R, et al. Synthesis and Characterization of H– LnBO_3 Orthoborates ($\text{Ln}=\text{La, Nd, Sm, and Eu}$) [J]. *J. Solid State Chem.*, 1999, 148(2): 229–235.
- [12] Zhang Q T, Wang T W, Meng X F, et al. Influence of Composition of Sm_2O_3 -containing Rare Earth Glass on Its Absorption Spectrum [J]. *Journal of Rare Earth*, 2005, 23(3): 295–298.
- [13] 孟献丰, 张其土, 陆春华, 等. 掺 Sm_2O_3 的 P_2O_5 - BaO - Al_2O_3 玻璃的形成及部分光学性能 [J]. *功能材料*, 2005, 36(2): 270–272.
- [14] Zhang Q T, Meng X F, Wang L X, et al. Preparation and Spectra Properties of $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{Sm}_2\text{O}_3$ System Protection Glasses [J]. *Journal of Rare Earth*, 2006, 24(Suppl.1): 207–210.
- [15] 张其土, 付振晓, 陆春华, 等. 钇硼硅酸盐玻璃形成性能的研究 [J]. *中国稀土学报*, 2003, 21(2): 147–150.
- [16] Li H L, Zhang J, Mu L, et al. Laser Absorbency of Samarium Borate Prepared by Solid-state Reaction [J]. *Journal of Rare Earth*, 2007, 25(Suppl.1): 34–36.
- [17] 李建宇. 稀土发光材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 5–12.

Conditions and Optical Absorbency of SmBO_3 Powder Synthesized by Sol–Gel Combustion Method

HE Wei¹, HAN Peng-de¹, MU Lei¹, WANG Li-xi¹, ZHANG Qi-tu^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, Jiangsu 210009, China;

2. Jiangsu Provincial Key Lab. New Mater. Inorganic and Its Composites, Nanjing Univ. Technol., Nanjing, Jiangsu 210009, China)

Abstract: The influential factors of precursor for preparation of SmBO_3 powder by sol–gel combustion method were investigated. The effects of calcination temperature and time on optical absorbency of SmBO_3 powder were examined. The results showed that when heating temperature was 80 °C, molar ratio of H_2O to the sum of Sm and B 30, pH 2 and molar ratio of citric acid to the sum of Sm and B 1:1, the gel combusted steadily at 180 °C, and then changed into white fluffy precursor. SmBO_3 powder was obtained when the precursor calcined at 750 °C for 2 h, with an average particle size of 100 nm. There was strong absorption in 1.05~1.15 μm wavelength range, and the reflectivity of SmBO_3 powder reached a minimum value of about 0.41% at 1.07 μm wavelength. It was about 0.6% at 1.06 μm .

Key words: sol–gel combustion method; SmBO_3 ; laser protection; near infrared absorbent