

Ti:Al₂O₃ 纳米粉体的共沉淀法合成及表征

米晓云 徐圣楠 刘如浩 张庆超 张希艳*

(长春理工大学材料科学与工程学院, 长春 130022)

摘要: 本文采用共沉淀法合成了 Ti:Al₂O₃ 纳米粉体。利用热重/差热(TG/DTA)/X 射线衍射(XRD)/红外光谱(FTIR)/扫描电镜(SEM)以及能谱(EDS)等分析方法对合成的 Ti:Al₂O₃ 纳米粉体进行了表征。结果分析表明:前驱体在 1 200 ℃下,保温 1 h 可以得到纯的 α-Al₂O₃ 晶相;粉体的粒径均匀、分散性好,平均粒径在 25~50 nm 之间。

关键词: Al₂O₃; 共沉淀法; 纳米粉体; Ti 掺杂

中图分类号: O614.61+1; O614.3+1; TF122.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2011)12-2401-04

Synthesis and Characterization of Ti:Al₂O₃ Nano-Powders by Co-Precipitation Method

MI Xiao-Yun XU Sheng-Nan LIU Ru-Hao ZHANG Qing-Chao ZHANG Xi-Yan*

(School of Material Science and Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: In this paper, Ti:Al₂O₃ nano-powders were prepared by the co-precipitation method for the first time. The nano-powders were characterized by TG/DTA, FTIR, XRD, TEM and EDS techniques. The results indicate that the pure α-Al₂O₃ phase can be obtained when the precursors were calcined at 1 200 ℃ for 1 h. The powders were 25~50 nm in size with well dispersed and narrow distributed spherical morphology.

Key words: Al₂O₃; co-precipitation method; nano-powders; Ti doping

钛宝石晶体(Ti:Al₂O₃)具有可调范围宽(700~1 100 nm)、高饱和通量、大的峰值增益截面、高热导率、高激光损伤阈值、高硬度、物化性能稳定等特点,是目前综合性最好、应用最广泛的可调谐激光材料,是当前国际上公认的最理想的飞秒超快激光晶体^[1]。更高功率和强度的激光器件的获得,目前通常采用钛宝石晶体和掺 Nd 的玻璃作为混合增益介质,可以达到 pW 以至更高的峰值输出。但单晶制作成本很高,高掺杂困难,生长单晶尺寸也受到很大限制,使得更大的激光输出难以实现,这样大功率小型化的钛宝石激光器的发展受到限制^[2]。Al₂O₃ 透明陶瓷的制备成本低、生产效率高、激活离子掺杂浓度高,并可以制得大尺寸和形状复杂的样品。所以若能利用 Ti:Al₂O₃ 透明陶瓷代替单晶激光材料,其意义非常重大。目前 Ti:Al₂O₃ 透明陶瓷性能研究

还很少,只有日本学者 Murotani^[3]对掺 Cr³⁺的 Al₂O₃ 的做过一些基础性的研究,提出 Al₂O₃ 透明陶瓷作为激光介质的可能性。国内杨秋红等^[4]报道了采用固相法制备的 Ti:Al₂O₃ 陶瓷以及光谱性能,陶瓷的发射谱线与钛宝石单晶的相吻合,这证实 Ti:Al₂O₃ 透明陶瓷代替单晶激光材料具有一定的可行性。

要制备透明陶瓷需要有性能优异的超细粉体原料,要求这种粉体颗粒细小、均匀、无团聚、分散性能好、形状规则。目前,透明陶瓷用粉体的制备方法主要有:溶胶-凝胶法^[5-7]、共沉淀法^[8-11]、低温燃烧法^[13-15]、水热合成法^[16-19]等。其中,共沉淀法是一种方法简单、成本低廉、易于控制无机体系的方法。

本工作首次采用共沉淀法制备 Ti:Al₂O₃ 纳米粉体,对合成出的前驱体及纳米粉体进行了表征,这为进一步制备 Ti:Al₂O₃ 激光透明陶瓷及性能研究奠

收稿日期:2011-07-01。收修改稿日期:2011-08-31。

国家级大学生创新性实验计划(No.2010A0634)和吉林省科技发展计划(No.20090348)资助项目。

*通讯联系人。E-mail:xiyzhang@126.com; Tel:0431-85583147

定了基础。

1 实验部分

1.1 样品制备

采用 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ (A.R.)、氨水 (A.R.)、硫酸铵 (A.R.)、硝酸 (A.R.) 等为原料。按 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的质量比为 0.5:123.5 称取原料,即按 Ti 离子在 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体中的质量含量为 0.5% 称取适量的 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 溶于乙醇中,加入稀硝酸调节使 $\text{pH}=1.5$,制成澄清溶液;称取适量 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中,调节 $\text{pH}=1.5$,将两种金属盐溶液在磁力搅拌器上充分混合;向 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氨水中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,加入量为硝酸盐总物质的量的 8%;利用反向滴定法将盐混合溶液滴入氨水溶液中,并迅速搅拌(滴定速度小于 $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,搅拌速度保持在 $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$),同时保证 $\text{pH}=9.0$;滴定结束后,老化 2 h;然后用蒸馏水清洗 3 次,再用无水乙醇清洗 3 次;前驱体在烘箱中 100°C 干燥、研磨,之后装入坩埚内在 $1100\sim 1300^\circ\text{C}$ 的不同温度下煅烧,得最终纳米粉体。

1.2 性能表征

采用美国 TA 公司 SDT2960 型热分析仪测试前驱粉体的 TG-DTA 曲线(差热灵敏度 0.001°C ;天平灵敏度 $0.1 \mu\text{g}$);采用日本理学 D/max-ⅡB 型 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测试样品的物相组成,辐射源 $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15418 \text{ nm}$,X 射线管压为 40 kV ,管流为 20 mA ,扫描速度为 $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步长为 0.02° ;利用 Nicolet 公司生产的 Magna2560 型红外光谱仪(液氮冷却的 MCT 检测器)对样品进行测量;采用日本电子 JSM-6701F 的场发射扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)测试分析样品的形貌(加速电压 10 kV);采用牛津 INCA Energy 250 能谱(energy dispersive X-ray spectrometer, EDS)仪对样品进行成分分析。

2 结果与讨论

2.1 前驱体的 TG-DTA 分析

图 1 为氨水做沉淀剂得到前驱体的 DTA-TG 曲线。由图可见,失重发生分为 3 个阶段:在 300°C 以下前驱体失重最多,约占总质量 25%,对应 92°C 和 288°C 2 个吸热峰,主要是由于结合较弱的吸附水和结晶水、 NO_3^- 排除与分解造成的, $300\sim 500^\circ\text{C}$ 温度区间的失重变缓,约占总质量 25%,这主要是与铝、

钛结合较为牢固的 OH^- 分解所致,并对应着 447°C 左右的吸热峰; $540\sim 1014^\circ\text{C}$ 的失重约占总质量的 5% 左右,主要对应 SO_4^{2-} 的分解;而在 1170°C 左右有 1 个小的放热峰,主要是 Al_2O_3 晶型转变引起的。

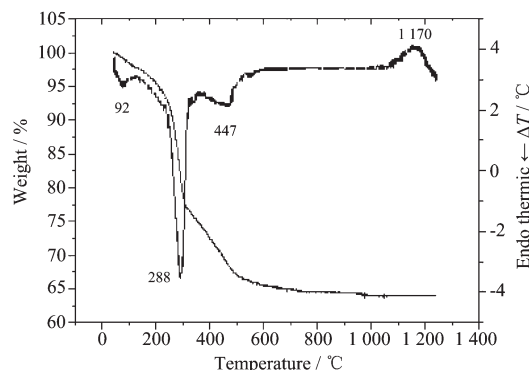


图 1 氨水做沉淀剂得到前驱体的 DTA-TG 曲线

Fig.1 DTA-TG curves of the precursors precipitated by ammonia water

2.2 前驱体的 FTIR 分析

图 2 为前驱体的红外吸收图谱。

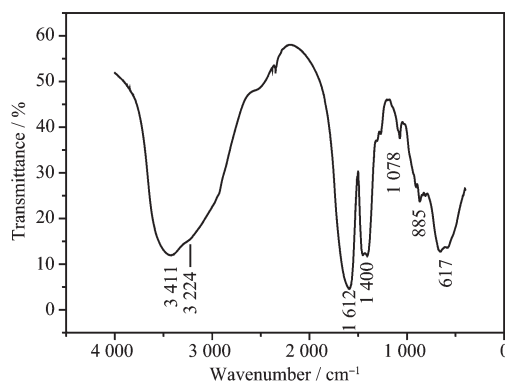


图 2 氨水做沉淀剂得到前驱体的红外吸收图谱

Fig.2 FTIR spectrum of the precursors precipitated by ammonia water

由图可知 3411 cm^{-1} 宽吸收带和 1612 cm^{-1} 吸收带分别对应吸附水中的 OH^- 基的伸缩振动和弯曲振动, 3224 cm^{-1} 处的吸收谱带是由于 NH_4^+ 离子的存在, 1400 cm^{-1} 和 885 cm^{-1} 处的吸收带对应于 NO_3^- 的振动, 1078 cm^{-1} 吸收带对应着 SO_4^{2-} 的振动吸收, 617 cm^{-1} 处的吸收谱带是由于 Al-O 的振动结果;由此可以推断前驱体的组成为含结晶水的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和硝酸盐、硫酸盐的混合物。由于 Ti 离子掺杂较少,所以没有检测到相应的吸收带。

2.3 样品的 XRD 分析

图 3 为前驱体在不同温度下保温 1 h 的 XRD 图。由图可见,在温度为 1100°C 时,物相组成为 α

相和 γ 相,说明此时没有全部转变为 α 相。当温度为 1 200、1 300 $^{\circ}\text{C}$ 时, γ 相已完全转变为 α 相,说明在高于 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 下进行煅烧,完全可以转化为 α 相,这与 DTA-TG 分析是一致的,主晶相与 PDF(No.74-0323) 标准卡片比对相符。此时的晶胞参数 $a=b=0.476\ 09\ \text{nm}$, $c=1.298\ 777\ \text{nm}$ (未掺任何离子的 α -Al₂O₃ 晶胞参数 $a=b=0.475\ 427\ 8\ \text{nm}$, $c=1.298\ 612\ \text{nm}$),晶胞参数增加($R_{\text{Al}^{3+}}=0.053\ 9\ \text{nm}$, $R_{\text{Ti}^{4+}}=0.068\ \text{nm}$)。但 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 和 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 的峰值强度略有不同,1 300 $^{\circ}\text{C}$ 的峰值高于 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 。说明 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 时 α 相晶粒尺寸大于 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时的,即随着温度的升高,晶粒已经开始长大。

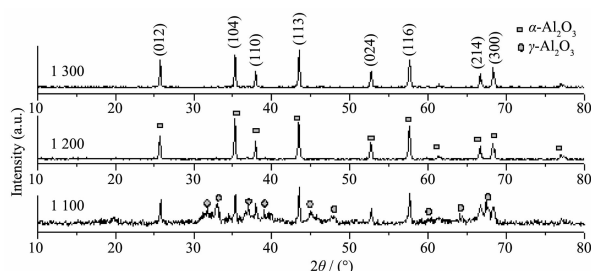


图 3 不同温度煅烧粉体的 XRD 图

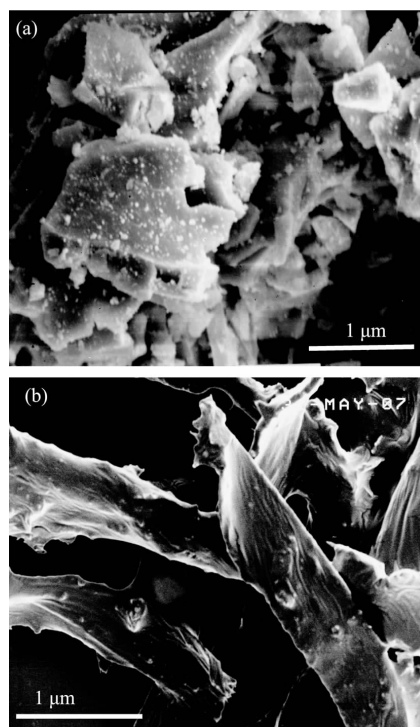
Fig.3 XRD patterns of the calcined at different temperatures powders

样品的晶粒尺寸用 XRD 峰的半高宽并根据 Scherrer 公式 $d=K\lambda/(B\cos\theta)$ 估算。式中, d 为粒径, λ 为 Cu 靶 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 的权重平均值 $0.154\ 184\ \text{nm}$, θ 为半衍射角, B 为主峰半峰宽所对应的弧度值, K 为常数,取 0.89。根据 Scherrer 公式,利用 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 时的不同衍射峰所对应晶面的计算结果得出晶粒尺寸平均值为 39 nm。而 1 300 $^{\circ}\text{C}$ 时的为 41 nm。由于 Ti 离子掺入量少,并进入到 α -Al₂O₃ 晶格,所以未检测到其相应的衍射峰。

2.4 前驱体和 Ti:Al₂O₃ 纳米粉体的 SEM 分析

(NH₄)₂SO₄ 的添加可以得到分散性良好的 Ti:Al₂O₃ 纳米粉体。SO₄²⁻ 离子添加后,由于静电引力的作用,吸附在双电层周围,据有关文献^[20-21]报道,SO₄²⁻ 能够吸附在沉淀先驱物的表面上,这种吸附属于化学吸附,不能在以后的清洗过程中加以除去。通常情况下,因为吸附于粒子表面,并且分解温度很高,在先驱沉淀物随后的煅烧过程中阻碍表面扩散的进行,防止颗粒间因煅烧而产生的团聚现象发生,因而在制备过程中易于得到粒度均匀、分散性和流动性良好的纳米粉体。

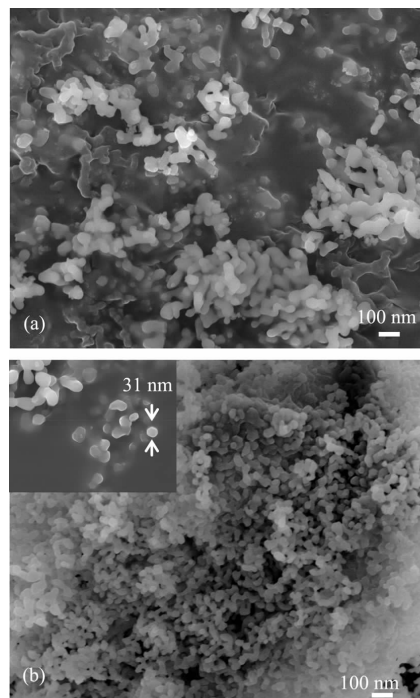
图 4 为 (NH₄)₂SO₄ 对前驱体分散状态影响的



(a) Precursors obtained in the solution without (NH₄)₂SO₄;
(b) Precursors obtained in the solution with (NH₄)₂SO₄

图 4 前驱体的 SEM 形貌

Fig.4 SEM images of the precursors



(a) Precursors obtained in the solution without (NH₄)₂SO₄;
(b) Precursors obtained in the solution with (NH₄)₂SO₄

图 5 前驱体在 1 200 $^{\circ}\text{C}$ 保温 1 h 粉体的 SEM 形貌
Fig.5 SEM images of the precursors calcined at 1 200 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h

SEM。从中可以看出,未加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的样品(a)呈现片层状,而加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (b)样品呈条带状, SO_4^{2-} 将前驱粉体包裹,可以有效的防止样品在煅烧时产生团聚,提高粉体的分散性。图 5 为 $1\,200\,^\circ\text{C}$ 保温 1 h 的 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 粉体的 SEM 图,经 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 分散处理的粉体分散性明显提高,粒子平均尺寸范围在 $25\sim 50\text{ nm}$ 之间。与 XRD 法测得结果吻合。

2.5 能谱分析

图 6 为 $1\,200\,^\circ\text{C}$ 保温 1 h 样品能谱图。样品中元素含量如表 1。可以看到 Ti 离子在样品中的原子分数达到 0.2%,质量分数为 0.49%,表明本实验制备的样品中含有 Ti 离子。

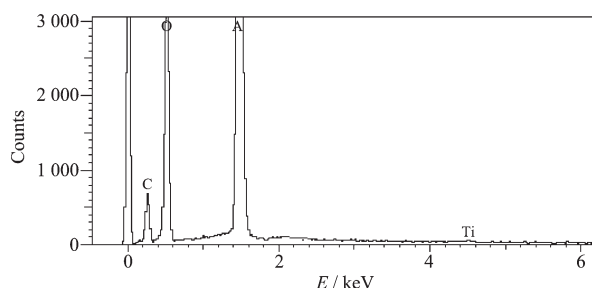


图 6 样品能谱图

Fig.6 EDS pattern of the sample

表 1 样品中元素含量

Table 1 Element contents of the sample

Elements	Element / wt%	Atom / %
O	47	60.04
Al	52.51	39.76
Ti	0.49	0.2
Total	100	100

3 结 论

以氨水为沉淀剂,采用共沉淀法合成了 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体。通过 TG/DTA、XRD、SEM、能谱等分析手段对反应过程、所得产物形貌和物相进行了分析。XRD 分析表明,前驱体在 $1\,200\,^\circ\text{C}$ 下保温 1 h 完全转化为纯 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相;由于 Ti 离子进入到 Al_2O_3 的晶格中,使 Al_2O_3 的晶胞参数变大。能谱分析证明了纳米粉体中 Ti 离子的存在。SEM 分析表明,由于 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的分散处理,使得前驱体呈现条带状,煅烧后的 $\text{Ti}:\text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉体分散性较好,无明显团聚发生,晶粒尺寸为 $25\sim 50\text{ nm}$,结晶良好。

参考文献:

- [1] Moulton P F. *J. Opt. Soc. Am. B*, **1986**,**3**(1):125-131
- [2] Yanakawa K, Aoyama M, Matsuoka K, et al. *Opt. Lett.*, **1998**,**23**(18):1468-1470
- [3] Murotani H, Mituda T, Wakaki M, et al. *Jpn. Appl. Phys.*, **2000**,**39**:2748-2749
- [4] YANG Qiu-Hong(杨秋红), ZENG Zhi-Jiang(曾智江), XU Jun(徐军), et al. *Acta Phys. Sin.(Wuli Xuebao)*, **2006**,**55**(6):2726-2729
- [5] Yoldas B E. *J. Mater. Sci.*, **1975**,**10**:1856-1860
- [6] Wolfrum S M. *J. Mater. Sci. Lett.*, **1987**,**6**:706-708
- [7] ZHANG Le(张乐), WANG Hong-Zhou(王洪洲), XU Nai-Cen(许乃岑), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(7):1249-12541
- [8] Wang H Z, Gao L, Niihana K. *Mater. Sci. Eng.*, **2000**,**A288**(1):1-4
- [9] WANG Neng-Li(王能利), LEI Dong(雷东), ZHANG Xi-Ya(张希艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(8):1408-1413
- [10] XIE Jian-Jun(谢建军), SHI Yin(施鹰), HU Yao-Ming(胡耀铭), et al. *J. Inorg. Mater.(Wuji Cailiao Xuebao)*, **2009**,**24**(1):79-82
- [11] ZHANG Jun-Wen(张俊文), TAN Ning-Hui(谭宁会), LIU Ying-Liang(刘应亮), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2010**,**26**(2):229-232
- [12] MI Xiao-Yun(米晓云), ZHANG Xi-Ya(张希艳), LU Xin(卢歆), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2007**,**23**(10):1819-1823
- [13] Kingsley J J, Patil K C. *Mater. Lett.*, **1988**,**6**(11/12):427-432
- [14] LI Wen-Xia(李汶霞), YIN Sheng(殷声). *J. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Xuebao)*, **1999**,**27**(1):71-76
- [15] WANG Neng-Li(王能利), WANG Kun(王坤), YANG Liu(杨柳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2011**,**27**(4):619-624
- [16] HOU Lei(侯磊), HOU Yu-Dong(侯育冬), SONG Xue-Mei(宋雪梅), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2006**,**22**(3):563-566
- [17] ZHAO Xiao-Hua(赵晓华), LOU Xiang-Dong(娄向东), LI Xin-Li(李新莉). *J. Synth. Cryst.(Rengong Jingti Xuebao)*, **2011**,**40**(3):694-699
- [18] MA Mai-Xia(马麦霞), ZHANG Guang-Xia(张光霞). *Bull. Chin. Ceram. Soc.(Guisuanyan Tongbao)*, **2010**,**29**(1):107-111
- [19] PENG Jian-Hong(彭建洪), ZHU Gang-Qiang(朱刚强), WANG Juan(王娟), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.(Wuji Huaxue Xuebao)*, **2009**,**25**(6):1067-1072
- [20] Ramanathan S, Roy S K, Bhat Y J. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2001**,**20**:2119-2121
- [21] HANG Shun-Li(郝顺利), WANG Xin(王新), CHUI Yin-Fang(崔银芳), et al. *J. Synth. Cryst.(Rengong Jingti Xuebao)*, **2006**,**35**(2):342-346