

La₂O₃-Mo 阴极 La₂O₃ 纳米粒子形成的研究

王金淑, 周美玲, 左铁镛, 聂祚仁, 张久兴, 胡延槽
(北京工业大学 材料学院新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100022)

摘要: 采用 XRD、SEM 等方法对 La₂O₃-Mo 阴极中 La₂O₃ 纳米粒子的形成进行了研究。在掺杂 La(NO₃)₃ 的 MoO₂ 粉还原阶段, 发生 La₂O₃ 与 MoO₂ 的固溶及 La₂O₃ 的脱溶, 从而形成纳米 La₂O₃ 粉末。Mo 晶粒表面上的纳米 La₂O₃ 微粒分布形式不同, 导致了坯体材料中微米级和纳米级两种 La₂O₃ 微粒的存在形式。另外, 粉末态的 La₂O₃ 纳米粒子在高温烧结过程中熔化, La-O 键断裂形成的 La³⁺、O²⁻ 离子通过固溶、脱溶过程亦可形成坯体中的 La₂O₃ 纳米微粒。

关键词: La₂O₃-Mo; 阴极; 纳米粒子

中图分类号: TG 146.4

文献标识码: A

文章编号: 0254-0037(2001)03-0290-04

La₂O₃-Mo (简称 La-Mo) 阴极是 70 年代末期研制的一种新型热阴极, 它是为替代有放射性污染的 ThO₂-W (简称 Th-W) 阴极而研制出来的^[1-3]。这种新型阴极虽然具有发射电流大的优点, 但由于其发射稳定性不好, 国际上一直未得以实际应用^[4-8]。为了提高阴极的发射稳定性, 文献[9]曾对阴极的显微结构进行研究, 发现了材料中的 La₂O₃ 以纳米和微米级粒子形式存在。前期研究还表明, 阴极表面单质 La 对阴极的发射起着重要的作用^[10], 因此使阴极表面长期维持一定量的单质 La 是十分重要的。纳米粒子直径小, 比表面积大, 使得纳米粒子具有高的表面活性, 从而使 La₂O₃ 与 Mo₂C 反应产生单质 La 的温度降低。因为低温下活性 La 元素的蒸发小, 阴极就具有较长的寿命。为了提高阴极的使用寿命, 需要在阴极中产生更多的纳米粒子。探索材料中纳米 La₂O₃ 粒子的来源, 可以有效地通过控制阴极材料制备工艺, 制备出含有大量纳米 La₂O₃ 粒子的 La-Mo 阴极材料。

1 实验方法

1.1 晶格常数测定

在 D/MAX 3000 衍射仪上分别测定了掺入 $w(\text{La}_2\text{O}_3) = 30\%$ 后 MoO₂ 的晶格常数及还原后 Mo 的晶格常数。将 La₂O₃ 以 La(NO₃)₃ · 6H₂O 水溶液形式掺杂在 MoO₂ 中, 掺入质量分数为 30%。将一部分干燥后的掺杂 MoO₂ 粉及纯 MoO₂ 粉在氩气气氛, 1 023 K 下, 保温 6 h, 冷却后在 D/MAX 3000 衍射仪上测定两种 MoO₂ 粉的晶格常数; 将另一部分掺杂 MoO₂ 粉及纯 MoO₂ 粉在氢气气氛, 1 193 K 下还原 6 h, 冷却后测定两种 Mo 粉的晶格常数。

1.2 扫描电镜观察

在 AMRAY-1910FE 场发射高分辨扫描电镜下观察掺杂 La₂O₃ 的质量分数为 4% 的 Mo 粉形貌。用酒精做分散剂, 将粉末样品在超声波仪器中处理 20 min, 波频 30~35 kr/s。再将分散好的粉末悬浮液滴在单晶 Si 片上, 晾干后送入扫描电镜中。

收稿日期: 2001-01-05.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(973项目)(G1998061316); 北京市科技新星资助项目(954810700); 北京市自然科学基金资助项目(2992006)。

作者简介: 王金淑(1968-), 女, 博士, 副教授。

2 实验结果与讨论

2.1 晶格常数分析

将 MoO₂ 粉末与 La(NO₃)₃ 水溶液混合, 干燥后在 1 023 K 氩气保护下保温 6 h, 缓冷至室温, 进行物相分析, 结果见图 1. 结果表明, 处理后的试样中除含有 MoO₂、La₂O₃ 外, 还有铈钼复合氧化物—La₃Mo₂O₉ 和 La₂O₃·4MoO₃. 测定混合物中 MoO₂ 及经过同样高温处理的纯 MoO₂ (MoO₂ 为单斜结构) 的晶格常数, 结果见表 1.

由表 1 可以看出, 掺杂 La₂O₃ 后 MoO₂ 的晶格常数明显增大, 表明 La₂O₃ 与 MoO₂ 发生了固溶反应, La₂O₃ 固溶在 MoO₂ 晶格中. 固溶发生在掺杂 La(NO₃)₃ 的 MoO₂ 粉的高温处理过程 (升温及保温过程) 中. 当温度升至 823 K 以上时, La(NO₃)₃ 开始分解为 La₂O₃; 在随后的升温及保温过程中, 有一定量的 La₂O₃ 固溶于 MoO₂ 晶格中, 且其固溶量随温度的升高而增加. 在缓慢冷却过程中, 随温度的降低, 部分 La₂O₃ 从 MoO₂ 晶格中脱溶出来, 另一部分 La₂O₃ 仍存在于 MoO₂ 晶格中, 因而使得 MoO₂ 晶格常数增大.

在氢气气氛下还原掺杂 La(NO₃)₃ 的 MoO₂ 及纯 MoO₂, 并测定其还原产物的晶格常数, 结果见表 2.

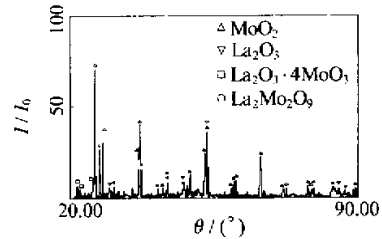


图1 掺杂La₂O₃的MoO₂粉高温处理后的X射线衍射分析谱图

表1 MoO₂及掺杂La₂O₃的MoO₂晶格的晶面间距及晶格常数

晶面	纯MoO ₂	掺杂MoO ₂	晶格常数差值/nm
011	3.406 28	3.416 55	
111	2.435 26	2.444 22	
$\bar{2}$ 11	2.420 06	2.426 37	
$\bar{3}$ 02	2.397 64	2.405 07	
$\bar{3}$ 01	1.836 44	1.839 92	
220	1.720 34	1.723 35	
$\bar{2}$ 22	1.707 86	1.709 04	
$\bar{2}$ 13	1.694 99	1.696 73	
310	1.542 00	1.543 87	
013	1.524 50	1.526 32	
$\bar{2}$ 31	1.400 06	1.401 18	
$\bar{3}$ 14	1.289 84	1.291 05	
晶格常数a	5.602 587 4	5.606 286 2	-0.036 988
晶格常数b	4.857 699 1	4.858 357 4	-0.006 583
晶格常数c	5.533 310 78	5.535 654 10	-0.023 433 2
角度β	119.336 00	119.369 14	-0.033 14

表2 纯Mo及掺杂Mo的晶面间距及晶格常数

晶面	纯Mo	掺杂Mo	晶格常数差值/nm
110	2.204 7	2.210 9	
200	1.564 3	1.567 6	
211	1.279 6	1.281 4	
220	1.109 4	1.110 4	
310	0.993 3	0.993 8	
222	0.907 4	0.907 8	
321	0.840 5	0.840 7	
a=b=c	3.146 381 7	3.146 876 2	-0.004 945

由表 2 可以看出, 掺杂 La(NO₃)₃ 的 Mo 晶格常数比纯 Mo 的晶格常数大. 晶格常数的变化表明 Mo 晶格中仍固溶有少量的 La³⁺、O²⁻. 表 1 的数据表明, 在氧化状态下, La₂O₃ 可稳定地存在于 MoO₂ 晶格中. 因此, 在 La(NO₃)₃ 分解过程中及还原反应初期, La₂O₃ 与 MoO₂ 形成固溶体. 在随后的还原处理过程中, MoO₂ 被还原为金属 Mo, La₂O₃ 不能被还原而以 La³⁺、O²⁻ 的形式固溶于 Mo 晶格中. 但是, 这种固溶很不稳定, 在氢气气氛中, 随温度的降低, La³⁺、O²⁻ 将从 Mo 晶格中析出并重新结合成 La₂O₃ 分子. 从晶格中析出的 La₂O₃ 以纳米粒子的形式存在于 Mo 晶粒表面或其周围.

2.2 显微形貌观察

图 2 为掺杂 w(La₂O₃) = 4% 的 Mo 粉的显微形貌 (由于水溶液掺杂及随后的处理过程中的损失, 实际 La₂O₃ 的加入量要小于 4%). 显微形貌观察前, 在酒精溶液中采用超声波的方法将粉末粒子分散的过程中, Mo 晶粒表面的纳米粒子极易团聚, 从而难以观察到纳米 La₂O₃ 粒子的大小. 对照片上的白亮小粒子进行能谱分析, 能谱图上除了明显的 La 峰外, 还显示出基体 Mo 峰 (能谱分析时束斑面积较大引起的).

这些白亮粒子为以团聚形式存在的 La_2O_3 颗粒, 平均粒径在 100 nm 左右, 大的粒子为 Mo 晶粒, 粒径范围为 2~3 μm 。

以上结果表明, 掺杂 La_2O_3 的 MoO_3 经还原处理后, La_2O_3 以纳米粒子的形式存在于 Mo 晶粒周围。在随后进行的 La_2O_3 -Mo 材料的压制、烧结过程中, 如果 Mo 晶粒表面的部分纳米 La_2O_3 粒子弥散分布, 晶粒间距离较大, 即 La_2O_3 粒子主要被 Mo 晶粒包围, 则界面迁移条件不能满足, 晶粒不能长大, 纳米 La_2O_3 粒子仍基本保持其原大小, 形成弥散的纳米粒子, 见图 3(引自文献 [9])。如果 Mo 晶粒表面的纳米 La_2O_3 粒子以团聚形式存在, 则在加热条件下, 界面能高、粒径较大的纳米粒子的晶界将发生迁移, 吞并小粒子, 在高温下晶粒迅速长大, 形成微米级的 La_2O_3 粒子。基体中纳米 La_2O_3 粒子的形成也可以用固溶、脱溶理论解释。前已提及, 掺杂 La_2O_3 的钼粉还原过程后期, 随温度的降低, La^{3+} 、 O^{2-} 从 Mo 晶格中析出, 重新结合成分子后以纳米粒子的形式存在于 Mo 晶粒表面。而在稀土-钼坯体烧结过程中, 由于纳米微粒小, 表面能高, 比表面原子数多, 这些表面原子近邻配位不全, 活性大, 体积远小于大块体材料, 纳米粒子熔化时所需增加的内能小得多, 这就使得纳米微粒熔点急剧下降。因而在烧结温度下, 纳米 La_2O_3 粒子可能发生熔化, La-O 键强度减弱, 易断裂成 La^{3+} 、 O^{2-} , 两种离子固溶于 Mo 晶格中。在随后的冷却过程中, La^{3+} 、 O^{2-} 从 Mo 晶格中析出, 重新结合成分子后以纳米 La_2O_3 粒子形式存在于钼基体中。



图2 掺杂Mo粉的显微形貌



(a) 明场像

(b) 暗场像

图3 钼基体中纳米 La_2O_3 的形态(60 000 \times)

上述分析表明, 掺杂 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的 MoO_3 粉在还原中两种氧化物可能会发生固溶及脱溶过程, 从而形成纳米 La_2O_3 粒子。纳米氧化物粒子可以降低阴极激活及工作温度, 因此在原料制备阶段, 必须采用稀土硝酸盐掺杂在氧化钼中的形式而不能直接将 La_2O_3 混入 Mo 粉中。

3 结论

1) 掺杂 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 的 MoO_3 粉处理阶段, 发生 La_2O_3 与 MoO_3 的固溶及 La_2O_3 的脱溶, La_2O_3 以纳米粒子的形式存在于 Mo 晶粒周围。

2) Mo 晶粒表面上的纳米 La_2O_3 微粒分布形式不同, 导致了坯体材料中 La_2O_3 粒子不同的存在形式。弥散分布的纳米 La_2O_3 粒子在烧结过程中保持其原大小; 团聚体中的 La_2O_3 粒子在烧结过程中, 晶粒长大, 形成微米级 La_2O_3 粒子。

3) 坯体烧结过程中, 粉末原料制备阶段形成的纳米 La_2O_3 粒子熔化, La-O 键断裂形成 La^{3+} 、 O^{2-} , 并发生两种离子在 Mo 晶格中的固溶和脱溶, 脱溶出的 La_2O_3 以纳米形式存在于基体中。

参考文献:

- [1] BUXBAUM C, GESSINGER G. Reaction Cathode. US: 4019081[P] 1977.
- [2] BUXBAUM C, GESSINGER G. Lanthanated Thermionic Cathodes. US: 4083811[P] 1978.
- [3] GOEBEL D M. La-Mo emitter in hollow cathode [J]. Review of Science Instrument, 1980, 51(11):1468-1470.
- [4] GOEBEL D M, HIROOKA Y, CAMPBELL G A. Large area lanthanum molybdenum electron emitters[J]. Review of Science Instrument, 1985, 56(10): 1888-1893.
- [5] ZHOU Meiling, CHEN Zhongchun, ZHANG Jiuxing. A Study of the properties of Mo- La_2O_3 thermionic electron-emission material[J]. High Temperature-High Pressures, 1994, 26: 145-149.
- [6] ZHOU Meiling, WANG Jinshu, ZHANG Jiuxing, et al. Thermodynamic analysis of Mo- La_2O_3 thermionic cathode wire[J]. Tran Nonferrous Met Soc China, 1996, 6(4): 56-60.
- [7] 张久兴, 周美玲, 王金淑, 等. La-Mo 阴极材料进展[A]. 夏叶清, 徐曼. 生物及环境材料, 96'中国材料研讨会, III-2 [C]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 585-589.
- [8] WANG Jinshu, ZHOU Meiling, NIE Zuoren, et al. A study of diffusion behavior of elements lanthanum and oxygen in Mo- La_2O_3 cathode[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2000, 311: 82-85.
- [9] 聂祚仁. 稀土钼 / 钨阴极材料热发射研究 [D]. 长沙: 中南工业大学, 1997. 99.
- [10] WANG Jinshu, ZHOU Meiling, ZHANG Jiuxing, et al. A Study of function mechanism of carbonized layer at the surface of La_2O_3 -Mo cathode [J]. Tran Nonferrous Met Soc China, 2001, 11(1): 26-29.

Study of Formation of La_2O_3 Nanoparticles in La_2O_3 -Mo Cathode

WANG Jin-shu, ZHOU Mei-ling, ZUO Tie-yong, NIE Zuo-ren, ZHANG Jiu-xing, HU Yan-cao
(College of Materials Science and Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China)

Abstract: The formation of La_2O_3 nanoparticles in the La_2O_3 -Mo cathode has been discussed by using XRD and SEM methods. In the reduction of MoO_2 powder doped with $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, La_2O_3 and MoO_2 may form solid solution and the following precipitation of La_2O_3 from Mo lattice will take place, which results in the formation of La_2O_3 nanoparticles. The sizes of La_2O_3 particles in nanometer and micrometer in the La_2O_3 -Mo body depend on the distribution of La_2O_3 nanoparticles on the surface of Mo particles. Another explanation of La_2O_3 nanoparticles in the La_2O_3 -Mo cathode is as follows. The powdered La_2O_3 nanoparticles will melt during the high temperature sintering of La_2O_3 -Mo materials. The La^{3+} and O^{2-} produced by the break-off of La-O bonds may substitute for Mo atoms and precipitate from Mo lattice, then recombine into La_2O_3 nanoparticles.

Key words: La_2O_3 -Mo; cathode; nanoparticle