

均相沉淀法制备 YAG 球形粉体及透明陶瓷

吕光哲¹, 刘志明¹, 许龙山², 王平原¹, 赵岩¹, 孙旭东³

(1. 辽宁科技学院 冶金工程学院, 本溪 117004; 2. 厦门理工学院 材料科学与工程系, 厦门 361024;
3. 东北大学 材料各向异性与织构教育部重点实验室, 沈阳 110004)

摘要: 以 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 尿素为沉淀剂, 采用均相沉淀法合成了成分为 $5[\text{Al}(\text{OH})\text{CO}_3] \cdot 3[\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3]$ 的钇铝石榴石(YAG)先驱体粉末。在沉淀过程中通过控制硫酸根离子的含量可以避免晶核生长时的方向性, 有效防止了纳米颗粒硬团聚的形成, 先驱体颗粒逐渐球形化。经 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 煅烧分解, 获得平均尺寸为 $200\sim 400\ \text{nm}$ 、低团聚的高纯 YAG 球形粉体。该粉体经模压成型、 $1\ 700\ ^\circ\text{C}$ 真空烧结, 得到晶粒分布均匀、完全透明的 YAG 陶瓷。

关键词: YAG 球形粉体; 均相沉淀; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 透明陶瓷

中图分类号: TQ174.75

文献标志码: A

Fabrication of YAG spherical nano-powders and transparent ceramics by homogeneous precipitation method

LÜ Guang-zhe¹, LIU Zhi-ming¹, XU Long-shan², WANG Ping-yuan¹, ZHAO Yan¹, SUN Xu-dong³

(1. College of Metallurgy Engineering, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi 117004, China;
2. Department of Materials and Engineering, Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China;
3. Key Laboratory for Anisotropy and Texture of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: YAG precursor powders with composition of $5[\text{Al}(\text{OH})\text{CO}_3] \cdot 3[\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3]$ were prepared by a homogeneous precipitation method using $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ as the raw materials and urea as the precipitant. During the precipitation process, the hard agglomerates between the nanopowders are prevented by the electrostatic effect and the selective growth of the crystal nucleus is avoided through controlling the content of SO_4^{2-} ions. The precursor powders can be spheroidized gradually during the chemical reaction. The highly pure and low-agglomerated YAG spherical powders are obtained by calcinating the precursors at $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ and the primary particles are spherical and $200\sim 400\ \text{nm}$ in diameter. The powder compact pressed in steel die can be sintered to transparency under vacuum at $1\ 700\ ^\circ\text{C}$. The fully transparent YAG ceramics exhibit a homogeneous microstructure without any survival pores.

Key words: YAG spherical powders; homogeneous precipitation; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; transparent ceramics

钇铝石榴石(YAG)属立方晶系, 因其优良的光学和激光性能而被广泛用作激光和其他发光基础材料^[1-6]。为避免 YAG 多晶陶瓷中的残留气孔对入射光线的吸收, 减轻 YAG 纳米粉的团聚倾向及控制颗粒形状和尺寸分布对提高粉体烧结活性具有重要的意

义。合成 YAG 纳米粉的方法通常包括固相反应法^[7-8]和湿化学法^[9-12], 其中, 化学沉淀法由于方法简单, 过程易于控制, 因而在陶瓷粉体的合成中应用最为广泛。

化学沉淀法分为共沉淀法和均相沉淀法, 与共沉

基金项目: 国家自然科学基金重大项目(50990303)

收稿日期: 2011-04-28; 修订日期: 2011-09-06

通信作者: 吕光哲, 讲师, 博士; 电话: 15159214526; E-mail: luguangzhe@163.com

淀法相比,均相沉淀法可以使沉淀剂在溶液中缓慢生成,避免了共沉淀法反应过程中可能存在的化学成分局部不均匀的缺点。本文作者以钇铝硝酸盐为原料,尿素为沉淀剂,硫酸铵为分散剂,采用均相沉淀法合成了球状YAG纳米粉体,并研究反应过程中 SO_4^{2-} 对先驱体及煅烧后的YAG粉体性能的影响。

1 实验

实验原料为分析纯的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和尿素。取适量原料溶于1 000 mL去离子水中,使 $n(\text{Y}):n(\text{Al})=3:5$ 、 $c(\text{Y}^{3+}+\text{Al}^{3+})=0.015 \text{ mol/L}$ 、尿素的浓度为 0.5 mol/L 。加热混合溶液至 90°C 保温2 h,使金属离子沉淀完全。先驱体依次经过去离子水、乙醇分散和离心清洗,然后于 80°C 干燥24 h。干燥后的粉体在 $800\sim 1\,200^\circ\text{C}$ 煅烧2 h。

采用日本理学D/MAX-RB型X射线衍射仪确定烧结体的物相成分;采用日本岛津SSX-550型扫描电子显微镜(SEM)分析先驱体及煅烧后粉体的形貌;采用PESPECTRUMRX型红外光谱仪测定先驱体的红外光谱;采用法国SETARAM公司生产的SETSYS Evolution-16型TG/DSC分析仪测试先驱体的热分解过程。

2 结果与讨论

2.1 先驱体的组成

将尿素水溶液加热到 90°C ,通过水解生成 OH^- 离子。尿素的缓慢水解是整个反应的关键步骤,它不会造成溶液中反应物浓度的局部过高,因此,能够比较均匀地生成沉淀。反应如下^[13]:

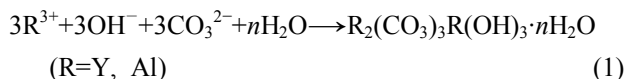


图1所示为先驱体的红外光谱分析结果。由图1可以看出:先驱体在 $3\,440$ 和 $1\,630 \text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收带分别是吸附水的一OH基伸缩振动和弯曲振动引起的; $1\,524$ 、 $1\,401$ 、 964 和 848 cm^{-1} 附近的吸收带是 CO_3^{2-} 的非对称伸缩振动引起的,表明 CO_3^{2-} 的存在; $2\,362 \text{ cm}^{-1}$ 附近的吸收带对应空气中 CO_2 的振动; 742 和 595 cm^{-1} 附近的吸收带对应金属氧化物 $\text{M}-\text{O}$ 的特征吸收峰。红外吸收光谱定性地验证了生成物为 $\text{R}_2(\text{CO}_3)_3\text{R}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{R}=\text{Y}, \text{Al}$)混合物的可能性。

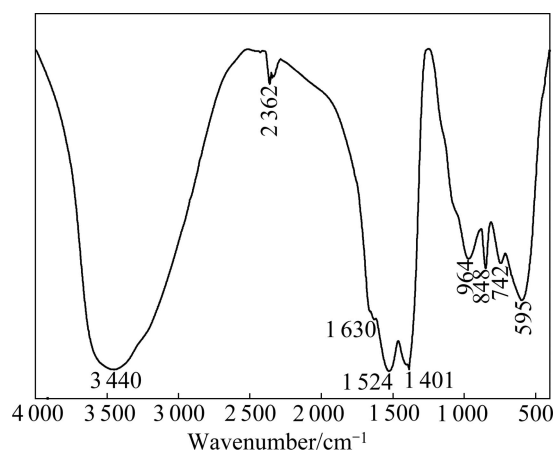


图1 先驱体的红外吸收光谱

Fig. 1 IR spectrum of as-prepared precursor

2.2 先驱体的热稳定性

图2所示为先驱体的TG/DSC曲线。由图2可知:样品质量损失主要发生在 400°C 以下,几乎占了总质量损失的86%,这是吸附水和结晶水的脱除及部分碳酸根分解引起的。在更高温度下的质量损失主要是氢氧化物和碳酸根的进一步分解引起的。升温至 $1\,200^\circ\text{C}$ 的过程中,总质量损失为41.94%,与 $5[\text{Al}(\text{OH})\text{CO}_3] \cdot 3[\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3]$ 复合先驱体的理论质量损失41.65%非常吻合,所以,先驱体比较精确的组分为 $5[\text{Al}(\text{OH})\text{CO}_3] \cdot 3[\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3]$ 。

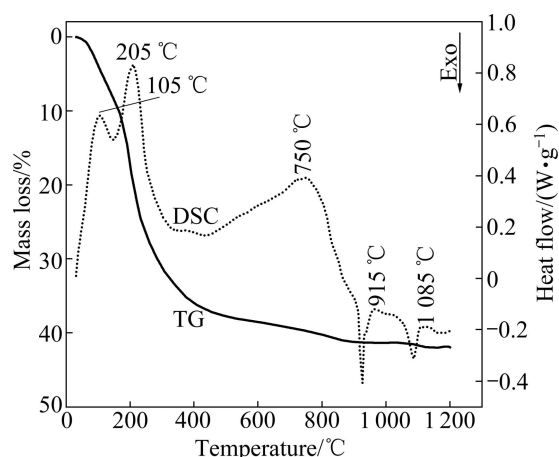


图2 先驱体的TG/DSC曲线

Fig. 2 TG/DSC curves of precursor

同时,在这一过程中DSC曲线上出现3个吸热峰和2个放热峰。 105°C 和 205°C 出现的吸热峰主要是结晶水和吸附水的蒸发、部分碳酸根分解引起的, 750°C 出现的吸热峰是金属氢氧化物和碳酸根的进一步分解引起的。在 915°C 出现的放热峰是YAM相结

晶引起的, 1 085 °C 出现的放热峰是 YAG 相结晶引起的。经过 1 100 °C 的加热过程, 样品的质量损失基本保持不变, 说明先驱体的分解过程已经结束, 完全形成了氧化物。

2.3 先驱体煅烧后的物相变化

图 3 所示为先驱体及经不同温度煅烧后所得粉体的 XRD 谱。由图 3 可知: 干燥后的先驱体为非晶态; 粉体经 900 °C 煅烧后, 开始出现 YAM、YAP 和 YAG 相; 粉体在 1 000 °C 煅烧, YAM 和 YAP 相转变为 YAG 相, 产物中只含有极少量的 YAP 相; 当温度上升到 1 100 °C 时, YAP 相完全转变为 YAG 相。

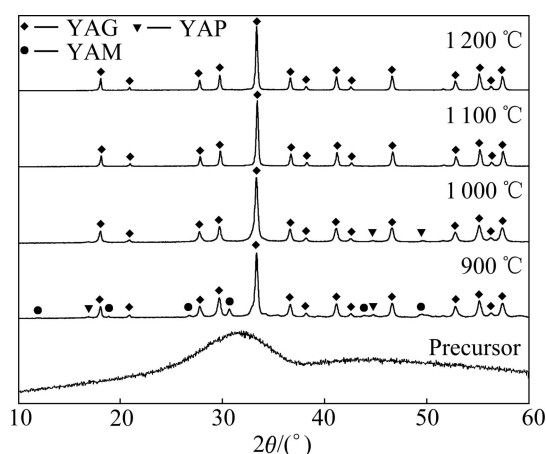


图 3 先驱体及煅烧后粉体的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of precursor and calcined powders

2.4 先驱体及 YAG 粉体的形貌

图 4 所示为先驱体和经 1 100 °C 煅烧 2 h 后 YAG 粉体的 SEM 像。由图 4 可见: 先驱体和 YAG 粉体颗粒形状不规则, 存在比较严重的团聚。对于硬团聚的形成机理, 多数学者认为化学结合的 OH⁻ 基团间的氢键作用是引起硬团聚的关键^[14]。在本研究中, 沉淀物 R₂(CO₃)₃R(OH)₃ 颗粒表面含有大量极易产生氢键作用

的 OH⁻ 基团, 因而在随后的干燥过程中, 颗粒表面水分子的蒸发导致桥氧键的形成, 最终形成硬团聚体。

图 5(a)~(c)所示为加入不同含量(NH₄)₂SO₄ 作为分散剂后得到的先驱体的 SEM 像。由图 5(a)~(c)可知: 随着(NH₄)₂SO₄ 加入量的增多, 先驱体颗粒逐渐由不规则形状向球状过渡, 粉体团聚倾向逐渐减弱, 颗粒平均尺寸增大。

(NH₄)₂SO₄ 的加入对于先驱体颗粒形貌和分散性的影响可以从以下两方面解释: 一方面, 根据胶体化学静电稳定机制, (NH₄)₂SO₄ 可作为静电稳定剂, 使颗粒通过静电斥力作用悬浮在反应溶液中, 因而沉淀物团聚现象得到减轻^[15]; 另一方面, 一些研究表明, 沉淀物 M(OH)_{3-x}Z_x 的层状结构由 [M(OH)₂]ⁿ⁺ 和 [Z]ⁿ⁻ 交替组成, 并在晶核生长过程中出现了择优生长^[16]。SO₄²⁻ 的引入可以取代 R₂(CO₃)₃-R(OH)₃ 中部分 CO₃²⁻, 即 M(OH)_{3-x}Z_x 中的酸根离子 Z, 形成结构式为 R₂(CO₃, SO₄)₃R(OH)₃ 的沉淀物。一般认为, 反应过程中 SO₄²⁻ 的存在可以阻碍物质在颗粒表面的择优聚团^[17], 因此添加适量的(NH₄)₂SO₄ 可以在晶核长大过程中, 使晶核的不同方向保持同时生长, 因而易于得到球状的沉淀物颗粒。图 5(d)所示为 n(SO₄²⁻):n(R³⁺)=0.24 时先驱体经 1 100 °C 煅烧 2 h 后所得粉体的 SEM 像。由图 5(d)可以看出: 粉体颗粒呈球形, 且颗粒大小比较单一, 无明显的团聚体存在。因此, 煅烧后的粉体很好地保留了先驱体颗粒球形和单分散的特征。

2.5 YAG 粉体的烧结

图 6 所示为经真空烧结(1 700 °C, 10 h, 真空度低于 1×10⁻³ Pa)后 YAG 陶瓷的 SEM 像。由图 6 可见: 未添加(NH₄)₂SO₄ 的烧结体中含有大量气孔; 而添加(NH₄)₂SO₄ 后, YAG 陶瓷的晶粒大小均匀, 无明显气孔存在。图 7 所示为 YAG 陶瓷实物照片。图 7 表明, 试样透明性良好。

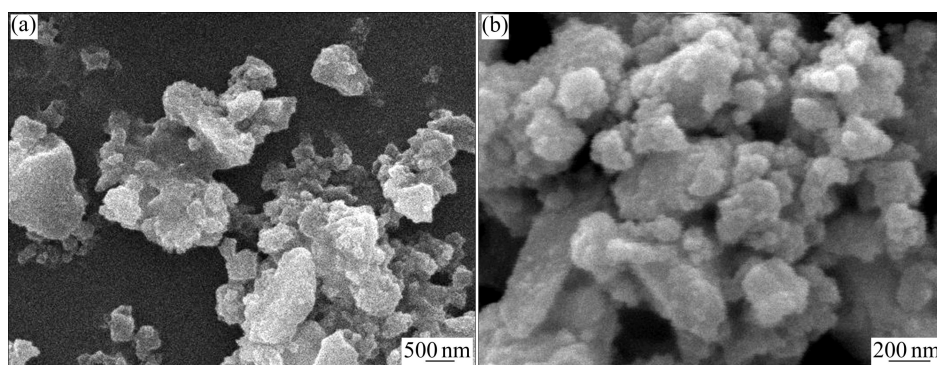


图 4 先驱体和 YAG 粉体的 SEM 像(未添加(NH₄)₂SO₄)

Fig. 4 SEM images of as-prepared precursor without (NH₄)₂SO₄ (a) and YAG powder (b)

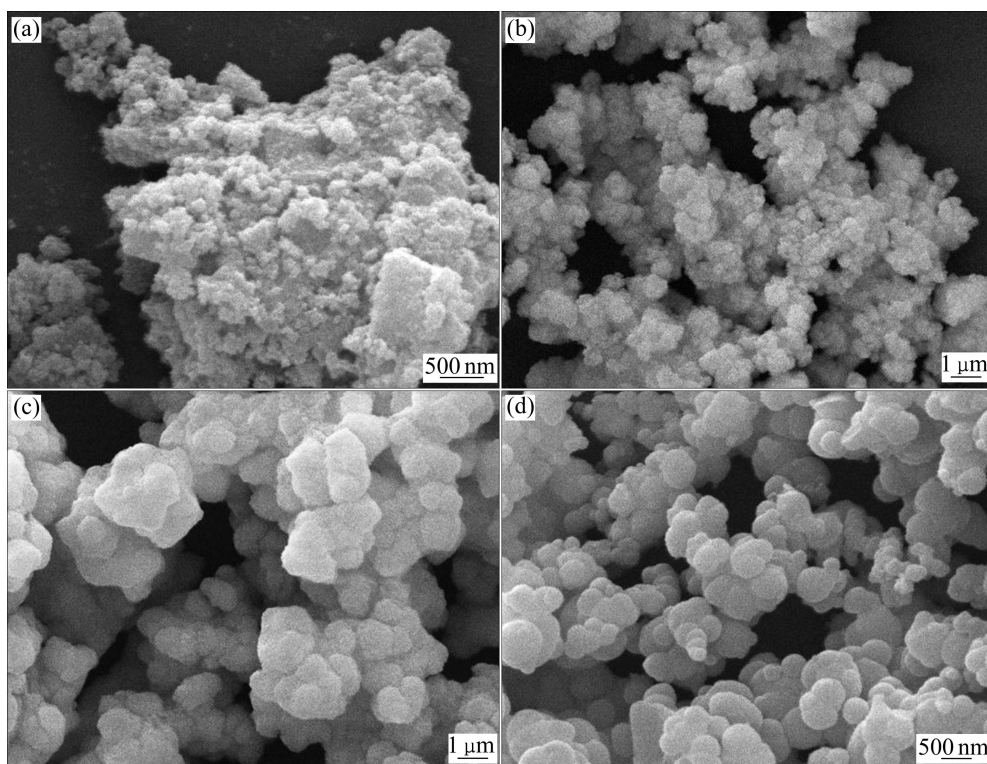


图 5 不同 $n(\text{SO}_4^{2-}):n(\text{R}^{3+})$ 下先驱体和 YAG 粉体的 SEM 像

Fig. 5 SEM images of $n(\text{SO}_4^{2-}):n(\text{R}^{3+})=0.06$ (a), 0.24 (b), 0.60 (c) as-prepared precursor and YAG powders (d)

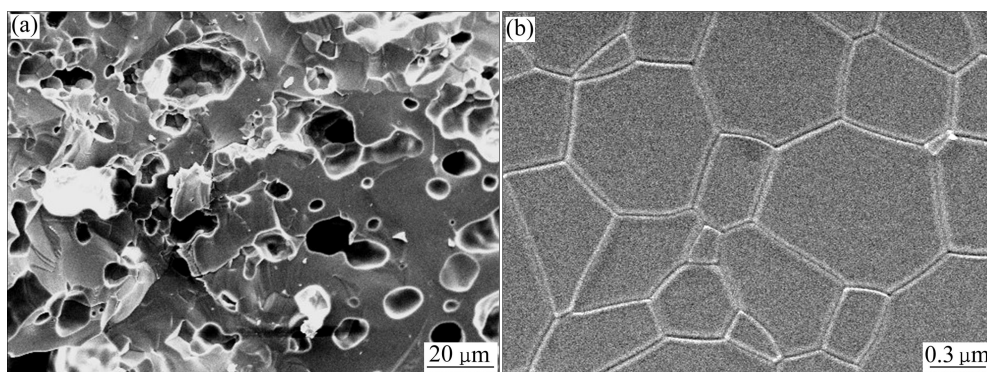


图 6 YAG 陶瓷表面的 SEM 像

Fig. 6 SEM images of YAG ceramics surface: (a) $n(\text{SO}_4^{2-}):n(\text{R}^{3+})=0$; (b) $n(\text{SO}_4^{2-}):n(\text{R}^{3+})=0.24$



图 7 $n(\text{SO}_4^{2-}):n(\text{R}^{3+})=0.24$ 时 YAG 陶瓷的实物照片

Fig. 7 Photo of vacuum-sintered YAG ceramics at $n(\text{SO}_4^{2-}):n(\text{R}^{3+})=0.24$

对于含有团聚体的坯体^[18], 在正常温度下烧结, 总会有少量大气孔无法及时排除, 气孔数量则取决于

粉体的团聚程度。由 2.4 节的分析可知: 添加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 后得到的 YAG 粉体, 很好地保留了先驱体颗粒球形、单分散的特征, 因而具有良好的烧结性, 烧结后的坯体完全致密, 没有气孔残留。

3 结论

1) 采用均相沉淀法制得了 YAG 纳米粉体, 不同合成条件得到的 YAG 粉体的性能不同, 并对陶瓷的烧结产生很大影响。

2) 以 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料、尿素为沉淀剂, 合成了化学成分为 $5[\text{Al}(\text{OH})\text{CO}_3] \cdot 3[\text{Y}(\text{OH})\text{CO}_3]$ 的先驱体。经 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 煅烧 2 h 后, 先驱体完全转变为 YAG 相, 但粉体颗粒存在严重的团聚现象。

3) 在沉淀过程中添加适量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 有利于降低先驱体的硬团聚倾向。随 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 加入量的增加, 颗粒形状逐渐向球形转化。先驱体于 $1\ 100\ ^\circ\text{C}$ 煅烧, 分解为高分散的 YAG 球形颗粒, 晶粒尺寸分布均匀, 平均尺寸为 $200\sim 400\ \text{nm}$ 。

4) 在 YAG 粉体合成过程中, 添加适量的 SO_4^{2-} 离子可得到高性能的 YAG 粉体, 且其分散性和烧结活性获得极大改善。烧结后的 YAG 陶瓷具有致密的显微组织, 晶粒分布均匀, 无残留气孔, 陶瓷完全透明。

REFERENCES

- [1] IKESUE A. Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers [J]. *Optical Materials*, 2002, 19: 183–187.
- [2] KONG L B, MA J, HUANG H. Low temperature formation of yttrium aluminum garnet from oxides via a high-energy ball milling process [J]. *Materials Letters*, 2002, 56: 344–348.
- [3] GRESKOVICK C, CHERNOCH J P. Improved polycrystalline ceramic lasers [J]. *J Appl Phys*, 1974, 45(10): 4495–4502.
- [4] WANG Shi-jie, XU Ye-bin, LU Pei-xiang, XU Chao-fen, CAO Wei. Synthesis of yttrium aluminum garnet (YAG) from an ethylenediaminetetraacetic acid precursor [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2006, 127: 203–206.
- [5] LI Jiang, WU Yu-song, PAN Yu-bai, LIU Wen-bin, HUANG Li-ping, GUO Jing-kun. Fabrication, microstructure and properties of highly transparent Nd:YAG laser ceramics [J]. *Optical Materials*, 2008, 31: 6–17.
- [6] STEVENSON A J, LI Xin, MARTINEZ M A, ANDERSON J M, SUCHY D L, KUPP E R, DICKEY Z C, MUELLER K T, MESSING G L. Effect of SiO_2 on densification and microstructure development in Nd:YAG transparent ceramics [J]. *J Am Ceram Soc*, 2011, 94: 1380–1387.
- [7] IKESUE A, KINSHITA T, KAMATA K, YOSHIDA K. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd-YAG ceramics for solid-state lasers [J]. *J Am Ceram Soc*, 1995, 78(4): 1033–1040.
- [8] IKESUE A, YOSHIDA K. Influence of pore volume on laser performance of Nd:YAG ceramics [J]. *J Mater Sci*, 1999, 34: 1189–1195.
- [9] TACHIWAKI T, YOSHINAKA M, HIROTA K, IKEGAMI T, YAMAGUCHI O. Novel synthesis of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) leading to transparent ceramics [J]. *Solid State Communications*, 2001, 119: 603–606.
- [10] HAKUTA Y, HAGANUMA T, SUE K, ADSCHIRI T, ARAI K. Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water [J]. *Materials Research Bulletin*, 2003, 38: 1257–1265.
- [11] SHI Shi-kao, WANG Ji-ye. Combustion synthesis of Eu activated $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phosphor nanoparticles [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2001, 327: 82–86.
- [12] WANG Hong-zhi, GAO Lian, NIIHARA K. Synthesis of nanoscaled yttrium aluminum garnet powder by the co-precipitation method [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2000, 288: 1–4.
- [13] 朴贤卿, 卢利萍, 刘景和, 关效贤, 张亮, 万玉春. 尿素共沉淀法制备 Yb:YAG 透明激光陶瓷[J]. *功能材料与器件学报*, 2004, 10(2): 264–268.
PIAO Xian-qing, LU Li-ping, LIU Jing-he, GUAN Xiao-xian, ZHANG Liang, WANG Yu-chun. Preparation of Yb:YAG transparent laser ceramic with $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ co-precipitation method [J]. *Journal of Functional Materials and Devices*, 2004, 10(2): 264–268.
- [14] 刘志强, 李小斌, 彭志宏, 童斌, 刘桂华. 湿化学法制备超细粉末过程中的团聚机理及消除方法[J]. *化学通报*, 1999, 7: 54–57.
LIU Zhi-qiang, LI Xiao-bin, PENG Zhi-hong, TONG Bin, LIU Gui-hua. Agglomerate mechanism and removal measures of ultra-fine powders synthesized by wet-chemical method [J]. *Chemistry China*, 1999, 7: 54–57.
- [15] 闻雷, 孙旭东, 其鲁, 徐国强. 湿化学法制备 Y_2O_3 纳米粉及透明陶瓷[J]. *无机材料学报*, 2006, 21(3): 539–546.
WEN Lei, SUN Xu-dong, QI Lu, XU Guo-xiang. Solution-based processing of Y_2O_3 nanopowders yielding transparent ceramics [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2006, 21(3): 539–546.
- [16] HASCHKE J M, PREPARATION M. Phase equilibria, crystal chemistry, and some properties of lanthanide hydroxide nitrates [J]. *Inorg Chem*, 1974, 13: 1812–1818.
- [17] IKEGAMI T, MORI T, YAJIMA Y. Fabrication of transparent yttria ceramics through the synthesis of yttrium hydroxide at low temperature and doping by sulfate ions [J]. *J Ceram Soc Japan*, 1999, 107(3): 297–299.
- [18] 吕光哲. YAG 透明陶瓷的制备与性能研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2009: 48.
LÜ Guang-zhe. Fabrication and properties of YAG transparent ceramics [D]. Shenyang: Northeastern University, 2009: 48.

(编辑 陈卫萍)