

文章编号:1673-9981(2013)02-0082-04

共沉淀法制备钕铝石榴石纳米粉体*

冯 斌,李小燕,刘桔英,周 耀

佛山市陶瓷研究所,广东 佛山 528031

摘 要:以硝酸钕、硝酸铝和硝酸铈为原料,以碳酸氢铵为沉淀剂,以聚乙二醇(PEG)为分散剂,采用共沉淀法制备了 $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Nd:YAG) 纳米粉体.研究了分散剂的种类及盐溶液初始溶度对粉体性能的影响,采用 X 射线衍射仪、扫描电镜等对所制备的 YAG 粉体进行了表征,结果表明:所合成的 YAG 粉体为立方晶系石榴石结构,粉体分散均匀,粒径约 50 nm. 随盐溶液初始溶度的增加, YAG 颗粒粒径减小.

关键词:共沉淀法;钕铝石榴石(YAG);分散剂

中图分类号:TQ174

文献标识码:A

钕铝石榴石 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG), 具有立方石榴石结构, 单晶 YAG 因其优良的光学性能和稳定的化学性质被广泛用作激光和其它发光基础材料. 掺杂 Nd 的 YAG 透明陶瓷材料是近十几年来激光工作物质制备领域最为重要的创新成果. 相对于单晶, 多晶 YAG 陶瓷具有更好的光学性能和高温力学性能, 且制备工艺简单、成本低廉^[1-2], 可替代单晶 YAG.

纯度高、分散性好、无团聚、粒度均匀的纳米 YAG 粉体是制备透明 YAG 多晶陶瓷的关键之一^[3-5]. 目前, 制备透明陶瓷 YAG 粉体的方法主要分为固相反应法和湿化学法两大类. 湿化学法在制备大尺寸、高功率激光透明陶瓷方面, 比固相反应法更具优势, 而采用湿化学法制备 Nd:YAG 透明陶瓷的首要条件是制备性能优异的纳米粉体. 其粉体的制备方法有: 水热(溶剂热)法^[6]、溶胶-凝胶法^[7]、燃烧法^[8-9]、热解法^[10-11] 和沉淀法^[12] 等. 共沉淀法是目前制备 Nd:YAG 前驱体纳米粉体较为成熟的工艺之一, 其方法简单、成本低廉、易于控制. 本文采用共沉淀法, 以铝和钕的硝酸盐为原料, 以碳酸

氢铵为沉淀剂, 以 PEG 为分散剂, 制备出了粒度小、粒径均匀、分散性好的纳米 Nd:YAG 粉体.

1 制备粉体

将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 和 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (分析纯) 按一定比例配成混合溶液, 将 NH_4HCO_3 配成一定浓度的溶液, 将所配制的混合溶液滴加到 NH_4HCO_3 溶液中, 边滴加边搅拌, 获取沉淀物. 在滴加搅拌的过程中以 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 维持溶液的 $\text{pH} \approx 8$. 滴定完后继续搅拌 1 h, 使其充分反应, 沉淀在室温下熟化 24 h 后, 对其进行抽滤、水洗、醇洗、干燥, 在 1100 °C 下煅烧 3 h, 即得 Nd:YAG 粉体.

2 结果与讨论

2.1 分散剂对粉体性能的影响

按上述共沉淀法制备的 YAG 纳米粉体颗粒易

收稿日期:2013-01-08

* 项目基金:国家技术研究发展计划(863 计划)(2012AA040210)

作者简介:冯斌(1964-),男,广东阳江人,高级工程师.

团聚,为避免粉体颗粒的团聚,需加入分散剂. 分别以 PEG(400)和硫酸铵为分散剂考察分散剂对粉体性能的影响. 图 1 为采用不同分散剂所制备的 YAG 粉体的 X 射线衍射图谱. 由图 1 可知,所得产物为纯 YAG 相,XRD 图谱中的每一条衍射峰都很好地对 YAG 的特征衍射峰(标准衍射卡片 33-0040),无杂相.

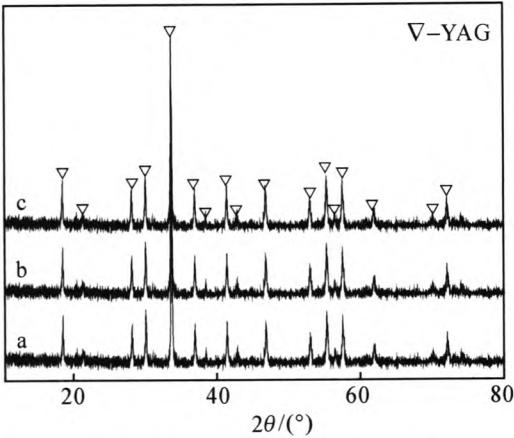


图 1 不同分散剂所得 YAG 粉体的 XRD 图
(a)无分散剂;(b)硫酸铵;(c)PEG
Fig. 1 The XRD of YAG powders with different dispersants
(a)no dispersant; (b)ammonium sulfate; (c)polyethylene glycol

图 2 为不同分散剂所得 YAG 粉体的 SEM 图. 由图 2 可知,不加分散剂时所得的 YAG 粒径约为 100 nm. 当以硫酸铵为分散剂时,所得 YAG 粉体颗粒的粒径约为 80 nm,颗粒分布均匀性较好. 当以 PEG 为分散剂时,所得 YAG 粉体颗粒的粒径约为 50 nm,粉体颗粒分布更均匀.

由于硫酸铵在溶液中电离出的 SO_4^{2-} 离子会吸附在沉淀粒子的表面,在粒子间产生静电作用;在烧结过程中,有机物分解时释放出的 CO_2 和 N_2 等气体也有分散作用,都能有效地减轻硬团聚,因此,以硫酸铵为分散剂所得的粉体具有较好的分散性和较小的颗粒尺寸.

PEG($\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$)是一种水溶性非离子表面活性剂,它的分子结构是锯齿形的长链,其中 $-\text{O}-$ 亲水, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 亲油,当 PEG 溶于水时,锯齿形长链变得曲折, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 中的氧原子可与水中的 H^+ 结合生成 OH^- ,大量的 OH^- 离子吸附在沉淀粒子表面,抑制了 YAG 颗粒的硬团聚,因此,所得到的 YAG 粉体的粒径小且分散均匀.

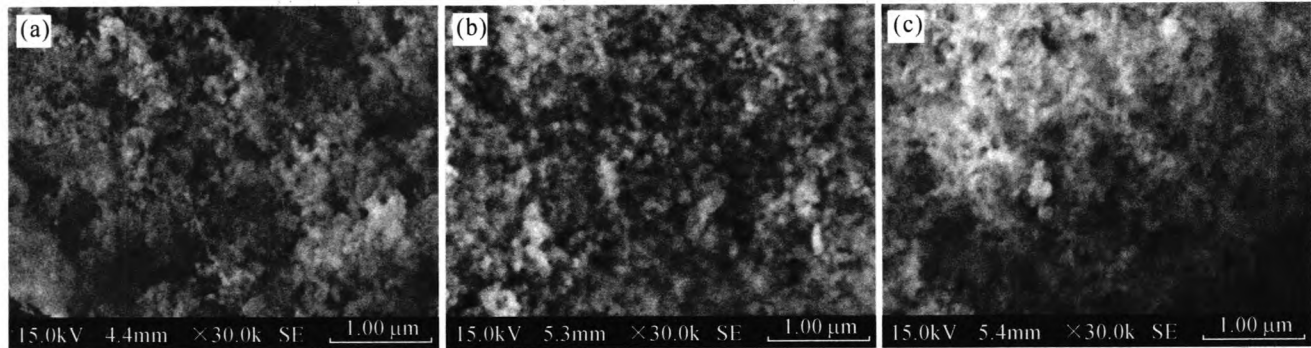


图 2 不同分散剂所制得的 YAG 粉体 SEM 图
(a)无分散剂;(b)硫酸铵;(c)PEG
Fig. 2 The SEM images of YAG powder with different dispersant
(a)No dispersant; (b) ammonium sulfate; (c) polyethylene glycol

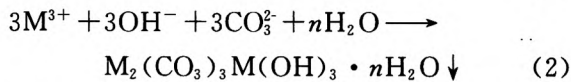
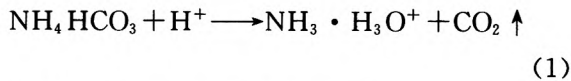
2.2 铝钇钽硝酸盐混合液初始浓度对粉体性能的影响

为了考察共沉淀反应时盐溶液初始浓度对 YAG 粉体性能的影响,选择 0.08 mol/L, 0.16 mol/L 和 0.24 mol/L 三种初始浓度进行实验. 图 3 为在不同初始浓度下所得 YAG 粉体的 X 射线衍射图谱. 由图 3 可知,所得产物为纯 YAG 相,XRD 图

谱中的每一条衍射峰都很好地对 YAG 的特征衍射峰(标准衍射卡片 33-0040),无杂相.

图 4 为在不同初始浓度下所得 YAG 粉体的 SEM 图. 由图 4 可知,初始浓度越低,所得 YAG 粉体的粒径越大,初始浓度为 0.08 mol/L 时,粉体的粒径为 100 nm 左右,初始浓度为 0.24 mol/L 时,粉体的粒径为 50 nm 左右.

以铝和钇的硝酸盐为原料,以 NH_4HCO_3 为沉淀剂,合成沉淀物的反应方程式为(式中 M 为 Al 或 Y)^[13]:



当盐溶液的初始浓度较低时, $\text{M}_2(\text{CO}_3)_3\text{M}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 晶核较少,成核速度小于晶粒生长速度,导致 YAG 颗粒的粒径较大;当初始浓度增大,成核速度大于晶粒生长速度时,晶体的生长被抑制,因此,颗粒的粒径就较小。

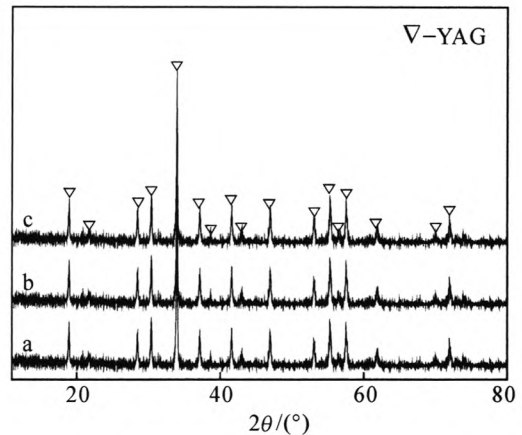


图3 不同初始浓度下制得的 YAG 粉体的 XRD 图
Fig.3 The XRD spectrum of YAG powder with different initial concentration

(a) 0.08 mol/L; (b) 0.16 mol/L; (c) 0.24 mol/L

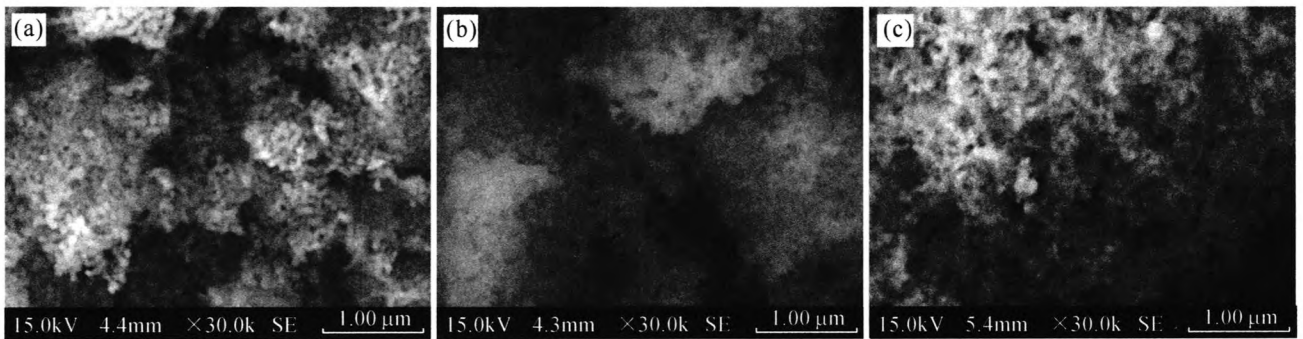


图4 不同初始浓度制得的 YAG 粉体的 SEM 图

Fig.4 The SEM image of YAG powder with different initial concentration

(a) 0.08mol/L; (b) 0.16 mol/L; (c) 0.24 mol/L

3 结 论

采用共沉淀法制备 YAG 纳米粉体,以 PEG 为分散剂所得 YAG 粉体颗粒分布均匀,粒径约为 50 nm。盐溶液的初始浓度对 YAG 粉体的颗粒粒径有较大影响,随着初始浓度的增加,粒径减小,当浓度为 0.24 mol/L 时所获得的 YAG 颗粒粒径为 50 nm 左右。

参考文献:

- [1] IKESUE A, FURUSATO I, KAMATA K. Polycrystalline transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(1): 225-228.
- [2] IKESUE A, KINOSHITA T, KAMATAK, et al. Fabrication and optical properties of high-performance poly-

crystalline Nd:YAG ceramics for solid-state laser[J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78(4): 1033-1044.

- [3] 宋琼, 苏春辉, 张洪波, 等. 均相沉淀法制备 Nd:YAG 透明激光陶瓷材料的研究[J]. 激光与红外, 2006, 36(1): 44-46.
- [4] 刘军芳, 傅正义, 张东明, 等. 透明陶瓷的制备技术及其透光因素的研究[J]. 硅酸盐通报, 2003(3): 68-73.
- [5] 苏静, 张庆礼, 谷长江, 等. 共沉淀法 YAG、Nd:YAG 纳米粉体的制备[J]. 功能材料, 2005, 5(36): 717-722.
- [6] MESSIER D R, GAZZA G E. Controlled nucleation for hydrothermal growth of yttrium-aluminum garnet powders[J]. Am Ceram Soc Bull, 1986, 65(9): 1282-1286.
- [7] GOWDA G. Synthesis of yttrium aluminates by sol-gel process[J]. J Mater Sci Lett, 1986, 5(10): 1029-1032.
- [8] LI J, PAN Y B, QIU F G, et al. Synthesis of nanosized Nd:YAG powders via gel combustion[J]. Ceram Int, 2007, 33(6): 1047-1052.

- [9] LI J, PAN Y B, QIU F G, et al. Nanostructured Nd:YAG powders via gel combustion; the influence of citrate to nitrate ratio[J]. *Ceram Int*, 2008, 34(1): 141-191.
- [10] KANG Y C, CHUNGY S, PARK S B, et al. Preparation of YAG:Eu red phosphors by spray pyrolysis using a filter-expansion aerosol generator[J]. *J Am Ceram Soc*, 1999, 82(8): 2056-2060.
- [11] KANG Y C, LENGGO I W, PARK S B, et al. YAG:Ce particles pre-pared by ultrasonic spray pyrolysis[J]. *Mater Res Bull*, 2000, 35(5): 789-798.
- [12] 刘文斌, 潘裕柏, 李江, 等. 共沉淀法合成钕铝石榴石纳米粉体及透明陶瓷的制备[J]. *硅酸盐学报*, 2008, 36(3): 315-319.
- [13] 黄德馨, 张学建, 曾繁明, 等. 掺镱钕铝石榴石激光透明陶瓷纳米粉体的研究[J]. *人工晶体学报*, 2010, 39(1): 197-201.

Preparation of YAG nanometer powders by co-precipitation method

FENG Bin, LI Xiaoyan, LIU Juying, ZHOU Yao

Foshan Ceramic Research Institute, Foshan 528031, China

Abstract: In the paper, neodymium doped yttrium-aluminum garnet $\text{Nd}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Nd:YAG) nanometer powders were prepared by co-precipitation method, using yttrium nitrate, aluminum nitrate and neodymium nitrate as raw material, ammonium bicarbonate as precipitant, polyethylene glycol(PEG) as a dispersant. The effects of the types of dispersant and initial solubility of salt solution on the powders properties were investigated, the YAG powders were characterized by using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The results showed that the synthesized YAG powders were cubic crystal garnet structure. The prepared powders were uniformly dispersed and the particle size was about 50 nm. YAG particle size decreased with increasing initial solubility of the salt solution.

Key words: co-precipitation; YAG; dispersant