

基于快燃技术合成钇铝石榴石纳米粉体 及其性能表征

杨梨容¹ 李小伍^{1,2} 魏成富^{1*} 张 林² 唐 杰^{1,2} 陈肇威^{1,2}

(1.绵阳师范学院化学与化学工程学院,绵阳 621000;
2.中国工程物理研究院激光聚变研究中心,绵阳 621900)

摘 要 采用一种基于溶胶-凝胶法的快燃技术来合成钇铝石榴石(YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)前驱体纳米粉体,并将其与传统溶胶-凝胶法所制样品进行比较。结果表明:两种方法获得的 YAG 物相纯度基本一致。但是,快燃技术合成的 YAG 粉末形状单一,颗粒之间的连接较为松散,以软团聚为主,且颗粒粒径偏差小,其平均粒度为 63nm;而传统溶胶-凝胶法合成的 YAG 粉末形状非常不规则,种类繁多,颗粒之间的连接较为紧密,较多的呈现硬团聚的特征,且颗粒粒径也有较大的偏差,其平均粒度约为 85nm。

关键词 钇铝石榴石粉末,快燃技术,纯度,粒度

Synthesis and performance analysis of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ nanopowder by fast combustion method

Yang Lirong¹ Li Xiaowu^{1,2} Wei Chengfu¹ Zhang Lin² Tang Jie^{1,2} Chen Bowei^{1,2}

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Mianyang Normal University,
Mianyang 621000; 2.Research Center of Laser Fusion, CAEP, Mianyang 621900)

Abstract A process of fast combustion followed by sol-gel was applied to synthesize YAG nano-powders, and compared with another powders by conventional sol-gel method. It indicated that the purity of two kind powders were nearly coincident. On the other hand, YAG powder via sol-gel fast combustion method was dispersive and uniform. Nevertheless, its average size which had hardly disparity was about 63nm. But other powder average size which had a little disparity was approximately 85nm.

Key words yttrium alumininum garnet (YAG) powder, fast combustion method, purity, size

钇铝石榴石(YAG, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$)具有优异的光学性能和激光性质,可以通过 Nd^{3+} 掺杂而被用作激光材料^[1-2],而且已经获得了很好的性能^[3]。掺杂 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 等还可以用作超短余辉荧光粉,在等离子平板显示(PDP)、阴极射线管(CRT)和发光二极管(LED)等方面用途甚广^[4-6]。不过,无论掺杂与否,所制备的粉末纯度、粒度和分散性均是不得不考虑的重要指标。

目前,制备 YAG 粉末的方法较多,总体分为固相法^[7]和液相法两种,主要有高能球磨、溶胶-凝胶^[8]和共沉淀等方法。固相法是由固体氧化物煅烧

反应生成,而液相法是由盐形成溶液,使得离子在分子水平上接触,反应距离缩短,所需要的能量也减少,从而降低了反应温度,使反应更加容易进行。还有一种介于固相和液相之间的方法,就是燃烧法^[9-10]。一般的燃烧法是将固态的盐与有机还原剂添加少量溶剂(一般是蒸馏水)混合,再将蒸馏水蒸发掉,溶液由液态变为溶胶态,再变为凝胶态。在凝胶态下升高到一定温度燃烧,再将燃烧所得粉末在较高的温度下煅烧即得到 YAG 前驱体粉末。该法相对较为简便,实施亦容易,因此较多的研究者均采用此法进行实验,但是,在实施过程中产物的影响因

基金项目:四川省教育厅青年项目(16ZB0320)

作者简介:杨梨容(1983-),女,硕士,讲师,主要研究方向为无机复合材料。

联系人:魏成富(1956-),男,教授,主要研究方向为高性能结构材料。

素较多,得到各方面性能良好的物质还是有一定的难度。为此,很多研究者对实验方法进行了改进,并取得了一定的成果^[10-11]。如谢慧财等^[11]采用超临界技术,王絮等^[12]采用机械力化学法,都取得了较好的效果。而刘振等^[13]采用一种快速溶胶-凝胶法制备了 YAG:Ce³⁺ 荧光粉,并与常规溶胶-凝胶法进行了对比,证明该荧光粉物相与传统溶胶-凝胶法基本一致,但是结晶性能、形貌、激发与发射光谱均优于传统溶胶-凝胶法。不过,该研究者没有指出其快速溶胶-凝胶法与传统的溶胶-凝胶法有何区别,并且没有从理论上分析其速度有多快。此外,李彬等^[14]采用快速升温方法制备了 Al₂O₃/YAG 共晶陶瓷,热量来源是 Ti 和 C 的燃烧反应,其实际上为固相法制备陶瓷块体,效果虽然较好,但也没有对热传递过程进行理论上的分析。

因此,本研究在课题组前期工作的基础上^[9,15],即基于凝胶燃烧,采用一种新的快燃技术来合成 YAG 粉末,与常规工艺结果进行对比分析,并从理论上分析了该法的可行性和技术优势。

1 实验部分

1.1 原料

Y(NO₃)₃·6H₂O; Al(NO₃)₃·9H₂O; 柠檬酸(分析纯)。

1.2 样品的制备

将高纯 Y(NO₃)₃·6H₂O 和 Al(NO₃)₃·9H₂O 按 Y₃Al₅O₁₂ 的化学计量比配料,再与柠檬酸按照 6:5 的质量比混合,加入适量蒸馏水于 70℃ 加热,300r/min 搅拌使其完全溶解后,继续加热搅拌待其水分完全蒸发,继续干燥使得样品成为白色粉末,所得产物均匀分为两份。

将上述一份样品直接放入 900℃ 的马弗炉中,保温煅烧 2h,得到的 YAG 粉末,记做 1[#] 样品;另一份样品置于马弗炉中,以 10℃/min 的速率升温至 900℃ 后,保温煅烧 2h,得到的 YAG 粉末,记做 2[#] 样品。其中 1[#] 样品为快燃技术所制样品,2[#] 样品为传统技术所制样品。

1.3 测试与表征

采用差热分析仪(TGA-DSC, NETZSCH STA 449c 型,德国耐驰公司)测量前驱体的差热-热重曲线;采用 X 射线衍射仪(XRD, X'Pert PRO 型,荷兰帕纳科公司)对样品进行物相分析;采用扫描电子显微镜(SEM, S-4200 型,日立日立公司)表征粉体形貌。

2 结果与讨论

2.1 样品在炉内的受热情况分析

按照前述的实验过程,对于快速煅烧样品而言,炉内初始温度为 900℃,将处于室温下的样品突然放入炉中,其将在极短的时间内升温至 900℃,并且处于坩埚内的粉末样品所受到的热辐射是均匀的。

另一方面,炉子加热时,总会与周围的环境有热交换,即温度会有波动。但是就样品所处的小区域而言,可以认为是封闭的,始终为 900℃,因此其热扩散率(α , m²/s)可由式(1)计算而得^[14]。

$$\alpha = KL^2t^{-1/2} \quad (1)$$

式中, L 为试样厚度, m; $t^{1/2}$ 为试样背面温度升到最大值的 1/2 所需的时间, s; K 为常数,在试样无热损失时,恒为 0.139。

放在坩埚中的样品是 YAG 前驱体粉末,经过一定的烘干后,其成分及比例较为复杂。初始加入药品为柠檬酸、硝酸钇、硝酸铝及蒸馏水,混合均匀后搅拌蒸发,水的量减少,从而由溶液至溶胶再到凝胶,最后干燥成为粉末,基本上就为只有柠檬酸、硝酸钇和硝酸铝的均匀混合物。因此当加热时,各个离子是有限的,温度升高亦均匀进行^[16],由此,温度升高时间与升温距离见式(2)。

$$t = \frac{x^2}{A^2D} \quad (2)$$

式中, t 为扩散时间, s; x 为扩散深度, m; D 为扩散系数; A 为高斯分布常数。

由式(2)可知,扩散时间与样品厚度的平方成正比,其结果与式(1)一致。本实验中样品处于坩埚中,加热是从炉腔的左右侧进行的,因此,仅考虑坩埚腔体的一侧即可(见图 1)。

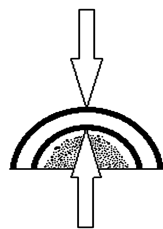


图 1 坩埚剖视图

图 1 中的粉末样品不是直接接受到炉子的热辐射,而是通过介质坩埚。坩埚被加热后,对于粉末样品而言,主要是以热传导的方式进行。对于坩埚,其热扩散率(α)由式(3)表示^[16-17]。

$$\alpha = \frac{\lambda}{\rho C_p} \times 100\% \quad (3)$$

式中, λ 为导热系数, $W/(m^2 \cdot K)$; ρ 为密度, kg/m^3 ; C_p 为比热, $J/(kg \cdot K)$ 。

C_p 可由式(4)计算。

$$C_p = \frac{Q}{M(T_m - T_a)} \quad (4)$$

式中, Q 为试样吸收的能量, J ; M 为质量, kg ; T_m 为最终温度, K ; T_a 为初始温度, K 。

各温度之间的关系由式(5)表示。

$$\frac{T_s - T_c}{T_c - T_0} = \frac{4}{\pi} \left(e^{-\pi^2 \frac{\alpha \tau}{L^2}} - \frac{1}{3} e^{-9\pi^2 \frac{\alpha \tau}{L^2}} + \frac{1}{5} e^{-25\pi^2 \frac{\alpha \tau}{L^2}} - \frac{1}{7} e^{-49\pi^2 \frac{\alpha \tau}{L^2}} \dots \right) \quad (5)$$

式中, T_s 为炉内环境温度, K ; T_c 为中心层温度, K ; T_0 为样品初始温度, K ; $\frac{\alpha \tau}{L^2}$ 为傅里叶准数; e 为 2.718; L 为试样厚度, m ; τ 为时间, s 。

式(5)在收敛的情况下, 取对数整理后得到式(6)。

$$\frac{T_s - T_c}{T_c - T_0} = \frac{8}{\pi^2} \left(e^{-\pi^2 \frac{\alpha \tau}{L^2}} - \frac{1}{9} e^{-9\pi^2 \frac{\alpha \tau}{L^2}} + \frac{1}{25} e^{-25\pi^2 \frac{\alpha \tau}{L^2}} - \frac{1}{49} e^{-49\pi^2 \frac{\alpha \tau}{L^2}} \dots \right) \quad (6)$$

与式(5)一致, 在收敛时, 整理后与式(5)相比, 得到式(7)。

$$T_a = T_s - \frac{2}{\pi} (T_s - T_c) \quad (7)$$

即, 当样品中心层温度与炉内的环境温度一致时, 样品的整体瞬时温度将与炉温一致。实验中的坩埚为刚玉, 传热极快, 并且厚度很薄, 为 0.3mm, 因此与前驱体粉末样品整体温度达到一致的时间相比, 其传热时间可以忽略。而粉末温度一致的时间, 按照式(1)和(2)的分析, 与粉末在坩埚内形成的柱体直径的平方成正比, 此外还与 3 种混合物柠檬酸、硝酸钇和硝酸铝的热扩散率有关, 而温度升高到 600℃ 时, 柠檬酸已经燃烧, 带来的热量也可以提高热传导速度, 因此坩埚内的热传递在数秒之内即可完成。

2.2 TGA-DSC 分析

样品煅烧之前的 TGA-DSC 曲线见图 2。由图可知, 在 120~160℃ 之间, 样品的失重最多, 大约为 26%, 而在 190℃ 以下, 样品的总失重只有 34.47%。这时, 主要是 Al 和 Y 的硝酸盐及柠檬酸失去结晶水, 其后样品的失重则大大变缓^[8,11]。在 190~360℃ 之间失重约为 13.17%, 这是由于柠檬酸燃烧造成的。360~540℃ 之间的失重为 5.21%, 对应于硝酸盐的分解。而 540~900℃, 样品失重达到

18.07%, 这是由于 YAP($YAlO_3$)、YAM($Y_4Al_2O_9$) 和 YAG 相的生成引起的。

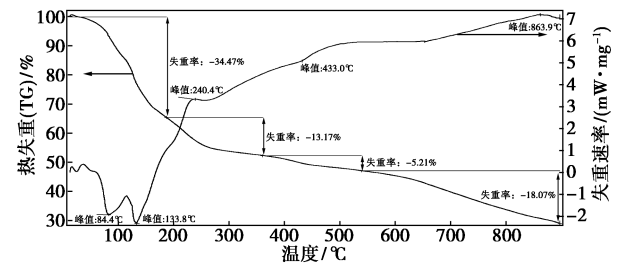


图2 前驱体粉末的 TGA-DSC 曲线图

根据以上分析, 样品的总失重为 70.92%, 主要是由于结晶水的失去、柠檬酸的燃烧和硝酸盐的分解造成的。而到 840℃ 以上, 粉末失重明显变缓。

由图中 DSC 曲线可知, 在 240.4℃ 有一个放热峰, 为柠檬酸的燃烧。863.0℃ 也有一个明显的放热峰, 这是 YAG 相形成而放热, 不过, 热分析测试一般存在滞后效应, 因此形成 YAG 的温度应该在 850℃ 左右。

2.3 XRD 分析

图 3 为 1# 样品和 2# 样品的 XRD 谱图。由图可知, 经过和 JCPDS 卡 PDF # 16-0219 比较, 该晶相为六方晶相, 属于 P63/mmc 空间群, 为 YAG。两种方式制备的粉末都得到了较纯的 YAG 相, 说明在制备高纯 YAG 相的过程中, 两种方式都是可行的^[18-19]。这与刘振等^[13]采用快速溶胶-凝胶法制备的 YAG:Ce³⁺ 荧光粉与常规溶胶-凝胶法得到的粉末物相结果一致。因此, 可以认为, 无论采用哪一种快速方法, 对制备陶瓷前驱体粉末的物相没有影响。

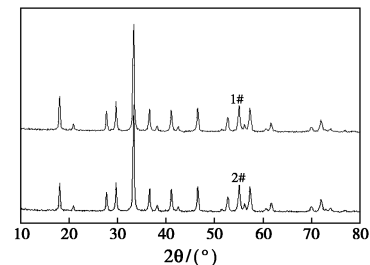


图3 1# 样品和 2# 样品的 XRD 谱图

2.4 SEM 分析

图 4 为 1# 样品和 2# 样品的 SEM 图。由图可见, 1# 样品的晶粒度较为均匀, 有部分团聚也较为松散, 为软团聚, 而 2# 样品的离散性较大, 团聚体也较为紧密。不仅如此, 2# 样品的粉末形状还较为复

杂,多为两个或者多个粉末连成一片,呈直条状或者曲条状。而 1[#] 样品的粉末基本上没有这些情况出现,其粒度最小低于 50nm,一般在 100nm 之内,平均粒度约为 63nm。但是 2[#] 样品的粉末分散性较大,均一性也较差,其较小的粉末粒度亦为 50nm 左右,而更多的是超过 100nm 的较粗颗粒,平均粒度约为 85nm。

由此可见,快燃技术有利于粉末的分散性和粉末外形的单一性。一些文献表明^[2,10,12],匀速升温至凝胶燃烧而得到的粉末有的分散性和外形也比较单一,但是根据其结果分析,其一致性较弱。

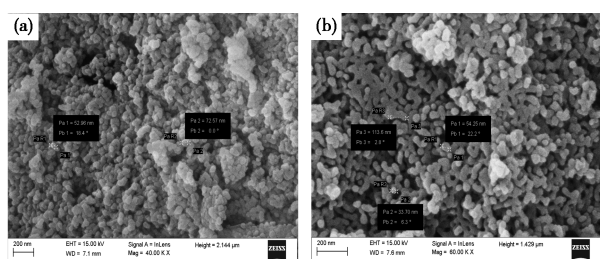


图 4 1[#] 样品(a)和 2[#] 样品(b)的 SEM 图

3 结论

作为一种较为新颖的方法,快燃技术可以较好地制备出 YAG 粉体,且由该法制备的 YAG 粉末颗粒间偏差较小,平均粒度为 63nm,其分散性较好,粉末间的接触较为松散,以软团聚为主,基本上看不到有硬团聚存在。此外,其纯度也较高,并且其粉末的形状较为简单。

由传统溶胶-凝胶法制备的 YAG 粉末颗粒间偏差较大,平均粒度约为 85nm,且粉末间接触较为紧密,分散性较差,团聚较多。有数个粉末凝聚的长条或者曲条状连接体,显示为相对稳定的硬团聚,整体形状多样,较为复杂。

参考文献

- [1] Sokol M, Kalabukhov S, Kasiyan V. Mechanical, thermal and optical properties of the SPS-processed polycrystalline Nd:YAG[J]. Optical Materials, 2014, 38: 204-210.
- [2] Chong J Y, Zhang Y L, Wagner B K. Co-precipitation synthesis of YAG:Dy nanophosphor and its thermometric properties[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 581(25): 484-487.
- [3] 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, 22(8): 1930-1934.
- [4] Boukerika A, Guerbous L, Brihi N. Ce-doped YAG phosphors prepared via sol-gel method: effect of some modular parameters[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2014, 614(25): 383-388.
- [5] Wang Likai, Zhao Fenghua, Zhuang Jianle. A facile route to Ce³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ phosphors and their photoluminescent properties[J]. Materials Letters, 2014, 120(1): 163-165.
- [6] 李永绣, 闵宇霖, 周雪珍. 有机-无机杂化凝胶法合成 YAG:Ce³⁺ 荧光粉的包膜及其稳定性[J]. 无机化学学报, 2003, 19(11): 1169-1174.
- [7] Song Zhen, Liao Jing, Ding Xianlin. Synthesis of YAG phosphor particles with excellent morphology by solid state reaction[J]. Journal of Crystal Growth, 2013, 365(15): 24-28.
- [8] 张华山, 苏春辉, 韩辉, 等. 柠檬酸-凝胶燃烧法制备钇铝石榴石(Y₃Al₅O₁₂)纳米粉体的研究[J]. 材料开发与应用, 2005, 20(3): 5-8.
- [9] 李小伍, 张林, 唐杰, 等. 凝胶燃烧法低温合成钇铝石榴石纳米粉体及其表征[J]. 中国粉体技术, 2011, 17(5): 41-44.
- [10] Zhao Dong, Coyle Thomas W, Chien Ken. Phase composition and microstructure of yttrium aluminum garnet (YAG) coatings prepared by suspension plasma spraying of Y₂O₃-Al₂O₃ powders[J]. Surface and Coatings Technology, 2013, 235(25): 303-309.
- [11] 谢慧财, 杨儒, 秦杰, 等. 超临界流体干燥技术制备 Nd:YAG 纳米粉体及透明陶瓷[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2013, 40(6): 57-61.
- [12] 王絮, 王修慧, 赵国权, 等. 机械力化学法制备 YAG 粉体的研究[J]. 粉末冶金技术, 2014, 32(1): 55-58.
- [13] 刘振, 焦恒. 快速溶胶-凝胶法制备 YAG:Ce³⁺ 荧光粉及表征[J]. 光谱实验室, 2013, 30(5): 2692-2695.
- [14] 李彬, 项铭禹, 包晗, 等. 利用燃烧反应快速升温方法制备 Al₂O₃/YAG 共晶陶瓷[J]. 科学通报, 2015, 60(3): 322-327.
- [15] 李小伍, 张林, 唐杰, 等. 溶剂对溶胶-凝胶燃烧法合成 YAG 粉体的影响[J]. 化工新型材料, 2012, 40(3): 69-72.
- [16] 查超麟. 快速热扩散炉及快速扩散的研究[D]. 昆明: 云南师范大学太阳能研究所, 2003.
- [17] 姚钟尧, 姚耀文. 不稳定法测定热扩散系数及其测定仪[J]. 特种橡胶制品, 1989(3): 61-64.
- [18] 马飞, 曹林洪, 蒋晓东, 等. 不同加料方式对共沉淀法制备 YAG 纳米粉体的影响[J]. 人工晶体学报, 2013, 42(2): 262-268.
- [19] 宋琼, 苏春辉, 张洪波, 等. 均相沉淀法制备掺钕钇铝石榴石(Nd:YAG)纳米粉体[J]. 功能材料, 2013, 44(12): 1821-1824.

收稿日期: 2017-02-24