

热处理温度对硅酸钇纳米晶相组成及显微结构的影响

曹丽云, 许斌生, 黄剑锋, 王玲玲, 夏昌奎

(陕西科技大学 教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021)

摘要: 以硝酸钇、硅酸钠和氢氧化钠为起始原料, 采用微波水热法制备了硅酸钇纳米晶。研究了后期热处理温度对硅酸钇纳米晶的相组成和显微结构的影响。利用 X-射线衍射仪 (XRD)、场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 和透射电子显微镜 (TEM) 对粉体进行了表征。结果表明: 经微波水热可直接合成硅酸钇粉体, 但其结晶性能较差, 后期热处理有助于提高其结晶性能。随着热处理温度的升高, 粉体中 Y_2SiO_5 相的含量增加, 微晶的微观结构从棉絮状结构逐渐向柱状结构转变, Y_2SiO_5 纳米晶沿 $[378]$ 取向生长。

关键词: 纳米粉体; 热处理; 硅酸钇

DOI 10.3969/j.issn.1005-5053.2010.2.014

中图分类号: O781

文献标识码: A

文章编号: 1005-5053(2010)02-0073-04

硅酸钇材料的结构特点和一系列优异的物化性能, 如: 低高温挥发率、低高温氧气渗透率、低线膨胀系数、耐化学腐蚀以及化学和热力学稳定等物理化学特性^[1]。对硅酸钇的热性能^[2-4]、光性能^[5-6]、介电性能^[7]的研究表明, 其可作为高性能结构材料(如石墨、C/C 复合材料及 SiC 结构陶瓷等)的高温抗氧化涂层材料、光学基质材料和介电材料等。

硅酸钇纳米晶可通过提拉法、水热法、溶胶-凝胶法等方法合成。张榔等^[8]采用提拉法以 Y_2O_3 和 SiO_2 为原材料, 经 1000°C 灼烧后再称重, 充分均匀混合后, 放在特制的模具中, 经 3GPa 压力下压成块, 再于 1400°C 下烧结 16h 后合成, 周期较长。Ana I Becero 等^[9]采用水热法以鲍氏皂土和硝酸钇溶液为原材料, 在 365°C 经 6d 的保温才能获得硅酸钇。Dan in Boyer 等^[10]采用溶胶-凝胶法以 YCl_3 、 $PtOH$ 、TEOS 等为原料, 反应后的凝胶在 1500°C 热处理 4h 才能获得硅酸钇; 张亮等^[11]采用溶胶-凝胶法以硅酸四乙酯、乙醇、 Y_2O_3 、 SiO_2 等为原料, 反应后的凝胶在 1350°C 左右热处理后, 可获得硅酸钇。由于硅酸钇的晶型多且结构复杂, 且上述方法普遍需

要高温或长时间保温, 才能获得具有预期结构的硅酸钇晶体。因此, 开发新的合成方法至关重要。

微波水热法合成氧化物晶体颗粒的研究, 是近年才开展起来的, 但已得到越来越多的关注和重视。与常规水热法及常规化学法合成的粉体相比, 有粒径分布窄、分散性好、团聚少、晶粒完整且结晶性好等优点, 合成速率和效率也都比传统水热法高很多^[12]。本研究采用这种新方法成功制备了硅酸钇纳米晶, 并研究了后期低温热处理对其晶相组成及微观结构变化的影响。

1 实 验

首先用蒸馏水分别配制 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (分析纯)、 $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ (分析纯) 和 $NaOH$ (分析纯) 的水溶液 (浓度均为 0.5mol/L); 然后按 $Y(NO_3)_3 : Na_2SiO_3 : NaOH$ 为 $2 : 1 : 4$ (摩尔比) 量取上述溶液, 放入 XP1500 型微波消解罐, 填充比为 60% , 然后密封放入 MDS-6 微波消解 (萃取仪, 按温度控制方式升温到 200°C 保持 10min)。反应结束后, 将罐冷却到室温, 倒出产物, 抽滤, 用乙醇洗涤产物数次, 在烘箱中干燥。最后在粉体中分别引入 2% 质量分数氟化锂 (以沉淀干燥后的质量为基准), 控制升温速率为 4°C/min 升温至 600°C , 700°C , 800°C , 900°C 并保温 2h 随炉冷却至室温。

采用 D/max2200PC 型 X-射线衍射仪 (XRD) 分析物相组成, 管电压 40kV , 管电流 40mA , 扫描范围 $15 \sim 70^\circ$ 。采用 JEM-200ex 透射电子显微镜对产物

收稿日期: 2009-04-08; 修订日期: 2009-09-01

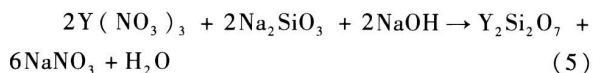
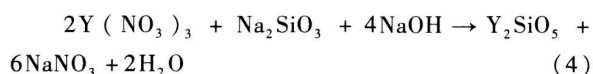
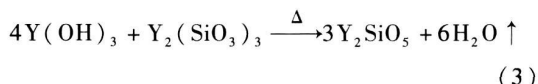
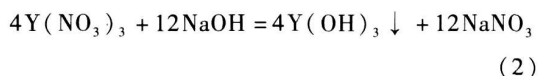
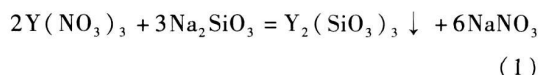
基金项目: 国家自然科学基金 (50772063); 教育部博士点基金 (20070708001); 陕西省自然科学基金资助项目 (SJ08ZT05-3); 新世纪人才支持计划 (NCET-06-0893); 陕西科技大学研究生创新基金

作者简介: 曹丽云 (1972—), 教授, 博士生导师, 主要从事纳米材料的研究, (E-mail) caoliyun@sust.edu.cn

进行显微结构观察, 并做电子衍射花样。采用 JEM-6700 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM) 对产物进行显微结构观察。

2 结果与讨论

图 1 是微波反应温度在 200°C 下所制备的试样的 XRD 图谱, 从图中可以看出, 采用微波水热反应可以直接从液相合成硅酸钇纳米晶, 其主晶相为 $Y_2Si_2O_7$ 和 Y_2SiO_5 , 但是所合成的硅酸钇衍射峰微弱, 强度不高, 说明其结晶度较差。 $Y_2Si_2O_7$ 和 Y_2SiO_5 的形成可能发生式 (1) ~ (5)^[13] 反应。



由式 (1) 和 (2) 可知: 在反应初期生成了 $Y_2(SiO_3)_3$ 和 $Y(OH)_3$ 前躯体沉淀, 导致溶液内部不均匀, 而微波能场以每秒二三十亿次的速率不断地变换正负极性, 分子运动发生了巨变, 分子排列起来并高速运动, 产生相互碰撞、摩擦、挤压, 致使其成分不单一。从图中还可以看出, 采用微波水热直接合成的粉体在 $2\theta = 30^\circ$ 附近还存在非晶峰, 这说明粉体中还有大量非晶态物质, 结合微波水热法的特点, 即微波加热热惯性小, 关闭电源后, 试样即可在周围的低温环境中实现较快速降温, 结合晶体生长相关理论, 这种情况是导致其中存在大量非晶峰重要原因。

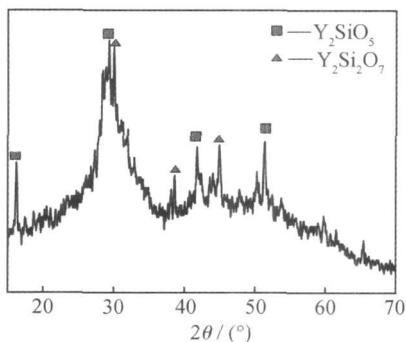


图 1 微波水热于 200°C 时所制备试样的 XRD 谱

Fig 1 XRD spectrum of the powders prepared by microwave-hydrothermal process at 200°C

图 2 是不同退火温度下获得粉体的 XRD 图谱。从图中可以看出, 经 600°C 退火处理后, 粉体仍然以非晶为主, 经 700°C 处理 2h 后, 粉体的主晶相为 $Y_2Si_2O_7$ 含有少量 $Y_{4-67}(SiO_4)_3O$; 当退火温度为 800°C 时, $Y_2Si_2O_7$ 晶相消失, 粉体以 Y_2SiO_5 和 $Y_{4-67}(SiO_4)_3O$ 为主, 继续升高退火温度至 900°C 时, Y_2SiO_5 衍射峰明显增强。这说明当配比一定的情况下, 低温处理有利于合成 $Y_2Si_2O_7$ 相, 高温处理则有利于合成 Y_2SiO_5 相。

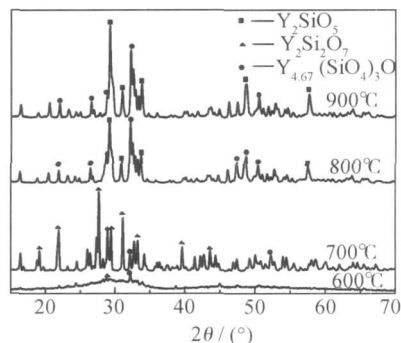


图 2 不同热处理温度时粉体的 XRD 图
(LF = 2, mass fraction /%)

Fig 2 XRD spectrum of the powders prepared by microwave-hydrothermal method at different annealing temperatures

退火过程中出现的 $Y_{4-67}(SiO_4)_3O$, 理论上应合成 $Y_4Si_5O_{12}$ 。然而, XRD 图谱 (图 2) 中只观察到 $Y_{4-67}(SiO_4)_3O$ 型晶体衍射峰的存在, 结合 Mario A 和 Alicia D^[14] 的分析结果, $Y_{4-67}(SiO_4)_3O$ 被认为是化学计量比最接近于 $Y_4Si_5O_{12}$ 的硅酸钇晶体, 因此出现了 $Y_{4-67}(SiO_4)_3O$ 相。

图 3 为不同退火温度时粉体的 SEM 图。从图中可以看出, 未经退火的粉体, 颗粒较小 (图 3a), 粉体呈现出棉絮状的形貌; 经 600°C 退火时 (图 3b), 颗粒粒度有所增加, 颗粒形态更加明显; 经 700°C 退火时, 图中呈现出树枝状的结构, 粉体呈现孪晶生长特征 (图 3c); 经 800°C 退火后, 粉体呈现出长柱状结构和短柱状结构并存的现象 (图 3d); 继续增加热处理温度, 短柱状向长柱状生长, 长柱状微晶则进一步长大 (图 3e)。结合 XRD 分析结果, 热处理温度的提高有助于合成柱状 Y_2SiO_5 微晶。

从图 3 中还可以看出, 柱状晶粒的生长基本按图 4 所示的生长过程进行, 而这个过程是一个典型的蒸发-凝聚传质生长过程^[15, 16], 在热处理过程中, 由于微波水热所合成的前躯体粉体粒度细小, 比表面积大, 表面能较高, 其在较低的温度下可以蒸发而在颗粒间凝聚, 促使了柱状 Y_2SiO_5 微晶的生长。

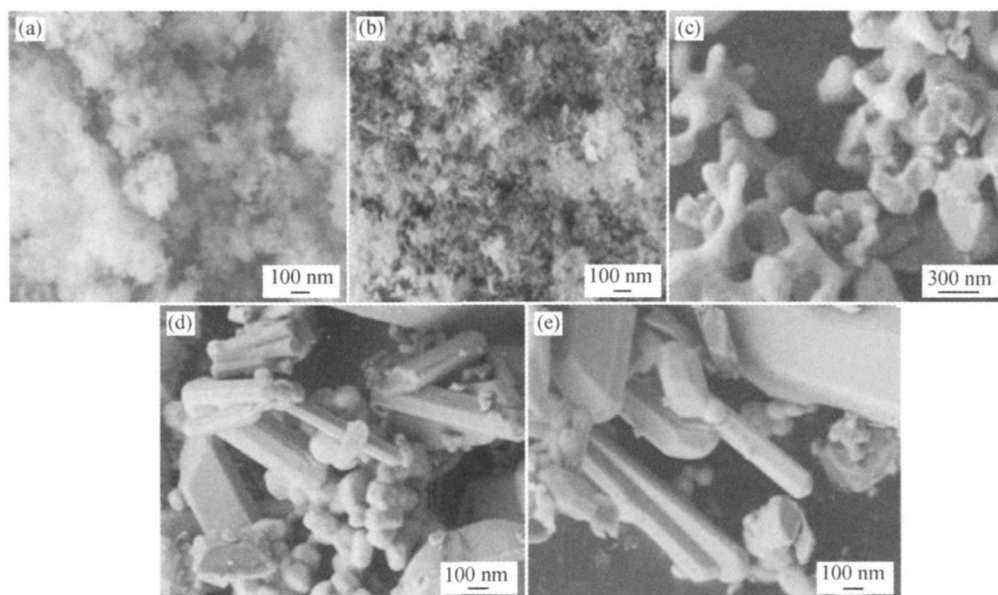


图 3 不同退火温度下所制备粉体的 SEM 图 (LF = 2%, 质量分数)

(a) 未退火; (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C; (e) 900°C

Fig 3 SEM images of the prepared powders heat treated at different annealing temperatures (LF = 2%, mass fraction)

(a) without treatment (b) 600°C; (c) 700°C; (d) 800°C; (e) 900°C

图 5 是 900°C 下热处理 2h 所得到粉体的 TEM 图。图中晶体结构与 SEM 所观察到的结构及大小基本一致。图中右上角是电子衍射花样, 从电子衍射中可以看出, 其为多晶结合体, 呈现出孪晶现象, 这也与 XRD 结果一致。

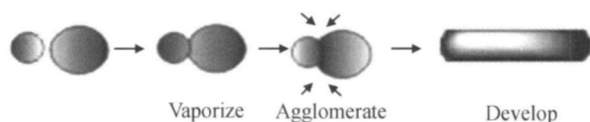


图 4 生长机理与生长过程传质模型

Fig 4 Particle's growth mechanism and process

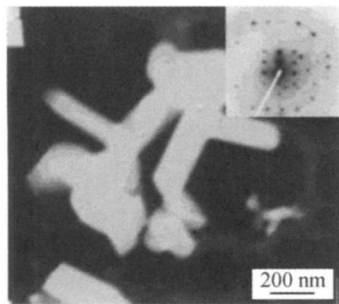


图 5 900°C 下热处理 2h 所得到粉体的 TEM 图

Fig. 5 TEM image of the prepared powders heat treated at 900°C for 2h

从结晶的角度看, 粉末的热处理实际上是其晶化 (包括相变) 的过程。晶核和晶体由非晶态转变

为晶态的核化和晶化过程是自由焓降低的过程, 也是各向同性转变为多数情况下各向异性的过程^[17, 18]。晶核和晶体的晶格常数越小, 这个过程中的自由焓下降越大, 也就越易实现核化和晶化。因此晶核和晶体的晶格常数最小的方向, 就是最易实现核化和晶化的方向^[6, 19, 20]。形成的柱状晶核和晶体在长度方向上常常是晶格点阵密度最大的方向, 也就是晶格常数最小的方向。结合图 5 中电子衍射图, 对其标定可知, 晶带轴 [UVW] 为 [378], 为六方密排结构, 而 Y_2SiO_5 晶相属单斜二轴晶系^[1], 晶面角度 $\beta = 102.68^\circ$, 符合衍射花样规律。

3 结 论

(1) 以硝酸钇、硅酸钠和氢氧化钠为起始原料, 采用微波水热法成功合成硅酸钇纳米晶, 合成的硅酸钇由 Y_2SiO_7 和 Y_2SiO_5 晶相组成, 结晶度较差。

(2) 通过控制后期热处理温度, 可获得不同组分的硅酸钇纳米晶。不经过热处理的粉末中含有较多的非晶态物质, 经热处理后结晶程度提高, 在 600 ~ 900°C 的范围内, 低温下处理易获得 Y_2SiO_7 晶相, 随着热处理温度的提高易获得 Y_2SiO_5 晶相, 微晶微观结构从棉絮状结构逐渐生向柱状结构转变, 电子衍射花样表明其为密排六方结构, 沿 [378] 取向生长。

参考文献:

- [1] 邓飞, 黄剑锋, 曹丽云, 等. 硅酸钇材料的研究进展 [J]. 宇航材料工艺, 2006, 4(6): 1-4
- [2] LEONYUK N I, BELOKONEVA E L, BOCELL G. High-temperature crystallization and X-ray characterization of Y_2SiO_5 , $Y_2Si_2O_7$ and LaBSOs [J]. Journal of Crystal Growth, 1999, 20(5): 361-367.
- [3] SUN Ziqi, ZHOU Yan-chun, WANG Jing-yang *et al*. Thermal properties and thermal shock resistance of γ - $Y_2Si_2O_7$ [J]. J Am Ceram Soc, 2008, 91(8): 2623-2629
- [4] SUN Z, ZHOU Y C, WANG J Y, *et al*. γ - $Y_2Si_2O_7$ a machinable silicate ceramic mechanical properties and machinability [J]. J Am Ceram Soc, 2007, 90(8): 2535-2541.
- [5] ZHOU P L, YU X B, YNAG L Z *et al*. Synthesis of $Y_2Si_2O_7$: Eu nanocrystal and its optical properties [J]. Journal of Luminescence, 2007, 12(4): 241-244
- [6] TAGHAVANIAN, LERONDEL G, MAKNOH, *et al*. Europium-doped yttrium silicate nanoparticles embedded in a porous SiO_2 matrix [J]. Nanotechnology, 2004, 15: 1549-1553
- [7] CAO M S, HOU Z L, YUAN J, *et al*. Low dielectric loss and non-debye relaxation of gamma- $Y_2Si_2O_7$ ceramic at elevated temperature in X-band [J]. Journal of Applied Physics, 2009, 105(10): 1021-1023
- [8] 张榔, 王四, 陈杏达, 等. 稀土正硅酸盐- $Y_2Si_2O_7$ 单晶体的提拉法生长 [J]. 人工晶体学报, 1998, 27(1): 43-46
- [9] BECERRO A I, NARANJO M, PERDIGON A C, *et al*. Hydrothermal chemistry of silicates: low-temperature synthesis of γ -yttrium disilicate [J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(9): 1592-1594
- [10] BOYER D, DERBY B. Yttrium silicate powders produced by the sol-gel method: structural and thermal characterization [J]. J Am Ceram Soc, 2003, 86(9): 1595-1597.
- [11] 张亮, 曹茂盛. γ - $Y_2Si_2O_7$ 陶瓷材料介电性能研究 [J]. 黑龙江大学学报, 2008, 25(3): 309-311
- [12] 赵青, 杨阳, 孙永欣, 等. 低温微波水热法制备氧化钇稳定氧化锆 [J]. 微纳电子技术, 2007, 2(8): 76-79
- [13] 黄剑锋, 邓飞, 曹丽云, 等. 声化学法可控合成硅酸钇纳米晶 [J]. 人工晶体学报, 2007, 12(2): 464-466
- [14] MARDA, ALCIA D. Yttrium silicate coatings for oxidation protection of carbon-silicon carbide composites [J]. J Am Ceram Soc, 2000, 83(6): 1351-1355.
- [15] 戴遐明, 艾德生, 李庆丰. 纳米 ZrO_2 粉体的热处理研究 [J]. 中国粉体技术, 2001, 7(9): 10-14
- [16] 胡志强. 无机材料科学基础教程 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003, 260-261.
- [17] 贺海燕, 黄剑峰. 定向晶化材料中的微观择优取向 [J]. 四川理工学院学报: 自然科学版, 2006, 19(1): 78-81.
- [18] 杜红亮, 张孟苏, 晓磊, 等. 压电陶瓷晶粒取向生长技术的研究进展 [J]. 无机材料学报, 2008, 23(1): 1-7.
- [19] WILK G D, WALLACE R M, ANTHONY J M. Hafnium and zirconium silicates for advanced gate dielectrics [J]. J Appl Phys, 2000, 87(2): 484-488
- [20] 张东杰, 姚熹. 非铁电压电极性微晶一维生长驱动力分析 [J]. 无机材料学报, 2004, 19(2), 307-312

Effect of Thermal Treatment Temperature on Phase Composition and Microstructure of Nano-Yttrium Silicate Powders

CAO Liyun, XU Bin-sheng, HUANG Jian-feng, WANG Ling-ling, XIA Chang-kui

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract Yttrium silicates nanocrystallites were prepared by a microwave-hydrothermal method using $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ and NaOH as main source materials. The influence of thermal treatment temperature on the phase composition and microstructure of yttrium silicates crystallites was investigated. The yttrium silicates powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM) and transmission electron microscopy (TEM). Results show that yttrium silicates nanocrystallites have been successfully prepared by the microwave-hydrothermal method, but their crystallization property is poor. $Y_2Si_2O_7$ content of the yttrium silicates nanocrystallites increases and the grain changes from cotton fiber pattern to columnar pattern with the increase of thermal treatment temperature. The increase of thermal treatment temperature is also benefit for the growth of yttrium silicates crystallite and the growth of $Y_2Si_2O_7$ nanocrystallites is along [378].

Key words nano powders, heat treatment, yttrium silicates