

Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки

© Лямина^{1*} Галина Владимировна, Илела Алфа Эдисон¹,
Качаев¹ Артем Алексеевич, Амантай Далбанбай¹,

Колосов² Петр Владимирович и Чепрасова² Марина Юрьевна

¹ Кафедра наноматериалов и нанотехнологий. Институт физики высоких технологий.
Томский политехнический университет. Пр. Ленина, 30. г. Томск, 634050. Россия.
Тел.: (3822) 41-91-47. E-mail: lyamina@tpu.ru

² Кафедра органической химии. Химический факультет. Алтайский государственный университет.
Пр. Ленина, 61. г. Барнаул, 656049. Россия. Тел.: (3852) 66-66-82. E-mail: csycdtmf@mail.ru

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: оксид алюминия, оксид циркония, нанопорошки, нанораспылительная сушка.

Аннотация

В работе была показана возможность применения нанораспылительной сушки (*Nano Spray Dryer B-90*) для получения порошков Al_2O_3 и ZrO_2 . Установлено, что распылительная сушка позволяет получать гранулы оксида алюминия и циркония размером от 0.5 до 5 мкм, состоящие из наночастиц размером 100 нм и меньше.

Введение

Получение плотной мелкокристаллической керамики представляет собой сложную проблему, сдерживающую более широкое ее применение. Получить плотную керамику по обычной технологии довольно трудно из-за сравнительно высоких температур синтеза керамических порошков и узкого интервала спекаемости. Для решения этой проблемы используют высокодисперсные и ультрадисперсные порошки. В частности – оксиды алюминия и циркония. Материалы на основе этих оксидов широко применяются в тех областях, где необходимы высокие показатели износостойкости, плотности, твердости, прочности при изгибе, стойкости к коррозии изделий.

В последнее время для получения наноразмерной керамики получили распространение низкотемпературные (200-1200 °С) процессы синтеза исходных наноразмерных порошковых материалов. Применение низкотемпературных процессов для получения наноразмерных порошков обусловлено не только энергосбережением, а и главным образом стремлением обеспечить условие формирования из них изделий, материал которых имеет наноразмерную структуру, обеспечивающую более плотную упаковку керамики [1-8].

Химический метод синтеза нанокристаллических оксидных порошков представляет собой двухстадийный процесс, заключающийся в синтезе прекурсора с последующей его термообработкой до нанокристаллических оксидов [1, 3-5]. Данный метод позволяет в широких пределах варьировать морфологию (размер и форму), кристаллическую структуру и химический состав получаемых частиц (в случае многокомпонентных систем).

Основные преимущества данного метода перед другими – низкая себестоимость продукции и возможность получения порошков заданного состава в промышленных масштабах. Однако, наряду с преимуществами этот метод имеет и существенный недостаток – порошки, получаемые таким способом, имеют высокую степень агрегации и агломерации продуктов осаждения и прокаливания осадков, а также широкий спектр размеров, как первичных частиц, так и агломератов.

В нашей работе мы предлагаем для получения нанопорошков оксида алюминия и циркония использовать установку *Nano Spray Dryer B-90*. Нанораспылительная сушка была разработана для получения частиц размером от десятков нанометров до десятков микро-

метров из растворов или суспензий путем высушивания с выходом до 90%. Такая установка может обеспечить получения нанопорошков, используемых в качестве добавок для получения керамики.

Целью работы было получить порошки оксида алюминия и оксида циркония из растворов их солей методом распылительной сушки и оценить влияние на их свойства (морфологию, фазовый состав) условий синтеза.

Экспериментальная часть

В работе использовали 0.5 М водные растворы сульфата алюминия и оксихлорида циркония, содержащего Y 5 % масс.

Растворы готовили с использованием дистиллированной воды, квалификация солей металлов «хч». После приготовления растворы выдерживали при температуре 60 °С в течение суток. Выделение продукта из раствора проводили методом распылительной сушки и химическим осаждением. Химическое осаждение порошков проводили с использованием растворов 1 М гидроксида натрия (для сульфата алюминия) и 10% NH₄OH (для оксихлорида циркония). Выделение продукта распылительной сушкой осуществляли с помощью аппарата *Nano Spray Dryer B-90* (Швейцария) (рис. 1).

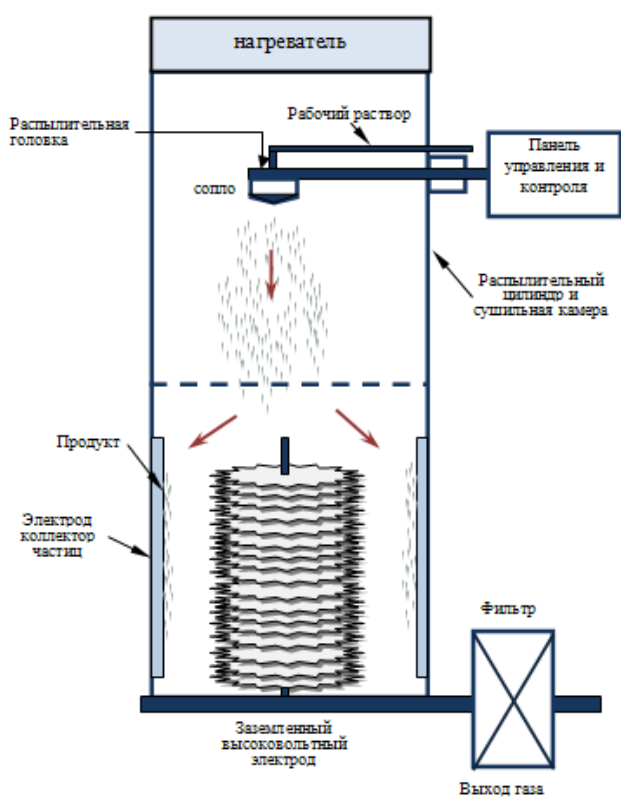


Рис. 1. Схема работы установки *Nano Spray Dryer B-90*

Выделенные из растворов порошки сушили в течение суток при комнатной температуре, затем подвергали индивидуальной термообработке: оксид алюминия сушили 3 часа при температуре 550 °С и 2 часа при температуре 1200 °С; оксид циркония сушили по 1 часу при температурах 120, 220, 320 и 420 °С [1, 4-5].

Для установления фазового состава и определения размера частиц порошки исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре *XRD – 7000 X – RAY (SHIMADZU, Япония)*. Для определения размера частиц использовали также метод статистического рассеяния света (метод лазерной дифракции) на приборе *SALD 7101 (SHIMADZU, Япония)*. Для получения данных о морфологии порошков и их элементном составе использовали растровую электронную микроскопию (*JEOL JSM-7500FA*). Перед исследованием образцы покрывали слоем платины.

Результаты и их обсуждение

Разработку и оптимизацию методик синтеза оксида алюминия и циркония проводили, прежде всего, для их использования при получении керамик методом прессования. Для этих

целей оксид алюминия используется в основном в виде корунда. Диоксид циркония существует в трёх кристаллических формах моноклинной, тетрагональной и кубической.

Переход тетрагональной фазы диоксида циркония в моноклинную сопровождается увеличением объёма, что увеличивает прочность таких керамик.

Таким образом, в получаемом продукте оценивали, прежде всего, содержание тетрагональной фазы.

В табл. 1 представлен фазовый состав продукта и размер областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц оксидов, выделенных из растворов различными способами. Видно, что использование способа выделения не оказывает существенного влияния на фазовый состав и размер ОКР частиц оксида алюминия. В оксидах циркония, полученных из растворов распылительной сушкой, содержится примерно на 30% больше тетрагональной фазы и это, безусловно, значительно улучшает качество порошка.

Табл. 1. Фазовый состав продуктов, полученных из растворов солей алюминия и циркония

Метод выделения порошка	Состав раствора	Размер ОКР	Фазовый состав
Распылительная сушка	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$	77 нм	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	$\text{ZrOCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	Mon* . – 13 нм; Tet* . – 15 нм	Mon. – 24 %; Tet. – 76 %
Химическое осаждение	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$	81 нм	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
	$\text{ZrOCl}_2\text{-H}_2\text{O}$	Mon. – 12 нм; Tet. – 17 нм	Mon. – 53 %; Tet. – 47 %

* Mon. – моноклинная фаза оксида циркония; Tet. – тетрагональная фаза оксида циркония.

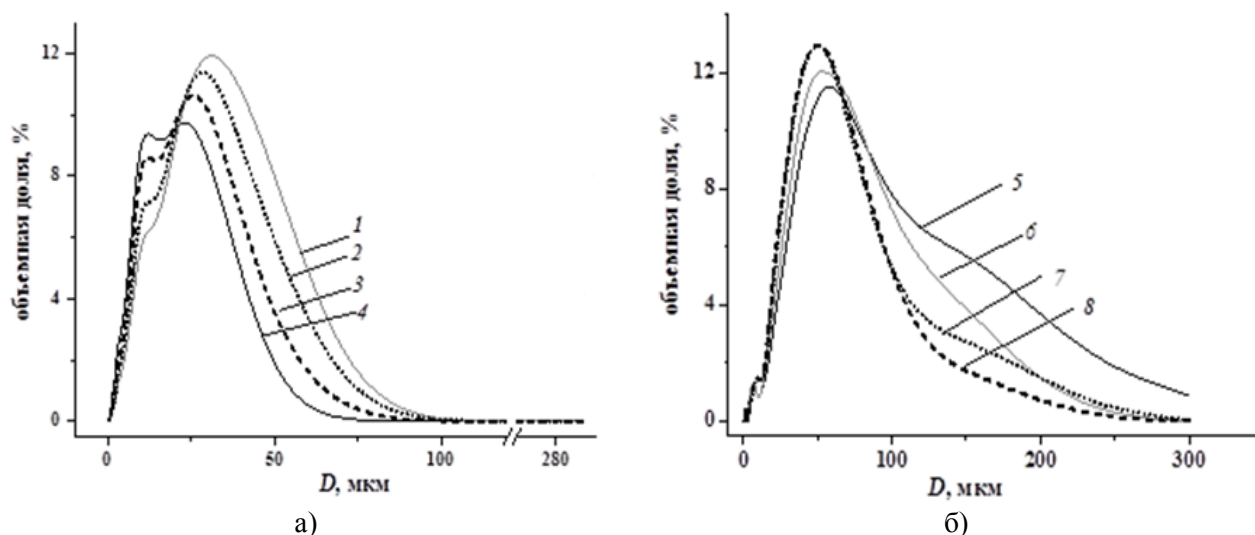


Рис. 2. Результаты определения размера частиц (по данным лазерной дифракции) Al_2O_3 , полученного методом распылительной сушки (1-4) и химического осаждения (5-8).

Время ультразвуковой обработки суспензии 2 (1, 5) 5 (2, 6), 10 (3, 7) и 20 (4, 8) минут.

Реальный размер частиц может не согласовываться с размерами ОКР, особенно при образовании плотных агломератов [10, 11].

В связи с этим, для оценки размера частиц целесообразно было использовать метод лазерной дифракции (рис. 2). На рисунке представлены распределения частиц оксида алюминия, полученных методом распылительной сушки (рис. 2а) и химическим осаждением (рис. 2б) по размеру. Видно, что в процессе ультразвуковой обработки, на кривых распределения для порошка, полученного распылительной сушкой уменьшается сигнал для частиц с размером около 30 мкм и появляется второй максимум, соответствующий образованию частиц меньшего размера (10 мкм).

В результате, для данного образца наблюдается явное бимодально распределение. Для оксида, полученного методом химического осаждения, наблюдается значительно более широкое распределения, хотя после ультразвуковой обработки оно сужается и также наблюдается появление второго максимума.

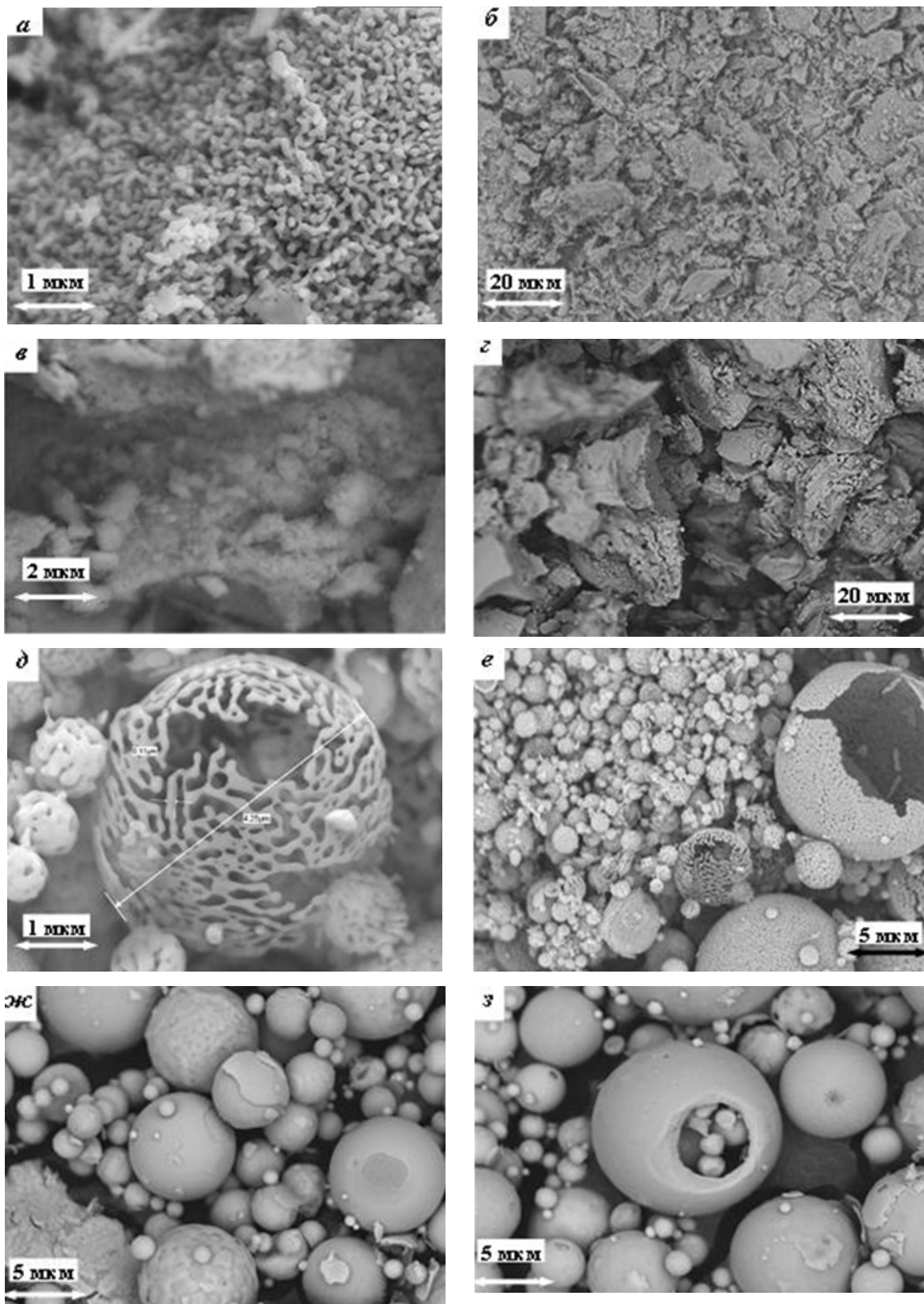


Рис. 3. РЭМ порошков Al_2O_3 (а, б, д, е) и ZrO_2 (в, г, ж, з), полученных химическим осаждением (а-г) распылительной сушкой (д-з) из водных растворов

Тем не менее, во-первых, размер частиц значительно больше (50 мкм), во-вторых, количество частиц с размером около 10 мкм значительно меньше, чем для образца, полученного с помощью распылительной сушки. Очевидно, что первый максимум на кривых соответствует размеру агломератов, образованных частицами в растворителе, а второй размеру агрегатов. При этом следует учитывать, что размер определенных агрегатов может отличаться от реаль-

Для подтверждения данных по размерам полученных частиц и изучения морфологии продукта были получены изображения порошков с помощью растрового электронного микроскопа (рис. 3).

Видно, что морфология оксидов, полученных химическим осаждением, значительно отличается от таковой для образцов, полученных методом распылительной сушки. В последнем случае продукт полностью гранулирован.

Гранулы оксида циркония плотные и полые, размер гранул от 1 до 10 мкм, при этом можно наблюдать наличие «гранулы в грануле» (рис. 3з). Гранулы оксида алюминия имеют более рыхлую структуру.

На рис. 3д хорошо видно, что они состоят из отдельных частиц, размер которых не превышает 100 нм. «Слипание» частиц для оксида циркония более характерно, что хорошо видно как для продукта, полученного химическим осаждением (рис. 3в,г), так и с помощью распылительной сушки. Таким образом, согласно результатам, полученным с помощью РЭМ, размер частиц, определенный с помощью метода лазерной дифракции согласуется с размером агрегатов, а величины ОКР (с традиционной погрешностью около 10-15%) – с размером частиц, образующих эти гранулы.

Метод распылительной сушки имеет еще одно существенное преимущество по сравнению с обычным химическим осаждением: он позволяет получить более чистый продукт (табл. 2).

Табл. 2. Результаты элементного анализа порошков оксида алюминия и циркония (энергодисперсионный анализ)

Тип порошка	Метод выделения нанопорошка	Химический состав, мол, %
Al ₂ O ₃	Распылительная сушка	(O) 51.25 (Al) 48.75
	Химическое осаждение	(O) 57.45 (Na) 0.31 (Al) 33.92 (S) 8.31
ZrO ₂	Распылительная сушка	(O) 57.64 (Y) 3.46 (Zr) 39.01
	Химическое осаждение	(O) 63.61 (Cl) 0.05 (Y) 1.74 (Zr) 34.6

В составе порошков оксида алюминия, полученного с помощью химического осаждения, присутствует натрий, который попадает туда из раствора гидроксида, используемого для осаждения и сера. В составе порошка, полученного с помощью распылительной сушки, эти макропримеси отсутствуют.

Для оксида циркония в порошке, полученного с помощью распылительной сушки, помимо отсутствия хлора, наблюдается содержание большего количества иттрия, который стабилизирует тетрагональную фазу.

Очевидно, что аппарат распылительной сушки обеспечивает одновременное выделение соединений циркония и иттрия из раствора, в отличие от химического осаждения, в процессе которого наблюдаются потери.

В результате проделанной работы была разработана методика синтеза наноразмерных порошков оксидов алюминия и циркония методом распылительной сушки. Таким образом, установка нанораспылительной сушки имеет значительные перспективы для разработки и применения. На основании полученных экспериментальных данных можно разрабатывать методики синтеза наноразмерных оксидов алюминия и циркония из растворов более сложного состава.

Выводы

1. Применение распылительной сушки обеспечивает гранулирование нанопорошков Al₂O₃ и ZrO₂, средний размер гранул составляет 5 мкм. Средний размер частиц, составляющих гранулы, около 100 нм для оксида алюминия, согласно данным ОКР и РЭМ; и предположительно около 20 нм для оксида циркония согласно данным ОКР.
2. Нанопорошки Al₂O₃ и ZrO₂, полученные методом распылительной сушки, содержат меньше примесей по сравнению с частицами, получаемыми химическим осаждением.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России», соглашение № 14.В37.21.0131 от 20.07.2012 г.

Литература

- [1] Габельков С.В., Тарасов Р.В., Полтавцев Н.С. и др. Фазовые превращения при нанокристаллизации аморфного оксида циркония. *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение*. **2004**. Т.85. №3. С.116-120.
- [2] Каменских И.М., Петрунин В.Ф. Развитие работ в области наноматериалов и нанотехнологий в атомной отрасли. [*Электронный ресурс*]. Режим доступа: <http://server.ihim.uran.ru/files/info/2009/NanoAtom.pdf>. **2006**.
- [3] Сычева О.А., Коньков С.А., Букалов В.П. Использование алкогоятного оксида алюминия в качестве сырья для получения лейкосапфира. *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т.27. №15. С.49-64.
- [4] Сергеев А.Н., Верещагин В.В. Получение золь – гель методом Al_2O_3 для микрокомпозиционной керамики. *Стекло и керамика*. **1998**. №9. С.21-22.
- [5] Дудник Е. В., Шевченко А. В., Рубан А. К. и др. Влияние Al_2O_3 на свойства нанокристаллического порошка ZrO_2 , содержащего 3 мол. % Y_2O_3 . *Неорганические материалы*. **2010**. Т.46. №2. С.21-216.
- [6] Гринберг Е.Е., Сударикова Е.Ю., Сырычко В.В. и др. Технологические вопросы получения высокочистых веществ для золь-гель- и пиролитических методов синтеза. *Физика и химия стекла*. **2008**. Т.5. С.45-49.
- [7] Кетов А.А., Кетов Ю.А. Разработка технологии нанесения вторичного оксида алюминия на блочный непористый носитель. *Бутлеровские сообщения*. **2012**. Т.32. №12. С.39-45.
- [8] Бекетов Д.А. Баранов М. В., Бекетов А.Р. и др. Взаимодействие нанопорошков оксида алюминия с водными и органическими средами *Бутлеровские сообщения*. **2011**. Т.27. №13. С.22-28.
- [9] Руководство по эксплуатации Nano Spray Dryer B-90, Версия А [*Электронный ресурс*]. Режим доступа: www.buchi.com. **2011**.
- [10] Альмяшева О.В., Федоров Б.А., Смирнов А.В., Гусаров В.В. Размер, морфология и структура частиц нанопорошка диоксида циркония, полученного в гидротермальных условиях. *Наносистемы: физика, химия, математика*. **2010**. Т.1. №1. С.26-36.
- [11] Гайнанова А.А., Кузьмичева Г.М., Доморощина Е.Н. и др. Исследование влияния условий получения зольей на морфологию образцов с нано-η-ТiO₂. *Фундаментальные исследования* **2013**. №1. Ч.3. С.784-788.