

碳酸氢铵共沉淀法制备纳米 Nd : YAG 粉体的研究

徐国纲, 阮国智, 张智慧

(山东科技大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要:以硝酸铝和硝酸钕为原料,以碳酸氢铵为沉淀剂,采用共沉淀法合成铝和钕的碳酸盐作为反应前驱体,同时借助 IR、XRD 和 TEM 等测试手段对不同浓度盐溶液所得前驱体和煅烧产物进行表征。结果表明:盐溶液浓度的升高不利于纯相 YAG 粉体的合成,当铝离子浓度达到 0.05 mol/L 时,前驱体在 900 °C 保温 2 h 可以得到纯相 YAG 粉体,粉体分散性好,平均粒径为 30~40 nm,近球形;而当浓度大于 0.5 mol/L 时,前驱体只有在 1 200 °C 以上才可以形成纯相 YAG。

关键词:钕铝石榴石;共沉淀法;前驱体;透明陶瓷;纳米粉体

中图分类号:TQ174

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2012)01-0080-04

Preparation of Nd Doped YAG Nano-sized Powders by NH₄HCO₃ Co-precipitation Method

XU Guogang, RUAN Guozhi, ZHANG Zhihui

(College of Material Science and Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

Abstract: Yttrium aluminum garnet (YAG) nano-sized powder was synthesized by means of the co-precipitation method taking the ammonium hydrogen carbonate as precipitant. The resulting precursor precipitant and calcined product were characterized with the test means of infrared radiation (IR), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The results show that high concentration of Al³⁺ is not good for the formation of YAG crystallites, and the pure phase YAG crystallites are obtained by calcining at 900 °C for 2 h when the concentration of Al³⁺ is 0.05 mol/L. The synthesized product consists of highly dispersed nano-sized particles with the average size of 30 nm to 40 nm. Higher sintering temperature is needed for pure phase YAG crystallites when the concentration of Al³⁺ is above 0.5 mol/L.

Key words: yttrium aluminum garnet; co-precipitation; precursor; transparent ceramics; nano-sized powder

钕铝石榴石(yttrium aluminum garnet, YAG)单晶属等轴晶系,具有光学均匀性,无双折射效应^[1]。YAG 透明陶瓷因其优异的光学性能和制造工艺方面的优势,取代 YAG 单晶、作为大型固体激光材料已显示出良好的应用前景^[2]。YAG 陶瓷材料还具有高温蠕变小,抗氧化,热导率低等特点,是一种很有应用潜力的精细结构陶瓷材料。

现阶段 YAG 粉体的合成方法有多种,如固相法^[3],共沉淀法^[4],溶胶凝胶法^[5],水热法^[6]等。固相法虽工艺简单,易批量生产,但合成温度高(≥1 600 °C),容易引起粉体的硬团聚,从而降低了粉体的烧结活性;而水热法虽可解决粉体分散性问题,但较高的温度(>450 °C)和压力(>30 MPa)对合成工艺和设备要求更加苛刻,且不利于批量生产;溶胶凝胶法虽然具有纯度高、颗粒细等优点,但胶体洗涤干燥困难,工艺复杂,制备

收稿日期:2011-06-29

作者简介:徐国纲(1979—),男,山东诸城人,讲师,博士,主要从事高温陶瓷材料及光电功能晶体材料的制备与性能研究。

E-mail: xgg_79@yahoo.com.cn

周期长,且需较高温处理温度(800~1 000℃);共沉淀法与溶胶凝胶法相比,虽然也需要(800~1 000℃)热处理,但由于沉淀易于洗涤,可以有效地缩短制备周期,并且所得粉体具有较高的烧结活性,成为现有制备 YAG 粉体材料应用最多的方法之一。本研究选用廉价铝和钕盐为原料,以碳酸氢铵为沉淀剂,采用共沉淀法合成 Nd:YAG 粉体,重点研究盐溶液浓度对合成 YAG 粉体的影响。

1 实验部分

1.1 实验过程

实验主要原料为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AP)、 Y_2O_3 (LP)、 Nd_2O_3 (LP)、硝酸 (AP) 等。首先将 Y_2O_3 和 Nd_2O_3 配制成不同浓度的硝酸盐,然后将铝盐、钕盐、钽盐按石榴石 $\text{Nd}_{3x}\text{Y}_{3(1-x)}\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (x 为 Nd^{3+} 的掺杂浓度,这里取 x 为 0.02) 的组成配制混合溶液,实验以 Al^{3+} 浓度为准记录,其中 Al^{3+} 浓度分别为 0.05, 0.20, 0.50 和 1.00 mol/L。再将混合液以一定速度滴入到浓度为 2 mol/L 的碳酸氢氨水溶液中,边滴边搅拌,滴定速度控制在 3 mL/min,滴完后继续搅拌 24 h,使其充分反应,然后对沉淀进行真空吸滤,再将吸滤得到的沉淀连续 4 次水洗、抽滤,将不同浓度盐溶液得到的沉淀物放入 80℃ 的烘箱中烘干。最后将干燥好的沉淀物在空气中进行高温煅烧,烧结温度分别为 900, 1 000, 1 100, 1 200℃,并保温 2 h。

1.2 分析测试方法

实验采用红外光谱仪(美国 20SX)定性分析前驱体的分子结构与化学组成;日本 Dmax- γ A 型 X 射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD), CuK_α 靶,分析不同反应温度下合成产物的物相变化与组成;日本 H-800 型透射电镜(transmission electron microscope, TEM)观察晶粒尺寸与分布及颗粒分散状况。

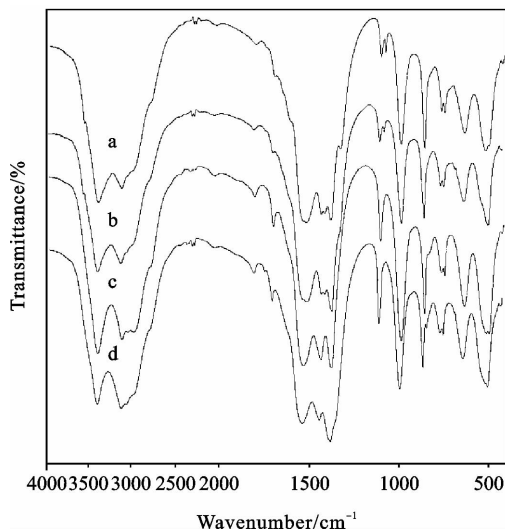
2 结果与讨论

2.1 前驱体的组成分析

图 1 是不同浓度盐溶液所得前驱体的红外吸收图谱, a、b、c、d 分别对应盐溶液中 Al^{3+} 浓度为 0.05、0.10、0.20 和 0.50 mol/L 的前驱体。由图 1 可知,位于 $3\ 443\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收带是由于吸附水中的 $-\text{OH}$ 基伸缩振动引起的,位于 $3\ 175\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收带是 NH_4^+ 的存在所致。而 $1\ 539$ 、 $1\ 450$ 、 $1\ 396$ 及 $986\ \text{cm}^{-1}$ 附近的吸收带分别是由于 CO_3^{2-} 与残余 NO_3^- 的存在引起的。根据资料^[7-8],以碳酸氢铵为沉淀剂时,前驱体化学组成应该为 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3]$ 的混合物。由图 1 可以看出,四种前驱体所含有的基团基本是一致的,但是在盐溶液浓度较低时, $1\ 100\sim 1\ 040\ \text{cm}^{-1}$ 处所对应的 CO_3^{2-} 的伸缩振动峰为双峰,且振动较弱,随着盐溶液浓度的增大,逐渐变为振动较强的单峰,说明产物中碳酸盐的成分增多,即产物中 $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ 的含量在局部是增大的,且 $1\ 835\ \text{cm}^{-1}$ 处出现的 HCO_3^- 也略有加强,证明 Al^{3+} 的沉淀也是增加的,但未能形成包裹型沉淀。

2.2 煅烧产物的 XRD 图谱分析

实验将 4 种不同浓度盐溶液条件下得到的前驱体,在 900℃ 保温煅烧 2 h 后的产物进行 XRD 测试,结果如图 2 所示。盐溶液浓度为 0.05 mol/L 时,煅烧后得到了纯相的 YAG,无其他中间产物生成;若继续提高盐溶液浓度,当浓度为 0.20 mol/L 时,得到了 YAG 相与 YAP 相共存的粉体;盐溶液浓度为 0.20 mol/L 和 0.50 mol/L 时,除生成少量的 YAG 相外,粉体中主要生成 Y_2O_3 相。当盐溶液浓度足够高(Al^{3+} 浓度 ≥ 0.50



a: $[\text{Al}^{3+}] = 0.05\ \text{mol/L}$; b: $[\text{Al}^{3+}] = 0.10\ \text{mol/L}$;
c: $[\text{Al}^{3+}] = 0.20\ \text{mol/L}$; d: $[\text{Al}^{3+}] = 0.50\ \text{mol/L}$

图 1 不同盐溶液浓度制备前驱体的红外图谱
Fig. 1 IR spectra of precursor powders with different concentrations of Al^{3+}

mol/L)时,甚至会有 Y_2O_3 单独生成,只有将该前驱体煅烧至足够高的温度(1 100~1 200 $^{\circ}C$)才能完全转化为纯相的 YAG。如图 3 所示, Al^{3+} 浓度为 0.50 mol/L 时,前驱体在 1 200 $^{\circ}C$ 保温 2 h 所得产物为纯相 YAG。

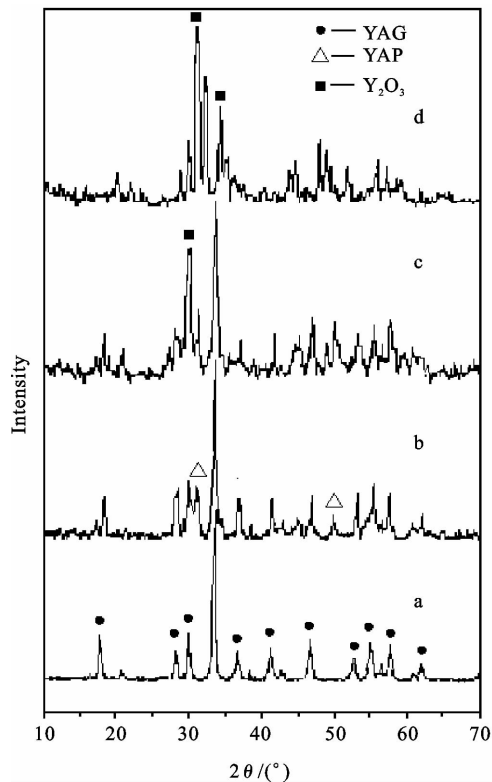
由沉淀反应动力学可知^[9],沉淀过程可以分为成核和生长两个步骤。在成核过程中,为了克服成核势垒,溶液中的离子往往需要一定的过饱和度。 Y^{3+} 和 Al^{3+} 的饱和浓度分别为 8.0×10^{-11} 和 3.0×10^{-21} mol/L,当盐溶液浓度较低时,沉淀物中 Y^{3+} 和 Al^{3+} 可以按照 YAG 的配比(Y : Al = 3 : 5)均匀沉淀,并且生成包裹型沉淀,因此在随后的煅烧过程中将直接生成 YAG 相,无过渡相生成;而当 Y^{3+} 与 Al^{3+} 浓度较大, Y^{3+} 局部超过其过饱和度,不能与 Al^{3+} 形成包裹型沉淀物,容易使两种离子单独沉淀析出。因为沉淀剂中 CO_3^{2-} 离子过量,因此极易单独生成 Y^{3+} 的碳酸盐沉淀物,最终使得 Y^{3+} 和 Al^{3+} 在局部区域偏离了 YAG 配比,这一结论在 IR 分析中得到验证。又由于碳酸氢铵法制备的前驱体在煅烧过程中会放出大量的气体,使离子间的扩散距离增大,因此过程中产生了一些过渡相,甚至优先生成了单相的 Y_2O_3 和 Al_2O_3 。随着反应温度的升高,粉体颗粒之间固相扩散加强,最终才会得到纯相 YAG。

2.3 YAG 粉体形貌分析

图 4 为 Al^{3+} 浓度为 0.05 mol/L 时制备 YAG 粉体的微观形貌图。由图 4 可见,前驱体经 900 $^{\circ}C$ 保温 2 h 得到颗粒的分散性较好,近似球形,平均粒径为 30 ~ 40 nm,良好的粉体分散性将有助于 YAG 陶瓷烧结致密化。当温度升高至 1 200 $^{\circ}C$ 保温 2 h,晶粒明显长大,且团聚严重。

3 结论

以 Y_2O_3 、 Nd_2O_3 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 和碳酸氢铵为原料,采用共沉淀法反应可以制得 YAG 粉体。当盐溶液浓度为 0.05 mol/L 时,前驱体可以按照 YAG 的配比(Y : Al = 3 : 5)均匀沉淀,生成包裹型沉淀,在 900 $^{\circ}C$ 保温 2 h 即可得到纯相 YAG 纳米粉体,粉体的平均粒径为 30 ~ 40 nm,形状近球形;而当浓度增大到 0.50 mol/L 以上时,前驱体只有在 1 200 $^{\circ}C$ 以上才可以得到纯相 YAG。



a: $[Al^{3+}] = 0.05$ mol/L; b: $[Al^{3+}] = 0.10$ mol/L;
c: $[Al^{3+}] = 0.20$ mol/L; d: $[Al^{3+}] = 0.50$ mol/L

图 2 不同浓度盐溶液制备前驱体煅烧 900 $^{\circ}C \times 2$ h 所得产物的 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of samples heated at 900 $^{\circ}C \times 2$ h with different concentrations of Al^{3+}

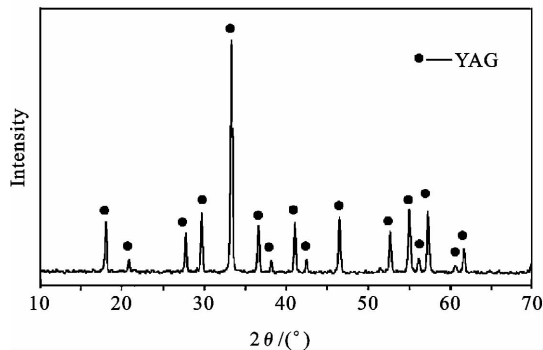


图 3 Al^{3+} 浓度为 0.5 mol/l 时前驱体煅烧 1 200 $^{\circ}C \times 2$ h 所得产物的 XRD 图

Fig. 3 XRD pattern of sample heated at 1 200 $^{\circ}C \times 2$ h with the concentration of Al^{3+} is 0.50 mol/L

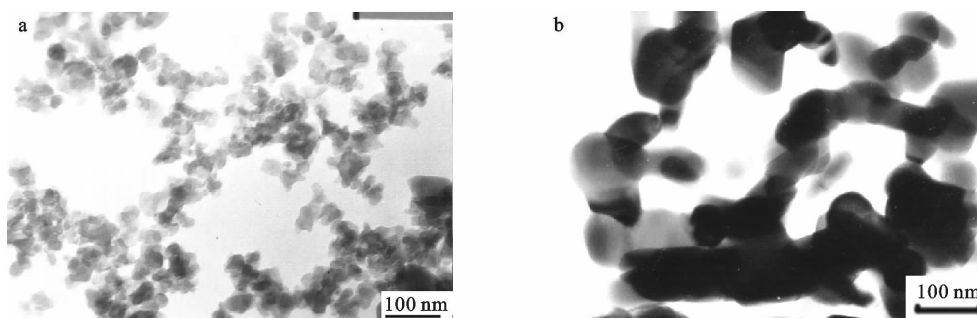


图 4 Al^{3+} 浓度为 0.05 mol/L 制备 YAG 粉体的 TEM 照片 (a. 900 °C × 2 h; b. 1200 °C × 2 h)

Fig. 4 Transmission electron micrograph of YAG powder synthesized with the concentration of Al^{3+} is 0.05 mol/L.

参考文献:

- [1] VEITH M, MATHUR S, KAREIVA A, et al. Low temperature synthesis of nanocrystalline YAG and Ce-doped YAG via different sol-gel methods[J]. Journal of Materials Chemistry, 1999, 9(12): 3069-3079.
- [2] IKESUE A, FURUSATO I, KAMATA K. Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1995, 78(1): 225-228.
- [3] SIM S M, KELLER K A. Phase formation in YAG powder synthesized by chemical methods[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(3): 713-717.
- [4] LI J G, Ikegami T, Lee J H, et al. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet powders: the effect of precipitant[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2000, 20(14-15): 2395-2405.
- [5] HRENIAK D, STREK W. Synthesis and optical properties of Nd^{3+} -doped $Y_3Al_5O_{12}$ nanoceramics[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 341(1-2): 183-186.
- [6] HAKUTA Y, SEINO K, URA H, et al. Production of phosphor (YAG:Tb) fine particles by hydrothermal synthesis in supercritical water[J]. Journal of Materials Chemistry, 1999, 9(10): 2671-2674.
- [7] 李霞. 掺钕钇铝石榴石激光陶瓷的制备与性能表征[D]. 济南: 山东大学, 2005.
- [8] 李霞, 刘宏, 王继扬, 等. 共沉淀法制备 Nd:YAG 纳米粉体与机理探讨[J]. 功能材料, 2004, 35(4): 501-503.
LI Xia, LIU Hong, WANG Jiyang. Preparation of Nd doped YAG nano-sized powders by co-precipitation method and synthesis mechanics[J]. Journal of Functional Materials, 2004, 35(4): 501-503.
- [9] 魏运洋. 化学反应机理导论[M]. 北京: 科学出版社, 2004.