

共沉淀法制备 YAG 粉体影响因素研究

罗军明* 邓莉萍

(南昌航空大学材料科学与工程学院, 南昌 330063)

摘要: 采用共沉淀法制备出性能良好的 YAG($\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$) 纳米粉, 对前驱体及不同温度下煅烧后的粉体进行差热、红外光谱、X 射线衍射、比表面积和透射电镜等分析。结果表明: YAG 粉体大小均匀, 近似球形, 且随着煅烧温度的升高, 其颗粒逐渐变大, 当温度达到 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时粉体全部为纯 YAG 立方相。随着母盐溶液($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$) 浓度的降低颗粒逐渐减少, 并且粉体中 YAM ($\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$), Y_2O_3 等相转化为纯 YAG 立方相。

关键词: 共沉淀法; YAG 立方相; 煅烧温度; 母盐溶液浓度

中图分类号: TN104.3 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2010)02-0240-05

Effect Factors of YAG Nano-Sized Powder by Co-precipitation Method

LUO Jun-Ming* DENG Li-Ping

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063)

Abstract: YAG nano-size powders were prepared by co-precipitation method, the precursor and powders after being calcined under different temperature were characterized by TG/DTA, IR, XRD, BET and TEM. The results show that YAG nano-size powders assumes spherically and distribute equably, and with the increase of calcination temperature, the grain increases gradually, the pure YAG cubic phase crystallite can be obtained at 1 000 $^{\circ}\text{C}$. With the decrease of mother solution concentration, the grain reduces gradually, and the YAM, Y_2O_3 phases of the powders change to pure YAG cubic phase.

Key words: co-precipitation method; YAG cubic phase; calcination temperature; mother solution concentration

YAG 晶体对可见光和红外光有良好的透光性, 并且具有熔点高(1 950 $^{\circ}\text{C}$)、强度大、热导率高和物理化学性能稳定等特点, 无论作为功能材料, 还是作为结构材料均显示出极佳的应用前景。YAG 属等轴晶系, 不存在双折射效应, 可制成具有优异光学性能的透明陶瓷, 作为固体激光材料可以取代单晶, 具有重要的潜在应用前景。在光学领域, 由于 YAG 具有优异的光学性能, 是目前应用最广泛的固体激光材料^[1-3]。掺入 Nd、Er、Ho、Tm、Cr 等稀土或过渡金属离子的 YAG 单晶都是性能优良的激光晶

体^[4-6], 掺杂稀土离子和过渡金属离子的 YAG 粉体可以作为超短余辉材料, 用于阴极射线管屏幕、高分辨投影电视、显示器和荧光温度计等领域。另外由于 YAG 具有低蠕变率、高温抗氧化、热导率低及化学稳定性等优点, 因此, 它常被应用于电子元件的耐热涂层、热辐射转化器的耐化学腐蚀材料、核辐射记录的透明材料和电子真空仪表部件等^[7]。

制备高性能的 YAG 透明陶瓷, 必须要有性能优异的 YAG 粉体和优良的烧结工艺, 所以, YAG 纳米粉体研究成为当前的一个热点。陶瓷粉体质量的

收稿日期: 2009-09-21。收修改稿日期: 2009-10-29。

航空科学基金(No.2008ZF56010), 江西省自然科学基金(No.2007GZC1553), 江西省教育厅科研项目(No.GJJ09199), 南昌航空大学博士启动金(No.EA200901029)资助。

*通讯联系人。E-mail: ljmniat@126.com

第一作者: 罗军明, 男, 40 岁, 博士, 教授; 研究方向: 稀土功能材料。

好坏直接影响最终产品的质量,制备粉料的方法对陶瓷的透光性有很大的影响,目前主要采用液相法(如共沉淀法^[8-11]、溶胶-凝胶法^[12-13]、水热法^[14-15],等)和固相法^[16-18]工艺来制备 YAG 粉体。

本文采用共沉淀法制备分散均匀、团聚程度较轻的超细 YAG 纳米粉体,研究制备过程中影响生成纯相 YAG 粉体的因素,如混合母溶液的浓度、分散剂、滴定方式和煅烧温度等因素,并探讨一些反应机理。

1 实验部分

按 $n_Y:n_{Al}=3:5$ 称取一定质量的硝酸铝 $Al(NO_3)_3 \cdot$

$9H_2O$ (纯度为 99.99%) 和氧化钇 Y_2O_3 (纯度为 99.99%),将 Y_2O_3 用硝酸溶解,形成 $Y(NO_3)_3$,混合两种硝酸盐,用去离子水配制成 3 种不同浓度的 $Al(NO_3)_3$ 和 $Y(NO_3)_3$ 混合溶液(如表 1 所示),沉淀剂 NH_4HCO_3 浓度为 $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。采用反向滴加来制备,滴定速度小于 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,滴定同时不断搅拌,出现沉淀后,再滴加质量分数为 0.5%的正硅酸乙酯 (TEOS),滴定结束后继续搅拌 2 h,使反应完全,然后用真空抽滤机进行抽滤,其间用去离子水清洗 4 次,除去反应副产物,再用无水乙醇清洗 2 次以防止其在烘干过程中产生严重的团聚,抽滤得到的前驱体在烘箱中 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 36 h,干燥后在不同温度下煅烧。

表 1 制备 YAG 前驱体各体系参数

Table 1 Parameters of each system for YAG precursor being fabricated

No.	Concentration of reactant / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)			Amount of TEOS / wt%	Titrimetric mode
	$Y(NO_3)_3$	$Al(NO_3)_3$	NH_4HCO_3		
1	0.09	0.15	1.6	—	Residual titration
2	0.09	0.15	1.6	0.5	Residual titration
3	0.15	0.25	1.6	0.5	Residual titration
4	0.3	0.5	1.6	0.5	Residual titration

采用日本理学 D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪研究前驱体及其在不同煅烧温度条件下的物相组成,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 射线, $\lambda=1.5406 \text{ nm}$, 2θ 角扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$,狭缝宽度 0.30 mm ;采用 NETZSCH STA 449C 型差热分析仪测量前驱体的差热-热重曲线,升温速度 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;采用 Philips EM420 型透射电子显微镜(TEM)观察粉体一次颗粒形貌,加速电压:200 kV。

2 结果与讨论

2.1 前驱体差热及红外吸收光谱分析

图 1 是 2 号试样的 YAG 前驱体差热-热重分析(TG-DTA)。从图中可以看出,在 $125 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现了 1 个吸热峰,是由于沉淀物 $Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ 的物理吸附水和乙醇的挥发造成的。该阶段 TG 曲线显示有明显的失重,失重约为总重量的 29%。在 $810 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右处出现 1 个吸热峰,是由于粉末中碳酸盐 ($Y_2(CO_3)_3 \cdot nH_2O$ 、 $NH_4AlO(OH)HCO_3$)分解成氧化物引起的。在整个过程中,TG 曲线一直处于下降状态,失重约为 12%。 $880 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上基本无失重,表明前驱体已经转化为氧化物,样品的热重分析总失重为 41%。差热曲线中在 $908 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近有一明显的放热峰,应该对应于非晶态粉末晶化为 YAG 相。考虑到差

热分析受到升温速率的影响而产生的热滞后效应,实际上 YAG 开始发生晶化的温度要比 DTA 曲线上所示的温度低。

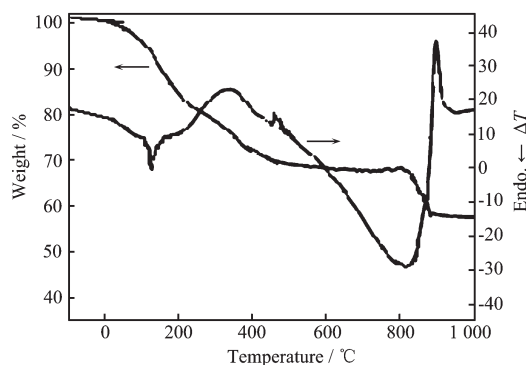


图 1 YAG 前驱体 TG-DTA 曲线

Fig.1 TG-DTA curve of the YAG precursor

图 2 为 2 号试样 YAG 前驱体的红外吸收光谱图。分析红外光谱对前驱体在煅烧过程中发生的化学组成、结构的变化进行定性的讨论。在图中, 3438 及 1640 cm^{-1} 附近的谱带分别由吸附水的 O-H 键伸缩振动、O-H 键弯曲振动引起。对很多无机硝酸盐而言,由 NO_3^- 引起的红外光谱谱带在 $1400 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ 及 $840 \sim 820 \text{ cm}^{-1}$ 范围^[9],由此分析,图中 1380 cm^{-1} 附近的谱带可能由前驱体中残存的 NO_3^- 引起,在 1520 、 1466 和 838 cm^{-1} 附近出现的吸收谱带是

CO_3^{2-} 引起的,由此说明,前驱体是由带结晶水的碳酸盐组成。

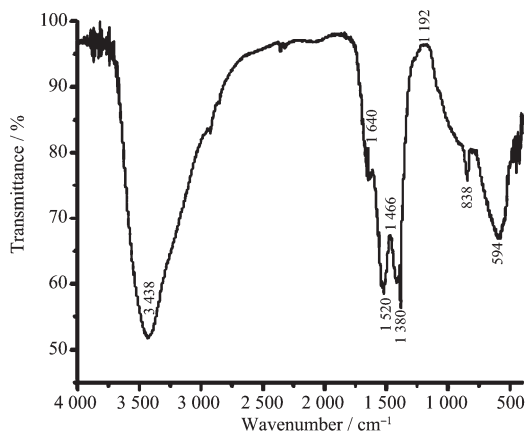


图 2 前驱体的红外吸收光谱图

Fig.2 IR spectra of the YAG precursor

2.2 粉体的物相分析

2.2.1 煅烧温度对物相影响

图 3 是 2 号试样前驱体在不同温度煅烧 2 h 后的 XRD 图,其中主峰为 YAG(420)晶面的衍射峰,从中可看出物相变化。由图可以知道粉体在 900 °C 没有得到 YAG 纯相,但在 1000 °C 煅烧 2 h 后全部得到了 YAG 纯相,比常规的固相反应法所需的温度降低约 500 °C。当温度达到 900 °C 时析出少量 YAP(YAlO_3)和大量的 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) 2 种晶体(YAG 68.1%, YAP 31.9%), YAP 为六方晶系,属于 $P6_3/mmc(194)$ 空间群结构。当温度达到 1000 °C 时, YAP 晶相消失,说明体系中晶相反应已基本完全,体系中除了 YAG 外没有其他晶相存在, YAG 为立方结构,属于 $Ia\bar{3}d(230)$ 空间群结构。随着煅烧温度的升高,衍射峰的强度逐渐加强,衍射峰更加尖锐,说明晶粒逐渐长大。

2.2.2 反应浓度对物相影响

图 4 为不同反应浓度下 1000 °C 煅烧 2 h 制备的粉体的 X 射线衍射图谱,从图中可以看出随着混

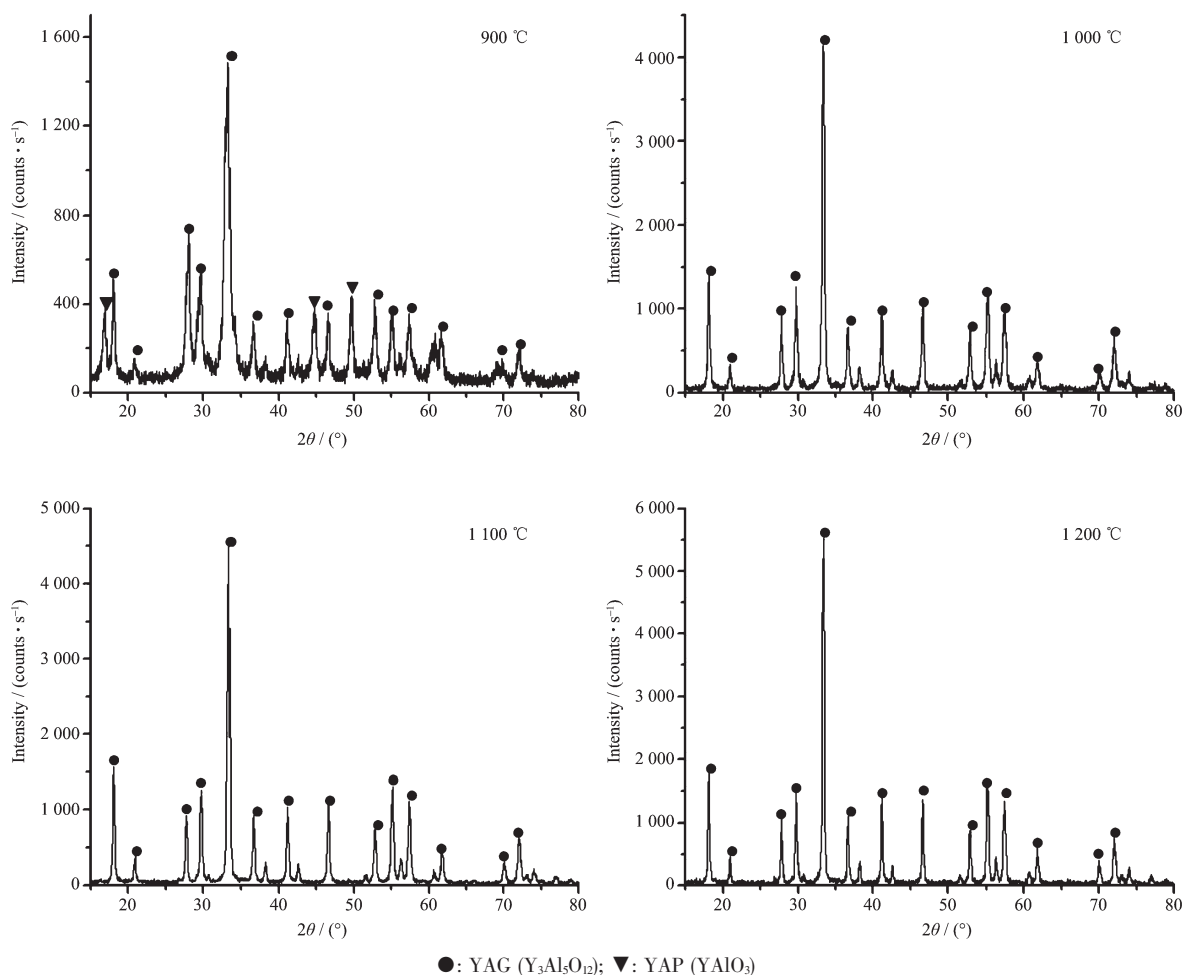


图 3 前驱体在不同温度下煅烧 2 h 后样品的 XRD 图

Fig.3 XRD patterns of the precursors and the products calcined at different temperatures for 2 hours

合母溶液浓度的减小,掺杂有 YAM、 Y_2O_3 相的样品 4 号试样和 3 号试样,变为物相为 YAG 纯相的样品 2 号试样和 1 号试样,从这里可以看出混合溶液 ($Y(NO_3)_3 + Al(NO_3)_3$) 浓度对生成粉体是否为纯相 YAG 的影响极大。有关文献^[20]认为:稀溶液反应,同时加上剧烈的搅拌,因为 Al^{3+} 和 Y^{3+} 的溶度积 K_{sp} 不一样, Al^{3+} 首先沉淀下来,但是生成的沉淀无法成核,这就给 Y^{3+} 提供一个异相生长的机会, Y^{3+} 则沉淀在 Al^{3+} 外层,形成独特的包裹体结构。由高浓度溶液体系得到的前驱体,由于杂质的带入 Y^{3+} 和 Al^{3+} 之间的扩散距离增大,这就必须提高温度和延长保温时间,先分解生成 Al_2O_3 和 Y_2O_3 氧化物后,固相反应生成 YAG 相,由于固相反应是渐变的,就不可避免地会出现过渡相 YAP、YAM 和 Y_2O_3 。

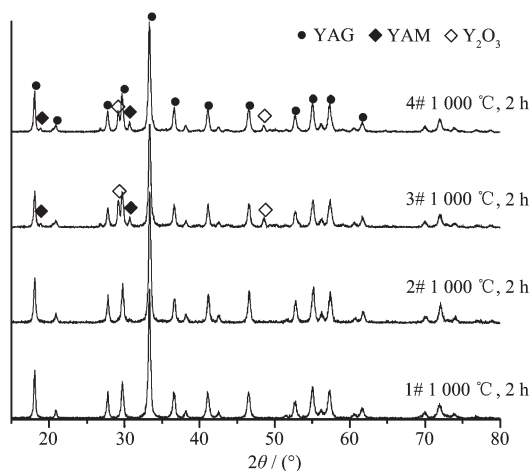


图4 不同反应浓度制备的粉体 X 射线衍射图

Fig.4 XRD patterns of the powder prepared at different reaction concentration

2.3 粉体的粒度分析及形貌

为了表征晶粒尺寸和团聚体尺寸,采用 BET、TEM 和 XRD 3 种方法进行测试并计算所得到的颗粒尺寸结果如表 2,表 3(2 号试样前驱体) 所示。对比表 2 中 d_{XRD} 、 d_{BET} 和 d_{TEM} 的数据可以发现,用 Scherrer 公式计算所得到的晶粒尺寸 d_{XRD} 与 d_{BET}

表 2 采用不同计算方法所得到的颗粒尺寸

Table 2 Calculated particle sizes of the as-prepared powders calcined at different temperatures

Temperature / °C	d_{BET} / nm	d_{XRD} / nm	d_{TEM} / nm
900	29.7	25.6	28
1 000	36.9	51.3	36
1 100	44.1	70.8	43
1 200	58.8	118.6	57

表 3 各体系前驱体 1000 °C 煅烧产物 YAG 粉体的粒度
Table 3 YAG powder granularity of various system calcined at 1000 °C

No.	d_{BET} / nm	d_{XRD} / nm	d_{TEM} / nm
1	52.9	88.6	52
2	36.9	51.3	36
3	46.1	63.3	45
4	50.6	119.9	48

BET 法所得到的等当粒径 d_{BET} 以及由 TEM 所直接观测出的一次颗粒粒径 d_{TEM} 三者之间保持了很好的一致关系,即煅烧温度越高,颗粒越粗大。BET 计算和 TEM 所直接观测出的尺寸比较相近,但与 XRD 计算的尺寸不太相近,这可能是因为 XRD 估算误差较大有关。

表 3 为不同反应条件下制备的粉体的颗粒大小,从表中可以看出,随着反应母盐溶液浓度的降低,粉体颗粒大小逐渐减小,说明制备前驱体时,高的反应浓度不利于得到细小的粉体。同时比较 1 号试样和 2 号试样可以看出反应在相同的反应浓度下未加入正硅酸乙酯制得的粉体颗粒比加入的更大。这是因为正硅酸乙酯作为一种特殊类型的表面活性剂,具有显著降低表面张力作用和优良湿润性能,因而是一种良好分散剂^[21]。

图 5 是 2 号试样在 1000 °C 下煅烧的 TEM 照片,从照片中可以发现,颗粒粒子尺寸分布均匀,近似呈球状,其粒径在 40~60 nm 左右,这与以上测定结果相吻合。

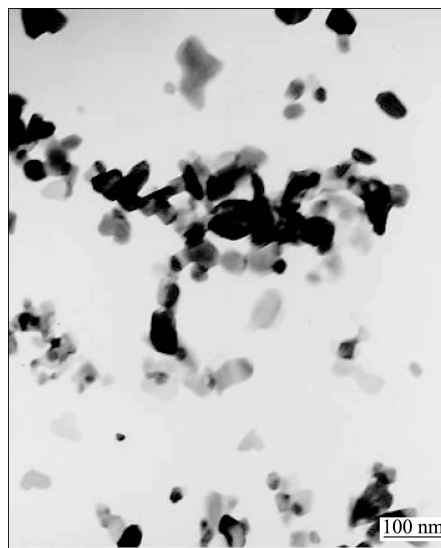


图 5 1000 °C 煅烧粉体的 TEM(2 号试样)

Fig.5 TEM images of the powders calcined at 1000 °C (sample 2)

3 结 论

(1) 以 Y_2O_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, NH_4HCO_3 为沉淀剂, TEOS 为分散剂, 采用共沉淀法反滴定方式, 于 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 合成出 $40\sim 60\text{ nm}$ 左右的纯立方晶相 YAG 粉体。

(2) 共沉淀法制备的 YAG 前驱体在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下为无定型态, 当温度达到 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时析出大量的 YAG 相和少量的 YAP 相, 当温度达到 $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 时粉体全部转化为纯 YAG 立方相。

(3) 共沉淀法获得的 YAG 粉体的颗粒随着母盐溶液($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$)浓度的降低而减小, 随粉体煅烧温度的提高而增大, 加入正硅酸乙酯(TEOS)制得的粉体颗粒比未加入正硅酸乙酯更细小。

(4) 随着母盐溶液($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 + \text{Al}(\text{NO}_3)_3$)浓度的降低, 粉体中 YAM, Y_2O_3 等相转化为纯 YAG 立方相。

参考文献:

- [1] Ikesue A, Yan L A, Yoda T, et al. *Opt. Mater.*, **2007**, **29**: 1289-1294
- [2] Lee S H, Kochawattana S, Messing G L. *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, **89**(6):1945-1950
- [3] LIN Zhi-Feng(林志锋), ZHANG Yun-Shan(张云山), GAO Chun-Qing(高春清), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2009**, **58**(3):1689-1692
- [4] YAO Yu-Cheng(姚育成), LI Zheng-Jia(李正佳), HUANG Chu-Yun(黄楚云), et al. *Appl. Laser (Yingyong Jiguang)*, **2006**, **26**(4):239-242
- [5] Qi Y F, Zhu X L, Lou Q H, et al. *J. Opt. Soc. Am. B*, **2007**, **24**(5):1042-1045
- [6] HUANG Tong-De(黄同德), JIANG Ben-Xue(姜本学), WU Yu-Song(吴玉松), et al. *Acta Phys. Sin. (Wuli Xuebao)*, **2009**, **58**(2):1298-1303
- [7] LI Chang-Qing(李长青), ZUO Hong-Bo(左洪波), ZHANG Ming-Fu(张明福), et al. *J. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2006**, **34**(8):979-980
- [8] Lu J R, Song J, Prabhu M, et al. *Japan. J. Appl. Phys.*, **2000**, **39**(6):1048-1050
- [9] Lu J R, Ueda K, Yagi H, et al. *J. Alloys Compd.*, **2002**, **341**(1/2):220-225
- [10] LU Li-Ping(卢利平), LIU Ying-He(刘景和), ZANG Chun-He(臧春和), et al. *J. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2004**, **10**(32):1252-1255
- [11] Su J, Zhang Q L, Shao S F, et al. *J. Alloys Compd.*, **2009**, **470**(1/2):306-310
- [12] LI Feng-Feng(李锋锋), ZHANG Ming-Xi(张明熹), LI Ru-Chun(李如椿), et al. *Bull. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Tongbao)*, **2009**, **28**(4):718-722
- [13] WANG Hai-Li(王海丽), PU Rui-Man(蒲瑞满), HUANG Cun-Xin(黄存新), et al. *J. Chinese Ceram. Soc. (Guisuanyan Xuebao)*, **2009**, **37**(9):1506-1509
- [14] WEI Zhi-He(韦志仁), YAO Jin-Bao(姚金宝), TIAN Shuai(田 帅), et al. *J. Synth. Cryst. (Rengong Jingti Xuebao)*, **2009**, **38**(1):179-183
- [15] Yukiya H, Tsukasa H, Kiwamu S, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2003**, **38**(7):1257-1265
- [16] Robert F, Dariusz H, Witold L, et al. *Opt. Mater.*, **2007**, **29**: 1252-1257
- [17] Xia G D, Zhou S M, Zhang J J, et al. *J. Alloys Compd.*, **2006**, **421**:294-297
- [18] Li X, Li Q, Wang J Y, et al. *Opt. Mater.*, **2007**, **29**:528-531
- [19] SHEN De-Yan(沈德言). *Applications of Infrared Spectral Technique in Polymer Research*(红外光谱法在高分子研究中的应用). Beijing: Science Press, **1982**.
- [20] WANG Hong-Zhi(王宏志), GAO Lian(高 濂). *J. Inorg. Mater. (Wuji Cailao Xuebao)*, **2001**, **16**(4):630-634
- [21] JIANG Wen-Xian(蒋文贤). *Special Surfactant*(特种表面活性剂). Beijing: China Light Industry Press, **1995**.