

Электрокинетические свойства нанопорошков NDY в водных суспензиях в присутствии поликарбоксилатов

И. В. Вьюхина, М. Г. Иванов, Е. Г. Калинина, И. С. Пузырев, Ю. Г. Ятлук

Использование нанопорошков для изготовления функциональной керамики с улучшенными характеристиками методом шликерного литья требует получения высококонцентрированных суспензий с высокой агрегативной устойчивостью. Устойчивость суспензий определяется ее электрокинетическими свойствами. Исследовано влияние полимерных дисперсантов (полиакриловой и полиметакриловой кислот) на величину электрокинетического потенциала и вязкость водных суспензий наночастиц $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (NDY).

Ключевые слова: электрокинетический потенциал, агрегативная устойчивость, NDY.

Slip casting that offers the potential to reliably produce bulk ceramic needs highly concentrated suspensions of nanopowder in dispersed state. Stability of the suspension is determined with its electro-kinetic characteristics. In this paper the influence of polyelectrolyte dispersants (polyacrylic acid and polymetacrylic acid) on zeta potential and viscosity of water suspension of $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ (NDY) nanopowder was investigated.

Keywords: electro-kinetic potential, aggregated stability, NDY.

Введение

Появление нового поколения керамических материалов с уникальными оптическими характеристиками стало возможным благодаря использованию нанопорошков [1, 2]. Среди комплекса проблем нанопорошковой технологии одной из важнейших является оптимизация этапов подготовки и компактирования порошков. Совершенствование именно этих стадий технологического процесса является предпосылкой высокого качества конечных керамических материалов. Изготовление изделий из оптической керамики больших размеров и сложной формы ведется, в основном, с помощью коллоидных методов [1]. При этом возможность формирования однородной структуры компакта, в котором отсутствуют дефекты упаковки наночастиц, определяется реологическими характеристиками и агрегативной устойчивостью шликера. Возможность получения хорошо диспергированных, устойчивых, низковязких суспензий напрямую зависит от ζ -потенциала порошка, представляющего собой потенциал слоя

Штерна. ζ -потенциал, в свою очередь, зависит от pH суспензии. Увеличение значения ζ -потенциала приводит к повышению отталкивания между частицами, следовательно, уменьшению флокуляции и снижению вязкости суспензий. По абсолютной величине ζ -потенциала суспензии принято делить на агломерирующие (флокулирующие) 0 – 7, нестабильные 7 – 20, стабильные 20 – 50, высокостабильные 50 – 80, суспензии с превосходной стабильностью 80 – 100 [3].

Выбор оптимального дисперсанта для получения шликера из наночастиц является непростой задачей и зависит от многих факторов: материала частиц и дисперсионной среды, распределения наночастиц по размерам, структуры поверхности наночастиц, наличия примесей, возможности химического взаимодействия и др. Тот факт, что перспективный для спекания оптической керамики нанопорошок NDY, синтезированный испарением материала под действием лазерного излучения [4], до настоящего времени методом шликерного литья не компактировались, связан именно со сложностью и комплекс-

ностью физико-химических процессов, происходящих в нанопорошковых суспензиях.

Настоящая работа — часть комплексного исследования по получению шликеров из нанопорошков NDY для изготовления оптической керамики. Были изучены электрокинетические свойства водных суспензий нанопорошка с добавками, в качестве дисперсантов — анионных полимеров (полиакрилатов: полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислот). Основываясь на измерениях величины ζ -потенциала, позволяющих провести оценку стабильности дисперсной фазы данной системы, был проведен поиск оптимального содержания дисперсанта на единицу поверхности нанопорошка NDY при различных величинах pH.

Методика эксперимента

Синтез нанопорошков

Нанопорошки NDY получали испарением материала мишени под действием сфокусированного излучения иттербиевого волоконного лазера, с последующей конденсацией наночастиц в потоке воздуха. Технология лазерного синтеза наночастиц подробно описана в [5, 6]. В качестве исходного материала были использованы порошки Y_2O_3 и Nd_2O_3 с размером зерен 5 – 10 мкм и чистотой 99,99 %. При лазерном синтезе формировались наночастицы NDY. Частицы исследовали на электронном микроскопе JEM-2100 (JEOL). Анализ электронных микрофотографий показал, что средний размер частиц ~15 нм (рис. 1).

Удельная поверхность порошка $S_{ВЕТ}$, определенная методом низкотемпературной равновесной сорбции паров азота на автоматизированной вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3000, составила 40 – 45 м²/г.

Фазовый состав порошка исследовали рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре D8 DISCOVER. Было установлено, что наночастицы NDY имеют моноклинную структуру с постоянными решетками: $a = 13,930(3) \text{ \AA}$, $b = 3,497(2) \text{ \AA}$, $c = 8,621(2) \text{ \AA}$ и $\beta = 100,18(1)$ град. Данная модификация является метастабильной при комнатной температуре, а с повышением температуры происходит фазовый переход.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА), проведенных при помощи термоанализатора NETZSCH-STA409PC, было установлено, что экзотермическая реакция фазового перехода происходит в диапазоне температур 850 – 950 °C

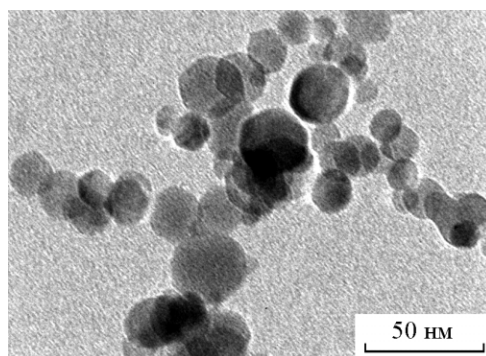


Рис. 1. Микрофотография нанопорошка оксида иттрия.

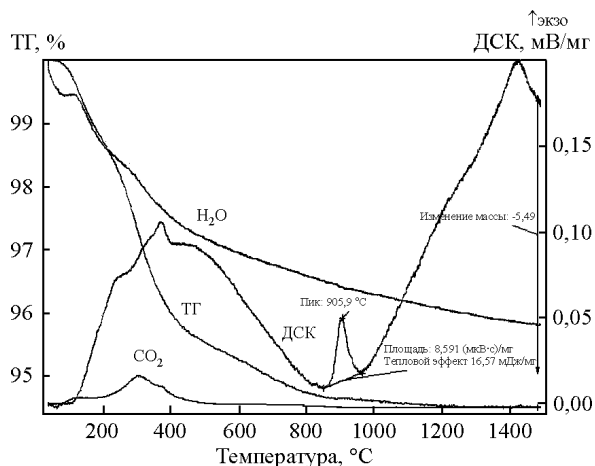


Рис. 2. ТГА и ДСК нанопорошка NDY.

(рис. 2). Поэтому нанопорошки NDY подвергались отжигу на воздухе при температурах до 900 °C в течение 3 часов для преобразования его моноклинной фазы в кубическую. Порошки также содержат воду и углекислый газ (точнее гидроксиды

Таблица 1

Характеристики нанопорошков

Нано-порошок	Удельная площадь поверхности, м ² /г	Содержание летучих веществ, %	Фазовый состав
Al ₂ O ₃	80	3,31	тетрагональная решетка
SiO ₂	218	1,67	рентгено-аморфный
ZrO ₂	55	1,81	тетрагональная решетка
TiO ₂	65	3.19	две фазы с тетрагональной структурой: рутил: $a = 4,580(5) \text{ \AA}$, $c = 2,950(5) \text{ \AA}$; анатаз: $a = 3,785(2) \text{ \AA}$, $c = 9,498(5) \text{ \AA}$
Sc ₂ O ₃	60	—	—

и карбонаты иттрия), углекислый газ теряется до ~400°C, основная масса воды до 900°C.

После отжига удельная поверхность нанопорошка NDY составляла 28–30 м²/г.

Нанопорошки Al₂O₃, TiO₂, SiO₂, ZrO₂, Sc₂O₃, используемые в качестве добавок к суспензиям, были также получены методом лазерного испарения. В табл. 1 показаны характеристики данных нанопорошков.

Приготовление суспензий

Для того чтобы получить низковязкую суспензию из наночастиц, порошки необходимо дезагрегировать.

На рис. 3 представлено распределение частиц по размерам, полученное с помощью лазерного анализатора распределения размеров частиц Horiba LA-950 в воде. Принцип работы прибора основан на рассеянии и детектировании отраженного/преломленного лазерного света, красного и синего спектров (650 и 405 нм), в соответствии с ISO 13320-1.

Из рис. 3 видно, что применение ультразвуковой обработки суспензии NDY позволяет разбить агломераты частиц и получить достаточно однородные по размеру частицы.

Агрегативную устойчивость суспензии можно регулировать введением органических веществ. В результате сорбции дисперсанта на поверхности порошка образуется сольватная оболочка, обладающая упругими свойствами и препятствующая соединению частиц в крупные агрегаты.

В сосуде для диспергирования смешивали дистиллированную воду, дисперсант и нанопорошок NDY в требуемых соотношениях, затем диспергировали в течение 2 мин с помощью ультразвукового диспергатора УЗГ8-0.4/22 и оставляли на 24 ч.

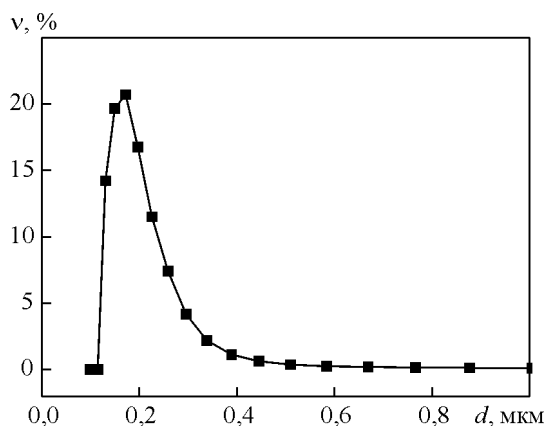


Рис. 3. Распределение по размерам агрегатов оксида иттрия в водной суспензии.

В качестве дисперсантов нами были использованы ПАК (с молекулярными массами ММ = 1·10⁴ и 3·10³ Да), полученные путем полимеризации акриловой кислоты в присутствии 2,2'-азо-бис-изобутиронитрила в метаноле и этаноле соответственно; полиакрилат аммония Displex A40 с ММ = 4·10³ Да и полиметакрилат аммония Darvan C с ММ = 1,6·10⁴ Да.

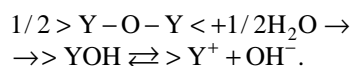
Измерение электрокинетического потенциала

Измерение ζ-потенциала в суспензии с концентрацией 10 г/л, проводили на приборе DT-300 (Dispersion Technology) по принципу измерения ESA (ElectroSonic Amplitude). Метод основан на эффекте воздействия ультразвуковых волн при наложении электрического поля на суспензию заряженных частиц, которые испытывают трение о среду в процессе колебаний. Величину ζ-потенциала измеряли при изменении pH (титровании). В качестве титрантов использовали 1,5 н. раствор NH₃ и 0,15 н. раствор (C₄H₉)₄NOH.

Результаты и их обсуждение

На рис. 4 приведена зависимость потенциала от pH в водной суспензии нанопорошка NDY, приготовленной в растворе KCl (фоновый электролит), без добавления дисперсанта и с добавлением ПАК.

В суспензии наночастицы оксида иттрия реагируют с водой с образованием на поверхности >YOH-группы. Так как Y(OH)₃ — достаточно сильное основание, диссоциация поверхностных групп обеспечивает положительный заряд наночастиц:



При добавлении аммиака возможна сорбция ионов гидроксидов на поверхности наночастиц с

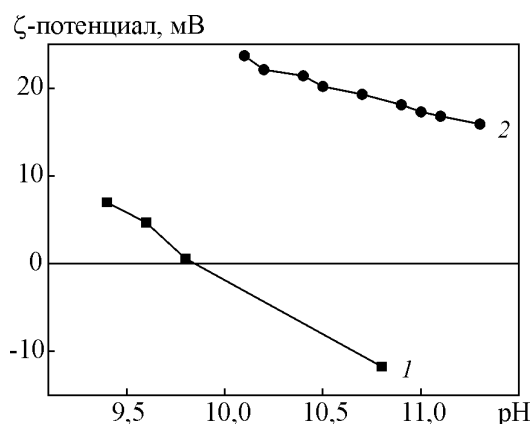
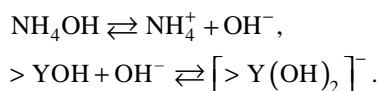
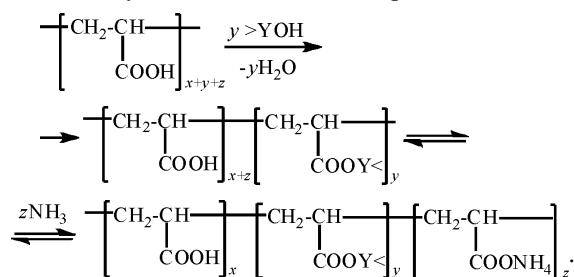


Рис. 4. Зависимость ζ-потенциала от pH среды водной суспензии NDY, титрант NH₄OH: 1 — NDY ПАК, 2 — NDY KCl.

образованием комплексного отрицательно заряженного аниона, в результате заряд частиц меняется на противоположный:



При использовании дисперсанта (ПАК) первоначально имеет место его взаимодействие с гидроксильными группами поверхности, затем при добавлении аммиака образование аммонийной соли и ее диссоциация, что первоначально приводит заряд частицы к нулю, затем делает его отрицательным:



Таким образом, для NDY электрокинетический потенциал поверхности частиц равен нулю без дисперсанта при pH 10,9, в присутствии дисперсанта — при pH 9,8, соответственно.

Зависимость ζ-потенциала наночастиц NDY от pH водной суспензии при различной концентрации дисперсанта — полиакрилата аммония (Disprex A40) показана на рис. 5.

Как видно из рис. 5 (кривая 1), при минимальном количестве дисперсанта добавление аммиака первоначально уменьшает ζ-потенциал, затем увеличивает. Это обусловлено тем, что в избытке аммиака часть ПАК смывается с поверхности ввиду конкурентного образования аммонийной соли:

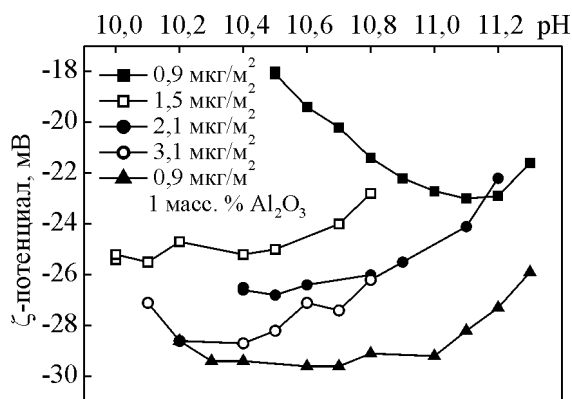
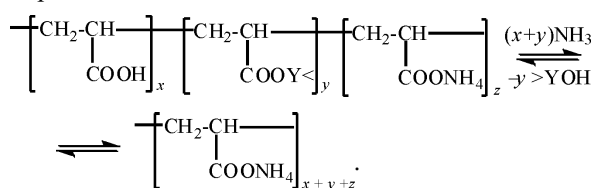


Рис. 5. Зависимость ζ-потенциала от pH среды водной суспензии NDY при различной концентрации Disprex A40.

С увеличением концентрации дисперсанта (рис. 5, кривые 2 – 5) в суспензии возрастает абсолютная величина ζ-потенциала. Наибольшее абсолютное значение соответствует интервалу pH 10,2 – 10,4 при количестве Disprex A40, равному 3,1 мг/м² в расчете на удельную поверхность порошка (или 10 % от NDY). Так как для кривых 2 – 5 экстремальная зависимость не имеет места, необходимо констатировать, что для высоких концентраций ПАК (> 1,5 мг/м², 21 мкмоль/м²) имеет место многослойная сорбция дисперсанта. Оптимальным количеством ПАК является величина 1,5 мг/м², когда молекулы полиакрилата аммония покрывают всю поверхность наночастиц. Дальнейшее увеличение содержания дисперсанта нецелесообразно.

Как отмечалось выше, оксид иттрия взаимодействует с ПАК. Был исследован характер этого взаимодействия — в дисперсной среде определяли количество экстрагируемого иттрия в зависимости от количества введенной ПАК (табл. 2).

Таким образом, максимум концентрации иттрия соответствует 3% количеству ПАК (табл. 3).

Наблюдается вполне очевидная закономерность: максимальная растворимость Y наблюдается при 3% ПАК, при этом стехиометрия взаимодействия

Таблица 2

Содержание NDY 8 % в воде, ПАК (MM = 1·10⁴ Да), pH 10,0

Содержание ПАК/NDY, %	Введено ПАК, ммоль/л	Y ³⁺ , ммоль/л	Y ³⁺ / ПАК, моль/ммоль	ПАК в среде*, ммоль/л	Y ³⁺ / ПАК, моль/ммоль, % (в среде)
1	12,35	0,113	0,009	6,50	0,017
2	24,91	0,105	0,004	5,47	0,019
3	37,75	0,325	0,009	6,10	0,053
5	64,25	0,299	0,005	6,50	0,046
6	77,92	0,153	0,002	6,80	0,023
7	106,16	0,098	0,001	4,85	0,020

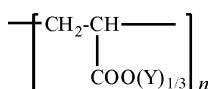
* определено окислением хроматометрически.

Таблица 3

Содержание NDY 15 % в воде, ПАК (ММ = $1 \cdot 10^4$ Да), рН 10,0

Содержание ПАК, % от NDY	Введено ПАК, ммоль/л	Y^{3+} , ммоль/л	$Y^{3+}/\text{ПАК}$, моль/ммоль
0	0	0,08	0
1	0,25	0,20	0,80
2	0,51	0,25	0,49
3	0,77	0,30	0,39
4	1,03	0,21	0,20
5	1,40	0,18	0,13
6	1,60	0,13	0,08
7	2,20	0,07	0,03

соответствует 0,39Y/1,0ПАК, то есть дисперсантом является не собственно ПАК, а ее иттриевая соль:



Влияние скорости сдвига на вязкость суспензии NDY (15 %), содержащей ПАК при рН 9,8 (NH_3), показано на рис. 6. Из рисунка видно, что при средних скоростях сдвига суспензия является псевдо-пластической, при больших скоростях сдвига наблюдается ньютоновское плато. Также наблюдается гистерезис, то есть тиксотропия суспензии.

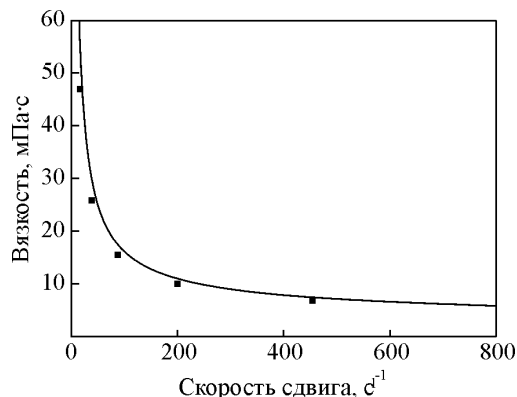


Рис. 6. Вязкость 15 % суспензии NDY как функция от скорости сдвига: 0,99 мг/м² ПАК (ММ = $1 \cdot 10^4$ Да), рН 9,8, 25 °С.

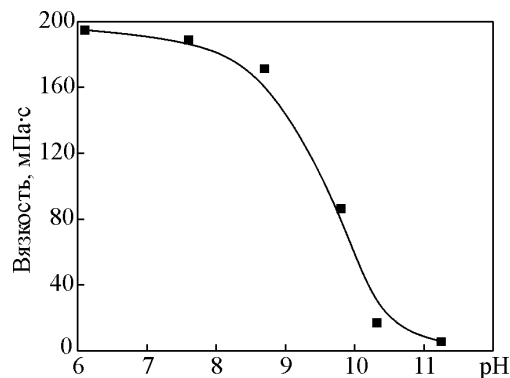


Рис. 7. Зависимость вязкости 15 % суспензий NDY от рН. Концентрация ПАК (ММ = $1 \cdot 10^4$ Да) равна 0,99 мг/м². Скорость сдвига 7,61 с⁻¹, 25 °С.

При изучении влияния рН на вязкость суспензий нанопорошков NDY с содержанием оксида 15 % при количестве ПАК (ММ = $1 \cdot 10^4$ Да), равной 0,99 мг/м², обнаруживаются те же тенденции (рис. 7). Видно, что оптимальные значения рН находятся в интервале 10,5 – 11,5, суспензии при этом имеют наименьшую вязкость.

Известно [7, 8], что дисперсанты с разной молекулярной массой по-разному влияют на свойства суспензий нанопорошков. Зависимость вязкости суспензий от содержания ПАК разного молекулярного веса представлено на рис. 8 (рН 9,5), из которого видно, что использование в качестве дисперсанта ПАК с меньшей молекулярной массой приводит к большему снижению вязкости.

На рис. 9 приведены зависимости, полученные при титровании водной суспензии NDY (1 % Al_2O_3) с добавками различных дисперсантов (ПАК и ПМАК), взятых в одинаковом количестве (0,9 мг/м² в расчете на поверхность порошка, 3 % от NDY). В случае

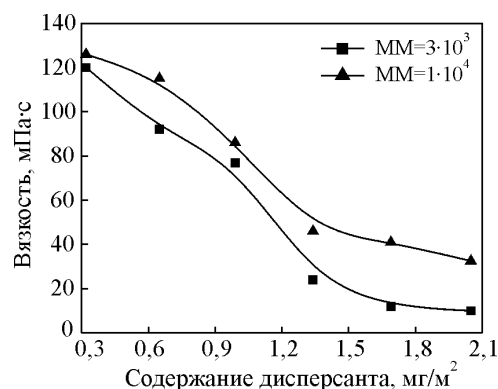


Рис. 8. Зависимость вязкости от содержания ПАК (ММ = $1 \cdot 10^4$ Да) (рН 9,5). Содержание NDY в суспензиях – 15 %, рН 9,5. Скорость сдвига 7,61 с⁻¹, 25 °С.

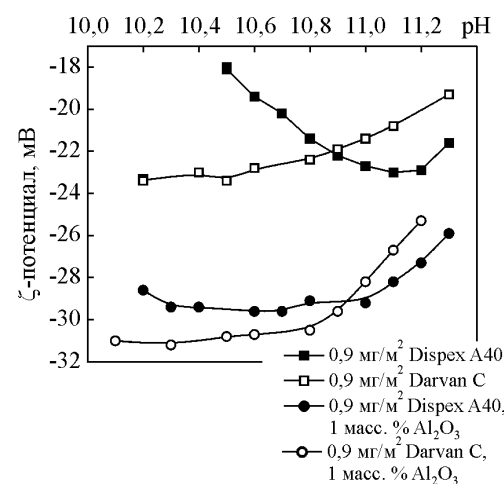


Рис. 9. Зависимость zeta-потенциала от рН среды водной суспензии NDY, содержащей различные дисперсанты.

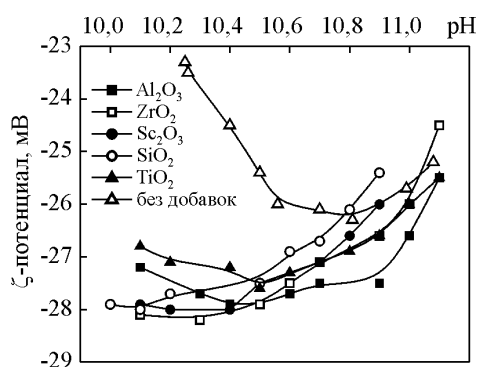


Рис. 10. Зависимость ζ-потенциала от pH среды водной суспензии NDY с содержанием различных оксидов (1 масс. % от NDY). Концентрация Disprex A40 — 0,9 мг/м².

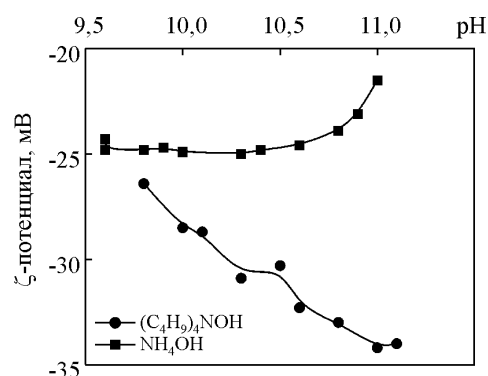


Рис. 11. Зависимости ζ-потенциала от pH среды водной суспензии NDY с применением различных титрантов (1,5 н. NH₃, 0,15 н. (C₄H₉)₄NOH). Концентрация Disprex A40 равна 0,9 мг/м².

применения Disprex A40, с ростом pH значение ζ-потенциала достигает своего минимума при 11,15. В случае применения Darvan C с увеличением pH минимальное значение ζ-потенциала достигается при pH 10,5. Вероятно это результат большой гидрофильности и большей силы акриловой кислоты.

Добавка Al₂O₃ (1 % от NDY) существенно меняет значение ζ-потенциала в сторону увеличения его абсолютной величины, но при этом сохраняется общая тенденция зависимости ζ-потенциала от pH. Это связано с сорбцией Al₂O₃ на поверхности оксида иттрия, доля образующейся при этом соли алюминия по сравнению с аммонийной солью, меньше, чем иттрия, так как гидроксид алюминия — более слабое основание.

Интересная ситуация наблюдается в случае использования в качестве добавок других оксидов, взятых в том же количестве (1 % от NDY). На рис. 10 показано влияние различных оксидов на характер зависимости ζ-потенциала от изменения pH среды. Количество дисперсанта составляло 0,9 мг/м² (или 2,46 % от NDY).

Из графика видно, что характер зависимости ζ-потенциала от pH для амфотерных оксидов (Al₂O₃, ZrO₂ и TiO₂) примерно одинаков, несколько отличается поведение Sc₂O₃, поскольку гидроксид скандия амфотерный с преобладанием основных свойств. SiO₂ — оксид кислотный и все взаимодействия объясняются чисто адсорбционными явлениями (силикагель — сильный адсорбент) и собственными слабыми кислотными свойствами. Наименьшая величина ζ-потенциала достигается при добавлении оксида циркония при pH 10,3.

Поликарбоксилаты — это слабые кислоты; гидроксид аммония, как известно, слабое основание, поэтому их соли в водном растворе склонны к гидролизу:

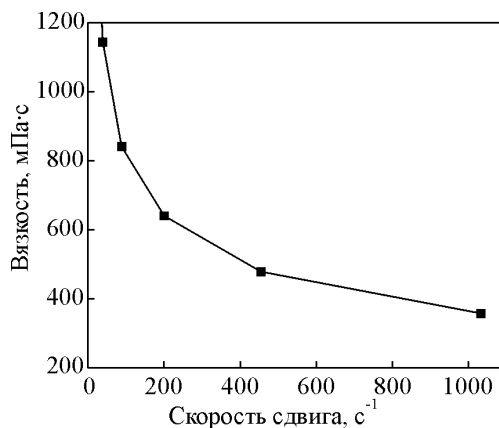
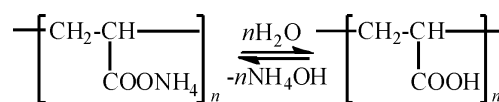


Рис. 12. Зависимость вязкости 55 % водной суспензии NDY с добавкой 1 % ZrO₂, дисперсант — ПМАК 0,99 мг/м² (Darvan C), pH 11 ((C₄H₉)₄NOH), 25 °С.



Использование в качестве гидроксида более сильного основания должно существенно повлиять на характер действия дисперсанта. На рис. 11 представлены сравнительные данные по использованию гидроксидов аммония и тетрабутиламмония.

Из рис. 11 видно, что в случае применения (C₄H₉)₄NOH, абсолютная величина ζ-потенциала увеличивается с ростом pH в отличие от экстремальной зависимости в случае применения аммиака. Вероятно большая сила основания и липофильный характер катиона (C₄H₉)₄N⁺ обеспечивают наибольшую долю образования и диссоциации тетрабутиламмонийных солей ПАК, не смывая при этом дисперсант с наночастицы. Абсолютная величина ζ-потенциала при применении гидроксида тетрабутиламмония максимальна из всех исследованных систем.

В результате объединения всех оптимальных факторов была приготовлена водная суспензия NDY, содержащая ZrO_2 и полиметакриловую кислоту в виде Darvan C, pH доводили гидроксидом тетрабутиламмония. Кривая вязкости полученной суспензии представлена на рис. 12. Сравнение полученных данных с результатами для отдельных компонентов показывает, что это наименее вязкая и наиболее концентрированная суспензия.

Выводы

В настоящей работе нами найдены принципы получения стабильных суспензий NDY.

При исследовании электрокинетических свойств водных дисперсий NDY в присутствии аммонийных солей поликарбоксилатов показано, что:

— оптимальной концентрацией дисперсанта является $1,5 \text{ мг/м}^2$,

— при использовании ПАК предпочтительным является полимер, имеющий $MM = 3 \cdot 10^3$ Да. Однако наибольшие абсолютные значения ζ -потенциала наблюдаются при использовании в качестве дисперсанта ПМАК,

— оптимальное основание — $(C_4H_9)_4NOH$,

— в ряду оксидов лучшей добавкой является наноразмерный ZrO_2 ,

— оптимальный интервал значений pH суспензий для обеспечения наименьшей вязкости 10,5 – 11,5.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 08-02-99061, ФЦП ГК №П2507 и программы Президиума РАН № 09-П-23-2001.

Литература

1. Jianren Lu, Kenichi Ueda, Hideki Yagi, Takagimi Yanagitani, Yasuhiro Akiyama, Kaminskii A.A. Neodymium doped yttrium aluminum garnet ($Y_3Al_5O_{12}$) nanocrystalline ceramics — a new generation of solid state laser and optical materials. *J. of Alloys and Compounds*, 2002, v. 341, p. 220 – 225.
2. Ikesue A. Polycrystalline Nd:YAG ceramics lasers. *Opt. Materials*, 2002, v. 19, p. 183 – 187.
3. Vallar S., Houivet D., El Fallah J., Kervadec D., Haussonne J.-M. Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1999, v. 19, p. 1017 – 1021.
4. Kaigorodov A.S., Ivanov V.V., Khrustov V.R., Kotov Yu.A., Medvedev A.I., Osipov V.V., Ivanov M.G., Orlov A.N., Murzakaev A.M. Fabrication of Nd:Y $_2$ O $_3$ transparent ceramics by pulsed compaction and sintering of weakly agglomerated nanopowders. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, v. 27, p. 1165 – 1169.
5. Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г., Саматов О.М., Платонов В.В., Азаркевич Е.И., Мурзакаев А.М., Медведев А.И. Исследование характеристик оксидных нанопорошков, получаемых при испарении мишени импульсно-периодическим CO $_2$ лазером. *ЖТФ*, 2002, т. 72, № 11, с. 76 – 82.
6. Иванов М., Котов Ю., Комаров В., Саматов О., Сухов А. Синтез нанопорошков мощным излучением волоконно-иттербиевого лазера. *Фотоника*, 2009, № 3, с. 18 – 21.
7. Cesarano J., Aksay A. Processing of highly concentrated aqueous α -alumina suspensions stabilized with polyelectrolytes. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1988, v. 71, p. 1062 – 1067.
8. Pettersson A.B.A. Electrosteric stabilization of Al $_2$ O $_3$, ZrO $_2$, and 3Y-ZrO $_2$ suspension: effect of dissociation and type of polyelectrolyte. *J. Coll. Int. Sci.*, 2000, v. 228, p. 73 – 81.

Вьюхина Ирина Владимировна — Институт электрофизики Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург), младший научный сотрудник. Специалист в области наноматериалов, физики твердого тела. E-mail: ivjukhina@ier.uran.

Иванов Максим Геннадьевич — Институт электрофизики Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург), кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе. Специалист в области лазерной физики, кристаллических материалов, керамики. E-mail: mah@ier.uran.

Калинина Елена Григорьевна — Институт электрофизики Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург), младший научный сотрудник. Специалист в области химии твердого тела, коллоидной химии, наноматериалов, химии поверхности. E-mail: kalinina@ios.uran.

Пузырев Игорь Сергеевич — Институт органического синтеза им. И.Я.Постовского Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург), младший научный сотрудник. Специалист в области органической химии элементов и золь-гель метода. E-mail: puzurev@ios.uran.

Ятлук Юрий Григорьевич — Институт органического синтеза им. И.Я.Постовского Уральского отделения РАН (г. Екатеринбург), доктор химических наук, заведующий лабораторией. Специалист в области органической химии. E-mail: yatluk@ios.uran.