



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102311138 A

(43) 申请公布日 2012. 01. 11

(21) 申请号 201110223849. 1

(22) 申请日 2011. 08. 05

(71) 申请人 南京信息工程大学

地址 210044 江苏省南京市浦口区盘城新街
114 号

(72) 发明人 苏静 姚义俊 徐林华 王玲
王楚钦 季羽庆

(74) 专利代理机构 南京经纬专利商标代理有限公司 32200

代理人 李纪昌

(51) Int. Cl.

C01F 17/00 (2006. 01)

B82Y 30/00 (2011. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

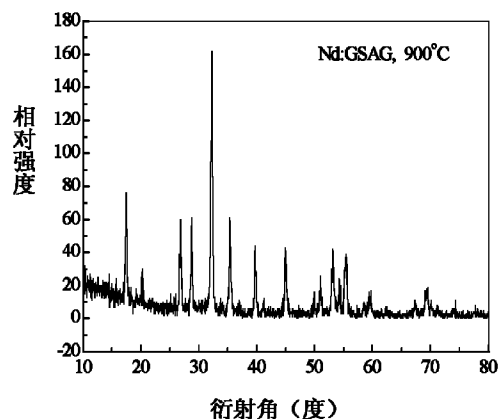
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

掺钕钐铝石榴石纳米粉体的制备方法

(57) 摘要

掺钕钐铝石榴石纳米粉体的制备方法, 步骤为:a. 配制 $Gd(NO_3)_3$ 、 $Nd(NO_3)_3$ 、 $Sc(NO_3)_3$ 、 $Al(NO_3)_3$ 溶液;b. 称取 NH_4HCO_3 , 用水溶解, 在反应器内先加入体积占反应器 1/10 的碳酸氢铵溶液;c. 将硝酸盐和碳酸氢铵同步、同速滴加到反应器内并对反应器内溶液进行充分的搅拌;d. 反应器内得到白色糊状物, 并进行离心沉淀, 收集离心管底部沉淀, 然后再将沉淀先后分散于乙醇溶液、水中, 进行再次沉淀;e. 收集经离心沉淀后的前驱物粉体, 烘干并研磨;f. 收集研磨后的粉体, 放入马弗炉进行煅烧, 获得目标粉体。合成原理及操作过程简单, 烧结温度和烧结时间较短, 降低了合成成本。



1. 掺钕钐钪铝石榴石纳米粉体的制备方法,其特征在于步骤为:

a、配制 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液并混合,使得混合溶液中金属离子摩尔比 $\text{Gd}^{3+}:\text{Nd}^{3+}:\text{Sc}^{3+}:\text{Al}^{3+} = (3-3x):3x:2:3$,其中 $x = 0.01、0.015$ 或 0.02 ;

b、称取 NH_4HCO_3 ,用水溶解,配制得到摩尔浓度为步骤 a 配制的混合溶液中总的金属离子摩尔浓度的 3 ~ 4 倍的 NH_4HCO_3 溶液,在反应器内先加入占反应器体积 1/10 的碳酸氢铵溶液,且调节 pH 值为 8 ~ 9;

c、在酸、碱滴定管中分别放入步骤 a 配制的硝酸盐溶液和步骤 b 配制的碳酸氢铵溶液,将等体积的硝酸盐和碳酸氢铵同步、同速滴加到反应器内并对反应器内溶液进行充分的搅拌;

d、反应器内得到白色糊状物,将糊状液体以 3000r/min 的速度进行离心沉淀,收集离心管底部沉淀,然后再将沉淀先后分散于乙醇溶液、水中,进行再次沉淀;

e、收集经离心沉淀后的前驱物粉体,在 120℃ 下烘干并研磨;

f、收集研磨后的粉体,放入马弗炉进行煅烧,在 900 ~ 1000℃ 恒温 3h 后随炉冷却,获得目标粉体。

2. 根据权利要求 1 所述掺钕钐钪铝石榴石纳米粉体的制备方法,其特征在于所用水均为二次蒸馏水。

掺钕钐铝石榴石纳米粉体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属纳米材料制备技术领域,涉及掺钕钐铝石榴石(Nd:GSAG)纳米粉体的制备方法。

[0002] 背景技术:

在空间探测领域,虽然水蒸气在温室效应、大气对流、云雾雨雪等重要气象过程中起了关键作用,但是由于其在大气中的含量虽然很少,获取整个大气对流层的高精度、高垂直分辨率的水蒸气廓线非常困难,到目前仍不能准确模拟水循环,这被认为是大气科学中的主要挑战。随着激光技术和弱信号探测技术的发展,激光雷达在大气探测中扮演着日益重要的角色。其中差分吸收激光雷达技术(DIAL)单元组态可以测量任意方向的气体浓度,具有测量范围广(达到几千米),空间分辨率高的优点,大大提高了大气中微量气体的探测精度和灵敏度,使得准确测量大气水蒸气组分成为可能。综合考虑测量的需要和技术上的可行性,水蒸气 940nm 附近的 936nm、942nm 和 944nm 三个波段的吸收谱线可用于高精度的差分激光雷达吸收测量。过去 20 多年中,主要依赖 OPO 激光技术、拉曼频移激光技术或 Ti 宝石激光技术来获得这些波段的激光。采用这些技术的设备系统不仅复杂、昂贵,而且体积庞大,效率较低,已经不能满足现代空间激光雷达如 WALES 对效率、体积、寿命等的要求。激光二极管泵浦固体激光器(DPSSL)具有高效、紧凑、可靠、寿命长的优点,用于空间激光雷达有明显的优势,因此新型激光材料成为基本的物质条件。国内外最新的研究表明,Nd:GSAG 晶体激光器可获得了 936、942nm 附近波长激光,有望用作探测大气水蒸气的运行于 935nm, 942nm 或 944nm 中任一波长的差分吸收雷达激光光源。国内外的激光透明陶瓷及激光器的研究表明:激光透明陶瓷具有不亚于单晶的激光性能及制备技术上的独特优势,在高功率、高效率激光器方面展现出具有巨大的应用潜力。因此,Nd:GSAG 透明陶瓷的制备具有重要的意义。目前尚未见关于 Nd:GSAG 陶瓷制备的相关工作。对于制备高光学质量的 Nd:GSAG 透明陶瓷而言,分散性,烧结性能良好的纳米粉体原料是理想的选择。我们的实验借鉴湿化学方法,制备 Nd:GSAG 纳米粉体原料。

发明内容

[0003] 解决的技术问题:本发明针对现有技术中固相法用时较长,反应温度高,容易引入杂质的缺点,提供一种掺钕钐铝石榴石纳米粉体的湿化学制备方法。

[0004] 技术方案:掺钕钐铝石榴石纳米粉体的制备方法,步骤为:a. 配制 $Gd(NO_3)_3$ 、 $Nd(NO_3)_3$ 、 $Sc(NO_3)_3$ 、 $Al(NO_3)_3$ 溶液并混合,混合溶液中金属离子摩尔比 $Gd^{3+}:Nd^{3+}:Sc^{3+}:Al^{3+}=(3-3x):3x:2:3$,其中 $x=0.01、0.015$ 或 0.02 ;b. 称取 NH_4HCO_3 ,用水溶解,配制得到摩尔浓度为步骤 a 配制的混合溶液中总的金属离子摩尔浓度的 3~4 倍的 NH_4HCO_3 溶液,在反应器内先加入约占反应器体积 1/10 的碳酸氢铵溶液,且调节 pH 值为 8~9;c. 在酸、碱滴定管中分别放入步骤 a 配制的硝酸盐溶液和步骤 b 配制的碳酸氢铵溶液,将等体积的硝酸盐和碳酸氢铵同步、同速滴加到反应器内并对反应器内溶液进行充分的搅拌;d. 反应器内得到白色糊状物,将糊状液体以 3000r/min 的速度进行离心沉淀,收集离心管底部沉淀,然后再

将沉淀先后分散于乙醇溶液、水中,进行再次沉淀;e. 收集经离心沉淀后的前驱物粉体,在 120℃下烘干并研磨;f. 收集研磨后的粉体,放入马弗炉进行煅烧,在 900 ~ 1000℃恒温 3h 后随炉冷却,获得目标粉体。所用水均为二次蒸馏水。

[0005] 有益效果:

① 共沉淀方法可使反应物实现原子 / 分子层次上的均匀反应,能制备纯度高,分散性好,纳米级别的粉体原料;

② 合成原理及操作过程简单,烧结温度和烧结时间较短,降低了合成成本。

附图说明

[0006] 图 1 为制备 Nd:GSAG 纳米粉体的工艺流程图;

图 2 为目标粉体的 XRD 图谱;

图 3 为目标粉体的 TEM 图谱;

图 4 为目标样品在 808nm 激发下的发射光谱。

[0007]

具体实施方式

[0008] 现结合实施例,将本发明进一步详细叙述如下:

实验所用试剂的纯度为:

氧化钕	99.5%
氧化钆	99.995%
氧化铈	99.999%
九水硝酸铝	分析纯
水	二次蒸馏水
硝酸	分析纯
碳酸氢铵	分析纯

实施例 1:本发明实施例的具体工艺步骤如下:

1. 称取一定质量的氧化钆,氧化钕和氧化铈,分别用稀硝酸完全溶解并定容;称取一定质量的九水硝酸铝,用二次蒸馏水溶解;

2. 根据 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 中 Nd^{3+} 掺杂浓度,用移液管分别量取一定体积的硝酸钆,硝酸钕,硝酸铈及硝酸铝溶液,将这些硝酸盐溶液均匀混合为适量体积的溶液,溶液中混合溶液中金属离子摩尔比 $\text{Gd}^{3+}:\text{Nd}^{3+}:\text{Sc}^{3+}:\text{Al}^{3+} = (3-3x):3x:2:3$ ($x=0.015$);

3. 为了使金属离子完全沉淀,称取过量的碳酸氢铵,用二次蒸馏水溶解。碳酸氢铵溶液的摩尔浓度为步骤 a 配制的混合溶液中总的金属离子摩尔浓度的 3 倍;

4. 取较大的反应器,在反应器内加入适量的二次蒸馏水,水量浸没搅拌器下端,占反应器体积 1/10,然后在二次水中加入碳酸氢铵,搅拌,实时检测溶液的 pH 值,当 pH 为 9 时,停止加碳酸氢铵;

5. 将配制好的等体积的硝酸盐溶液和碳酸氢铵溶液分别倒入酸式、碱式滴定管,同时开启滴定旋钮,调节滴定速度相同,将两种溶液同时滴加入反应器内,同时进行充分搅拌;

6. 待反应结束后,将反应器内糊状物倒入离心试管,将离心功率调节为 3000r/min。离

心沉淀 10min, 倒去离心管内上层液体, 收集底部沉淀物, 再先后用乙醇溶液、二次水分散, 再进行离心沉淀。将 3 次离心沉淀得到的团聚块体在 120℃ 下烘干;

7. 对烘干后的粉体进行手工研磨, 将研磨后的放入马弗炉进行煅烧。在 900℃, 恒温煅烧 3h 后随炉冷却, 获得白色粉体, 在玻璃研钵内手工研磨白色粉体, 获得目标粉体。

[0009] 采用 X 射线粉末衍射技术(XRD), 透射电镜(TEM) 及光致发光光谱对该样品的晶相, 形貌及发光性能进行了表征。见图 2 为目标粉体的 XRD 图谱。衍射峰与 GSAG (JCPDS No. 43-0659) 一致, 并且没有检测到杂峰, 说明样品为 Nd:GSAG 多晶粉体。取 5 个衍射峰, 用谢乐公式估算样品的平均晶粒尺寸, 约为 27nm。图 3 为目标粉体的 TEM 图谱, 粉体分散性好, 粒度均匀, 颗粒尺寸分约为 30-80nm。图 4 为目标样品在 808nm 激发下的发射光谱, 粉体发光性能良好。

[0010] 以上结果说明采用共沉淀技术, 可以合成 Nd:GSAG 前驱物, 将前驱物在 900℃ 煅烧 3h, 可成功制备得到不同 Nd^{3+} 掺杂的、分散性、发光性能良好的 Nd:GSAG 纳米粉体。

[0011] 实施例 2

本发明实施例的具体工艺步骤如下:

1. 称取一定质量的氧化钪, 氧化钕和氧化铪, 分别用稀硝酸完全溶解并定容; 称取一定质量的九水硝酸铝, 用二次蒸馏水溶解;

2. 根据 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 中 Nd^{3+} 掺杂浓度, 用移液管分别量取一定体积的硝酸钪, 硝酸钕, 硝酸铪及硝酸铝溶液, 将这些硝酸盐溶液均匀混合为适量体积的溶液, 溶液中混合溶液中金属离子摩尔比 $\text{Gd}^{3+}:\text{Nd}^{3+}:\text{Sc}^{3+}:\text{Al}^{3+} = (3-3x):3x:2:3$ ($x=0.01$);

3. 为了使金属离子完全沉淀, 称取过量的碳酸氢铵, 用二次蒸馏水溶解。碳酸氢铵溶液的摩尔浓度为步骤 a 配制的混合溶液中总的金属离子摩尔浓度的 4 倍;

4. 取较大的反应器, 在反应器内加入适量的二次蒸馏水, 水量浸没搅拌器下端, 约占反应器体积 1/10, 然后在二次水中加入碳酸氢铵, 搅拌, 实时检测溶液的 pH 值, 当 pH 为 8 时, 停止加碳酸氢铵;

5. 将配制好的等体积的硝酸盐溶液和碳酸氢铵溶液分别倒入酸式、碱式滴定管, 同时开启滴定旋钮, 调节滴定速度相同, 将两种溶液同时滴加入反应器内, 同时进行充分搅拌;

6. 待反应结束后, 将反应器内糊状物倒入离心试管, 将离心功率调节为 3000r/min。离心沉淀 10min, 倒去离心管内上层液体, 收集底部沉淀物, 再先后用乙醇溶液、二次水分散, 再进行离心沉淀。将 3 次离心沉淀得到的团聚块体在 120℃ 下烘干;

7. 对烘干后的粉体进行手工研磨, 将研磨后的放入马弗炉进行煅烧。在 900℃, 恒温煅烧 3h 后随炉冷却, 获得白色粉体, 在玻璃研钵内手工研磨白色粉体, 获得目标粉体。

[0012] 实施例 3

本发明实施例的具体工艺步骤如下:

1. 称取一定质量的氧化钪, 氧化钕和氧化铪, 分别用稀硝酸完全溶解并定容; 称取一定质量的九水硝酸铝, 用二次蒸馏水溶解;

2. 根据 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Nd}_x)_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ 中 Nd^{3+} 掺杂浓度, 用移液管分别量取一定体积的硝酸钪, 硝酸钕, 硝酸铪及硝酸铝溶液, 将这些硝酸盐溶液均匀混合为适量体积的溶液, 溶液中混合溶液中金属离子摩尔比 $\text{Gd}^{3+}:\text{Nd}^{3+}:\text{Sc}^{3+}:\text{Al}^{3+} = (3-3x):3x:2:3$ ($x=0.02$);

3. 为了使金属离子完全沉淀, 称取过量的碳酸氢铵, 用二次蒸馏水溶解。碳酸氢铵溶

液的摩尔浓度为步骤 a 配制的混合溶液中总的金属离子摩尔浓度的 3.5 倍；

4. 取较大的反应器，在反应器内加入适量的二次蒸馏水，水量浸没搅拌器下端，约占反应器体积 1/10，然后在二次水中加入碳酸氢铵，搅拌，实时检测溶液的 pH 值，当 pH 为 8.5 时，停止加碳酸氢铵；

5. 将配制好的等体积的硝酸盐溶液和碳酸氢铵溶液分别倒入酸式、碱式滴定管，同时开启滴定旋钮，调节滴定速度相同，将两种溶液同时滴加入反应器内，同时进行充分搅拌；

6. 待反应结束后，将反应器内糊状物倒入离心试管，将离心功率调节为 3000r/min。离心沉淀 10min，倒去离心管内上层液体，收集底部沉淀物，再先后用乙醇溶液、二次水分散，再进行离心沉淀。将 3 次离心沉淀得到的团聚块体在 120℃ 下烘干；

7. 对烘干后的粉体进行手工研磨，将研磨后的放入马弗炉进行煅烧。在 900℃，恒温煅烧 3h 后随炉冷却，获得白色粉体，在玻璃研钵内手工研磨白色粉体，获得目标粉体。

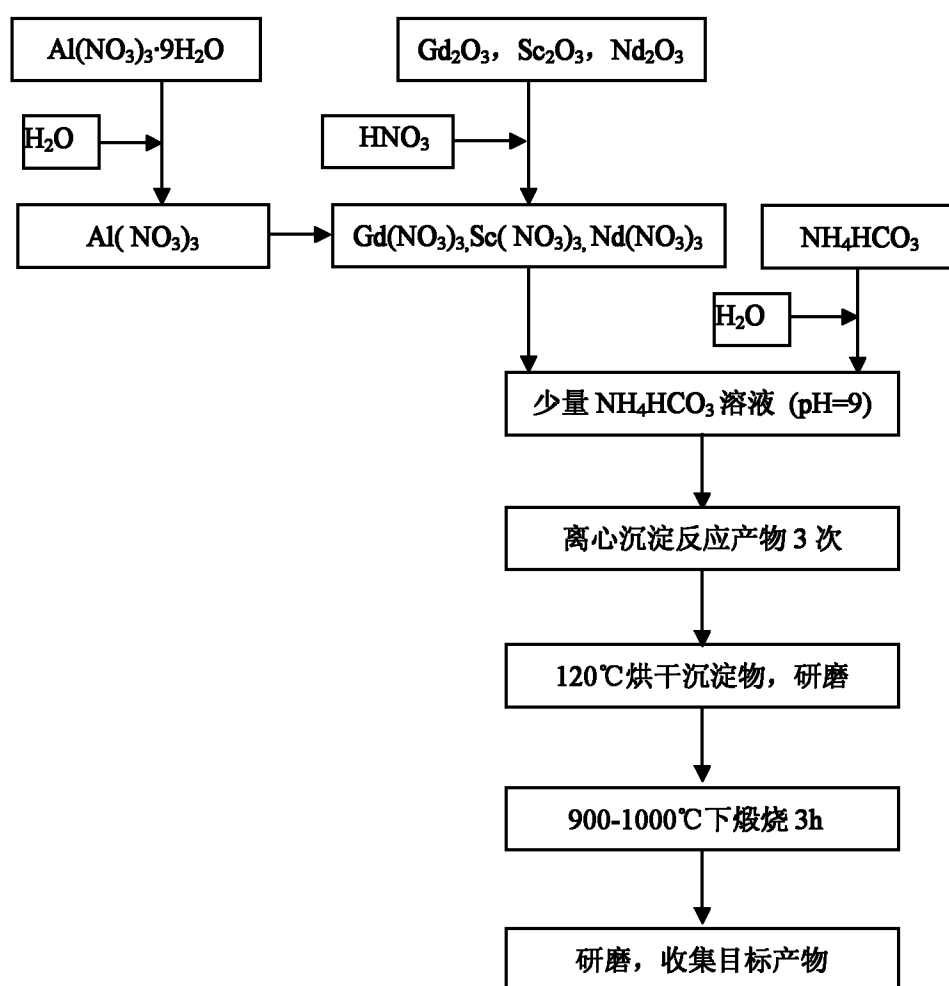


图 1

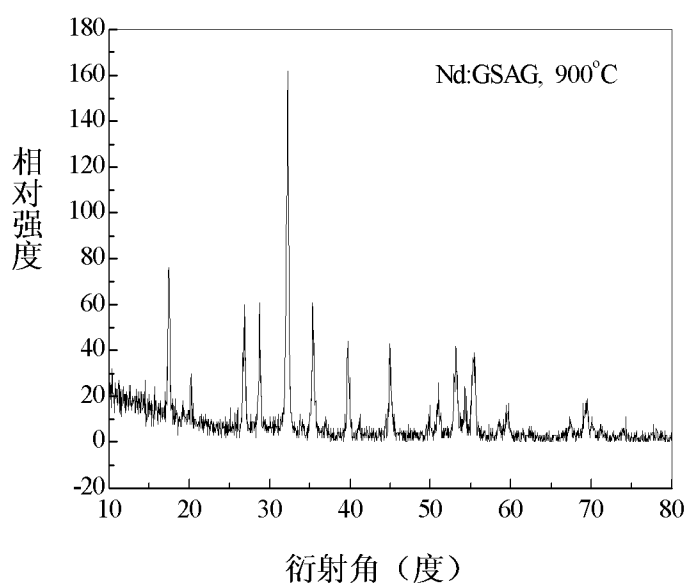


图 2

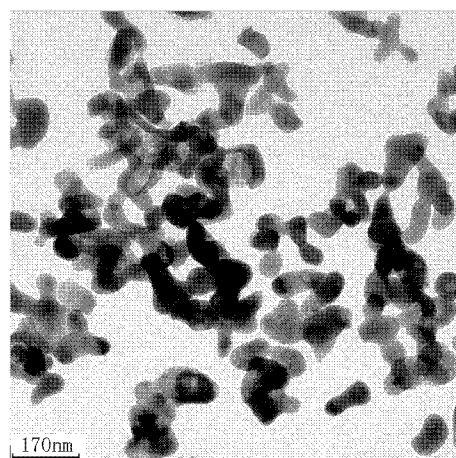


图 3

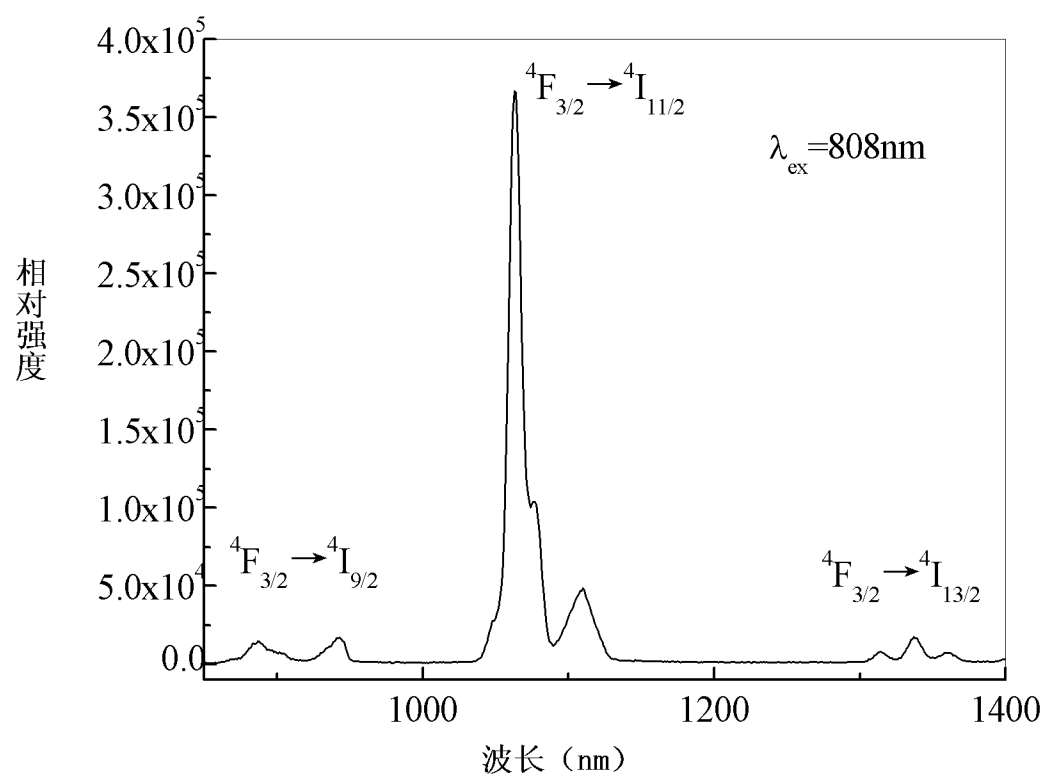


图 4