

## 微波辅助溶胶-凝胶法合成 $\text{YMnO}_3$ 纳米粉体

杨承燕<sup>1</sup>, 王玺堂<sup>1</sup>, 马 妍<sup>1,2</sup>, 王周福<sup>1</sup>, 刘 浩<sup>1</sup>, 秦梦黎<sup>1</sup>

- (1. 武汉科技大学 耐火材料与高温陶瓷国家重点实验室培育基地, 湖北 武汉 430081;
2. 中国地质大学(武汉)教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 湖北 武汉 430074)

**摘 要:** 采用微波辅助溶胶-凝胶法制备了  $\text{YMnO}_3$  纳米粉体, 利用 FTIR 和 TG-DSC 对凝胶的组成及热分解过程进行分析, 并通过 XRD、FSEM、TEM 和磁性能测试对制得的纳米粉体进行表征。结果表明: 与传统的溶胶-凝胶法相比, 该研究中采用的微波辅助溶胶-凝胶法可以在较短的制备时间内、较低的煅烧温度下得到单相的  $\text{YMnO}_3$  粉体, 且粉体颗粒细小, 尺寸分布较均匀, 平均粒径小于 100nm。磁性能研究结果表明制得的  $\text{YMnO}_3$  纳米粉体在室温下表现为顺磁性特征。

**关键词:**  $\text{YMnO}_3$ ; 微波辅助; 溶胶-凝胶法; 纳米粉体

中图分类号: O469 文献标志码: A 文章编号: 1007-2276(2014)02-0605-05

## Synthesis of $\text{YMnO}_3$ nano-powders by microwave-assisted sol-gel method

Yang Chengyan<sup>1</sup>, Wang Xitang<sup>1</sup>, Ma Yan<sup>1</sup>, Wang Zhoufu<sup>1</sup>, Liu Hao<sup>1</sup>, Qin Mengli<sup>1</sup>

- (1. State Key Laboratory Breeding Base of Refractories and Ceramics, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China; 2. Engineering Research Center of Nano-Geo Materials of Ministry of Education, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

**Abstract:**  $\text{YMnO}_3$  nano-powders were synthesized by microwave-assisted sol-gel method. The composition and the thermo-decomposing process of the gel were studied by means of IR spectrum and TG-DSC analysis. The phase constitution and particle morphology of the  $\text{YMnO}_3$  powders were characterized by XRD, FSEM and TEM. The magnetic properties of  $\text{YMnO}_3$  nano-powders were also studied. The results show that, by using microwave-assisted sol-gel method, nano-sized  $\text{YMnO}_3$  powders can be synthesized under lower calcined temperature in relatively shorter time compared with the traditional sol-gel method. The  $\text{YMnO}_3$  powders prepared by the microwave-assisted method have a uniform particle size smaller than 100 nm. The magnetic hysteresis loop result shows that  $\text{YMnO}_3$  nano-powders exhibit paramagnetic characteristic at room temperature.

**Key words:**  $\text{YMnO}_3$ ; microwave-assisted; sol-gel; nano-powders

收稿日期: 2013-06-20; 修订日期: 2013-07-22

基金项目: 国家自然科学基金(51202169); 纳米矿物材料及应用教育部工程研究中心(中国地质大学)开放基金(CUGNGM201208)

作者简介: 杨承燕(1988-), 女, 硕士生, 主要从事多性铁材料方面的研究。Email: 458058098@qq.com

作者简介: 王玺堂(1957-), 男, 教授, 博士, 主要从事高技术陶瓷与耐火材料方面的研究。Email: whwxt888@tom.com

## 0 引言

多铁性材料集铁电性与铁磁性于一体,且通过铁性之间的耦合作用可以产生新的功能,大大拓宽了其应用范围,现已成为材料研究方面新的热点之一<sup>[1-2]</sup>。六方  $\text{YMnO}_3$  是目前备受关注的多铁性材料之一,在低温下同时存在铁电有序( $T_c=914\text{ K}$ )和反铁磁有序( $T_N=80\text{ K}$ )<sup>[3-4]</sup>。由于其具有很强的磁电耦合效应,只有单一的极化轴,且不含 Bi、Pb 等易挥发元素,因此在新型存储器件方面具有很好的应用前景<sup>[5-6]</sup>。

近年来,研究者们多采用固相反应法和溶胶-凝胶法等合成  $\text{YMnO}_3$  粉体。其中采用固相反应法所需煅烧温度较高,且得到粉体的颗粒尺寸较大,难以得到纳米级的粉体<sup>[7]</sup>;溶胶-凝胶法合成的粉体颗粒相对细小,但是传统的溶胶-凝胶法合成过程复杂,通常需在水浴条件下长时间加热使溶胶转化为凝胶,因此制备周期长<sup>[8]</sup>。

微波辅助溶胶-凝胶法是将微波加热快速、均匀的特点与溶胶-凝胶法的优势相结合的一种合成方法。该法不仅缩短了反应时间,提高了工作效率,而且操作简单,是一种极具发展前景的制备方法<sup>[9-10]</sup>。文中通过与传统的溶胶-凝胶法进行对比研究,探讨微波辅助法制备前驱体对  $\text{YMnO}_3$  粉体的合成过程、结构、形貌和性能的影响。

## 1 实验

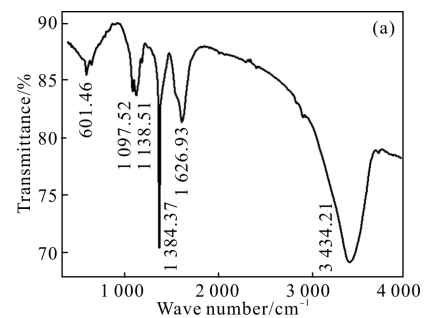
以分析纯的  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  为原料,柠檬酸为配合剂,蒸馏水为溶剂。按摩尔比  $n(\text{Y}):n(\text{Mn}):n(\text{柠檬酸})=1:1:2$  称取一定量的原料依次加入到 300ml 蒸馏水中,磁力搅拌至完全溶解。将所得溶液置于家用微波炉(Galanz G8023CSL-2C)中以 800 W 功率加热 10 min 得到凝胶。为了进行对比研究,采用传统的溶胶-凝胶法制备凝胶,即将上述溶液在 80 °C 水浴条件下连续磁力搅拌 6 h 得到溶胶,再将其置于 100 °C 烘箱中干燥得到凝胶。将上述两种方法得到的凝胶研磨后在不同温度进行煅烧得到所需产物。

采用粉末 KBr 压片法在 400~4 000  $\text{cm}^{-1}$  对前驱体进行红外光谱(Vertex 70 型傅里叶红外光谱仪)分

析。采用热分析仪(SDT Q600,TA,美国)以 10 °C/min 升温速率在空气气氛条件下对凝胶前驱体进行热重-示差扫描量热法分析(TG-DSC)。采用 X 射线衍射(XRD)仪(X'Pert Pro MPD, Philips, 荷兰)对合成产物进行物相分析。利用场发射扫描电子显微镜(FSEM, Nova400NanoSEM, FEI, 香港)和透射电子显微镜(TEM, JEM-2100UHR, JEOL, 日本)观察产物形貌。采用 SQUID 磁学测量系统(MPMS-XL-7, Quantum Design, 美国)对合成粉体进行磁性能测试。

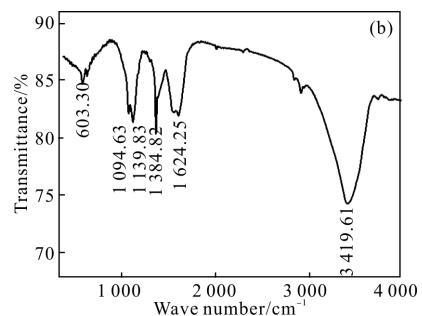
## 2 结果与讨论

图 1(a)为传统溶胶-凝胶法制得凝胶的红外光谱图。由图可见,3 434.21  $\text{cm}^{-1}$  处强而宽的吸收峰是 O-H 伸缩振动吸收峰,1 097.52  $\text{cm}^{-1}$  和 1 138.51  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为 C-O 键伸缩振动形成的吸收峰。在双键区的 1 626.93  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是羰基(C=O)的伸缩振动峰,这是凝胶中存在的羧酸盐的特征峰。1 384.37  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰由  $\text{NO}_3^-$  的振动引起。低频区 601.46  $\text{cm}^{-1}$  处吸收峰为 Mn-O 键特征吸收峰<sup>[11]</sup>。图 1(b)为采用微波辅助溶胶-凝胶法制得凝胶的红外



(a) 传统法

(a) Traditional method



(b) 微波辅助法

(b) Microwave-assisted method

图 1 凝胶的红外光谱图

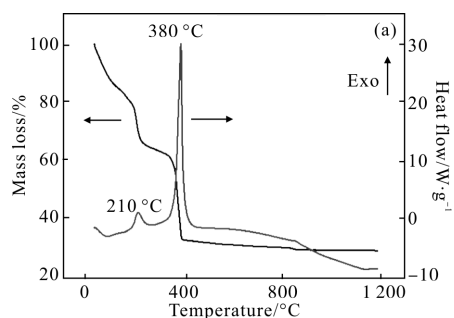
Fig.1 IR spectrum of the gel

外光谱图,与 1(a)相比, $3434.21\text{ cm}^{-1}$ 处 O-H 吸收峰、 $1384.37\text{ cm}^{-1}$ 处  $\text{NO}_3^-$  的吸收峰和  $1626.93\text{ cm}^{-1}$ 处 C=O 的振动峰强度减弱,这是由于在微波辐射作用下,材料内部整体吸收微波并被快速均匀加热,从而使得反应物部分分解。

图 2(a)为传统柠檬酸溶胶-凝胶法制备的凝胶的 TG-DSC 图。可以看出,在  $210\text{ }^\circ\text{C}$  出现一个明显的放热峰,相应的 TG 曲线上出现 20% 的失重,主要是由于醋酸根的分解。随着温度的升高,在  $380\text{ }^\circ\text{C}$  出现一个极强的放热峰并伴随着 30% 的失重,这主要是由于在此温度范围内柠檬酸根与硝酸根发生氧化还原反应在短时间内放出大量的热<sup>[21]</sup>。当温度高于  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时, TG 曲线趋于平稳, DSC 曲线也没有明显的吸热峰或放热峰出现,说明在此温度之前有机物分解过程基本完成。图 2(b)为微波辅助溶胶凝胶法制备凝胶的 TG-DSC 图。由于在微波辐射的作用下材料内部被快速均匀加热使得反应物部分分解,从 TG 曲线可以看出,在微波加热条件下形成的凝胶总失重率比传统法制得的凝胶

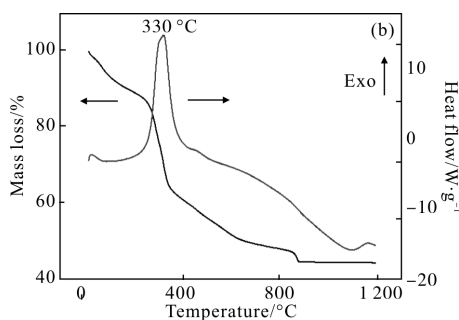
少 15%,而且微波辅助法制得溶胶的 DSC 曲线中由醋酸根分解产生的放热峰也消失了。此外,该凝胶柠檬酸根与硝酸根发生氧化还原反应温度降低到  $330\text{ }^\circ\text{C}$ ,且放热峰强度明显变弱,这是由于在微波辐射过程中由于温度较高已促使了该氧化还原反应的部分进行,这也与前面的红外分析结果一致。

图 3(a)为传统溶胶-凝胶法制备的凝胶经不同温度煅烧后所得产物的 XRD 图谱。可以看出:经  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后,  $\text{YMnO}_3$  的衍射峰出现,并有一定量  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}_2$  的杂峰出现。随着煅烧温度的升高,杂峰逐渐减少,至  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  时杂峰消失,生成了单一的六方  $\text{YMnO}_3$  相,与 JCPDS 卡片 #25-1079 一致。图 3(b)为微波辅助溶胶-凝胶法制备的凝胶经不同温度煅烧后所得产物的 XRD 图谱。可以看出:经  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后,产物中主晶相为  $\text{YMnO}_3$ ,但有少量的  $\text{Y}_2\text{O}_3$  和  $\text{MnO}_2$  杂峰。而当煅烧温度升至  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  时,杂峰消失,生成了单一的六方  $\text{YMnO}_3$  相 (CPDS 卡片 #25-1079)。因此,利用微波处理的方法制备凝胶可以有效降低单相  $\text{YMnO}_3$  的合成温度。



(a) 传统法

(a) Traditional method

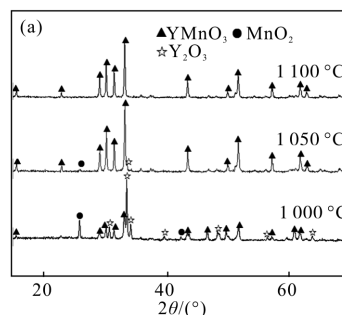


(b) 微波辅助法

(b) Microwave-assisted method

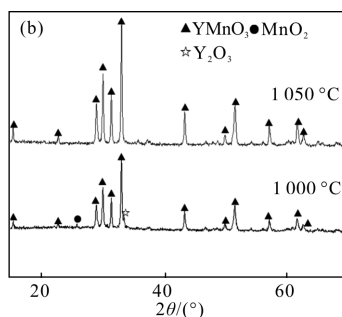
图 2 凝胶 TG/DSC 曲线

Fig.2 TG-DSC curves of gel



(a) 传统法

(a) Traditional method



(b) 微波辅助法

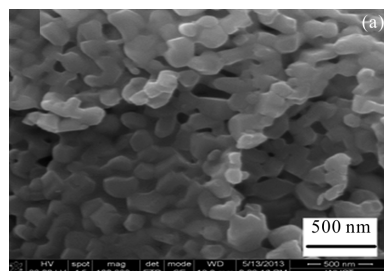
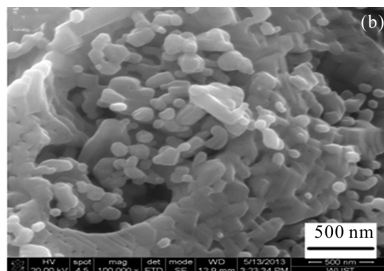
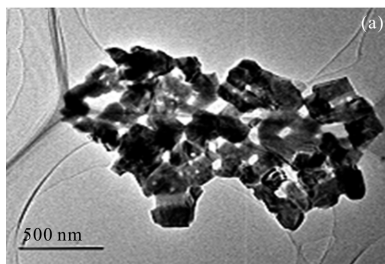
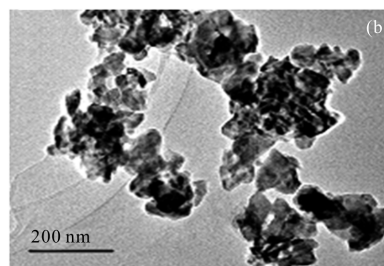
(b) Microwave-assisted method

图 3 不同温度煅烧后得到粉体的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of powders calcined at different temperatures

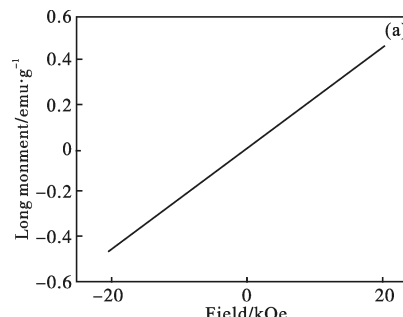
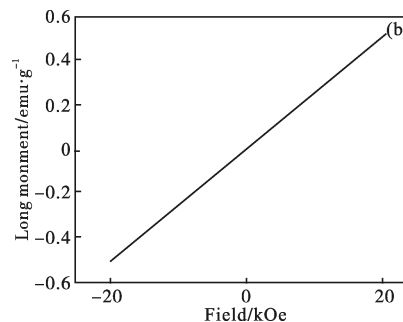
利用以上 XRD 数据,由 Debye-Scherrer 公式: $D=K\alpha/\beta\cos\theta$  (其中  $K=0.89$ ,  $\alpha=0.1541\text{ nm}$ ;  $\beta$  为半高宽,单位为弧度; $\theta$  为布拉格衍射角度; $D$  为晶粒的平均粒径)可以计算出,传统法经  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后得到的  $\text{YMnO}_3$  粉体和微波辅助法经  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后得到的  $\text{YMnO}_3$  粉体的平均晶粒尺寸分别为  $60\text{ nm}$  和  $40\text{ nm}$  左右。

图 4 为传统法和微波辅助法制得  $\text{YMnO}_3$  粉体的 FSEM 图,可以看出,用两种方法合成的粉体分布均匀,均有一定的团聚现象。相比之下,传统法制得的粉体中团聚体的尺寸较大,团聚现象较严重。图 5 为传统法和微波辅助法制得粉体的 TEM 图,从图中可以明显看出,采用传统法制得的  $\text{YMnO}_3$  粉体颗粒尺寸较大,平均粒径约为  $200\text{ nm}$ ,而采用微波辅助

(a) 传统法( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ )(a) Traditional method( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ )(b) 微波辅助法( $1050\text{ }^\circ\text{C}$ )(b) Microwave-assisted method( $1050\text{ }^\circ\text{C}$ )图 4  $\text{YMnO}_3$  粉体 FSEM 图Fig.4 FSEM images of  $\text{YMnO}_3$  powders(a) 传统法( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ )(a) Traditional method( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ )(b) 微波辅助法( $1050\text{ }^\circ\text{C}$ )(b) Microwave-assisted method( $1050\text{ }^\circ\text{C}$ )图 5  $\text{YMnO}_3$  粉体 TEM 图Fig.5 TEM images of  $\text{YMnO}_3$  powders

法制得的  $\text{YMnO}_3$  粉体颗粒细小,尺寸分布均匀,平均粒径小于  $100\text{ nm}$ 。

图 6 为两种方法制得  $\text{YMnO}_3$  粉体的室温磁滞回线,可以看出:与传统法制得粉体相同,采用微波辅助法制得的纳米粉体中也没有观察到明显的磁滞回线,为顺磁性特征。

(a) 传统法( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ )(a) Traditional method( $1100\text{ }^\circ\text{C}$ )(b) 微波辅助法( $1050\text{ }^\circ\text{C}$ )(b) Microwave-assisted method( $1050\text{ }^\circ\text{C}$ )图 6  $\text{YMnO}_3$  粉体室温磁滞回线Fig.6 Magnetic hysteresis loop  $\text{YMnO}_3$  powders

### 3 结论

通过上述分析,可以得出以下结论:

(1) 采用传统溶胶-凝胶法,经  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  煅烧后可得

到单相  $\text{YMnO}_3$  粉体,其颗粒尺寸较大,约为 200 nm。

(2) 采用微波辅助溶胶-凝胶法,经 1050 °C 煅烧后即可合成出单相  $\text{YMnO}_3$  粉体,粉体颗粒尺寸均在 100 nm 以下,且分散性较好。此外,采用微波辅助法显著地节省了前驱体的制备时间,提高了工作效率,因此是一种极具前景的  $\text{YMnO}_3$  纳米粉体制备方法。

(3) 磁滞回线测量结果表明,制得的  $\text{YMnO}_3$  纳米粉体在室温下均表现为顺磁性特征。

### 参考文献:

- [1] Chi Z H, Jin C Q. Research progress of single-phase magnetic multiferroic materials [J]. *Progress in Physics*, 2007, 27(2): 225-238. (in Chinese)  
迟振华,靳常青. 单相磁电多铁性体研究进展[J]. 物理学进展, 2007, 27(2): 225-238.
- [2] Yan B W. Progress of research on the multiferroic materials [J]. *Advanced Ceramics*, 2006(4): 17-20. (in Chinese)  
晏伯武. 多铁性材料及其研究进展 [J]. 现代技术陶瓷, 2006(4): 17-20.
- [3] Yan Ma, Yong Junwu, Xiang Mingchen, et al. In situ synthesis of multiferroic  $\text{YMnO}_3$  ceramics by SPS and their characterization [J]. *Ceramics International*, 2009, 35: 3051-3055.
- [4] Aikawa Y, Katsufuji T. Effect of Mn trimerization on the magnetic and dielectric properties of hexagonal  $\text{YMnO}_3$  [J]. *Phys Rev B*, 2005, 71: 118418-1-5.
- [5] Huang Z J, Cao Y, Sun Y Y. Coupling between the ferroelectric and antiferromagnetic orders in  $\text{YMnO}_3$  [J]. *Phys Rev B*, 1997, 56(5): 2623-2626.
- [6] Fujimura N, Azuma S I, Aokin, et al. Growth mechanism of  $\text{YMnO}_3$  film as a new candidate for nonvolatile memory devices [J]. *J Appl Phys*, 1996, 80(12): 7084-7088.
- [7] Alvarez G, Montielb H, Castellanos M A, et al. A microwave power absorption characterization of  $\text{YMnO}_3$  [J]. *Mater Sci Eng B*, 2008, 150(3): 175-179.
- [8] Zhang L L, Li C L, Zhuang H Q, et al. Synthesis and charge-discharge properties of ultrafine  $\text{YMnO}_3$  particles by stearic acid sol-gel method [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2011, 39(9): 1434-1438. (in Chinese)  
张莉莉,李陈琳,庄华清,等. 超细  $\text{YMnO}_3$  的硬脂酸溶胶-凝胶法合成及充放电性能 [J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(9): 1434-1438.
- [9] Liu Jingbing, Li Kunwei, Wang Hao, et al. Self-assembly of hydroxyapatite nanostructures by microwave irradiation [J]. *Nanotechnology*, 2005, 16: 82-87.
- [10] Huang X H, Zheng W Z, Chen Y, et al. Synthesis of high surface area silica aero-gels via microwave assisted sol-gel method [J]. *Fine Chemical*, 2011, 28(4): 319-327. (in Chinese)  
黄湘梓,郑文芝,陈姚,等. 微波辅助溶胶-凝胶法制备高比表面积  $\text{SiO}_2$  气凝胶 [J]. 精细化工, 2011, 28(4): 319-327.
- [11] Zhan W.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinel synthesized by solid state reaction at low-heating temperature [J]. *Materials Science and Engineering*, 2009, 38(2): 34-37. (in Chinese)  
占文. 低温固相法合成铁铝尖晶石 [J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(2): 34-37.
- [12] Wu Kuohui, Chang Yinchung, Wang Gawpying. Preparation of  $\text{NiZn}$  ferrite/ $\text{SiO}_2$  nano-composite powders by sol-gel auto-combustion method [J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2004, 269: 150-155.