

共沉淀-冻干法制备钇铝石榴石纳米粉体的研究

周志鹏 杨 付 陈 晶 高宪娥 陈中文

(邯郸净化设备研究所, 河北 邯郸 056027)

摘要 透明钇铝石榴石(YAG)陶瓷以其优异的光学、力学、热学性能而成为固体激光器的极佳基体材料,而制备出高质量透明陶瓷的关键在于合成出晶相纯、粒度均匀、分散性好的 YAG 粉体。现以高纯 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料,以 NH_4HCO_3 为沉淀剂,采用共沉淀-冻干法制备 YAG 纳米粉体,并用扫描量热-热重(DSC/TG)分析仪,X射线衍射仪(XRD),扫描电子显微镜(SEM)、激光粒度仪等测试手段对粉体的晶相组成、形貌和结构进行表征。结果表明,在 1200 °C 焙烧后所制备的 YAG 纳米粉体晶相完整、纯度高、形状规则、粒径均匀、团聚轻。

关键词 材料;钇铝石榴石;纳米粉体;共沉淀-冻干法

中图分类号 TF123

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP48.101602

Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet by Co-precipitation-Freeze Drying

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

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

Abstract Yttrium Aluminum Garnet (YAG) has become a favorite solid laser basis material for its significant optical, mechanical and thermal properties. It's the key point to synthesize YAG nano-particles with well-crystallized, uniform grain, good dispersion for perfect transparent ceramic. Loosely dispersed YAG nano-particles and pure cubic crystal phase are synthesized by co-precipitation-freeze drying method, using higher purity $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and NH_4HCO_3 as raw materials. The YAG nano-particles are characterized by DSC/TG, X-Ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and laser granulometer, etc. After calcined at 1200 °C, the well-crystallized YAG nano-particles are obtained with higher purity, weak agglomeration, uniform grain size and regular shape.

Key words materials; yttrium aluminum garnet; nano-particles; co-precipitation-freeze drying

OCIS codes 160.4670; 220.4610; 350.3850

1 引言

钇铝石榴石(YAG)基多晶透明陶瓷材料,由于具有极佳的化学稳定性和耐高温性、掺杂浓度高、掺杂均匀性好、烧结温度低、周期短、成本低、质量可控性强、形状自由度大而且可以实现多层多功能陶瓷结构等优点^[1],在近几年来引起了广泛关注并迅猛发展。YAG 多晶透明陶瓷制备过程可分为粉体合成、成型、烧结等 3 个步骤。其中粉体合成是制备透明陶瓷的基础,也是决定最终产品质量的关键步骤之一。综合文献报道^[2~9],目前 YAG 粉体制备研究主要集中在采用不同的合成方法和工艺条件制备纳米粉体上,而如何解决/减轻对成型和烧结工艺有至关重要影响的粉体团聚现象的报道并不多见^[10]。冻干法(又称真空冷冻干燥)是“将含水物质先冻结成固态,然后使其中的水从固态升华为气态以除去水分”的干燥过程^[11]。由于干燥过程是在低温固态进行,可最大限度减少因干燥而引起的团聚。

本文采用共沉淀-冻干法,以高纯 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4HCO_3 为原料,制备出晶相纯、分散均匀、团聚轻的 YAG 纳米粉体。借助扫描量热-热重(DSC/TG)分析仪,X射线衍射仪(XRD),扫描电子显微镜(SEM),激光粒度分析仪等测试手段对 YAG 纳米粉体进行表征。

收稿日期: 2011-03-21; 收到修改稿日期: 2011-06-02; 网络出版日期: 2011-08-20

作者简介: 周志鹏(1986—),男,硕士研究生,主要从事无机材料制造及应用等方面的研究。

E-mail: zhoushipengpeng@163.com

导师简介: 杨 付(1971—),男,博士,高级工程师,主要从事无机材料制备与应用等方面的研究。

E-mail: yangfjbzh@163.com (通信联系人)

2 实验

2.1 YAG 粉体的制备

实验所用原料为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (质量分数为 99.99%), $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (质量分数为 99.995%) 和 NH_4HCO_3 (优级纯)。首先按 YAG 化学剂量比 $n(\text{Y}):n(\text{Al})=3:5$ 称取适量 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 并配制成硝酸盐混合溶液,然后将碳酸氢铵溶解于去离子水中配制成物质的量浓度为 2 mol/L 的溶液并用氨水将其 pH 值调至 8.0。随后将硝酸盐混合溶液滴加到碳酸氢铵水溶液中,滴加速度 15 mL/min,滴加的同时进行剧烈搅拌并控制反应温度为 25 °C。滴加结束后继续陈化 24 h;陈化结束后用去离子水洗涤 5 遍,将洗涤后所得料浆置于冻干机内进行冷冻干燥以得到 YAG 前驱体。最后将所得前驱体转入 Al_2O_3 坩埚中并放入高温电阻炉,在空气气氛下以 10 °C/min 的速率升至 1200 °C 并保温 2 h 即制得纳米 YAG 粉体。

2.2 真空冷冻干燥过程分析

实验采用的是北京四环科学仪器厂有限公司生产的 LGJ-10D 型真空冷冻干燥机,冻干过程是:首先将洗涤所得物料置于冻干机冷阱内进行快速冷冻,冻好后将物料托盘取出并开启加热程序和真空泵,料浆中的水分在固态、真空环境下进行升华,干燥结束后即可得蓬松的 YAG 前驱体。由于冻干过程是在固态进行,在干燥过程中最大程度减少了引起粉体团聚的氢键的形成,进而减轻/避免了硬团聚的产生。实验过程的工艺曲线如图 1 所示。由图 1 可以看出,整个冻干过程可大致划分为 4 个阶段。区域 I 为料浆降温冷冻阶段,表现为物料温度持续降低,当降至 -45 °C 左右时不再继续降低说明此时物料已经冷冻完毕;区域 II 为第一干燥阶段,在此阶段主要进行的是体系内游离水生成冰的升华过程,物料温度上升缓慢,同时由于冰的升华而导致真空度有所降低;区域 III 为第二干燥阶段,在此阶段游离水生成冰升华结束,主要进行物料吸附水生成冰的脱附升华过程,物料温度迅速上升,同时由于物料温度升高、冰升华速度加快导致真空度进一步降低。随升华过程的进行,吸附水生成冰的量不断减少,导致第二阶段干燥后期真空度又有所提高;区域 IV 为恒温阶段,此时原料浆的游离水和吸附水生成冰已升华完毕,干燥过程结束。

2.3 粉体表征

用美国 TA Instrument 公司的 SDQ 600 型差示扫描量热-热重分析仪对前驱体进行热分析,升温速率为 10 °C/min,空气气氛,参比物 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$,最高温度 1500 °C;用日本 Rigaku 公司 D/max 2200 型 X 射线衍射仪对得到的粉体进行物相分析,平均晶粒大小采用 Scherrer 公式经全谱拟合后计算得出;用英国 Malvern 公司 Mastersizer 2000 型激光粒度仪对焙烧后粉体进行粒度分析;用日本 HITACHI 公司 S-4800 扫描电子显微镜,对粉体焙烧前后进行形貌观察。

3 结果与讨论

3.1 前驱体 DSC/TG 分析

图 2 为冻干后所获得的 YAG 前驱体 DSC/TG 曲线,热重曲线表现为连续下降,表明样品的质量损失是个连续的过程。前驱体主要质量损失发生在 400 °C 以下,几乎占了总质量损失的 70%,这是由于吸附 H_2O 分子的释放和部分 OH^- 、 CO_3^{2-} 分解引起的。在更高温度下

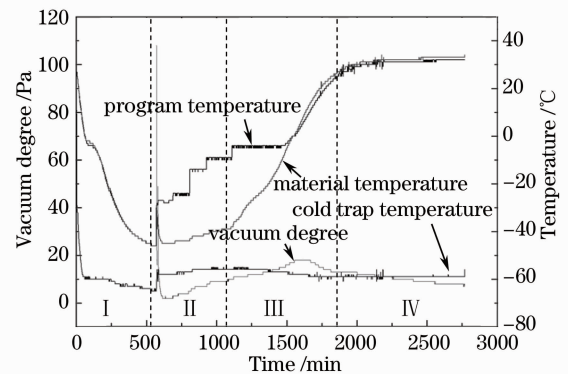


图 1 冷冻干燥曲线

Fig. 1 Curve of freeze-drying

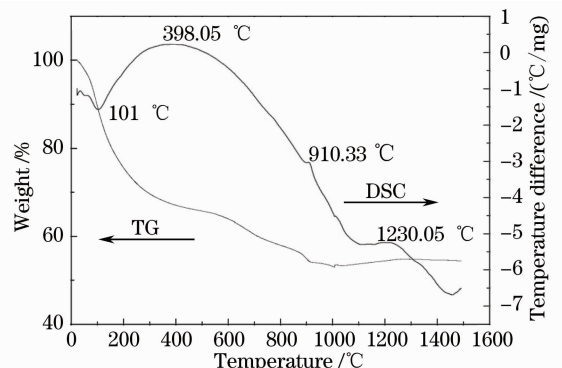


图 2 YAG 前驱体的 DSC/TG 曲线

Fig. 2 DSC/TG curves of precipitate precursor

的质量损失,主要是由于 CO_3^{2-} 的进一步分解引起的,升温至 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 时样品总质量损失为 46.95% 。分析扫描量热曲线, $50\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $101\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的两个吸热峰应该是由吸附水蒸发和结晶水失去引起的,而 $910.33\text{ }^\circ\text{C}$ 左右的放热峰对应的 TG 曲线变化平缓,代表着发生了相转变,应该是由 YAG 晶相生成引起的;进一步考虑到扫描量热分析的滞后效应,在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 就应该有 YAG 相生成。因此首先在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 对 YAG 前驱体进行了焙烧处理。

3.2 XRD 物相分析

图 3 和图 4 分别是前驱体在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后得到粉体的 X 射线衍射图谱。由图 3 可以看出,主晶相为 YAG,同时含有极少量的次晶相 YAlO_3 (YAP);同时为满足 $n(\text{Y}):n(\text{Al})=3:5$ 的原料配比要求,粉体中应该还有 Al_2O_3 ,只是生成结晶性比较差的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,同时由于含量低而未能从图谱上反映出来。进一步提高焙烧温度至 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ (图 4),XRD 谱图峰强度进一步提高,峰形也变得更加尖锐,说明结晶程度比 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时有了较大的提高;将谱图与标准粉末衍射卡片 YAG 谱图(33-0040)对照可以得出该粉体中除 YAG 相外不含其他任何杂相;通过 Scherrer 公式计算得到平均晶粒尺寸为 59 nm ^[12]。

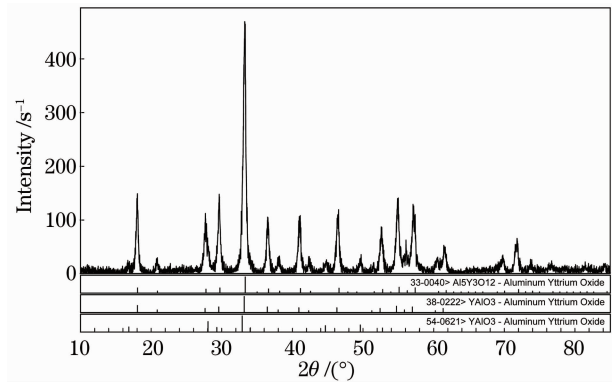


图 3 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后得到粉体的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of YAG powders calcined at $900\text{ }^\circ\text{C}$

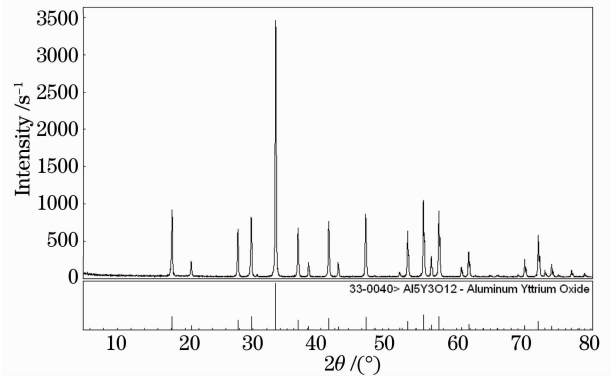


图 4 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧后得到粉体的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of YAG powders calcined at $1200\text{ }^\circ\text{C}$

3.3 激光粒度分析

图 5 是以乙醇为介质进行的粒度分析。由图可知,粒度分布呈单峰抛物线型,尖而窄,峰值出现在 $480\sim 550\text{ nm}$ 之间,90% 粉体粒度分布在 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下。上述实验结果表明采用共沉淀-冻干法所制备的 YAG 粉体分布范围非常窄。表 1 列出了 YAG 粉体粒度分布的一些主要指标。

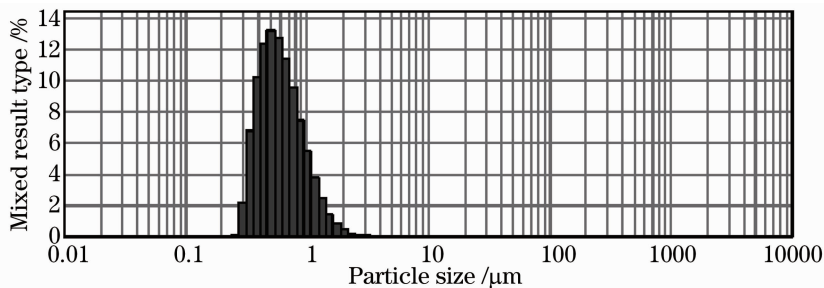


图 5 YAG 粉体粒度分布

Fig. 5 Particle size distribution of YAG powders

表 1 YAG 粉体粒度分布主要参数

Table 1 Main parameters of YAG particle size distribution

Parameter	D10	D50	D90
Particle size / μm	0.369	0.583	1.062

3.4 SEM 形貌分析

图 6 给出了共沉淀-冻干法制备的 YAG 前驱体及焙烧后所得粉体的电镜照片。其中图 6(a),(b) 为前驱体,(c) 为焙烧后粉体。由图中可以看出,YAG 前驱体呈无定形絮状如图 6(a) 所示;进一步放大观察发现

絮状物由无数不规则小颗粒组成,颗粒之间的界面不明显,如图 6(b)所示。焙烧后所得 YAG 粉体呈规则的球状,大小在 60 nm 左右且粒度非常均一,同时团聚程度非常轻,这也同前面的根据 XRD 谱图计算的晶粒大小和激光粒度分析结果相吻合。

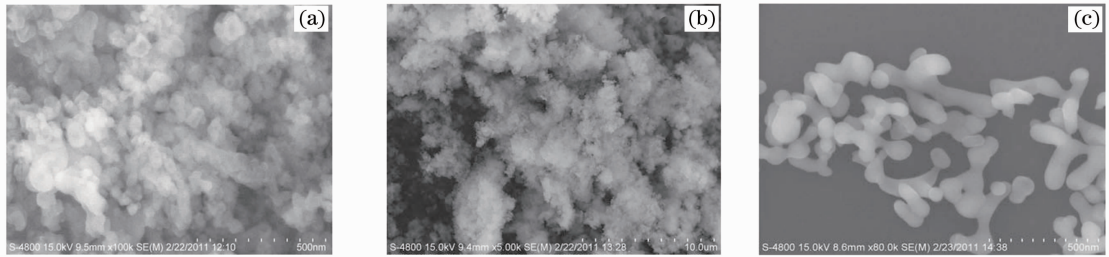


图 6 YAG 前驱体及焙烧后粉体的电镜图像。(a)和(b)为前驱体;(c)为焙烧后粉体

Fig. 6 SEM micrographs of YAG precursor and calcined nano-particles. (a) and (b) precursor; (c) calcined nano-particles

4 结 论

以高纯 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4HCO_3 为原料,采用共沉淀-冻干法制备了纯度高、球形度高且粒度均一、团聚程度轻的 YAG 纳米粉体,为进一步制备性能优异的 YAG 多晶透明陶瓷打下了良好的基础。同时本实验路线对其他采用共沉淀法合成粉体时如何解决团聚问题也具有借鉴和参考意义。

参 考 文 献

- Gary L. Messing, Adam J. Stevenson. Toward pore-free ceramics[J]. *Science*, 2008, **322**: 383~384
- Akio Ikesue. Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers[J]. *Opt. Mater.*, 2002, **19**(1): 183~187
- Jahangir Hasani Barbaran, Morteza Farmahini Farahani, Fereshteh Hajiesmaeilbaigi. Synthesis of highly doped Nd:YAG powder by SOL-GEL method[J]. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 2005, **8**(1): 87~89
- Chung-Hsin Lu, R. Jagannathan. Cerium-ion-doped yttrium aluminum garnet nanophosphors prepared through sol-gel pyrolysis for luminescent lighting[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**(11): 3608~3611
- H. M. Wang, M. C. Simmonds, Y. Z. Huang *et al.*. Synthesis of nanosize powders and thin films of Yb-doped YAG by sol-gel methods[J]. *Chem. Mater.*, 2003, **15**(18): 3474~3480
- M. Inore, H. Otsu, H. Kominami *et al.*. Synthesis of yttrium aluminum garnet by the glycotheraml method[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**(6): 1452~1454
- 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
- Tang Jie, Zhang Lin, Wei Chengfu *et al.*. Progress in research and application of transparent Nd:YAG laser ceramics[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2010, **8**: 1930~1934
- 唐 杰, 张 林, 魏成富 等. 透明 Nd:YAG 激光陶瓷的研究与应用进展[J]. *强激光与粒子束*, 2010, **8**: 1930~1934
- Li Jiang, Pan Yubai, Zhang Junji *et al.*. Synthesizing yttrium aluminum garbet (YAG) nano-powder by co-precipitation method[J]. *J. Chinese Ceramic Society*, 2003, **31**(5): 490~493
- 李 江, 潘裕柏, 张俊计 等. 共沉淀法制备钇铝石榴石(YAG)纳米粉体[J]. *硅酸盐学报*, 2003, **31**(5): 490~493
- Hua Gong, Dingyuan Tang, Hui Huang. Agglomeration control of Nd:YAG nanoparticles via freeze drying for transparent Nd:YAG ceramics[J]. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2009, **92**(4): 812~817
- 赵鹤高, 郑效东, 黄良瑾 等. 冷冻干燥技术与设备[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2004. 1
- Vitalij K. Pecharsky, Peter Y. Zavalij. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials (2nd Ed)[M]. Springer, 2009