

氨水共沉淀法制备 Nd:Y₂O₃ 透明陶瓷纳米粉体

王能利 张希艳* 刘全生 米晓云 王晓春

(长春理工大学光电功能材料教育部工程研究中心, 吉林 130022)

摘要: 以 Y₂O₃ 粗粉、Nd₂O₃、硝酸和氨水为原料, 通过共沉淀法制备了 Nd:Y₂O₃ 透明陶瓷纳米粉体, 利用热重/ 差热分析(TG/DTA)、红外光谱(FTIR)、粉末 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)以及能谱分析(EDS)等方法对合成的 Nd:Y₂O₃ 纳米粉体进行了表征。结果表明, 在前驱物中添加适量 SO₄²⁻ 离子能减轻煅烧得到的 Nd:Y₂O₃ 纳米粉体粒子的团聚, 使 Nd:Y₂O₃ 纳米粒子的粒度均匀并呈球形分布。在 600~1 000 °C 煅烧 3 h 所得粉体粒子的粒径在 20~40 nm 之间, 具有较好的分散性。

关键词: Nd:Y₂O₃; 纳米材料; 共沉淀法; 陶瓷

中图分类号: O614.33*5; O614.32*2; TB383

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)07-1137-05

Preparation of Nd:Y₂O₃ Nanopowders for Transparent Ceramics by Ammonia Water Co-precipitation Method

WANG Neng-Li ZHANG Xi-Yan* LIU Quan-Sheng MI Xiao-Yun WANG Xiao-Chun

(Engineering Research Center of Optoelectronic Functional Materials of the Ministry of Education,
Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022)

Abstract: Nd:Y₂O₃ nanopowder for transparent ceramics was synthesized by a co-precipitation method using Y₂O₃ powders, Nd₂O₃, nitric acid and aqueous ammonia as raw materials. Nanopowders calcined at different temperatures were characterized by TG/DTA, FTIR, XRD, TEM and EDS techniques. The results indicate that appropriate amount of sulfate ions in the precursor can alleviate the degree of agglomeration of the calcined Nd:Y₂O₃ nanopowder. Nd:Y₂O₃ nanopowders calcined at 600~1 000 °C for 3 h were 20~40 nm in size with well dispersed and narrow distributed spherical morphology.

Key words: Nd:Y₂O₃; nanomaterials; co-precipitation method; ceramics

随着透明陶瓷制备技术和纳米技术的不断发展, Y₂O₃ 透明激光陶瓷引起了研究者的广泛兴趣, 其中, Nd:Y₂O₃ 透明激光陶瓷开始引起人们的关注。与单晶相比, 透明陶瓷具有易于制造、成本低、制备尺寸大、掺杂浓度高以及形状可控性好等特点^[1,2], 可以最大限度地提高泵浦效率和有效增大激光输出功率^[3]。Y₂O₃ 是立方晶系倍半氧化物中具有代表性的一种氧化物, 具有很好的光学、热学、化学和物理性能。Y₂O₃ 的热导率是 Y₃Al₅O₁₂(YAG) 的 2 倍, 是 Sr₃(P₃O₄)F 热导率的 10 多倍^[4], 因此 Y₂O₃ 是一种理想

的激光介质材料。Nd³⁺ 是较早被人们研究的一种稀土离子, Nd³⁺ 掺杂的激光器是四能级结构, 具有量子效率高、受激辐射面大、阈值低等特点^[5], 这使得 Nd:Y₂O₃ 激光陶瓷具有宽的发射带, 可调谐范围宽(1 050~1 150 nm), 适于产生超短脉冲等特点, 成为在科研、工业、医学和军事领域中重要的固体激光材料之一。近几年来, 在国际上, Lu 等^[6]报道了用 Nd:Y₂O₃ 陶瓷作为工作介质的激光器, 在波长为 807 nm 的 1W LD 抽运下, 实现了波长为 1 064 nm 的激光输出, 输出功率为 160 mW, 斜率效率为 32%。此后,

收稿日期: 2008-03-15。收修改稿日期: 2008-05-19。

吉林省科技厅发展计划项目(2004-0506-1)资助。

*通讯联系人。E-mail: xiyyzhang@126.com; Tel: 0431-85583015

第一作者: 王能利, 男, 41 岁, 副教授, 在职博士; 研究方向: 功能陶瓷材料及应用。

Sardar 等^[7]报道了 Nd:Y₂O₃ 透明陶瓷及其光谱性能和能级结构方面的研究。在国内,杨秋红等^[8-10]研究了 La₂O₃ 掺杂对氧化钇透明激光陶瓷的显微结构和光谱性能的影响。

透明陶瓷制备技术的关键为粉体合成技术和透明陶瓷的烧成技术,制备高纯度、化学组成均匀、无团聚的纳米粉体是获得透明陶瓷的关键步骤。目前已发展出的稀土掺杂透明陶瓷粉体制备方法可以归结为固相法与湿化学法两类,而湿化学法又有共沉淀法、溶胶凝胶法、喷雾热解法、水热法等^[11]。化学沉淀法具有组分均匀、合成温度低、粒度和形状可以控制等特点,是制备纳米粉体的理想途径。本工作以氨水为沉淀剂,硝酸盐为原料合成了 Nd:Y₂O₃ 纳米粉体,并研究了热处理温度、离子掺杂等因素对粉体性能的影响,通过掺杂 SO₄²⁻解决了粉体的团聚现象,为 Nd:Y₂O₃ 透明陶瓷的制备创造了良好的基础。

1 实验部分

1.1 粉体的制备

主要原料为氧化钇 Y₂O₃(99.99%)、氧化钕 Nd₂O₃(99.99%)、硝酸 HNO₃(分析纯)等,先将 Y₂O₃ 和 Nd₂O₃ 分别用过量 HNO₃ 溶解,加去离子水配制成 0.5 mol·L⁻¹ 的硝酸盐溶液,按(Y_{1-x}Nd_x)₂O₃ 的比例混合,取 x=0.01,即按 1%Nd³⁺:Y₂O₃ 的物质的量的比将两种金属硝酸盐溶液在磁力搅拌器上充分混合,同时称取微量分析纯的(NH₄)₂SO₄ 添加到混合液中。配制浓度为 2 mol·L⁻¹ 的氨水作为沉淀剂,采用正向滴定法,将氨水滴加到剧烈搅拌的硝酸盐溶液中,滴定速度小于 2 mL·min⁻¹,用 pH 计测量并控制反应体系的 pH 值,当反应体系的 pH=8.2 时停止滴定,获得先驱沉淀物。滴定结束后,继续时效 10 h,对先驱体进行陈化处理。陈化结束后,将先驱沉淀物分别用去离子水、无水乙醇及丙酮各清洗 3 次,以去除先驱物中多余的 NO₃⁻、NH₄⁺ 等离子以及多余的水分。将先驱物在 70 °C 的烘箱中干燥 36 h,将干燥后的先驱沉淀物用氧化铝研钵研碎,然后装入石英坩埚内,在不同温度下煅烧 3 h,得到所需粉体。

1.2 表征

采用日本理学 Rigaku D/Max-rA 转靶 X 射线衍射仪对先驱物及煅烧产物进行物相分析,辐射源为 Cu Kα₁(λ=0.154 06 nm),靶电压 45 kV,靶电流 150 mA,石墨单色器滤波,闪烁计数器计数;应用 Shimadzu FTIR-8400S 红外光谱仪测试先驱物及粉

体的红外吸收光谱,试样采用 KBr 压片;在空气气氛下,用 SDT2960 型热分析仪分析先驱体的热分解过程,升温速度为 10 °C·min⁻¹。采用 JEM-2010 型透射电子显微镜进行粉体的形貌和晶体结构分析,应用 JXA-840 型扫描电子显微镜进行粉体的能谱成分分析。

2 结果与讨论

2.1 先驱体的热稳定性及结构转变分析

当向稀土盐溶液中加入氨水时,生成相应稀土氢氧化物的胶状沉淀,而在沉淀中的 OH⁻/Re³⁺ 的物质的量的比并不是正好等于 3,而是随着金属离子的不同在 2.48~2.88 间变化,沉淀也并不是化学计量的 Re(OH)₃,而是组成不同的碱式盐,它们只有与过量碱长期接触才能转变成 Re(OH)₃^[12]。图 1 为先驱沉淀物及其在不同煅烧温度下产物的 XRD 分析结果,煅烧时间均为 3 h,根据以上分析和 X 射线衍射结果可以确定反应产物为 Re₂(OH)₅(NO₃)·H₂O(Re=Y、Nd)。从图 1 可知,在高于 600 °C 温度下煅烧 3 h 的产物已经为立方晶系的 Y₂O₃ 相,但 600 °C 时相变反应及 Y₂O₃ 的结晶都不完全。随着煅烧温度的提高,衍射峰更加尖锐,衍射强度增强,这说明随着煅烧温度的提高,Y₂O₃ 颗粒长大,晶粒发育完全,缺陷减少。

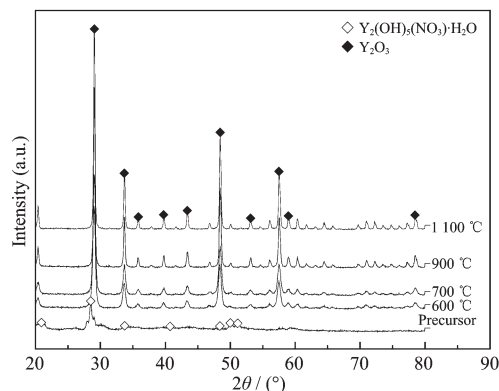


图 1 先驱沉淀物及煅烧后粉体的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the precursor and the calcined powders

图 2 为先驱体的 TG/DTA 曲线。可以看出,失重主要发生在 600 °C 以下。在 200 °C 以下失重 9.48%,对应 79 °C 和 127.7 °C 2 个吸热峰,这是由于吸附水的释放引起;200 °C 至 350 °C 之间失重 11.58%,对应着 281.6 °C 的吸热峰,这是由结晶水及 NO₃⁻ 的释放引起的;350 °C 至 650 °C 之间失重 17.53%,期间有 450 °C 和 530 °C 2 个吸热峰,主要为氢氧化物热分

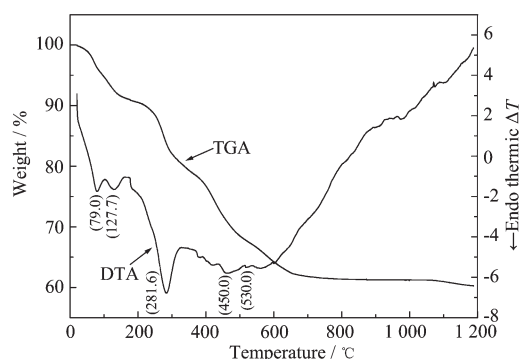


图 2 先驱体的热重(TG)和差热(DTA)曲线

Fig.2 TG/DTA curves of the precursor

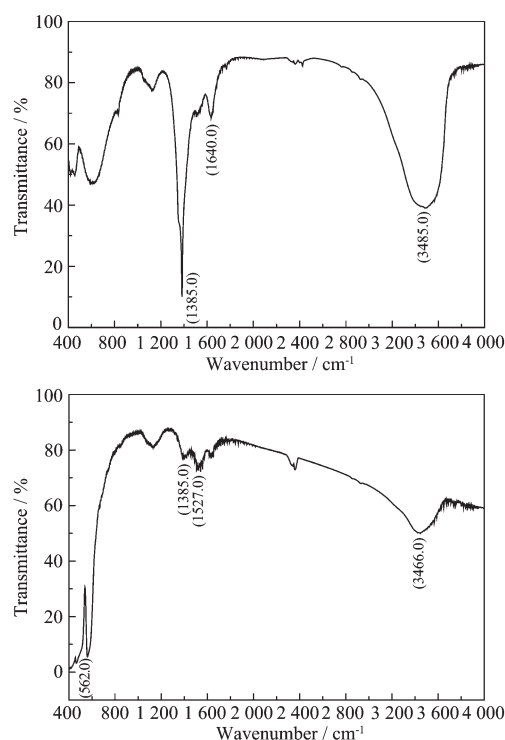
解为氧化物引起,表明中间相开始向体心立方的 Y_2O_3 相转变。650 °C以后,试样重量基本恒定,无明显失重、放热峰,表明 Y_2O_3 晶相已基本形成,这和图 1 的 XRD 分析结果基本一致。

2.2 粉体的 FTIR 分析

分析了所得 $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 先驱体及 1000 °C煅烧所得粉体的红外吸收光谱(FTIR),以进一步对先驱体在煅烧过程中的化学组成及结构变化进行讨论,结果见图 3。

在图中,先驱体中 3485、1640 cm^{-1} 附近的谱带分别由吸附水的 O-H 伸缩振动和 O-H 弯曲振动引起。对无机硝酸盐而言,由 NO_3^- 引起的红外光谱谱带在 1400~1370 cm^{-1} 及 840~820 cm^{-1} 区域,先驱体中 1385 cm^{-1} 附近的谱带应由 NO_3^- 引起,这也验证了先驱体为 $\text{Re}_2(\text{OH})_5(\text{NO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ 结构。

1000 °C煅烧后,以上特征谱带已基本消失,位于 400~800 cm^{-1} 的低频区又出现了 438、465、562 cm^{-1} 等谱峰,这是 Y_2O_3 晶相金属与氧原子间特征 M-O 振动谱峰,这标志着 Y_2O_3 晶相已经形成。粉体中还有微量未去除的 NO_3^- 存在,3466 cm^{-1} 处的微弱 H-O 吸收峰为粉体在空气中吸附少量的水所致。



(a) precursor, (b) powder calcined at 1000 °C

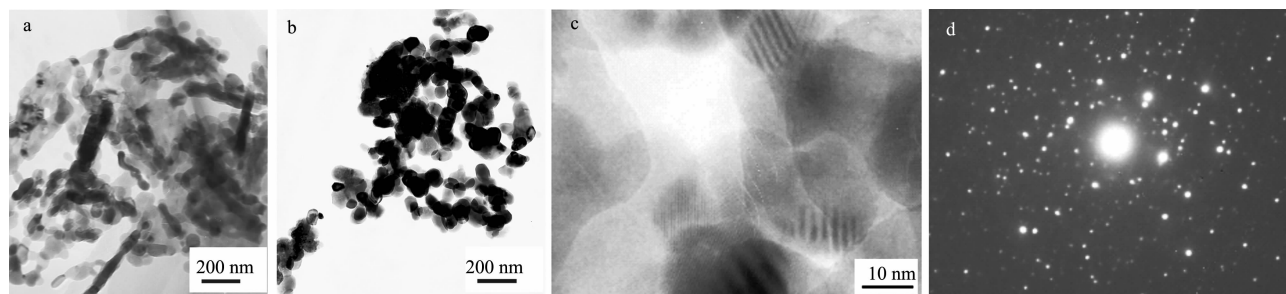
图 3 先驱体及煅烧粉体的红外吸收光谱图

Fig.3 FTIR spectra of the precursor and the calcined powder

2.3 粉体形貌及粒度分析

分散性良好及粒度均匀的纳米粉体是透明陶瓷烧结的重要条件,文献^[12]研究了向体系中掺杂硫酸根离子对粉体的影响,发现 SO_4^{2-} 具有影响先驱物颗粒排列方式、抑止颗粒团聚的作用,在煅烧过程中还起到促进颗粒晶化各向同性发展的作用。本工作通过将适量 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 引入反应体系,研究了添加和不添加 SO_4^{2-} 对粉体形貌和粒度的影响,图 4 为 1100 °C煅烧 3 h 的 $\text{Y}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$ 粉体的 TEM 形貌。

由图 4(a)可见,未添加 SO_4^{2-} 的粉体团聚严重,颗粒形状和尺寸也不规则。而在硫酸根添加后,如图 4



(a) without sulfate ions, (b) doped with sulfate ions, (c) HRTEM morphology of the powder, (d) electron diffraction pattern of the calcined powder

图 4 $\text{Y}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$ 颗粒的 TEM 形貌Fig.4 TEM images of the $\text{Y}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$ nanoparticles

(b)所示,粉体呈现细小均匀的球形颗粒,分散性也明显改善,出现了更多小尺寸颗粒,平均粒径在 30~60 nm 之间,这对透明陶瓷的烧结是十分有利的。关于 SO_4^{2-} 对 Y_2O_3 纳米粉的作用,文献^[12]认为可以从先驱沉淀物的形成及其煅烧过程两方面加以解释。一方面,先驱沉淀物的形态主要由反应体系温度和沉淀表面的带电状态决定。在添加 SO_4^{2-} 后,使先驱物胶性沉淀电位升高,造成胶粒间斥力增加,防止了胶体之间的相互团聚,从而形成稳定的胶状先驱沉淀物。另一方面, SO_4^{2-} 离子能够吸附在先驱沉淀物的表面上,这种吸附是一种化学吸附,不能在随后的清洗过程中加以除去。在随后煅烧过程中,吸附在先驱沉淀物表面的 SO_4^{2-} 可防止颗粒间因煅烧而产生的团聚现象发生。 SO_4^{2-} 的这两种作用使得制得的 Y_2O_3 粉体具有很好的粒度均匀性和分散性。图 4(c)为粉体的高分辨电子像(HRTEM),可以非常清晰地看见反映晶面间距的晶格条纹像,表明 Y_2O_3 晶型发育完整,这对提高材料的发光效率是非常有利的。图 4(d)为粉体的选区电子衍射图,从选区电子衍射谱可以看出,粉体的衍射斑点完整,表明纳米粉体已经完全结晶,没有非晶相存在,这和前面的 XRD 分析结果相一致。

根据图 1 的 XRD 分析结果,利用 Scherrer 公式计算的不同温度下的晶粒平均尺寸见图 5。由图 5 可见,随煅烧温度的提高,从 700 °C 至 900 °C 之间晶粒尺寸有较显著增长,从平均 20 nm 增大到 33 nm 左右,但 900 °C 以后,晶粒尺寸基本恒定,保持在 34~36 nm 之间,这和图 4 的 TEM 测定的结果是一致的,这种分散性良好的纳米粉体适合于透明陶瓷的烧结。

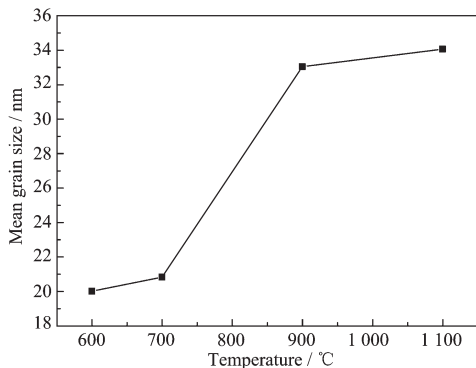


图 5 XRD 测定的煅烧温度和粒度的关系

Fig.5 Particle size as a function of temperature for samples calcined for 3 h

由以上分析可见,粉体煅烧到 1 100 °C 不仅促使先驱物中的 NH_4^+ 、 NO_3^- 等杂质离子的彻底挥发,同

时也能使 Y_2O_3 完全晶化。因此,在不使产物粒度过分长大的前提下,煅烧温度以 1 100 °C 热处理 3 h 为最佳。

2.4 粉体的 EDS 成分分析

对 1 100 °C 煅烧 3 h 的粉体进行了能谱(EDS)成分面分析,以进一步验证掺杂的 Nd^{3+} 是否符合 1at% $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 的比例,所得能谱如图 6 所示。

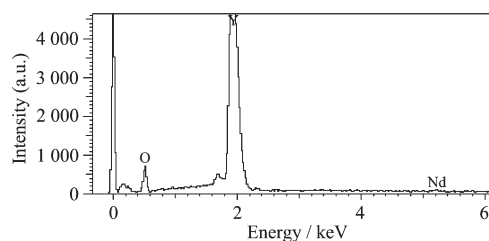


图 6 $\text{Y}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$ 粉体的能谱图

Fig.6 EDS spectrum of $\text{Y}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$ nanopowders

表 1 $\text{Y}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$ 粉体的能谱成分

Table 1 EDS analysis of $\text{Y}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$ nanopowders

Element	Element(mass) / %	Atom / %
O	21.96	61.15
Y	76.71	38.44
Nd	1.34	0.41
Total	100.00	100.00

由图 6 可见,粉体中只有 Y、O 和 Nd 3 种元素,无其他杂质元素存在,从强度计数可以定性地看出它们的相对比例基本符合化学计量比。表 1 为粉体能谱成分定量分析结果。从表 1 中可得到:

$$n_Y = \frac{38.44}{38.44 + 0.41} \times 2 = 1.9789$$

$$n_{\text{Nd}} = \frac{0.41}{38.44 + 0.41} \times 2 = 0.0211$$

经能谱分析得到的 Y、Nd 原子比为 $\text{Y}_{1.9789}\text{Nd}_{0.0211}\text{O}_3$,这与粉体的分子式 $\text{Y}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$ 非常接近,表明合成的粉体为 1at% $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 纳米粉体。

3 结 论

采用共沉淀方法,以氨水为沉淀剂,在硝酸盐混合溶液中添加适量 SO_4^{2-} 离子得到 $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ 先驱体。在 600~1 100 °C 间煅烧先驱体,得到了晶粒尺寸为 20~40 nm 的 $\text{Y}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$ 纳米粉体。实验表明, SO_4^{2-} 离子的添加能起到抑止颗粒团聚,促进颗粒晶化沿各向同性发展的作用。在 1 100 °C 煅烧 3 h 的 $\text{Y}_{1.98}\text{Nd}_{0.02}\text{O}_3$ 粉体晶化良好,粒度均匀,平均粒径在 35~40 nm 之间,且有较好的分散性。

参考文献:

- [1] Kaminskii A A, Ueda K, Eichler H J, et al. *Laser Phys. Lett.*, **2004**,**1**:6~11
- [2] Kaygorodov A S, Ivanov V V, Khrustov V R, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**,**27**:1165~1169
- [3] Murotani H, Mituda T, Wakaki M, et al. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2000**,**39**:2748~2749
- [4] Takaichi K, Yagi H, Lu J, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2004**,**84**: 317~319
- [5] SUN Feng-Ju(孙凤久). *Applied Photoelectronic Technology* (应用光电子技术). Shenyang: Northeastern University Press, **2005**.
- [6] Lu J, Murai T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2001**,**40**:L1277~L1279
- [7] Sardar D K, Dee D M, Nash K L, et al. *J. Appl Phys.*, **2006**,**100**:123106-1~7
- [8] TANG Zai-Feng(唐在峰), DING Jun(丁 君), YANG Qiu-Hong(杨秋红), et al. *Chinese. J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(10):1871~1873
- [9] YANG Qiu-Hong(杨秋红), DING Jun(丁 君), DOU Chuan-Guo(豆传国) et al. *J. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2007**,**35**(6):755~759
- [10] DING Jun(丁 君), YANG Qiu-Hong(杨秋红), TANG Zai-Feng(唐在峰), et al. *Acta Physica Sinica(Wuli Xuebao)*, **2006**,**55**(12):6414~6418
- [11] LIU Son-Ghao(刘颂豪). *Laser & Infrared(Jiguang Yu Hongwai)*, **2005**,**35**(6):385~390
- [12] WEN Lei(闻 雷), SUN Xu-Dong(孙旭东), QI Lu(其 鲁), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2006**,**21**(3): 539~546