



草酸盐共沉淀法制备 $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ 纳米粉体

唐在峰¹ 丁 君¹ 杨秋红^{*,1} 徐 军²

(¹上海大学材料科学与工程学院, 上海 200072)

(²中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800)

关键词: $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$; 纳米粉体; 草酸盐共沉淀法; 透明陶瓷

中图分类号: O614.32²; O614.33¹; TF123; TF124

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2006)10-1871-03

Preparation of $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ Nanopowders by Oxalate Co-precipitation Method

TANG Zai-Feng¹ DING Jun¹ YANG Qiu-Hong^{*,1} XU Jun²

(¹School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200072)

(²Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Shanghai 201800)

Abstract: Nanopowder of $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ was prepared by oxalate co-precipitation method. The powder was characterized by TG-DTA, XRD and TEM. The results show that the precursor is $\text{Re}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Re}=\text{Y}, \text{La}$), and the $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ nanopowders produced by calcining the precursor at 1 000 °C for 4 h are 20~40 nm spherical particles and well dispersed. The powders were with high sintering activity and could be fabricated to transparent ceramic without additive at 1 450~1 550 °C in H_2 atmosphere for 3 hours. The total transmission of the transparent ceramic could reach 80%.

Key words: $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$; nanopowder; oxalate co-precipitation method; transparent ceramic

透明 Y_2O_3 陶瓷, 具有很好的光学、热学、化学和物理特性, 而且在很宽的光谱范围内都光学透明。它本身没有双折射现象, 在红外和远红外具有较高的直线透过率, 所以, 将透明 Y_2O_3 陶瓷作为激光增益介质引起了人们广泛的兴趣^[1-4]。但是, 采用一般商业的 Y_2O_3 微粉很难制备出透明陶瓷, 而且烧结温度高(大于 2 000 °C)。所以, 采用 Y_2O_3 纳米粉体烧结透明陶瓷已经越来越得到重视。日本的 Saito 等与我国东北大学的孙旭东等, 均利用碳酸盐沉淀法制备出了 Y_2O_3 纳米粉体, 并且利用其粉体烧结出透明陶瓷, 烧结温度可降至 1 700 °C^[5,6]。

根据 Y_2O_3 - La_2O_3 二元相图^[7], Y_2O_3 与 La_2O_3 在一定组成范围内可形成有限固溶体(La_2O_3 物质的量分

数小于 32%)。本实验室研究发现, 在 Y_2O_3 粉体中加入少量 La_2O_3 粉体, 可以大大降低 Y_2O_3 陶瓷的烧结温度, 并且抑制 Y_2O_3 陶瓷内晶界移动, 控制晶粒生长, 排除气孔, 从而达到促进烧结的目的, 获得品质高的 $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ 透明陶瓷^[8]。

沉淀法是液相反应中合成金属氧化物超微粉体普遍的方法。它不仅可以用来合成单一的, 而且还可以用来合成复合氧化物材料。常用沉淀法有氢氧化物沉淀法、尿素水解法、配合物分解法、草酸盐沉淀法以及共沉淀法等^[9-11]。

本工作采用草酸盐共沉淀法, 制备 $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ 纳米粉体, 并利用该粉体制备 $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ 透明陶瓷。

收稿日期: 2006-03-31。收修改稿日期: 2006-07-19。

国家自然科学基金资助项目(No.60578041)。

*通讯联系人。E-mail: yangqiu hongcn@yahoo.com.cn; Tel: 021-56331687

第一作者: 唐在峰, 男, 25 岁, 硕士研究生; 研究方向: 激光透明陶瓷。

1 实验部分

1.1 实验原理

依据液相沉淀法合成氧化物超细粉末制备科学,首先,对沉淀过程进行控制。草酸盐共沉淀法是以定向生长速度为主,形成结晶完好的细小晶粒的过程。增大过饱和度,成核速率增大,生长速率减小,沉淀出粒径小的产物,经水洗、干燥、煅烧后制备出纳米粉体。

溶液中,草酸根的浓度与草酸浓度、溶液 pH 值的关系如下:

$$c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = 2.88 \times 10^{-6} \times c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times 10^{2\text{pH}}$$

可见, $c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ 与 $c_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4}$ 成正比关系但系数非常小,而与 pH 值成指数平方关系,因此,提高反应的 pH 值可以大大起到加快反应的过饱和度。但反应体系的 pH 值不能太高,因为在 pH 值大于 6.4 的溶液中,会生成 $\text{Y}(\text{OH})_3$,而 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 煅烧后会产生非常坚硬的团聚体。因此,本实验把 pH 值调为 4,以保证得到足够的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 形成草酸盐沉淀。通常情况下, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 与 Re^{3+} ($\text{Re}=\text{Y}, \text{La}$) 形成 $\text{Re}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 沉淀^[12]。

1.2 实验过程

本实验所用原料为: Y_2O_3 (99.99%) 与 La_2O_3 (99.99%) 粗粉、分析纯的草酸、浓 HNO_3 、聚乙二醇 (PEG)、无水乙醇。按所需组成,将 Y_2O_3 和 La_2O_3 粗粉溶于浓硝酸,配成浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 混合溶液,在室温下滴入浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸溶液中,将草酸的 pH 值调为 4,滴定速度小于 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。滴定结束后,继续搅拌 12 h,等时效结束,用去离子水洗涤前驱体 4 次,以除去反应副产物 NH_4NO_3 等。再用无水乙醇清洗 2 次,除去沉淀中的水分,防止干燥过程中产生严重的团聚。前驱体在烘箱中干燥后,在 1000°C 下煅烧 4 h,经球磨,最终得到 $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ 纳米粉体。将制备得到的纳米粉体压片,在 $1450\sim 1550^\circ\text{C}$ 还原气氛下烧结 3 h,制备 $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ 陶瓷。

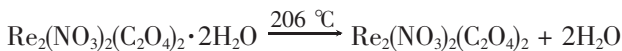
采用美国 TA 公司 SDT Q600 热分析仪,分析前驱沉淀物分解及晶型转变过程,升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 采用日本 JEOL 公司的 JEM-200CX 型 TEM,观察粉体形貌,工作电压为 100 kV; 采用日本理学电机的 D/max-rC X 射线衍射仪,研究 $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ 陶瓷的物相组成,高压 40 kV,靶流 100 mA,扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$; 采用美国 Perkin Elmer 公司的 Lambda 900 型 UV/VIS/NIR 分光光度计,测试该陶瓷的全透光

率。

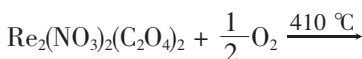
2 结果与讨论

图 1 是前驱沉淀物进行热重-差热分析 (TG-DTA) 图,可以看出,前驱体的变化分为 3 个阶段: 210°C 前为第一阶段,这一阶段前驱体失重为 6wt%,主要是由于脱结晶水造成的; 300°C 到 460°C 为第二阶段,失重约为 50wt%,从 360°C 开始,DTA 曲线有一个明显的吸热峰,这是由于前驱体分解,释放出 CO_2 、 NO_2 与少量 H_2O 造成的;从 540°C 开始到 630°C 为第三阶段, TG 曲线并未显示明显的失重,而 DTA 曲线出现一个放热峰,该峰对应无定形态转变为晶态^[12]。根据各阶段的失重计算,计算出前驱体化学式为 $\text{Re}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Re}=\text{Y}, \text{La}$),并得到各阶段的物相变化,如下所示:

(1) 脱结晶水过程:



(2) 前驱体分解过程:



(3) 非晶态转变为晶态过程:

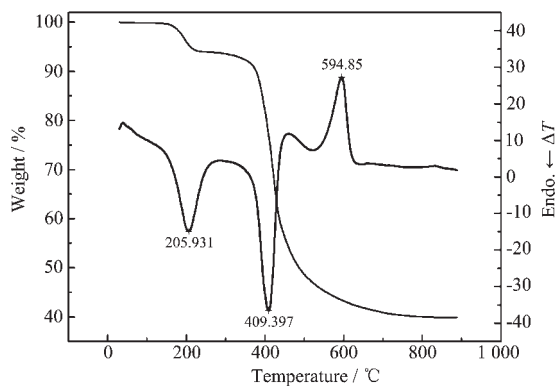
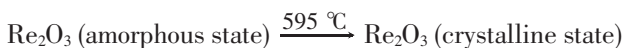


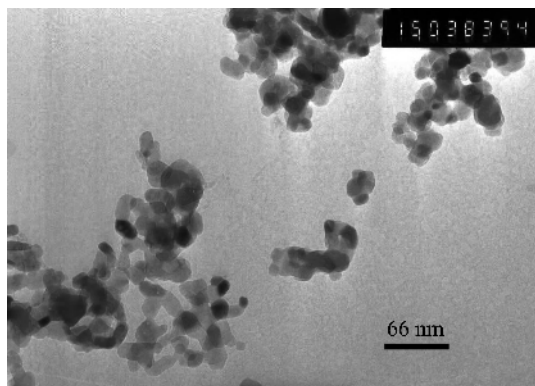
图 1 前驱沉淀物的 TG-DTA 分析图

Fig.1 TG-DTA curves of the precursor precipitation

$\text{Re}_2(\text{NO}_3)_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在 1000°C 煅烧 3 h 后的 $\text{Y}_{1.84}\text{La}_{0.16}\text{O}_3$ 粉体的 TEM 照片如图 2 所示,可以看出,制备得到的粉体颗粒细小 (20~40 nm)、粒径分布窄、分散性好、团聚少。

该纳米粉体在 $1450\sim 1550^\circ\text{C}$ 还原气氛下烧结 3 h,得到透光性良好的透明陶瓷。图 3 是厚度为 1 mm 的样品的全透过率光谱,从图中可知,该样品在

可见光区和近红外光区具有高的全透过率,最高可达 80%。由此可见,采用草酸盐共沉淀法制备的纳米粉体,可以制备出透过率良好的透明陶瓷。图 4 为



WL(1) 38 394 × 150 k 20~40 nm particles

图 2 $Y_{1.84}La_{0.16}O_3$ 纳米粉体的 TEM 图

Fig.2 TEM image of $Y_{1.84}La_{0.16}O_3$

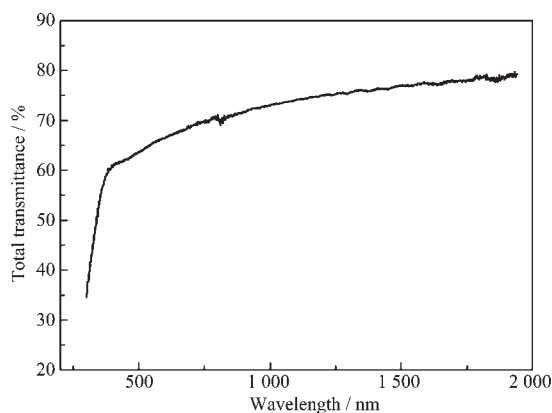


图 3 $Y_{1.84}La_{0.16}O_3$ 透明陶瓷的全透过率光谱

Fig.3 Transmission spectrum of $Y_{1.84}La_{0.16}O_3$

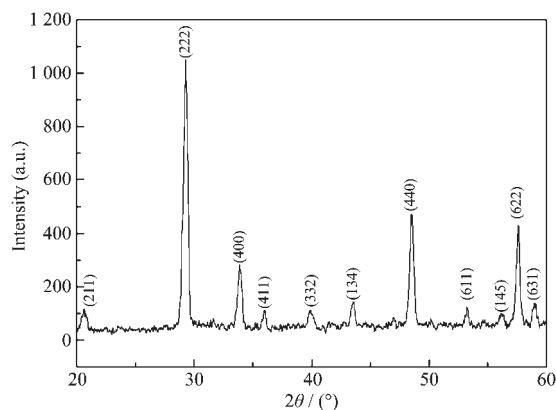


图 4 $Y_{1.84}La_{0.16}O_3$ 透明陶瓷的 XRD 图

Fig.4 XRD pattern of $Y_{1.84}La_{0.16}O_3$ transparent ceramic transparent ceramic

该透明陶瓷的 XRD 图,可以看出,该陶瓷为单一的 Y_2O_3 立方结晶相,说明 La_2O_3 与 Y_2O_3 完全固溶,形成了单一的立方相,这与 Y_2O_3 - La_2O_3 二元相图中 La_2O_3 固溶在 Y_2O_3 中那部分一致。

综上所述,由草酸盐共沉淀法可以获得颗粒细小(20~40 nm)、粒径分布窄、分散性好、团聚少、近球形的 $Y_{1.84}La_{0.16}O_3$ 粉体,该粉体具有很好的烧结活性,在还原气氛下可烧结成透过率良好的透明陶瓷。

3 结 论

本工作采用草酸盐共沉淀法,得到了分子式为 $Re_2(NO_3)_2(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ ($Re=Y, La$) 的前驱沉淀物,该前驱沉淀物经 1 000 °C 煅烧 3 h 后,可得到颗粒细小(20~40 nm)、粒径分布窄、分散性好、团聚少、近球形的 $Y_{1.84}La_{0.16}O_3$ 纳米粉体。该粉体具有很好的烧结活性,在 1 450~1 550 °C 下,可获得透过率良好的透明陶瓷,其总透过率最高可达 80%。

参考文献:

- [1] WEN Lei(闻 雷), SUN Xu-Dong(孙旭东). *Zhongguo Xitu Xuebao(J. Rare Earth)*, **2003**,**32**(1):166~169
- [2] Lu J, Prabhu M, Song J, et al. *Appl. Phys. B*, **2000**,**71**(4):469~473
- [3] Daisuke M. *Appl. Phys. Lett.*, **2002**,**81**(24):4526~4528
- [4] Kazunori T, Hideki Y, Jianren L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84**(3):317~319
- [5] Saito N, Matsuda S, Ikegami T. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **1998**,**81**(8):2023~2028
- [6] WEN Lei(闻 雷), SUN Xu-Dong(孙旭东). *Dongbei Daxue Xuebao(J. Northeast Univ.)*, **2002**,**23**(12):1151~1154
- [7] Cassedanne J, Forestier H C R. *Hebd. Seances Acad. Sci.*, **1961**,**253**(25):2953~2955
- [8] YANG Qiu-Hong(杨秋红), XU Jun(徐 军), SU Liang-Bi(苏良碧), et al. *Wuli Xuebao(Acta Physica Sinica)*, **2006**,**55**(3):1207~1209
- [9] TIAN Yu-Ming(田玉明), HUANG Ping(黄 平). *Cailiao Daobao(Materials Review)*, **2000**,**14**(2):47~48
- [10] CHEN Teng-Ming, CHEN S, YU Chao-Jun. *J. Solid State Chem.*, **1999**,**144**(2):437~441
- [11] Kagoshima, Kagoshima-shi, et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **2000**,**108**(1263):985~988
- [12] LUO Ling-Hong(罗凌虹), ZHU Gui-Hong(祝桂洪). *Zhongguo Taoci(J. Chinese Ceramics)*, **1995**,**31**(6):6~15