

تولید نانوپودرهای آلومینا با استفاده از فرآیند شیمیایی تر

صاحبعلی منافی*، عاطفه سلطانمرادی و صالح خانی

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۰/۰۳/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۰/۰۵/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۰/۰۷/۲۹

چکیده

در این تحقیق، نانوپودرهای آلومینا با استفاده از فرآیند شیمیایی تر تولید شده است. اثر افزودنی های مختلف به ویژه تاپرون جهت بهبود شرایط بهینه تولید نانوپودرهای آلومینا مورد مطالعه قرار گرفته است. و در نهایت مدلی مناسب جهت تولید نانوپودر آلومینا ارائه می گردد. بررسی پودر حاصل به روش میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) موفقیت این تحقیق در تولید نانوپودر Al_2O_3 را با استفاده از فرآیند شیمیایی تر نشان می دهد. در بررسی های دقیق توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری، ذرات ۱۰۰-۳۰ nm مشاهده گردید. در نهایت دستگاه Zetasizer نشان می دهد که پودر تولیدی از توزیع اندازه ذرات نانو برخوردار است. آلومینای تولیدی به دلیل مورفولوژی مناسب می تواند در صنایع مختلف بویژه در لعاب های سرامیکی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: نانوپودر آلومینا، روش شیمیایی تر، تاپرون، سرفکتانت، لعاب های سرامیکی.

۱- مقدمه

حرارتی نیمه پایدار (γ ، δ ، κ ، η ، θ و χ) و α - آلومینا پایدار می باشد. فازهای نیمه پایدار آلومینا در طبیعت به صورت نانوکریستالین می باشند و به راحتی می توانند با روش های مختلف سنتز شوند. نوع بلوری تشکیل شده در حین کلسیناسیون به دما، اتمسفر و ناخالصی های موجود در بوکسیت بستگی دارد [۸-۴]. فازهای میانی آلومینا به خاطر طبیعت نانوکریستالی ذاتیشان و اینکه قابلیت فرآوری از راه های مختلف را دارند، اخیرا بسیار مورد توجه

آلومین یکی از مهمترین اکسیدهای سرامیک است و طی سال های طولانی مورد مطالعه محققین قرار گرفته است این ماده کاربردهای بالقوه وسیعی در صنعت سرامیک، شیشه سازی، جذب های سطحی، کاتالیزورها و پایه های کاتالیزوری و غیره دارد [۳-۱]. آلومینا به صورت هشت ساختار مختلف وجود دارد که هفت فاز آن از لحاظ

* عهده دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، بلوار دانشگاه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود

تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: ali_manafi2005@yahoo.com

اگرچه بسیاری از بررسی‌ها بر روی تولید نانوپودر آلومینا از طریق روش‌های شیمیایی انجام شده است، هیچ نتیجه واضح و آشکاری برای تولید نانوپودر آلومینا از طریق استفاده یک پیش ماده غیر خورنده ارزان مثل محلول بایر به همراه تاپرون به عنوان یک سرفکتانت، بدست نیامده است [۷]. در این تحقیق، اهمیت پارامترهای مهم و قوی در تولید نانوپودرهای آلومینا از طریق فرآیند شیمیایی تر مورد مطالعه قرار گرفته است. آلومینا به لعاب‌ها کمک می‌کند تا سخت و بادوام شوند. از آنجا که وقتی میزان آلومینا در لعاب افزایش می‌یابد، دمای پخت نیز بالا می‌رود، لذا با تولید نانوپودرهای آلومینا با استفاده از تحقیق حاضر می‌توان دمای پخت لعاب را کاهش داد و همچنین نانوپودرهای آلومینا در جهت بهبود سختی یا مقاومت لعاب‌ها نقش بسزائی خواهد داشت.

۲- فعالیت‌های تجربی

پودر گیبسیت با خلوص بالا (۹۹/۹۹٪ مرک آلمان) در محلول NaOH داغ (۹۹٪ خلوص مرک آلمان) برای تولید ترکیب محلول آلومینات سدیم حل شد. تاپرون نیز به عنوان یک سرفکتانت به محلول اضافه شد. یک بشر استیل ضد زنگ شامل همزن، ترمومتر و درپوش شیشه‌ای برای انجام آزمایش‌ها استفاده شد. نسبت فوق اشباع محلول سود سوزآور و غلظت تعادلی $Al(OH)_3$ از فرمول‌های زیر معین شده است:

$$\beta = \frac{A}{A^*} \quad (1)$$

$$\frac{A}{C} = \exp 6.211 - \frac{2486.7}{T} + \frac{1.09C}{T} \quad (2)$$

که در آن بتا (β) نسبت فوق اشباع، A غلظت واقعی $Al(OH)_3$ ، A^* غلظت تعادلی $Al(OH)_3$ ، C غلظت تعادلی Na_2O (بر حسب گرم برلیتر) و T دمای مطلق می‌باشد. جدول ۱ شرایط اولیه محلول آلومینات سدیم را نشان می‌دهد. محلول آلومینات سدیم فوق اشباع به طور سریع تا دمای اتاق سرد شد. سپس برای زمان‌های ۰ و ۱ و ۲

قرار گرفته‌اند. مهمترین این فازها، α - آلومینا است که از طریق روش‌های مختلف قابل سنتز می‌باشد.

تولید نانوپودر α - آلومینا از سوسپانسیون‌های کلئیدی نیازمند اضافه کردن سرفکتانت برای کاهش انباشتگی از طریق کاهش نیروی جاذبه بین ذره‌ای و اندروالس می‌باشد. تاپرون یک سرفکتانت رایج استفاده شده است که موجب تفرق و پراکندگی ذره آلومینا می‌باشد.

بنابراین مشخصه‌های آن بوسیله محققان متعددی مورد بررسی قرار گرفته که خواص تاپرون را با دیگر سرفکتانت‌ها نظیر ۱- فوسفونوبوتان ۲- ترکربوکسیلیک اسید ۳- سالیسیلیک اسید ۴- سولفو سالیسیک اسید ۵- آمونیوم پلی متاکریلیت و نمک آمونیوم اورن تر کربوکسیلیک اسید (Aluminox) مقایسه کردند و نتیجه گرفتند که تاپرون سرفکتانتی مناسب برای تولید سل α - آلومینا پایدار در یک عدد pH بالا می‌باشد [۳]. از آنجایی که رسوب گیبسیت از محلول آلومینات سدیم دانه بندی شده تحت شرایط اصلی از طریق ایجاد جوانه، آگلومراسیون و رشد رخ می‌دهد، استفاده از تاپرون برای پایداری و تثبیت سل گیبسیت منطقی می‌باشد.

ذرات کوچکتر گیبسیت، پودرهای ریزتر آلومینا بعد از کلسیناسیون، که بهترین و مناسبترین انتخاب برای بسیاری از کاربردهای غیرمتالورژی هستند، برای خواص روش‌های مکانیکی، الکتریکی، شیمیایی و زینترینگ پیشرفته مورد نیاز می‌باشد. روش‌های شیمیایی و مکانیکی به عنوان بیشترین روش‌های استفاده شده، بر اساس کاهش اندازه ذرات گیبسیت قابل مقایسه هستند [۴]. از آنجایی که شکل دهنده دارای تمرکز انرژی بالایی است، روش اخیر قادر به تولید دانه‌های ریزتر می‌باشد.

تولید ذرات ریز گیبسیت از محلول آلومینات سدیم بوسیله بسیاری از محققان مورد بررسی قرار گرفته است. نیکلیک و همکارانش نشان داده‌اند که کاهش دمای تشکیل رسوب و افزایش غلظت سودآور، سرعت رشد کلی ذرات گیبسیت را کاهش می‌دهد [۵]. بیهاتاچریا و همکارانش اظهار داشتند که افزایش سرعت تشکیل جوانه و کاهش سرعت رشد، اندازه ذرات گیبسیت را کاهش می‌دهد [۶]. همچنین کاهش اندازه ذرات از طریق تشکیل جوانه قبلا اثبات شده است.

استفاده در این پژوهش، بر اساس رابطه شرر (Scherrer) می‌باشد:

$$D = \frac{0.9\lambda}{BCos\theta} \quad (3)$$

که در آن D اندازه کریستالیت‌ها بر حسب نانومتر، λ طول موج اشعه ایکس بر حسب نانومتر، B پهنای بلندترین پیک در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه تفرق بلندترین پیک بر حسب درجه می‌باشد. این رابطه هنگامی قابل استفاده است که اندازه دانه‌های بلوری کمتر از $0.1 \mu m$ (1000 Å) باشد. اندازه دانه‌های محاسبه‌شده با کمک رابطه شرر تخمینی خواهد بود. با اعمال نسبت‌های تصحیح مربوط به کرنش و خطای دستگاه می‌توان دقت این روش را بهبود داد [۹،۱۰].

۳- نتایج و بحث

نتایج DTA مربوط به ژل، بعد از دو ساعت ایجینگ و اضافه کردن تاپرون بدست آمد (جدول ۲) که آلفا Al_2O_3 به عنوان یک فاز پایدار در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد وجود دارد و نتایج XRD که به طور خلاصه در جدول ۳ آمده است نیز قویا تصدیق می‌شود. محاسبات Scherrer نشان می‌دهد که اندازه بلورک برای آلفا Al_2O_3 که در ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد حرارت دیده حدودا ۷ nm می‌باشد.

جدول ۲: نتایج آزمایش DTA انجام شده روی محصول

ژل، بعد از ۲ ساعت ایجینگ و اضافه کردن تاپرون.

تبخیر فیزیکی آب	گرماگیر	۱۱۷ °C
تبخیر تاپرون	گرمازا	۲۰۰ °C
استحاله گیبسیت به بهمیت	گرماگیر	۳۵۰ °C
استحاله بهمیت گاما آلومینا	گرماگیر	۴۵۱ °C
استحاله گاما آلومینا به آلفا آلومینا	گرمازا	۱۱۶۳ °C

تخمین اندازه ذرات بوسیله تصاویر TEM و SEM مربوط به پودر آلفا Al_2O_3 بین ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر بود و ذرات اکثرا پلی کریستال بودند (شکل‌های ۱ و ۲). کاهش دما با بهم زدن شدید همراه است و اضافه کردن تاپرون ثانویه ذرات نانومتری گیبسیت را به صورت موانعی در حالت

ساعت تحت پیرسازی (aging) قرار گرفت تا زمانی که به سرعت به هم زده شد. در حین هم زدن شدید مقدار ml/l ۳ تاپرون به سوسپانسیون لیکور اضافه شد. مخلوط‌ها با دمای یکنواخت به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۰ درجه سانتیگراد تحت ایجینگ قرار گرفتند. بعد از آن به ژل‌های ویسکوز تبدیل شدند. ژل‌ها به مدت یک ساعت توسط یک کوره برنامه پذیر در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد کلسینه شدند. سپس محصولات کلسینه شده بوسیله یک هاون سائیده شدند و چندین بار با استفاده از آب دیونیزه شده شسته شده و سپس فیلتر شدند تا اینکه pH مایع فیلتر شده حدود ۷ بدست آمد. پودرهای تولید شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک گردیدند. پودر کریستالی بوسیله آنالیز پراش XRD مشخص شد (Philips XPert diffractometer).

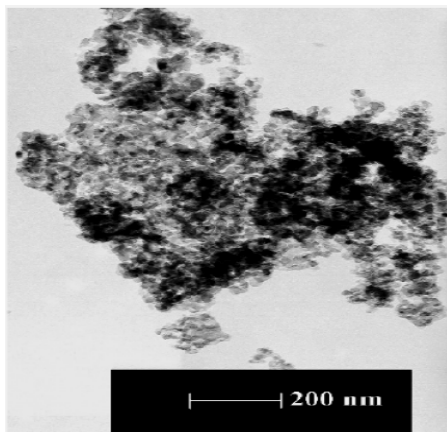
آنالیز حرارتی احتراقی بوسیله دستگاه DTA (Shimadzu DTA-50) تا دمای ۱۲۲۰ درجه سانتیگراد و با سرعت گرم کردن ۱۰ (درجه سانتیگراد بر دقیقه) انجام شد. ساختار و مورفولوژی پودرها بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM, Philips CM200) و میکروپ الکترونی روبشی (SEM Philips XL30) مورد بررسی گرفت. ترکیب شیمیایی پودرهای تولید شده با استفاده از یک آنالیز شیمیایی متفرق کننده الکترونی (EDAX Philips XL30) معین شد.

جدول ۱: شرایط تجربی برای محلول آلومینات سدیم اولیه.

T (°C)	β	C (g/l)
۶۰	۲	۲۰۰

تمامی اندازه متوسط دانه‌ها را می‌توان با تکنیک پهن شدن پیک‌های پرتو ایکس بدست آورد. پیک‌های پرتو اشعه ایکس (XRD) به سه دلیل می‌توانند پهن شوند:

- کمتر از ۱۰۰ nm بودن اندازه کریستالیت‌ها
 - کرنش موجود در شبکه ماده
 - خطای دستگاهی
- می‌توان اثرات موارد فوق بر روی پهن شدن پیک‌ها را، با روش‌های استاندارد از یکدیگر تفکیک کرد. روش مورد



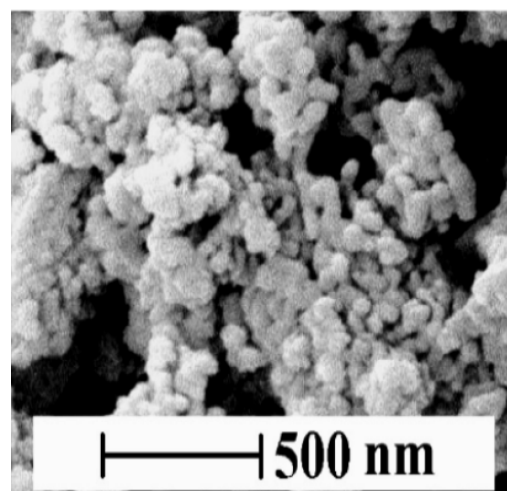
شکل ۲: TEM پودر آلفا آلومینا.

مرحله سرمایش پیش از اضافه کردن اجرا می‌شود که منجر به واکنش ذیل برای دمای کلسیناسیون ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد بوده است.



واکنش بالا ممکن است با کاهش دما برگشت یابد، و علاوه بر آن می‌تواند موجب تشکیل جوانه دسته‌های گیسیست با مقدار کمی سدیم شود. نیروهای دافعه قوی در تشکیل پیوندهای هیدرودینامیک بلند دامنه و فضایی کوتاه دامنه در ژل‌های سوسپانسیونی گیسیست، باعث ایجاد یک پایداری کلئیدی در عددهای pH بالا می‌شود. این نشان می‌دهد که آنیون‌ها بخصوص $Al(OH)_4^-$ جزء پایدار محلول آلومینات سدیم در عددهای pH بالا می‌باشند. با اضافه کردن تایرون، بار سطحی منفی افزایش می‌یابد همچنین به علت واکنش گروه‌های OH گیسیست با تایرون و تشکیل یک کمپلکس کروی به خاطر نیروهای الکترواستاتیک و انتقال پروتون در گروه‌های هیدروکسیل، موجب تشکیل یک ژل سوسپانسیون پایدارتر می‌شود که در نتیجه آن متوسط ذرات نانوپودر آلومینا کاهش می‌یابد. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، تایرون می‌تواند بر مورفولوژی سطح ذرات ZnO برای کم کردن اندازه متوسط دانه موثر باشد. از این رو می‌تواند به عنوان یک سرفکتانت مناسب برای کوچکتر کردن اندازه نانوذرات آلومینا انتخاب و استفاده شود. اضافه کردن تایرون درست بعد از عملیات سرمایش محلول اولیه موجب پایداری آلومینات سدیم با ساختار متنوع شد.

ژلاتینی هدایت کرد و موجب تشکیل نانوپودرهای آلومینا بعد از کلسیناسیون شد. تصاویر SEM ذرات آگومره شده آلفا Al_2O_3 را نشان می‌دهد که ممکن است به علت این دو دلیل ایجاد شده باشند: دلیل اول به علت دافعه ضعیفتر $Al(OH)_4^- - Al(OH)_4^-$ نسبت به پیوندهای $Al(OH)_4OH^-$ و $OH^- - OH^-$ و دلیل دوم می‌تواند تاثیر یون‌های Na^+ در کاهش دافعه بین ذرات باشد. توزیع اندازه ذرات پودر آلفا Al_2O_3 ابزار تعیین کننده زتا در جدول ۴ نشان می‌دهد که اکثر ذرات در محدوده ۳۰ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد و اندازه متوسط ذرات حدود ۵۰ نانومتر می‌باشد که با آنچه که توسط عکس‌های SEM و TEM بدست آمده همخوان می‌باشد (شکل‌های ۱ و ۲). آنالیز EDAX نشان می‌دهد نانوپودرهای آلومینای سنتز شده همچنین دارای خلوص بالایی ۹۹/۵ می‌باشد.



شکل ۱: SEM پودر آلفا آلومینا.

از آنجایی که ذرات نانویی گیسیست پیش از فرآیند تشکیل رسوب در محلول آلومینات سدیم وجود دارد، تایرون بعد از مراحل متفاوت سرمایش به منظور گرفتن بزرگی ذرات احتمالی و به سبب آگلومراسیون اجتناب‌ناپذیر به محلول فوق اشباع اضافه می‌شود.

در این تصاویر مشاهده می‌شود که کریستال‌ها به شکل کروی هستند که در بعضی نقاط به صورت آگومره در آمده‌اند. پراکندگی ذرات به صورت یکنواخت می‌باشد. همان‌طور که در این تصاویر مشاهده می‌شود، اندازه ذرات، در حد نانومتری می‌باشند.

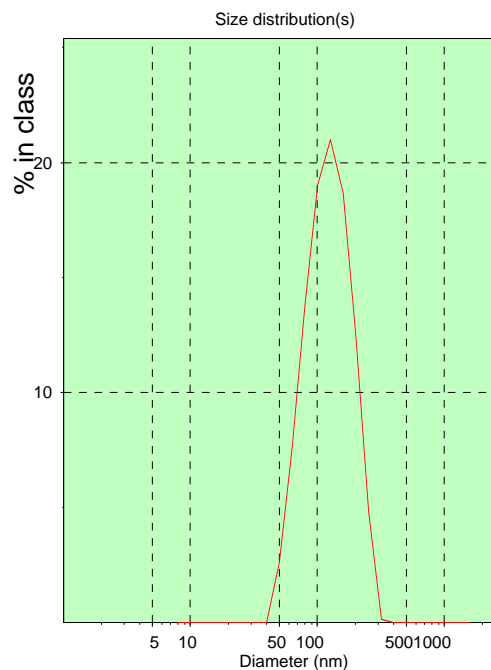
در شکل ۳ توزیع اندازه ذرات پودر آلفا آلومینا تهیه شده به روش شیمیایی نمایش داده شده است. همان‌طور که انتظار می‌رفت و در بخش مقدمه نیز ذکر شد پودرهای به دست آمده در شرایط شیمیایی معمولاً آگلومره هستند که این مطلب در تصاویر SEM نیز کاملاً مشخص شد. با توجه به تشکیل بلورک‌های آلفا آلومینا و رشد دانه‌ها با افزایش دما می‌توان گفت که تشکیل آلفا آلومینا بر اساس پدیده جوانه‌زنی و رشد صورت گرفته است. لیکن فرآیند رشد کریستالیت‌ها بر اساس دیفوزیون مولکولی و یا تجمع و پیوستن بلورک‌های اولیه به همدیگر، با افزایش دما می‌باشد. توزیع ذرات آلفا آلومینا در محدوده نانومتری است که نتایج SEM را تایید می‌کند. البته، همان‌طور که در تصاویر SEM نیز تنها بخش کوچکی از پودر به صورت آگلومره در آمده است و قسمت اعظم پودر در محدوده اندازه ذرات بین ۷۰ - ۵۰ nm قرار دارد.

مراجع

- [1] P. Tartaj, J. Tartaj, *Acta Materialia*, **50**, 2002, 5.
- [2] Y. Dong, J. Jiang, *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **32**, 2004, 393.
- [3] Z. Zhou, Z. Yang, *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, **4**, 2003, 11.
- [4] L.M. Sheppard, *J Am Ceram Soc*, **71**, 1992, 617.
- [5] P. Bowen, J. Sheng, N. Jongen, *Powder Technology*, **128**, 2002, 256.
- [6] L. Jiang, P. Yu, C. Xiang, *Ceramic International*, **32**, 2006, 587.
- [7] H.Y. Zhu, X.P. Gao, D.Y. Song, *Microporous and Mesoporous Materials*, **85**, 2005, 226.
- [8] S.K. Sadreznhad, M. Mazloumi, H. Arami R. Khalifehzadeh, *Journal of nanocomposite materials research*, **1**, 2009, 71.
- [9] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Second Edition by Morries Cohen, Addison-Wesley, publishing, San Diego, 1977.

[۱۰] فرهاد گلستانی فرد، محمدعلی بهره‌ور، اسماعیل صلاحی، "روش‌های شناسایی و آنالیز مواد"، انتشارات دانشگاه علم و صنعت، ۱۳۸۶، ص ۹۵-۸۷.

کلسیناسیون ثانویه باعث تشکیل فازهای متنوع آلومینات سدیم مثل NaAlO_2 ، NaAl_2O_8 ، NaAl_5O_8 و بتا $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3)$ شد. حضور این فازها نشان داد که محلول مرکب از ذرات آلومینات سدیم یک شکل و یکسان نیست و بنابراین اجزاء دیگر مثل دسته‌های گیبسیت و یون‌های Na^+ و $(\text{Al}(\text{OH})_4^-)$ باید وجود داشته باشند. با افزایش زمان سرمایش، فاز گیبسیت و در ادامه پودر به محصول بیشتری تبدیل می‌شود. فازهای آلومینات سدیم متنوع به منظور افزایش هم‌وزنی محلول به یک فاز اکسید آلومینات سدیم پایدارتر که NaAlO_2 نامیده می‌شود تغییر شکل می‌دهند.



شکل ۳: تصاویر زتاسایزر از پودر آلفا آلومینا

تهیه شده به روش شیمیایی تر.