

Sposób otrzymywania nanocząstek tlenku glinu

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania nanocząstek tlenku glinu mogących znaleźć zastosowanie w wielu dziedzinach techniki, takich jak wysokotemperaturowe konstrukcyjne materiały ceramiczne czy informatyka.

Produkty o nanometrycznych rozmiarach cząstek, tj. takich, w których jeden z rozmiarów jest mniejszy lub równy 100 nm, nabierają coraz większego znaczenia w wielu obszarach techniki. Stosując np. tlenki, azotki, węgliki metali o nanometrycznych rozmiarach cząstek otrzymano w wyniku ich spiekania wyroby charakteryzujące się poprawionymi bądź nowymi właściwościami, nie wykazywanymi w wypadku zastosowania do ich wytworzenia cząstek o rozmiarach mikrometrycznych i większych.

Zmniejszenie wielkości cząstek w materiałach ceramicznych do skali nanometrycznej powoduje wzrost plastyczności tych materiałów. Niektóre materiały ceramiczne zbudowane z ziaren o wielkości ok. 60 nm mogą być np. poddawane odkształceniu do 150%. Wytworzenie wysokotemperaturowych konstrukcyjnych materiałów ceramicznych, takich jak: azotek krzemu, sialony, węgiel krzemu w postaci nanomateriałów typu zero wymiarowego, gdzie w osnowie rozmieszczone są cząstki drugiej fazy o wymiarze nanometrycznym, daje możliwość zwiększenia odporności na, pełzanie prawie o rząd wielkości. Nanomateriały ceramiczne lub kompozyty wytworzone z udziałem nanocząstek wykazują lepszą powtarzalność wytrzymałości w wysokich temperaturach, wzrost do 200% wytrzymałości mechanicznej, wzrost do 300% odporności na zginanie, wzrost o 35% odporności na kruche pękanie, wzrost twardości o 30%, a także wzrost odporności na ścieranie.

Miniaturyzacja w obszarze elektroniki, zaawansowane prace nad wykorzystaniem zamiast elektronów ich spinów w urządzeniach informatycznych nowej generacji - spinotronice, możliwe są między innymi dzięki wielu technologiom wykorzystującym produkty mające wymiary

nanometryczne. Unikatowe właściwości nanomateriałów ceramicznych wynikają nie tylko z nanometrycznej wielkości ziaren, ale są także związane ze składem chemicznym i fazowym nieosiągalnym do uzyskania metodami konwencjonalnymi.

Materiały ceramiczne w postaci nanoproszków można otrzymać różnymi metodami które dzielą się ogólnie na metody fizyczne i chemiczne. Spośród metod fizycznych można wymienić m. in. rozdrabnianie czy metody aerozolowe dzielące się na techniki odparowania i kondensacji w łuku elektrycznym lub w wyniku działania wiązki lasera lub elektronów, napyłanie próżniowe czy SP (ang.: Spray Pyrolysis). Techniki te powodują zużycie dużych ilości energii celem wytworzenia nanoproszków. Spośród natomiast metod chemicznych wymienić można m. in. metodę zol-żel, metody mikroemulsyjne, strącania i współstrącania oraz wykorzystujące nietrwałość niektórych połączeń chemicznych.

Klasycznym połączeniem metod fizycznych i chemicznych jest technika mechanochemiczna a także technika rozkładu termicznego metaloorganicznych prekursorów prowadzona w reaktorach płomieniowych. W literaturze opisano wiele przykładów wykorzystywania jako substratów do wytwarzania nanocząstek tlenku glinu nieorganicznych soli glinu $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, jak i związków alkoksyglinowych typu $\text{Al}(\text{OR})_3$. W publikacji M.I.F. Macedo, C.C. Osawa, C.A. Bertran; J. Sol-Gel Sci. Technol. 30 (2004) 135, B. Pacewska, M. Keshr, O. Kluk; J. Therm. Anal. Cal. 74 (2003) 595 używano różnych dodatków spełniających rolę surfaktantów (np. poliole) oraz kontrolujących pH roztworów (kwasy organiczne i nieorganiczne, mocznik, woda amoniakalna). Stwierdzono, że sole amonowe glinu nie są dobrymi prekursorami nanometrycznego Al_2O_3 , ponieważ występuje silne oddziaływanie świeżo powstałego osadu z jonami prekursora i stwarza to trudności w przygotowaniu żelu w czystej formie. W celu uniknięcia tych trudności żel tlenku glinu przygotowywano w wyniku hydrolizy związków alkoksyglinowych $\text{Al}(\text{OR})_3$ lub innych tlenowych związków glinu jak np. kompleksy alkiloglinowe z glikolem zwane alukonami.

W publikacji O. Mekasuwandumrong, P. Prasertthdam, M. Inoue, V. Pavarajarn, W. Tanakulrungsank, J. Mater. Sci. 29 (2004) 2417] nanotlenek glinu otrzymywano w wyniku termicznego rozkładu związków trialkoksyglinowych w wysokowrzących rozpuszczalnikach lub oleju

mineralnym. Np. gamma - nanotlenek glinu otrzymano wygrzewając w autoklawie w 315°C zawiesinę $\text{Al}(\text{OiPr})_3$ w toluenie lub oleju mineralnym, a następnie tak otrzymany proszek wygrzewano w temperaturze 1150°C pozyskując jego odmianę alfa.

Metoda LFFSP (ang.: Liquid-Feed Flame Spray Pyrolysis) polegająca na pirolizie rozproszonych ciekłych prekursorów nanometrycznego Al_2O_3 , pozwala na otrzymanie nanoproszków o różnych wielkościach cząstek w zależności od użytego prekursora. Prekursory są rozpuszczane w rozpuszczalnikach, rozpylane w atmosferze tlenu, a następnie po odparowaniu zapalane osiągając temperaturę płomienia ok. 1500°C. W publikacji T. Hinklin, B. Toury, C. Gervais, F. Babonneau, J.J. Gislason, R.W. Morton, R.M. Laine, Chem. Mater. 16 (2004) 21, J.R. Jensen, T. Johannessen, S. Wedel, H. Livbjerg, J. Nanoparticle Res. 2 (2000) 363 aby otrzymać nanometryczny tlenek glinu stosowano związki glinoorganiczne i alkoksyglinowe takie jak trialkiloglin, alumatran ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{Al}$) czy triacetyloacetonian glinu. Otrzymany z tych prekursorów tlenek charakteryzuje się jednak bardzo niską wartością powierzchni właściwej ($60 \text{ m}^2/\text{g}$) i średnicą ziarna ok. 20 nm.

Jedną z niedogodności opisanych wyżej metod otrzymywania nanotlenku glinu jest m. in. otrzymywanie produktów o bardzo słabo rozwiniętej powierzchni właściwej. Powyższe procesy dotyczą głównie tak zwanych metod mokrych, prowadzonych niekorzystnie w wodzie jako rozpuszczalniku procesu. Metody te charakteryzują się również dużym stopniem skomplikowania technologii. Niedogodnością stosowanych powyżej metod mokrych jest powstawanie dużej ilości produktów niepożądanych, stanowiących obciążenie dla środowiska i wpływających niekorzystnie na jakość wytwarzanych produktów. Otrzymane produkty finalne, proszki o rozmiarach nanometrycznych, pozostają zanieczyszczone reagentami oraz produktami ubocznymi procesu.

Sposób otrzymywania nanocząstek tlenku glinu według wynalazku charakteryzuje się tym, że do rozpuszczalnika organicznego wprowadza się związek alkoksyglinowy o wzorze ogólnym $\text{Al}(\text{OR})_3$, w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od 1 do 15 atomów, całość miesza się w obecności suchego lub wilgotnego powietrza, usuwa się rozpuszczalnik, a pozostałość po wysuszeniu poddaje się rozkładowi termicznemu wobec powietrza, w temperaturze od 300 do 1200°C.

Do mieszaniny reakcyjnej można dodać związek glinoorganiczny o wzorze ogólnym AlR_3 , w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od 1 do 9 atomów węgla

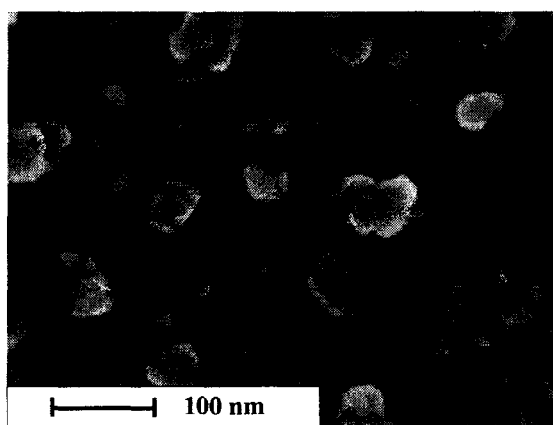
Można również mieszaninę reakcyjną przed etapem mieszania w obecności powietrza wstępnie modyfikować dodając aceton lub eter dietylowy.

Korzystnie jako rozpuszczalnik stosuje się węglowodory zawierające od 5 do 20 atomów węgla. Stężenie związku glinoorganicznego w rozpuszczalniku organicznym korzystnie zawiera się w przedziale od 0,001 do 10 mol/l.

Korzystnie jako modyfikator mieszaniny reakcyjnej zawierającej związek glinoorganiczny stosuje się ketony o wzorze ogólnym R_2CO lub etery o wzorze ogólnym R_2O , w którym R oznacza podstawnik alkilowy zawierający od 1 do 10 atomów węgla.

Jeśli w procesie nie stosuje się dodatku związku glinoorganicznego jako rozpuszczalnik procesu stosuje się alkohole alifatyczne zawierające od 1 do 10 atomów węgla.

Prowadząc proces według wynalazku, otrzymuje się nanocząstki tlenku glinu. Średnia wielkość cząstek tlenku glinu zawarta jest w granicach 10-100 nm i zależy od warunków prowadzenia procesu (Rys. 1). Otrzymane nanocząstki tlenku glinu charakteryzują się silnie rozwiniętą powierzchnią właściwą ponad 200 m²/g.



Rys. 1. Przykładowe zdjęcie SEM nanoproszku tlenku glinu.

Metoda według wynalazku nie jest metodą moką, co rozwiązuje problem odpadów procesowych. Dodatkowo, jedynym niepożądanym produktem procesu jest dwutlenek węgla.

Istota wynalazku objaśniona jest w przykładach wykonania:

Przykład 1.

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło dodano 500 ml osuszonego heksanu a następnie 2,8 ml trietyloglinu oraz triizopropoksyglin tak, aby stosunek molowy triizopropoksyglin/trietyloglin wynosił 2:1 i mieszano do całkowitego rozpuszczenia związku alkoksyglinowego. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość po odparowaniu będącą w postaci białego proszku, ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 700°C przez 24 godziny. Otrzymano biały nanoproszek tlenku glinu o średniej wielkości ziarna 30 nm.

Przykład 2.

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło dodano 500 ml osuszonego heksanu a następnie 8,3 g triizopropoksyglinu. Całość mieszano do całkowitego rozpuszczenia związku alkoksyglinowego. Następnie dodano trietyloglin tak, aby stosunek molowy triizopropoksyglin/trietyloglin wynosił 3:1. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość po odparowaniu będącą w postaci białego proszku, ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 600°C przez 24 godziny. Otrzymano biały nanoproszek tlenku glinu o średniej wielkości ziarna 35 nm.

Przykład 3.

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło dodano 500 ml osuszonego heksanu a następnie dodano 2,8 ml trietyloglinu oraz triizopropoksyglin tak, aby stosunek molowy triizopropoksyglin/trietyloglin wynosił 1:1 i mieszano do całkowitego rozpuszczenia związku alkoksyglinowego. Następnie dodano 25 ml eteru dietylowego. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość po odparowaniu będącą w postaci białego proszku, ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 800°C przez 24 godziny. Otrzymano biały nanoproszek tlenku glinu o średniej wielkości ziarna 30 nm.

Przykład 4.

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło dodano 500 ml osuszonego heksanu a następnie dodano 2,8 ml trietyloglinu oraz triizopropoksyglin tak, aby stosunek molowy triizopropoksyglin/trietyloglin wynosił 2:1 i mieszano do całkowitego rozpuszczenia związku alkoksyglinowego. Następnie dodano aceton w dwukrotnym nadmiarze w stosunku do ilości moli Al w mieszaninie reakcyjnej. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość po odparowaniu będącą w postaci białego proszku, ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 700°C przez 24 godziny. Otrzymano biały nanoproszek tlenku glinu o średniej wielkości ziarna 35 nm.

Przykład 5

Do reaktora o pojemności 1000 ml zaopatrzonego w mieszadło dodano 500 ml osuszonego heksanu a następnie 15 g triizopropoksyglinu. Całość mieszano do całkowitego rozpuszczenia związku alkoksyglinowego. Następnie odparowano rozpuszczalnik, a pozostałość po odparowaniu będącą w postaci białego proszku, ogrzewano w atmosferze powietrza w temperaturze 800°C przez 72 godziny. Otrzymano biały nanoproszek tlenku glinu o średniej wielkości ziarna 52 nm.

RZECZNIK PATENTOWY
mgr inż. Joanna Bocheńska
00-663 Warszawa
Al. Niepodległości 222 lok. 20
Regon 012465801 NIP 526-109-17-31

