

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ МЕТОДОМ НАНОРАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ: ОБЗОР

Илела Алфа Эдисон

Научный руководитель: Лямина Галина Владимировна,
к.х.н., доцент ТПУ

Национальный исследовательский Томский политехнический
университет

Введение

Порошки оксидов металлов высокой чистоты синтезируют различными способами [1–5]. В основном для этого подходят химические методы, так как они могут обеспечить необходимую чистоту и позволяют получать гомогенные смеси из нескольких компонентов. Наряду с преимуществами у этих методов есть ряд недостатков: порошки имеют высокую степень агломерации, проявляющуюся при осаждении и термообработке. Для предотвращения этого процесса в растворы вводят всевозможные стабилизаторы (комплексообразователя, полимера и др.), проводят синтез в двухфазных системах и пр. Однако, наличие стабилизатора так или иначе сказывается на конечных эксплуатационных свойствах материала, например, удаление его остатков при термообработке образца может привести к возникновению остаточной пористости. Решить эту проблему можно, используя установки, позволяющие извлекать частицы из раствора, фиксируя их в агрегатах, в которых частицы слабо связаны между собой [6–8]. В этом случае в исходные растворы можно не вводить дополнительные компоненты или использовать их в меньшем количестве. В работах [8, 9] нами было показана возможность использования нанораспылительной сушки для получения порошков Al_2O_3 и ZrO_2 и композиционных частиц на их основе.

Целью данной работы является систематизация данных по разработке методик синтеза нанопорошков Al_2O_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 - ZrO_2 из водных растворов и суспензий методом распылительной сушки на установке Nano-Spray Dryer B-90.

Экспериментальные методики

В ходе эксперимента были использованы растворы и суспензии на основе солей $Al_2(SO_4)_3$, $Al(NO_3)_3$, $ZrOCl_2$, $ZrO(NO_3)_2$, и $Y(NO_3)_3$. Параметры для сушки (Nano-Spray Dryer B-90): скорость газового потока 140 л/мин, относительная интенсивность распыления – 50 - 70%, $T = 60 - 80$ °С, $P = 120$ Па, время работы установки 30-50 минут.

Измерение удельной поверхности проводили по 4-х точечному методу БЭТ на установке «БЭТ-анализатор МЕТА СОРБИ-М». В качестве газа-адсорбата использовали азот. В качестве газа-носителя – гелий. Для установления фазового состава и определения размера частиц использовали рентгенофазовый анализ (SHIMADZU XRD – 7000 X – RAY). Для получения данных о морфологии порошков использовали растровую электронную микроскопию (JEOL JSM-7500FA). Для определения размера частиц использовали метод статистического рассеяния света (метод лазерной дифракции).

Результаты и обсуждение

Для получения оксида алюминия использовали растворы сульфата и нитрата алюминия в воде и водно-спиртовой (этиловый спирт, изопропиловый спирт) среде.

При апробации методики получения оксида алюминия на распылительной сушке, было обнаружено, что скорость распыления раствора, где в качестве растворителя используется система вода – изопропиловый спирт, падает в течение первых секунд, забивается сопло; а использование системы вода – этиловый спирт не оказывает существенного влияния на скорость распыления.

С точки зрения чистоты получаемого продукта и режимов отжига нитрат, безусловно, является предпочтительным по сравнению с сульфатом:



С позиции стоимости сырья напротив предпочтительным является сульфат, особенно это актуально при получении порошков особой чистоты. Распыление проводили из растворов и суспензий. В свою очередь суспензии получали методом прямого и обратного осаждения, используя в качестве осадителей растворы аммиака и гидроксида натрия. Из рис. 1 видно, что сульфат позволяет получать частицы с пористыми стенками (1, 2), в отличие от нитрата, при использовании которого получают более плотные сферы (3). Из растворов с этиловым спиртом продукт выделяется сложнее, как и в случае с системой $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$. При дальнейшей разработке методик синтеза необходимо снижать количество этилового спирта в системе.

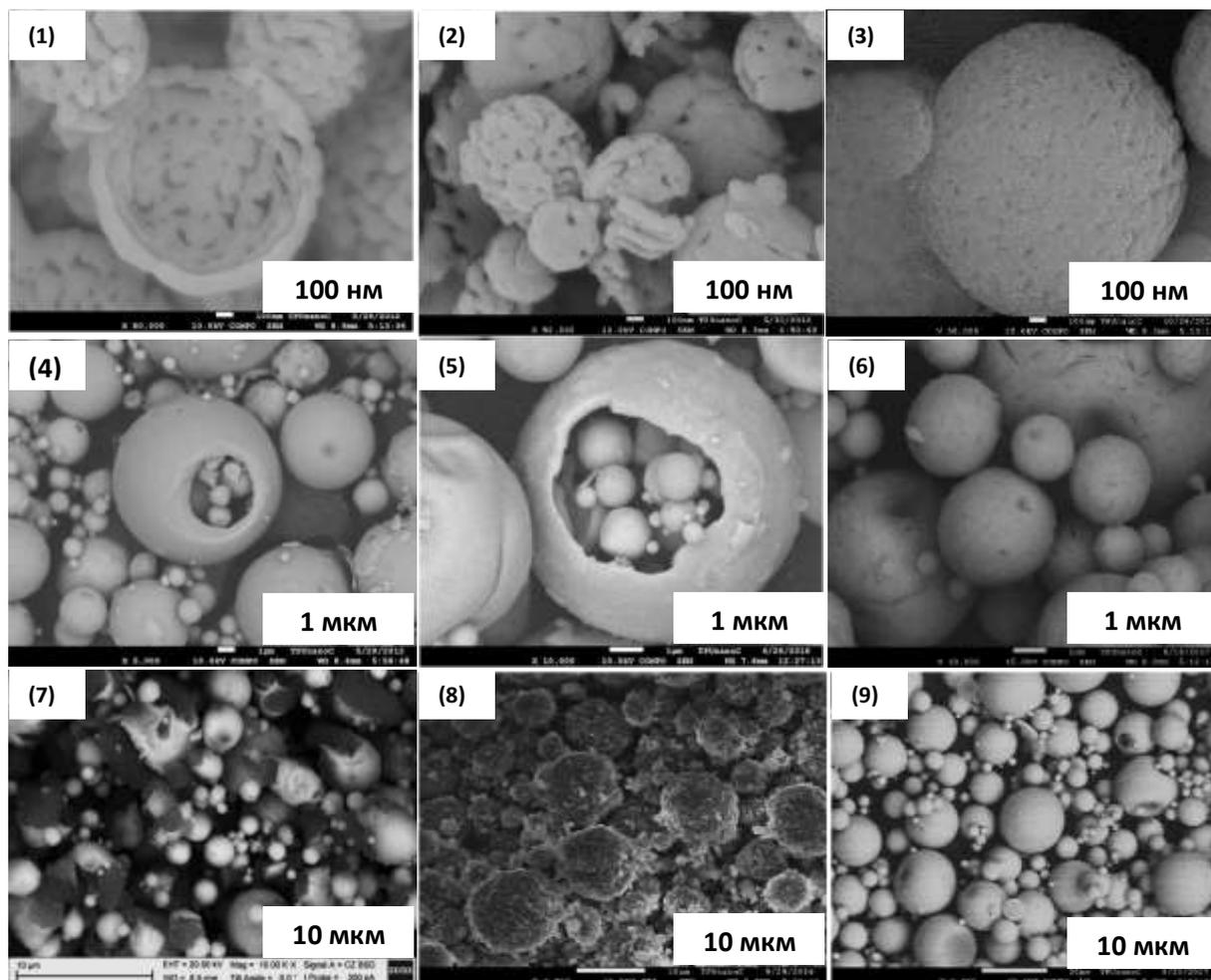


Рис. 1. РЭМ-изображения порошков Al_2O_3 , полученного из водного (1) и водно-спиртовых растворов $Al_2(SO_4)_3$ (2) и $Al(NO_3)_3;ZrO_2$, полученного из водного раствора $ZrOCl_2$, (4), суспензий $ZrO(NO_3)_2 -HCit$ (5); $ZrO(NO_3)_2 -NaCit$ (6); $Al_2O_3-ZrO_2$, полученных из суспензий $[Al_{3+}]:[Zr_{2+}] = 0.1:0.9$ (7), $0,5:0,5$ (8) и $0,9:0,1$ (9).

В случае с оксидом циркония сложность выделения продукта из водного раствора еще более осложняется, по сравнению с оксидом алюминия. Данный вывод хорошо иллюстрирован результатами по измерению удельной поверхности (табл. 1). Порошки оксида алюминия имеют большую удельную поверхность по сравнению с оксидом циркония. Также это хорошо видно на рис. 2, где представлено изменение размеров порошков в процессе ультразвуковой обработки

Таблица 1

Данные РФА и измерения $S_{уд}$ порошков

Состав раствора (суспензии)	Фазовый состав (%)	ОКР, нм	$S_{уд}$, м ² /г
Водно-спиртовой раствор $Al(NO_3)_3$	$\alpha - Al_2O_3$	75,53	$15,49 \pm 0,08$
Водный раствор $Al_2(SO_4)_3$	$\alpha - Al_2O_3$	77	$11,11 \pm 0,09$
Водная суспензия $Al(NO_3)_3$	$\alpha - Al_2O_3$	86,01	$14,8 \pm 0,05$
Водный раствор $ZrOCl_2$	m- ZrO_2 . 24 t- ZrO_2 . 76	13 15	$6,13 \pm 0,24$
Водная суспензия $ZrO(NO_3)_2-HCit$	t- ZrO_2 49 c- ZrO_2 51	19 25,4	$5,04 \pm 0,04$
Водная суспензия $ZrO(NO_3)_2-NaCit$	t- ZrO_2 55 c- ZrO_2 45	12 14,23	$20,87 \pm 0,17$
Водная суспензия $[Al^{3+}]:[Zr^{2+}] = 0.9:0.1$	m- ZrO_2 –64,6 t- ZrO –34,9 α - Al_2O_3 – 0,5	19,66 16,3 13,62	$4,98 \pm 0,02$
Водная суспензия $[Al^{3+}]:[Zr^{2+}] = 0.5:0.5$	m- ZrO_2 –18,7 t- ZrO –77,8 α - Al_2O_3 –3,5	16,51 46,55 23,93	$2,79 \pm 0,06$

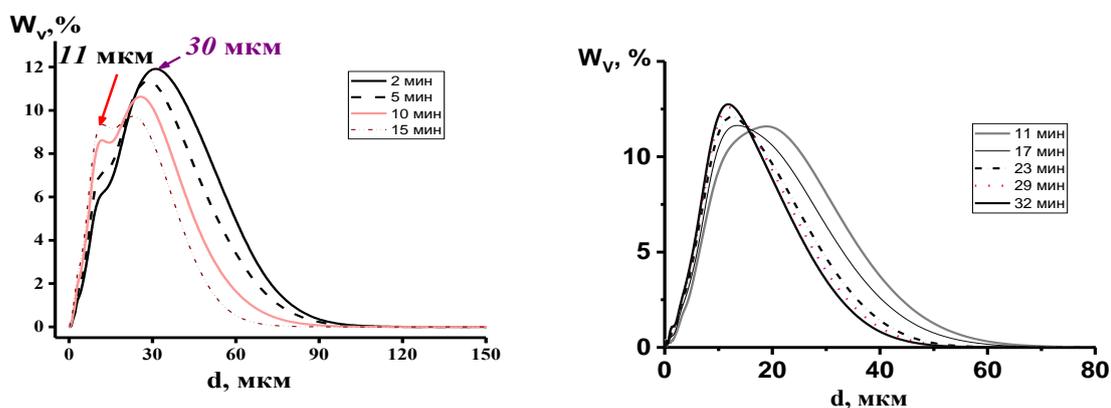


Рис. 2. Размер частиц (по данным лазерной дифракции) Al_2O_3 (а) и ZrO_2 (б).

На кривых распределения показано, что в процессе ультразвуковой обработки раствора с частицами оксида алюминия уменьшается сигнал для частиц с размером около 30 мкм и увеличивается для частиц с размером 10 мкм (а), т.е. агрегаты удается «разбить». Частицы оксида

циркония разделить гораздо сложнее (б). В связи с этим в качестве стабилизаторов размера здесь использовали лимонную кислоту и лимоннокислый натрий.

На рис 1 (4 – б) видно, что использование цитратных суспензий действительно позволяет получать более тонкодисперсный продукт. Особенно это заметно по значению удельной поверхности порошка, полученного из суспензии с цитратом натрия (табл. 1). Однако, технически выделение продукта из цитратных суспензий также осложняется забивкой сопла распылительной сушки и увеличением времени распыления. В целом применение Nano-Spray Dryer B-90 нецелесообразно, для получения чистого оксида циркония.

В случае комбинации двух порошков, оксида алюминия и циркония, применение распылительной сушки наиболее целесообразно, так как позволяет в полной мере варьировать морфологию и фазовый состав готового продукта. Как показали результаты по получению Al_2O_3 и ZrO_2 использование суспензий более выгодно с точки зрения производительности установки, поэтому для получения композиционных порошков использовали только их. По этой же причине в процессе работы мы отказались от использования стабилизаторов размера.

На рис. 1 (7–8) приведены изображения частиц, получающихся для исследуемых смесей. Согласно EDS анализу темные частицы состоят из циркония, алюминия и кислорода, белые частицы из циркония и кислорода. С использованием установки Nano Spray Dryer B-90 могут получаться частицы, состоящие из кристаллитов Al_2O_3 и ZrO_2 , равномерно распределенных в системе (8), наблюдаемое при равном мольном соотношении солей в суспензии. Второй тип порошков представляет собой смесь оксидов в оболочке из оксида циркония (7), либо частицы из оксида алюминия в оболочке из смеси оксидов (9). Удельная поверхность частиц первого типа закономерно больше (табл. 1). В образцах без оксида иттрия содержание кристаллических фаз оксида алюминия обнаруживается в меньшем количестве, чем в исходной смеси, либо не обнаруживается вообще. Это связано с тем, что кристаллизация оксидов алюминия и циркония начинается при более высоких температурах в системах, где присутствуют оба этих вещества [9].

На рис. 3 приведены дилатометрические кривые компактов на основе полученных порошков, характеризующие процесс спекания.

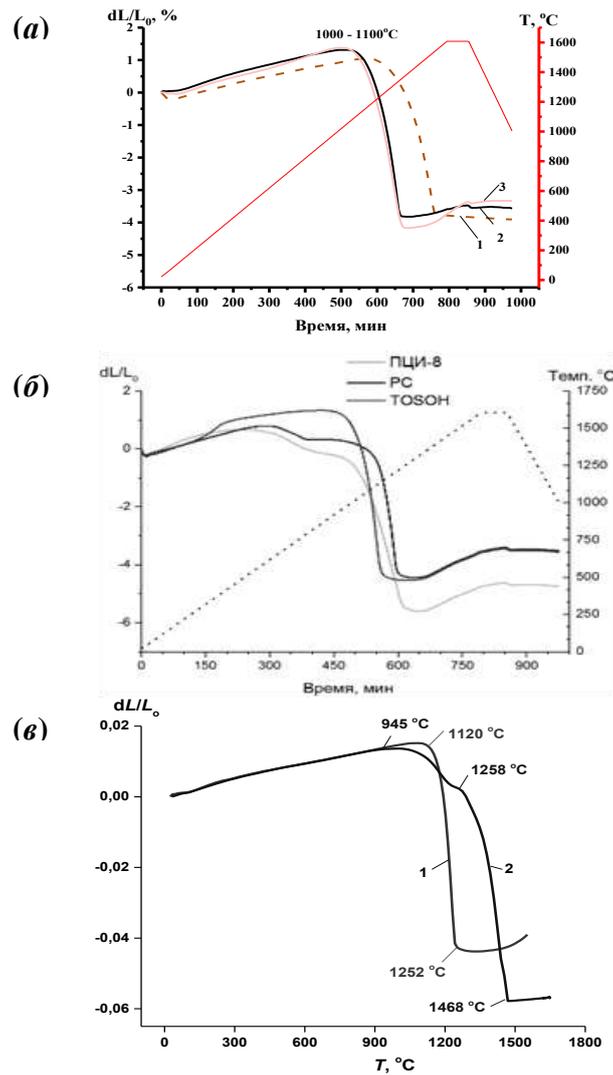


Рис. 3. Кривые спекания компактов

(а) Al_2O_3 : 1 – 6% Nano- Al_2O_3 (ALMATIS) + 10%- Al_2O_3 , Nano Spray Dryer B-90; 2 – Al_2O_3 , Nano Spray Dryer B-90; 3 – Al_2O_3 , полученный фильтрацией суспензии; (б) ZrO_2 : Nano Spray Dryer B-90, коммерческие порошки TOSOH и ПЦИ-8; (в) $ZrO_2-Al_2O_3$: $ZrO_2-Al_2O_3$, Nano Spray Dryer B-90 (1) и $ZrO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$, Nano Spray Dryer B-90 (2)

Оксид алюминия, полученный с помощью распылительной сушки, выгодно отличается от порошка, полученного из того же раствора методом фильтрации и от коммерческого порошка ALMATIS (рис. 3, а). По сравнению с коммерческим порошком наш образец имеет более низкие температуры начала и конца интенсивного спекания.

Порошок оксида циркония, полученный на установке Nano-Spray, превосходит по таким же характеристикам коммерческий порошок ПЦИ-8, но уступает образцу фирмы Tosoh (рис. 3, б).

Температуры начала и конца интенсивной усадки компактов из порошков $ZrO_2-Al_2O_3$, полученных с использованием нанораспылительной сушки, сопоставимы с результатами, полученными другими авторами. Например, в работе [26] для порошков, полученных золь-гель методом, показано, что температуры начала и конца интенсивной усадки составляют 1100 °С и 1500 °С, соответственно. Авторы [27] получали порошки методом обратного осаждения и наблюдали интенсивную усадку при температурах от 1100 до 1300 °С.

Заключение

1. Природа исходных солей (хлорид, нитрат, сульфат) алюминия и циркония и тип растворителя (H_2O , $H_2O-C_2H_5OH$, $H_2O-C_3H_8O$) определяют механизм кристаллизации, морфологию, чистоту порошков Al_2O_3 и ZrO_2 , полученных на установке Nano-Spray Dryer В-90
2. Фазовый состав частиц ZrO_2 и $Al_2O_3 - ZrO_2$ определяется наличием стабилизаторов в исходных растворах и суспензиях и условиями термообработки порошков.
3. Модели структуры частиц композиционных порошков $Al_2O_3 - ZrO_2$, полученных на установке Nano-Spray Dryer В-90, демонстрирующие влияние исходного состава суспензий на морфологию.
4. Термическими и механическими свойствами керамик на основе порошков Al_2O_3 , ZrO_2 и $Al_2O_3 - ZrO_2$ можно управлять, варьируя составы суспензий и способы получения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kwasny J., Balcerzak W. Characteristics of selected methods for synthesis of nanometric zirconium oxide –critical review // Environmental Engineering. 2017. Vol.2. P. 109–122.
2. Park S.J., Choi. D.J. Synthesis of porous Al_2O_3/ZrO_2 nanocomposites by chemical vapor deposition // Advances in Applied Ceramics. 2017. V. 116(5). P. 236–241.
3. Tuncer M., Gocmez H. Effects of pH on agglomeration state of $Al_2O_3-ZrO_2$ (ZTA) nanocomposite powders synthesized by tartaric gel method // Ceramic Silikaty. 2012. Vol. 56(2). P. 107–111.

4. Marques A.C., Jain H., Kiely C., Song K. Nano/macro porous scaffolds prepared by the sol-gel method // *J. Sol-Gel Science and Technology*. 2009. Vol.51 (1). P. 42–47.
5. Angel J.D., Aguilera A.F., Galindo I.R., Martinez M., Viveros T. Synthesis and characterization of alumina-zirconia powders obtained by sol-gel method // *Materials Sciences and Applications*. 2012. Vol.3. P. 650–657.
6. Илела А.Э., Лямина Г.В., Двилис Э.С., Божко И.А., Гердт А.П. Синтез наноразмерных оксидов алюминия и циркония из водных и водно-спиртовых растворов с полиэтиленгликолем // *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т.33. №.3. С.55–62.
7. Solero G. Synthesis of Nanoparticles through Flame Spray Pyrolysis: Experimental Apparatus and Preliminary Results // *Nanoscience and Nanotechnology*. 2017. Vol.7(1). P. 21–25
8. Лямина Г. В., Илела А. Э., Качаев А. А., Далбанбай А., Колосов П. В., Чепкасова М. Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // *Бутлеровские сообщения*. 2013. Т. 33 №. 2. С. 120–125.
9. Lyamina G.V., Iela A.E., Khasanov O.L., Petyukevich M.S., Vaitulevich E.A. Production of $ZrO_2-Al_2O_3$ composite powders using a spray drying technique // *AIP Conference Proceedings*. 2016. V.1772. P.1–6.
10. Sarkar D., Adak S., Mitra N.K. Preparation and characterization of an $Al_2O_3-ZrO_2$ nanocomposite, Part I: Powder synthesis and transformation behavior during fracture. *Comp A*. 2006. Vol. 74. p.1-8.
11. Chen C.C., Hsiang H.I., Yen F.S. Effects of aging on the phase transformation and sintering properties of co-precipitated $Al_2O_3-ZrO_2$ powders. *J Ceram Proc Res*. 2008. Vol.9. p.13-18.