

Synthesis of KNb_3O_8 Powders with Layered Structure by a Gel-Combustion Method

Xiaoman Yuan, Junji Zhang, Bin Wu, Qiong Zhang, Shuang Tao

School of Materials Science and Engineering, Dalian Jiaotong University, Dalian
Email: zhangjj@djtu.edu.cn

Received: Dec. 25th, 2011; revised: Jan. 6th, 2012; accepted: Jan. 14th, 2012

Abstract: The niobate (KNb_3O_8) powders with layered structure were successfully synthesized via the citric acid gel-combustion process using KNO_3 and $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ as the raw materials. Thermal behavior of the precursor was determined by TG-DSC techniques. The phase composition and morphology of the synthesized samples were characterized by using the X-ray diffraction and scanning transmission electron microscope. It was found that KNb_3O_8 phase was crystallized directly from the amorphous precursor at about 600°C . The SEM images of the samples showed that the particles were bar-like under calcination temperature of 600°C . However, the morphology of the particles transformed into flakes gradually as the calcination temperature increasing.

Keywords: Layered Niobate; KNb_3O_8 ; Gel-Combustion

层状晶体结构铌酸盐 KNb_3O_8 粉体的凝胶 - 燃烧法合成与表征

袁晓曼, 张俊计, 武斌, 张琼, 陶霜

大连交通大学材料科学与工程学院, 大连
Email: zhangjj@djtu.edu.cn

收稿日期: 2011年12月25日; 修回日期: 2012年1月6日; 录用日期: 2012年1月14日

摘要: 本文以水合氧化铌($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)为铌源, 硝酸钾(KNO_3)为钾源, 采用柠檬酸凝胶 - 燃烧法合成了层状结构铌酸盐 KNb_3O_8 粉体。采用同步热分析仪(TG/DSC)分析了前驱体粉末的热分解过程。借助 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)对合成样品的物相组成及微观形貌进行了表征。结果表明, 在 600°C 时 KNb_3O_8 开始结晶, 粉体呈规则的条状。随着煅烧温度的升高, KNb_3O_8 粉体的结晶度提高, 形貌由条状逐渐过渡为类片状。

关键词: 层状结构; KNb_3O_8 ; 凝胶 - 燃烧法

1. 引言

层状化合物是一类新型的功能材料, 由于其特有的层状结构和层间化学反应活性使其在发光、离子交换、吸附、传导和光催化等诸多领域具有广阔的应用前景。一些钙钛矿型铌酸盐因其具有独特的层状结构和柱撑改性特性^[1,2]以及较大的非线性光学效应^[3], 已成为近期层状材料研究的热点。

KNb_3O_8 具有特殊的层状钙钛矿结构: 由两个共棱的双 Nb_2O_{10} 八面体与一个单个 NbO_6 八面体共角相

间组成铌氧八面体链^[4]。这些铌氧八面体链之间通过 K^+ 相互联接从而构成层状结构^[5]。

KNb_3O_8 粉体独特的层状结构使其在发光^[6,7]、离子插层^[8]和光催化降解等方面有重要的应用价值。制备层状铌酸盐的方法主要有固相反应法^[9]、溶胶 - 凝胶法^[10]、水热法^[11]和共沉淀法^[12,13]等, 存在合成温度高、成分分布均匀、设备要求高等问题。本文所采用的柠檬酸凝胶 - 燃烧法, 结合了溶胶 - 凝胶和低温自燃烧两种工艺, 具有产物粒径小, 均匀性好, 纯度高,

设备简单,可控性强等诸多优点,被广泛应用于氧化物材料的合成中。

2. 实验

2.1. 材料制备

实验所用原料为 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (99.99%)、 KNO_3 (99%)、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、浓 HNO_3 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99.5%)。

首先,将一定量的 $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 溶于适量柠檬酸溶液中,在磁力搅拌器上加热搅拌,促进溶解。待溶液基本澄清后,按照摩尔比 $\text{K}:\text{Nb} = 1:3$ 向溶液中加入 KNO_3 ,水浴加热搅拌,温度控制在 80°C ,连续搅拌 4~5 h 形成浅黄色凝胶。

然后,将凝胶转移至 180°C 的烘箱中,凝胶缓慢燃烧约 2 h,生成蓬松的泡沫状产物即 KNb_3O_8 前驱体。

最后,将前驱体粉末在 600°C ~ 900°C 进行高温煅烧,保温时间 2 h,即得所需产物 KNb_3O_8 。

2.2. 表征

采用德国 Netzsch STA 449F3 型同步热分析仪对前驱体进行 TG-DSC 分析,从 25°C 升温至 1000°C ,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。采用日本理学公司生产的 D/Max-Ultima+型 X 射线衍射仪对样品的相组成进行分析(Cu 靶 K_α 辐射,衍射角度 5° ~ 45°)。采用日本电子 JSM 6360LV 扫描电子显微镜对样品进行 SEM 分析,以确定粉末样品粒子的形貌。

3. 结果与讨论

图 1 给出了前驱体的 TG-DSC 曲线。前驱体在 100°C ~ 200°C 之间存在约 5.0% 的失重, DSC 曲线上有一个吸热峰,这主要为物理吸附水的排除过程;在 200°C ~ 400°C 之间出现一个微弱的放热峰,并伴随着约 33% 的质量损失,主要是柠檬酸根发生氧化反应生成 CO_2 和 H_2O 。在 400°C ~ 500°C 之间 DSC 曲线上有一个较弱的吸热峰,质量损失约为 4%,这是由于硝酸根离子热分解放出 NO_2 造成的。在 600°C ~ 900°C 之间 TG 曲线平缓,表明在此之前柠檬酸和硝酸根已完全分解,而对应此温度区间在 DSC 曲线上有一个较强的放热峰,对比所得 XRD 分析可以判断, 600°C ~ 900°C 之间对应 KNb_3O_8 结晶和晶粒长大的过程。在 900°C 以后 DSC 曲线上出现一个尖锐的放热峰,对应 TG 曲线

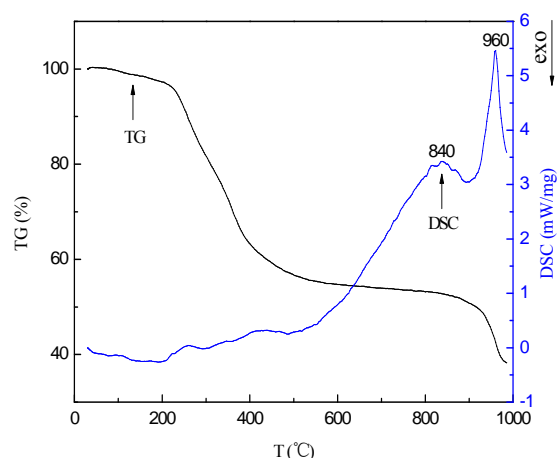


Figure 1. TG-DSC curves of the KNb_3O_8 precursor
图 1. KNb_3O_8 前驱体的 TG-DSC 曲线

为明显的质量损失,结合 XRD 分析可知,在 900°C 的条件下,高温导致部分 KNb_3O_8 分解为 $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$,并伴随高温引起的组分逸出导致失重效应。

图 2 为前驱体经不同温度焙烧得到的 KNb_3O_8 粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出,在 600°C 时产物开始出现较弱的衍射峰,说明此时无定形物质已开始结晶。随着温度的升高,衍射峰强度增强。当温度达到 700°C 时,主要衍射峰与 KNb_3O_8 的粉末衍射卡片 (powder diffraction file, PDF) 数据库 (JCPDS 75-2182) 的特征 XRD 衍射峰相吻合,但伴随出现了少量的 $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ 相,其三强衍射峰为 (311), (001), (410), 与其粉末衍射卡片 (powder diffraction file, PDF) 数据库 (JCPDS 75-2182) 的特征 XRD 衍射峰相吻合。当焙烧温度高于 800°C 时, KNb_3O_8 的衍射峰强度不再变化,

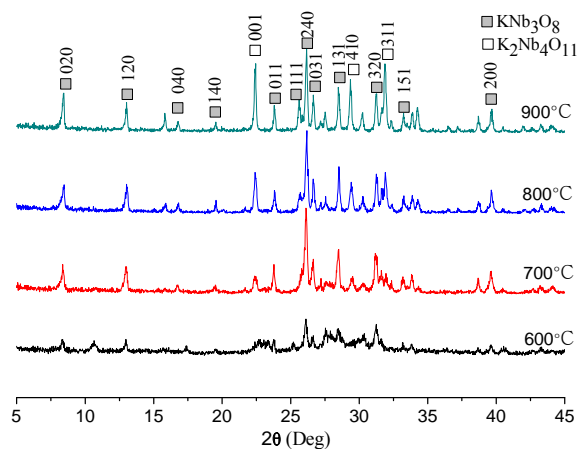


Figure 2. XRD patterns of KNb_3O_8 precursors calcined at various temperatures
图 2. 不同温度焙烧后 KNb_3O_8 粉体的 XRD 图谱

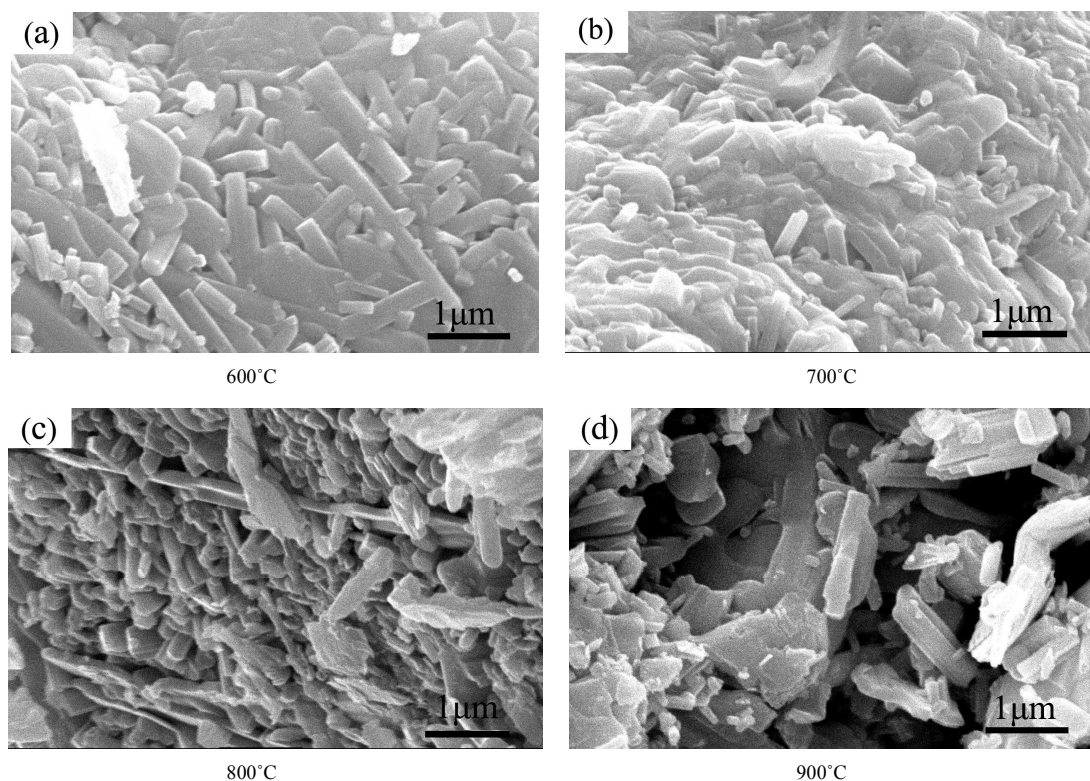


Figure 3. SEM image of KNb_3O_8 powders sintered at different temperatures
图 3. 不同温度下退火得到的 KNb_3O_8 粉体的 SEM 图片

表明已结晶完全。但(311)、(001)、(410)晶面的峰强度显著增大,说明 $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ 的量会随着温度的升高而增大。这与 TG-DSC 的分析结果高温导致部分 KNb_3O_8 分解为 $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ 相吻合。

图 3 是不同温度焙烧得到的 KNb_3O_8 粉体的 SEM 图片,从图 3(a)可以看出,当焙烧温度为 600°C 时,产物为明显的板条状结构,宽为 $0.3\ \mu\text{m}$ 左右,长度为 $1\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 。随着焙烧温度的升高,晶粒逐渐长大,逐步延展成类片状,如图 3(b)和(c)所示。对比 XRD 图谱分析可知,随着焙烧温度的升高,部分 KNb_3O_8 分解为 $\text{K}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ 相,因此导致其形貌的变化。

4. 结论

本实验采用柠檬酸凝胶-燃烧法合成了层状铌酸盐 KNb_3O_8 。此工艺通过对凝胶的燃烧来获得分散性更好的粉体,改进了传统溶胶-凝胶法产物易团聚的现象。结果表明,样品在 $100^\circ\text{C}\sim 230^\circ\text{C}$ 之间进行物理吸附水的排除过程,样品中所含的有机物在 500°C 左右氧化分解完全。当温度为 600°C 时可以得到结晶良好,具有明显板条状结构的 KNb_3O_8 粉体。随着焙

烧温度的升高,粒子的形貌逐渐过渡为类片状。

5. 致谢

本项目得到辽宁省教育厅科学技术研究项目(编号: 2009A118)和大连市科技计划项目(编号: 2011F11GH149)的资助,在此表示感谢!

参考文献 (References)

- [1] S. Tawkaew, Y. Shu and T. Sato. Photoelectrochemical of nitrate ion and Photoevolution of hydrogen on unsupported TiO_2 and TiO_2 pillared $\text{H}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ nanocomposites. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, 3: 855-859.
- [2] K. Doroen, Y. Ebnia, S. Kelda, et al. Layered niobium oxides-pillaring and exfoliation. *Catalysis Today*, 1996, 28(1-2): 167-174.
- [3] 罗水源, 何杰, 赵俊斌. 层状铌酸盐 $\text{MxNb}_6\text{O}_{17}$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Fe}, \text{Ni}$) 的合成及对甲醇的吸附与光催化性能研究[J]. *广东化工*, 2009, 36(9): 14-16.
- [4] R. Nedjar, M. M. Borel and B. Raveau. $\text{H}_3\text{ONb}_3\text{O}_8$ and HNb_3O_8 : New protonic oxides with a layer structure involving ion exchange properties. *Materials Research Bulletin*, 1985, 20(11): 1291-1296.
- [5] M. A. Bizeto, D. L. A. de Faria and V. R. L. Constantino. *Journal of materials science letters*, 1999, 18: 643-646.
- [6] Blass G, Van. Luminescence of KNb_3O_8 . *Solid State Communications*, 1995, 95(7): 465-468.
- [7] V. R. L. Constantino, M. A. Bizetio and H. F. Brito. Photo-

- luminescence study of layered niobates intercalated with Eu^{3+} ions. *Journal of alloys and compounds*, 1998, 278(1-2): 142-148.
- [8] A. Kudo, E. Kaneko. Photoluminescent properties of ion-exchangeable layered oxides. *Microporous and Mesoporous Materials*, 1998, 21(4-6): 615-620.
- [9] G. K. Zhang, J. Gong, X. Zou, et al. Photocatalytic degradation of azo dye acid red G by KNb_3O_8 and the role of potassium in the Photocatalysis. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 123(122): 59-64.
- [10] J. P. Zhao, Y. Li, B. Wang, et al. Low Temperature preparation of strontium barium niobate powders from metal carboxylate gels. *Ceramics International*, 2004, 30(4): 613-617.
- [11] 贺方升. 层状铌酸盐的水热合成及其光催化性能研究[D]. 武汉理工大学, 2006.
- [12] 张志力, 李永绣, 刘蓓等. 化学共沉淀法制备正铌酸镧过程中杂相的形成与控制[J]. *中国有色金属学报*, 2002, 12(4): 837-841.
- [13] C.-H. Lu, S.-Y. Lo and Y.-L. Wang. Glycothermal preparation of potassium niobate ceramic particles under supercritical conditions. *Materials Letters*, 2002, 55(1-2): 121-125.