

YAG 纳米粉体的制备及去团聚

陈中文 杨 付 陈 晶 周志鹏 高宪娥

(邯郸净化设备研究所, 河北 邯郸 056027)

摘要 钇铝石榴石(YAG)透明陶瓷被证明为量子电子学历史上最好的固体激光材料,因为其具有无与伦比的光学、力学和热性能。而在 YAG 透明陶瓷的整个制备过程中,YAG 纳米粉体的团聚性能是影响所制备透明陶瓷最终性能的关键因素之一。以共沉淀法制备的 YAG 纳米粉体为原料,研究了球磨时间和分散剂 Dolapix CE-64 对 YAG 纳米粉体去团聚性能的影响,并通过 X 射线衍射(XRD)、Zeta 电位、激光粒度仪和扫描电镜(SEM)等一系列表征手段对实验结果进行了表征。实验结果表明,通过添加质量分数为 10% 的 Dolapix CE-64、球磨 24 h 处理对 YAG 纳米粉体去团聚效果最佳。

关键词 材料;钇铝石榴石;纳米粉体;去团聚;球磨;分散剂

中图分类号 TF123 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.s106002

Fabrication and Deagglomeration of YAG Nanopowders

Chen Zhongwen Yang Fu Chen Jing Zhou Zhipeng Gao Xian'e

(Purification Equipment Research Institute, Handan, Hebei 056027, China)

Abstract Yttrium aluminum garnet (YAG) transparent ceramic has been proved to be one of the best solid-state laser materials in the history of quantum electronics. Its indisputable dominance in solid-state laser application is determined by its unrivalled optical, mechanical and thermal properties. During the fabrication of YAG transparent ceramic, agglomeration of YAG nanopowders can deteriorate the performance of transparent ceramic. YAG nanopowders are prepared by co-precipitation, then deagglomerated by ball milling and adding Dolapix CE-64. YAG nanopowders and its slurry are characterized by X-ray diffraction (XRD), Zeta potential, laser granulometer and scanning electron microscope (SEM). The results show that YAG nanopowders are well deagglomerated by adding 10 percent of Dolapix CE-64 and ball milling of 24 h.

Key words materials; yttrium aluminum garnet; nanopowders; deagglomeration; ball milling; dispersant

OCIS codes 140.3380; 160.4670; 350.3390

1 引 言

20 世纪末期,日本科学家 A. Ikesue 等^[1]成功制备出高度透明的 Nd:YAG 陶瓷并实现了激光运转,同时该透明陶瓷的光学、力学、热性能可与钇铝石榴石(YAG)单晶相媲美。该实验结果一经报导就引起了广泛关注,并迅速成为研究热点^[2],广泛应用于固体激光器领域^[3,4]。

YAG 透明陶瓷的制备过程^[5,6]主要包括粉体制备、成型及烧结三个过程。在整个工艺流程中,

YAG 纳米粉体的团聚性能关系到陶瓷材料的成型、烧结及显微结构,是影响所制备透明陶瓷最终性能的关键因素之一。纳米颗粒由于粒径小,比表面积大,表面能高,使得其处于能量不稳定状态,易形成团聚现象^[7]。因此在湿法制备 YAG 纳米粉体过程中,粉体的团聚现象是普遍存在的。大量实验证明,粉体的团聚会影响材料的均匀性和致密度,是降低材料性能的重要因素^[8],而目前很少见到如何对共沉淀法制备的 YAG 纳米粉体去团聚的相关报道。

收稿日期: 2012-02-01; 收到修改稿日期: 2012-03-01

作者简介: 陈中文(1987—),男,硕士研究生,主要从事无机材料的制备及应用等方面的研究。

E-mail: seuchenzw@163.com

导师简介: 杨 付(1971—),男,博士,高级工程师,主要从事无机材料的制备及应用方面的研究。

E-mail: yangfjbzh@163.com(通信联系人)

综合文献报道,粉体去团聚常用方法有冷冻干燥^[9]、喷雾干燥^[10]、超临界干燥^[11]、添加分散剂^[12,13]和球磨处理^[14]等。本文采用球磨和添加分散剂对共沉淀法制备的 YAG 纳米粉体进行去团聚处理,并通过 X 射线衍射(XRD)、激光粒度、Zeta 电位和扫描电镜(SEM)等表征手段对去团聚效果进行分析。

2 实验

2.1 YAG 纳米粉体合成

制备 YAG 纳米粉体^[15]所用原料为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.99%), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (纯度为 99.995%) 和 NH_4HCO_3 (优级纯)。首先,按 YAG 化学计量比 $[n(\text{Y}):n(\text{Al})=3:5]$ 称取适量的 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,并将它们溶于适量的去离子水制备成硝酸盐混合溶液,称取适量的 NH_4HCO_3 溶于适量的去离子水配成 2 mol/L 的碳酸氢铵溶液;然后将硝酸盐混合溶液按 5 mL/min 的速度滴加至碳酸氢铵溶液中,同时控制反应温度为 25 °C 并搅拌,滴加结束后继续搅拌 24 h,接着用去离子水洗涤 5 遍,将所得的料浆用液氮冷冻后放入冷冻干燥机干燥,得到 YAG 前驱体;最后将 YAG 前驱体转入坩埚,在高温电阻炉中以 10 °C/min 的速率升至 1100 °C 并保温 2 h,从而得到 YAG 纳米粉体。

2.2 YAG 纳米粉体去团聚

实验在小型滚筒式球磨机上进行。首先按一定固含量称取 YAG 纳米粉体和去离子水并转入球磨罐中;然后按 1:10(粉:球)的比例称取直径为 3 mm 的氧化铝磨介加入到球磨罐内。将加好物料的球磨罐置于球磨机上,在 100 r/min 的条件下进行球磨,测量球磨时间对 YAG 纳米粉体粒度变化情况。最后再添加分散剂,重复上述实验,考察分散剂对去团聚和料浆稳定性的影响。

2.3 YAG 纳米粉体团聚性能的表征

粉体团聚性质包括团聚体尺寸、形状、分布及含量以及团聚体内的气孔率、气孔尺寸和分布等几何性质;同时还包括团聚体密度、内部显微结构、团聚体的强度等物理性质^[16]。由于团聚体的性质非常复杂,很难用一个参数表征清楚,因此设计了多个参数从不同角度说明团聚体的性质,如团聚系数、瓶颈数、团聚体屈服强度等。上述参数中应用最广的是团聚系数。团聚系数的定义是 d_{50}/d_{BET} ,其中 d_{50} 表示由相干光谱法或沉降法得到的尺寸频率分布中 $\Phi=50\%$ 处的颗粒尺寸, d_{BET} 是由 BET 法测得的颗粒尺寸。

随着现代分析技术的发展,激光衍射法已广泛应用于粉体粒度分析测试;同时,对于一次颗粒在 1~100 nm 范围内的纳米粉体,通过 Scherrer 公式计算得到的结果更接近于一次晶粒大小,因此本文提出用团聚数的概念来表征纳米粉体团聚情况。团聚数的定义为由激光衍射法测得的中值粒径与通过 Scherrer 公式计算得到晶粒一次径的比值,即

$$N_t = D_{50} / D_{\text{XRD}}, \quad (1)$$

式中 N_t 为团聚数, D_{50} 为激光粒度仪的中值粒径, D_{XRD} 为 X 射线衍射计算出的晶粒尺寸。

实验中用英国马尔文公司 Zetasizer 3000H 测试不同料浆的 Zeta 电位;用日本 Rigaku 公司 D/max 2200 型 X 射线衍射仪对合成粉体进行物相分析并通过 Scherrer 公式经全谱拟合后计算出一次晶粒大小;用英国马尔文公司的 Mastersizer 2000 激光粒度仪进行粒度测试;用日本 HITACHI 公司 S-4800 扫描电子显微镜观察球磨前后粉体形貌变化。

3 结果与讨论

3.1 YAG 纳米粉体样品表征

图 1 是制备所得 YAG 纳米粉体的 XRD 图谱。将图谱与标准粉末衍射卡片 YAG 谱图(33-0040)对照,可以看出所制备的粉体中仅含有 YAG 相。通过 Scherrer 公式计算得到平均晶粒尺寸为 59 nm。

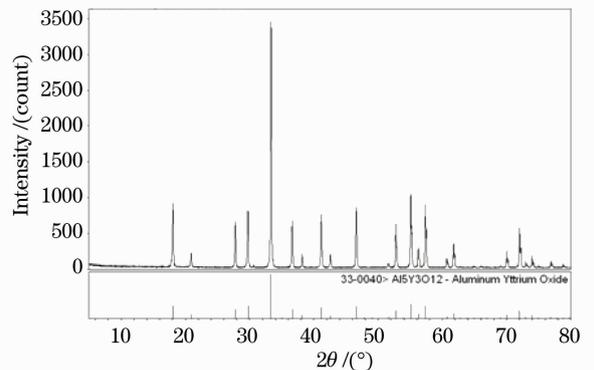


图 1 YAG 纳米粉体的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of YAG nanopowders

图 2 和图 3 分别为 YAG 纳米粉体的粒度分布图及扫描电镜照片。图 2 中纳米粉体的粒度分布在 0.06~247.83 μm 的区间内,呈多峰分布,且粒度主要集中在 0.5~40 μm 之间。图 3 扫描电镜照片中显示粉体呈团块状,团聚严重。通过激光粒度仪测出 YAG 纳米粉体的中值粒径 $D_{50}=4.651 \mu\text{m}$,进而算得团聚数 $N_t=79$ 。上述一系列结果表明,共沉淀法制备的 YAG 纳米粉体中团聚比较严重。

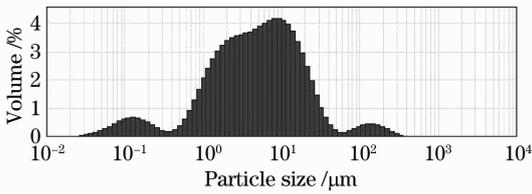


图 2 YAG 纳米粉体粒度分布

Fig. 2 Particle-size distribution of YAG nanopowders

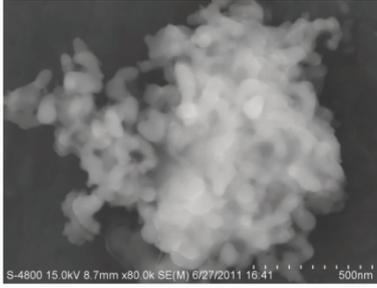


图 3 YAG 纳米粉体电镜照片

Fig. 3 SEM micrograph of YAG nanopowders

3.2 球磨对 YAG 纳米粉体去团聚的影响

球磨时间对 YAG 纳米粉体团聚数及粒度变化情况如表 1 和图 4 所示。由表 1 和图 4 可知，随着

球磨时间的增加，粉体粒径和团聚情况不断的变化。当球磨时间小于 24 h，随着球磨时间的增加，粒径和团聚数急剧减小，在此过程中颗粒反复受到研磨力的作用，颗粒表面固有或新有的裂纹扩张，导致颗粒破碎或塑性变形，从而颗粒的粒径明显减小；球磨时间达到 24 h 后，随着球磨时间的增加，颗粒粒径和团聚数基本保持不变，这是由于颗粒的破裂和团聚处于平衡状态，通过球磨不能再改变粉体的团聚情况。因此，球磨 24 h 去团聚效果最佳。

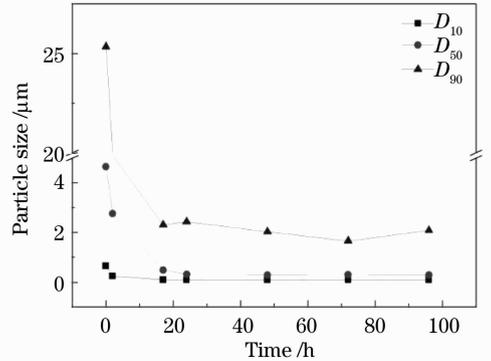


图 4 球磨时间对粒度的影响

Fig. 4 Influence of ball milling time on particle size

表 1 球磨对去团聚的影响

Table 1 Effect of ball milling on deagglomeration

Ball-milling time /h	0	2	17	24	48	72	96
$D_{50} / \mu\text{m}$	4.651	2.759	0.48	0.324	0.294	0.306	0.287
N_t	79	47	8	5	5	5	5

图 5 和图 6 分别为 YAG 纳米粉体球磨 24 h 后的粒度分布图及扫描电镜照片。相比于原粉体 (图 2, 3), 此时去团聚效果明显。由粒度分布图可知, 颗粒粒度分布主要分布在 $0.06 \sim 3.31 \mu\text{m}$ 之间, 且存在少量 $34.67 \sim 158.49 \mu\text{m}$ 之间的大颗粒, 扫描电镜图中也可以明显看出存在团聚, 从大小上看, 大颗粒尺寸明显小于原料。分析此时产生大颗粒的原因, 其可能来源于部分未完全去除团聚的原料, 也有可能是由于解团聚后部分 YAG 纳米粉体重新聚合而成。由前述结果可知, 球磨 24 h 后再继

续增加时间团聚数变化不大, 因此可以判断此时的大颗粒是由解团聚后的 YAG 纳米粉体重新聚合生成, 在后续的实验应充分考虑如何使去团聚后得到的纳米粉体稳定和去团聚状态保持问题。

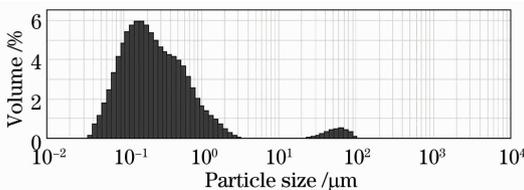


图 5 球磨 24 h 后 YAG 纳米粉体粒度分布

Fig. 5 Particle size distribution of YAG nanopowders after ball milling of 24 h



图 6 球磨 24 h 后 YAG 纳米粉体电镜照片

Fig. 6 SEM micrograph of YAG nanopowders after ball milling of 24 h

3.3 分散剂对 YAG 纳米粉体去团聚和稳定性的影响

由于 YAG 纳米颗粒表面能高, 颗粒间易团聚, 使得去团聚效果不能保持, 需要对解团聚后得到的粉体进行稳定化处理。通常可以采用添加电解质和

分散剂的手段使料浆中的粒子稳定。YAG 透明陶瓷要求原料纯度高,杂质少,因此应选用可完全烧除的有机分散剂来稳定 YAG 纳米粉体。经过文献调研,Zschimmer-Schwarz 公司的 Dolapix CE-64 型分散剂用于氧化物陶瓷料浆分散时性能优异,且可通过高温烧除,能够保证在制备 YAG 透明陶瓷时不带来杂质,因此选择 Dolapix CE-64 作进一步考察对象。图 7 是添加不同含量分散剂 CE-64 时料浆的 Zeta 电位曲线,由图可知 Zeta 电位随着分散剂的添加而减小,根据 Stern 双电层理论,是由于 YAG 纳米粒子表面带有正电荷,吸引了带有负电荷的分散剂粒子,分散剂粒子在两相界面呈扩散状态分布而形成扩散双电层,当 Zeta 电位的绝对值大于 30 mV 时,料浆中颗粒完全形成稳定的扩散双电层,使得颗粒均匀分散且料浆稳定。由图 7 可知,CE-64 的添加量在质量分数为 10% 时,Zeta 电位在 -30 mV 以下,料浆能够处于稳定状态。

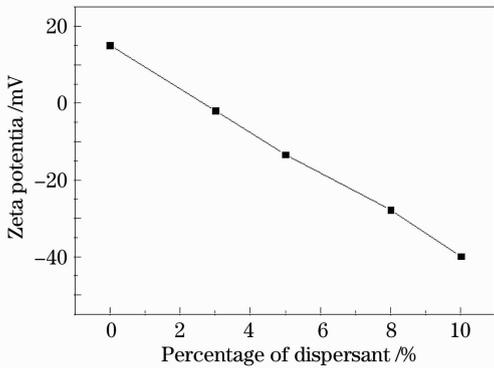


图 7 分散剂含量对 Zeta 电位的影响

Fig. 7 Variation of Zeta potential value with content of dispersant

图 8 和图 9 分别为添加质量分数为 10% CE-64 后球磨 24 h 的粒度分布图及扫描电镜图。可以看出,添加分散剂后的纳米粉体粒度呈单峰分布,且此时的粒度分布范围比未添加分散剂时的要窄得多,粒度分布在 0.06~0.35 μm 之间,团聚被有效地去除。图 9 中显示颗粒分布均匀,粉体被有效地去除了团聚

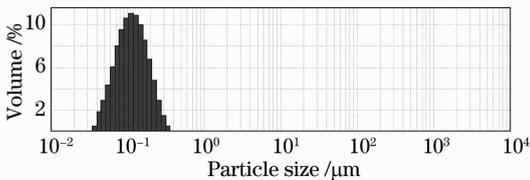


图 8 去团聚后 YAG 纳米粉体的粒度分布

Fig. 8 Particle-size distribution of deagglomerated YAG nanopowders

现象。此时测得的中值粒径 D_{50} 为 0.114 μm,算得团聚数为 2,基本解决了团聚现象。因此,添加质量分数为 10% 的分散剂球磨 24 h 后可解决 YAG 纳米粉体的团聚情况。

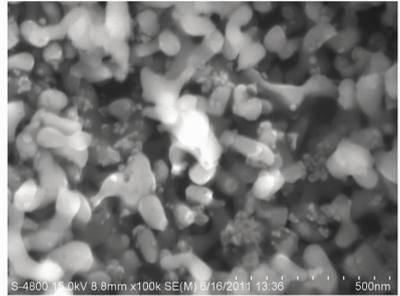


图 9 去团聚后 YAG 纳米粉体的扫描电镜图
Fig. 9 SEM micrograph of deagglomerated YAG nanopowders

4 结 论

采用共沉淀——冷冻干燥法制备的 YAG 纳米粉体仍存在大量的团聚,通过球磨处理和添加分散剂可以有效地改善粉体的团聚情况。实验结果表明,通过添加质量分数为 10% 的 CE-64、球磨 24 h,可以基本解决粉体的团聚,使得粉体的团聚数达到 2。粉体团聚的解决将为材料性能提供有力的保障。

参 考 文 献

- 1 A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata *et al.*. Fabrication and optical properties of high-performance polycrystalline Nd:YAG ceramic for solid-state lasers [J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, **78**(4): 1033~1040
- 2 Jas Sanghera, Shyam Bayya, Guillermo Villalobos *et al.*. Transparent ceramics for high-energy laser systems [J]. *Opt. Mater.*, 2011, **33**(3): 511~518
- 3 Mao Xiaojie, Bi Guojiang, Deng Mingfa *et al.*. 200 kHz, 8 ns passively Q-switched high peak power Nd:YAG laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(s1): 20~23
毛小洁, 秘国江, 邓明发等. 200 kHz, 8 ns 被动调 Q 高峰值功率 Nd:YAG 激光器 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(s1): 20~23
- 4 Duan Wentao, Jiang Xinying, Jiang Dongbin *et al.*. 10 Hz joule-class laser diode end-pumped V-shaped water-cooled Yb:YAG oscillator [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 44~48
段文涛, 蒋新颖, 蒋东滨等. 激光二极管端面抽运的焦耳级 10 Hz “V”型水冷 Yb:YAG 激光器 [J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 44~48
- 5 J. G. Li, T. Ikegami, J. H. Lee *et al.*. Co-precipitation synthesis and sintering of yttrium aluminum garnet (YAG) powders; the effect of precipitant [J]. *J. European Ceramic Society*, 2000, **20**(14-15): 2395~2405
- 6 Pang Chi, Liu Zhiyong, Liu Qibin. YAG transparent ceramics sintering by wide-band laser [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(1): 0106001
庞 驰, 刘智勇, 刘其斌. 宽带激光烧结制备 YAG 透明陶瓷 [J]. *中国激光*, 2011, **38**(1): 0106001
- 7 R. Pampach, K. Haberk. *Ceramic Powders* [M]. Amsterdam:

- Elsevier Scientific Pub. Company, 1983. 623
- 8 Bai Shihe, Pan Wei, Fang Minghao *et al.*. Effect of stearic acid on aggregates in process of preparation of ultrafine α -Al₂O₃ powders [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, (Z1): 164~166
白世河, 潘伟, 房明浩等. 硬脂酸在制备超细- α -Al₂O₃ 粉体中的防团聚作用 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, (Z1): 164~166
 - 9 Gu Yanfang, Hu Liming, Gu Jiajian *et al.*. Preparing high-active Al₂O₃ ultrafine powder by freeze-drying method [J]. *Bulletin of the Chinese Ceramics Society*, 1994, (1): 21~25
顾燕芳, 胡黎明, 顾家建等. 冷冻干燥法制备高活性的氧化铝超细粒子[J]. *硅酸盐通报*, 1994, (1): 21~25
 - 10 Zhang Jingchang, Li Qing, Cao Weiliang. Preparation of nanosized TiO₂-ZnO composite catalyst and its photocatalytic performance for degradation of phenol [J]. *Chinese J. Catalysis*, 2003, **24**(11): 831~834
张敬畅, 李青, 曹维良. 超临界流体干燥法制备纳米 TiO₂-ZnO 复合催化剂及其对苯酚降解的光催化性能[J]. *催化学报*, 2003, **24**(11): 831~834
 - 11 Li Yangxing, Jiang Changyin, Wan Chunrong *et al.*. Synthesis of ultrafine LiCoO₂ powders by spray drying method [J]. *J. Inorganic Materials*, 1999, **14**(4): 657~661
李阳兴, 姜长印, 万春荣等. 喷雾干燥法制备 LiCoO₂ 超细粉 [J]. *无机材料学报*, 1999, **14**(4): 657~661
 - 12 Piao Shengjie, Liu Jiexiang, Zeng Shengnan. Influence of PEG dispersant on the stability of ITO precursor slurry [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36**(8): 1465~1468
朴圣洁, 刘家祥, 曾胜男. 分散剂 PEG 对 ITO 先驱物料浆稳定性能的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, **36**(8): 1465~1468
 - 13 Zhang Nan, Liu Jiexiang, Wu Da. Effect of dispersant on stability of ITO precursor slurry [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2009, **38**(6): 1033~1037
张楠, 刘家祥, 吴姐. 分散剂对 ITO 先驱物料浆稳定性的影响 [J]. *稀有金属材料与工程*, 2009, **38**(6): 1033~1037
 - 14 Wen Lei, Sun Xudong, Ma Weimin. Fabrication of transparent Nd:YAG ceramics by a solid-state reaction method [J]. *J. Inorganic Materials*, 2004, **19**(2): 295~301
闻雷, 孙旭东, 马伟民. 固相反应法制备 Nd:YAG 透明陶瓷 [J]. *无机材料学报*, 2004, **19**(2): 295~301
 - 15 Zhou Zhipeng, Yang Fu, Chen Jin *et al.*. Synthesis of yttrium aluminum garnet by co-precipitation-freeze drying [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2011, **48**(10): 101602
周志鹏, 杨付, 陈晶等. 共沉淀——冻干法制备钇铝石榴石纳米粉体的研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2011, **48**(10): 101602
 - 16 Zheng Shuilin. Superfine Powder Processing Technology and Application [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 237~256
郑水林. 超微粉体加工技术与应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 237~256

栏目编辑: 韩峰