

## Literatura

- [1] Bartuška M.: Vady skla s. 427-554 PRAH 2001
- [2] Němec L.: K systémum odstraňování vad skla: Sklař a keramik 46 (6-7), 151 (1996).
- [3] Clark P. D., Ford W. F., Erett N. H.: Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub> release from sites on refractory – glass interfaces: Glass Technol. 15 (2), 39 (1974).
- [4] Banche F. G. K., Roth G.: Electrochemical mechanism of the oxygen bubble formation on the interface between oxidic melts and zirconium silicate refractories: Glastechn. Ber. 61 (5), 109(1988).
- [5] Jebsen – Marwedel M.: Glastechn. Ber. 20 (8), 221 (1942).
- [6] Swarts E. L.: Bubble generation at glass/refractory interlaces: A review of fundamental mechanisms and practical considerations: Glastechn. Ber. 65 (4), 87 (1992).
- [7] Stoch L., S. Kreishan, Interface phenomena accompanying the early stages of Glass batch reactions. Glastechn. Ber. 70 (1997) 298–305.
- [8] R. Conradt, P. Suwannathada, P. Pinkhaokham, Local temperature distribution and primate melt formation in a melting batch heap. Glastechn. Ber. 70 (1994) 103–113.
- [9] Z. Stoch, L. Stoch, Właściwości technologiczne piasków szklarskich w świetle badań mineralogicznych. PAU Oddz. w Krakowie Prace Mineralogiczne v.63(1980), str. 56
- [10] Ziemia B. Pęcherze i gazy w szkło i ich identyfikacja. Szkło i Ceramika 2004/3, str. 4–11.
- [11] Ziemia B. Interakcja gazów i masy szklanej w procesie produkcyjnym. Szkło i Ceramika 2004/2, str. 2–9.
- [12] Kuśnierz A.: Wpływ zwiększonej zawartości surowców zastępczych na fazę gazową w procesie topienia masy szklanej. Szkło i Ceramika, nr 6, 2012, s. 15–19.

## Dr inż. TOMASZ STRACHOWSKI

Institut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, Warszawa  
Zakład Bioceramiki

# Hydrotermalna synteza nano tlenku cynku z zastosowaniem wybranych substancji strącających

## Streszczenie

Celem pracy było zbadanie wpływu zastosowanych substancji strącających na morfologię, wielkość ziarna nano tlenku cynku otrzymanego metodą hydrotermalną w reaktorze mikrofalowym. Jako substancji strącających użyto: zasady potasowej, mocznika, amoniaku oraz trietanolaminy (TEA). Przeprowadzone eksperymenty pokazały jak istotny wpływ na właściwości otrzymywanego produktu ma dobór odpowiednich substancji strącających. Zauważyć można różny kształt ziaren, ich wielkość oraz powierzchnię właściwą. Wyniki przedstawione w niniejszym artykule są kontynuacją pracy nad doбором optymalnego reaktora do syntezy hydrotermalnych nano tlenku cynku. Zamieszczone wyniki autor przedstawił w swojej rozprawie doktorskiej.

**Słowa kluczowe:** synteza hydrotermalna, strącanie, nano tlenek cynku, reaktor mikrofalowy.

## Hydrothermal synthesis of nano zinc oxide with selected precipitating substance application

### Abstract

The aim of this study was to investigate the effect of the substance precipitating on the morphology, particle size nano zinc oxide derived hydrothermal method in a microwave reactor. Was used as the precipitating substances: potassium hydroxide, urea, ammonia and triethanolamine (TEA). Conducted experiments have shown a significant effect on the properties of the resultant product is the selection of suitable precipitants. However, there were different grain shape, size and surface area. The results presented in this article is a continuation of work on the selection of the optimal reactor for hydrothermal synthesis of nano zinc oxide. Posted by results presented in his doctoral thesis.

**Keywords:** hydrothermal synthesis, precipitation, nano zinc oxide, microwave reactor.

## Wprowadzenie

W ostatnim dziesięcioleciu zaobserwowano znaczący postęp w zrozumieniu wielu podstawowych aspektów syntezy nanocząstek, a to jest przyczyną powstawania i rozwoju kolejnych metod syntezy i komercyjnej produkcji nanocząstek. Najnowsze metody syntezy, których przykłady zostały opisane w pracy [1], pozwalają w coraz większym stopniu na pokonanie problemów związanych z preparatyką nanomateriałów.

Od procesu syntezy związków chemicznych wymaga się nie tylko możliwości uzyskania produktu spełniającego kryteria rozmiaru nanometrycznego. Jak się okazuje, kryterium to jest ważne, ale nie wystarczające aby uznać daną metodę syntezy za odpowiednią. Dla wielu zastosowań praktycznych niezbędne jest bowiem otrzymanie nanoproszków charakteryzujących się obok rozmiaru nano, także:

- zbliżonym kształtem (morfologia)
- identycznym składem chemicznym



- identyczną strukturą krystalograficzną
- odpowiednio rozwiniętą powierzchnią właściwą (w zależności od zastosowania)
- wąskim przedziałem rozmiaru nanocząstek (monodispersja)
- brakiem aglomeracji nanocząstek (powinna być bez trudu usuwalna).

**Tlenek cynku** – jest związkiem chemicznym o unikalnych właściwościach zarówno fizycznych jak i chemicznych. Należy do grupy tlenków amfoterycznych. Trudno rozpuszcza się w wodzie. Bardzo łatwo rozpuszcza się w kwasach tworząc sole cynku, np.: chlorek, siarczan (VI) oraz w mocnych zasadach cynkany. Dobrze rozpuszcza się także w wodnym roztworze amoniaku tworząc jon kompleksowy  $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$  (tetraaminacynkan(II)). Nazwa mineralogiczna tlenku cynku to cynkit. Jest białym proszkiem, który w wyższych temperaturach ( $>425^\circ C$ ) przybiera barwę żółtą. Zmianę zabarwienia związaną z temperaturą wyjaśnia się powstawaniem defektów w sieci przestrzennej [2, 5, 6].

Tlenek cynku w zależności od metody preparatyki może mieć zróżnicowaną morfologię. W literaturze można się spotkać z tlenkiem cynku o budowie whiskerów, nanorurek, nanodysków, kwiatków, płytek, kulek, sześciątów. Morfologia tlenku cynku może mieć dzięki temu wpływ na jego właściwości fizykochemiczne.

## Wyniki badań

Po przeprowadzeniu syntez hydrotermalnych z zastosowaniem różnych technik pobudzenia reakcji chemicznej, które opisane zostały w pracy [1], dalsze prace eksperymentalne skupiono na reaktorze mikrofalowym ERTEC, gdyż w nim otrzymano najczystszy i najbardziej skryształizowany produkt. Do syntez użyto chlorku cynku jako źródła jonów cynkowych oraz wybranych substancji strącających, które miały na celu wytrącanie osadu nano tlenku cynku. Wybrano następujące substancje:

- zasadę potasową – KOH
- mocznik –  $CO(NH_2)_2$
- amoniak –  $NH_3 \cdot H_2O$
- trietanolaminę (TEA) –  $(CH_3CH_2OH)_3HN$ .

Dla każdej z tych substancji badano wpływ czasu na czystość fazową otrzymanego produktu, morfologię, powierzchnię właściwą, gęstość oraz wielkość ziarna.

Przyjęto kryterium oceny otrzymanego produktu, które określa jaki proszek może zostać uznany za czysty nano tlenek cynku. Jako kryterium „czystości” przyjęto:

- czystość fazową – obecność tylko fazy ZnO – bez domieszek obcych faz
- nanometryczny rozkład wielkości ziaren
- krótki czas procesu.

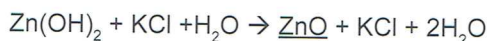
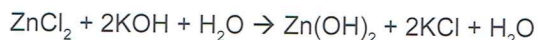
Wszystkie przedstawione wyniki eksperymentów pochodzą z rozprawy doktorskiej autora [2].

### a) Synteza z zastosowaniem zasady potasowej

Do syntezy używano następujących odczynników chemicznych:

- chlorku cynku ( $ZnCl_2$ )
- wodorotlenku potasu (KOH)
- wody destylowanej.

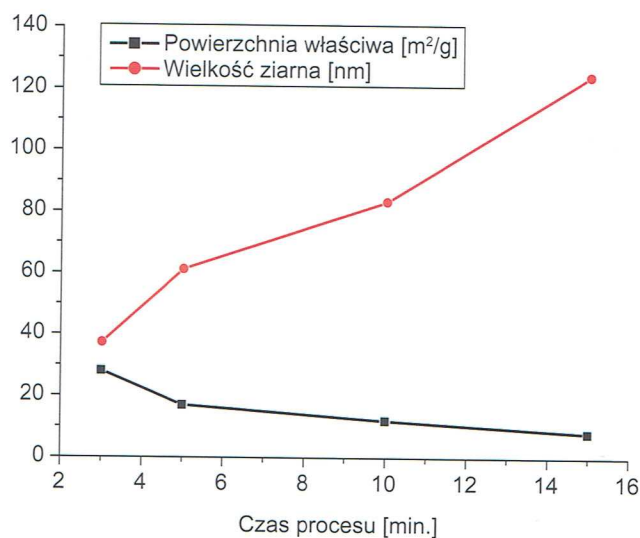
Synteza hydrotermalna z zastosowaniem zasady potasowej przebiegała według równania:



Na wadze laboratoryjnej odważano odpowiednie ilości chlorku cynku, tak aby otrzymać 0,1 M roztwór (0,681 g chlorku cynku na 50 ml wody destylowanej). Następnie odważony odczynnik wsypywano do zlewki o pojemności 50 ml i uzupełniano ją wodą destylowaną. Zlewkę z roztworem umieszczano na mieszadku magnetycznym w celu dokładnego wymieszania i rozpuszczenia chlorku cynku. Kolejnym krokiem było wkraplanie do zlewki z rozpuszczonym chlorkiem cynku wodnego 1 M roztworu wodorotlenku potasu. Wodorotlenku potasu dodawano taką ilość, aby uzyskać pH w granicach 8–9. Po ustaleniu odczynu pH roztwór przelewany był do naczynka reakcyjnego [3, 4]. W tabeli 1 przedstawiono wyniki analiz oraz parametry procesu.

Tabela 1. Wyniki analiz oraz parametry procesu

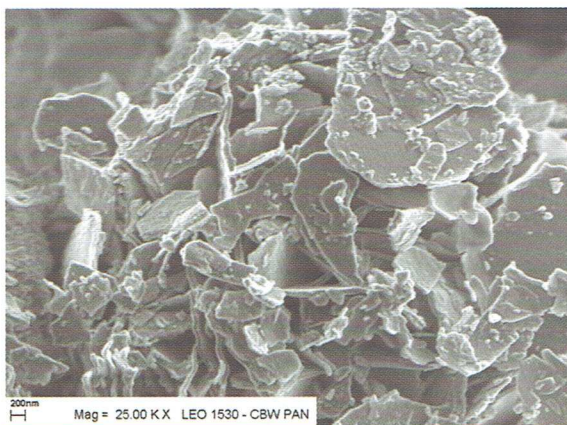
Próbka	Czas procesu [min]	Ciśnienie [atm.]	Powierzchnia właściwa [ $m^2/g$ ]	Wielkość ziarna [nm]
1	3	1	28	37
2	5	3	17	61
3	10	20	12	83
4	15	40	8	124



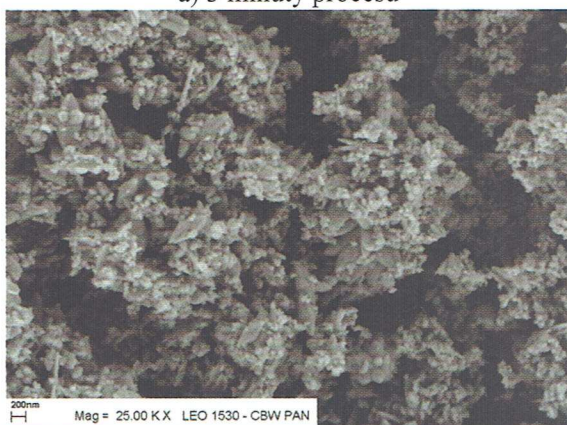
Rys. 1. Zależność wielkości powierzchni właściwej oraz wielkości ziarna od czasu procesu

Na rysunku 1 widać jak zmienia się wielkość ziarna oraz powierzchnia właściwa wraz ze wzrostem czasu procesu. Zauważyć można, że wraz ze wzrostem czasu procesu maleje powierzchnia właściwa a co za tym idzie rośnie wielkość ziarna.

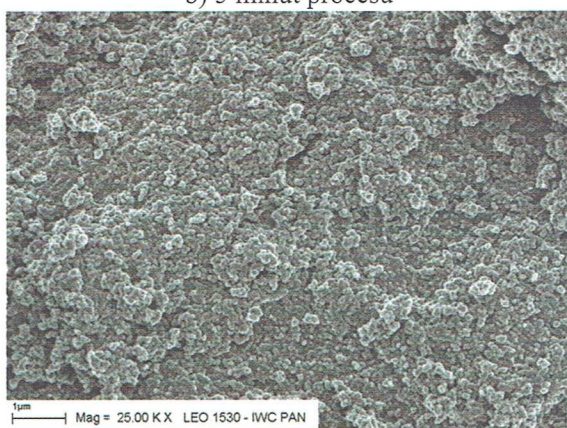




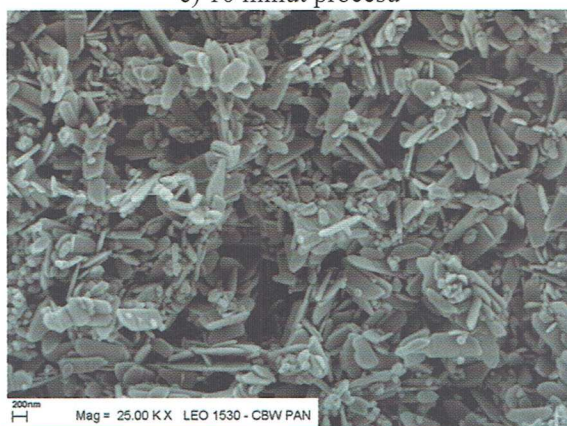
a) 3 minuty procesu



b) 5 minut procesu



c) 10 minut procesu



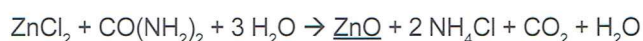
d) 15 minut procesu

Rys. 2. Zdjęcia SEM proszków otrzymanych w syntezie z zasadą potasową

Rysunek 2 przedstawia zmianę morfologii, wielkości oraz kształtu ziarna nano tlenku cynku w funkcji czasu procesu. Zauważyć można jak zmienia się morfologia wraz z czasem procesu. Po 3 minutach obserwujemy, że produkt składa się z krystalitów o kształcie kulistym i płytkowym (mieszanka), zaś po 15 minutach widać krystality o kształcie blaszkowatym.

#### b) Synteza z zastosowaniem mocznika

Przebieg syntezy hydrotermalnej nano tlenku cynku w wyniku reakcji chlorku cynku oraz mocznika przedstawiony jest przy pomocy poniższego schematu:



Przygotowywano 0,1 M roztwór chlorku cynku w zlewce o pojemności 50 ml. Następnie odważano taką ilość mocznika, aby stosunek wagowy chlorku cynku do mocznika wynosił- 1:2, 1:3, 1:4 oraz 1:5. Zlewka z roztworem i mocznikiem ustawiona była na mieszadku magnetycznym w celu dokładnego wymieszania składników. Po wymieszaniu składników zawartość zlewki była przelewana do teflonowego naczynia reakcyjnego [3, 7]. W tabeli 2 przedstawiono parametry i wyniki analiz.

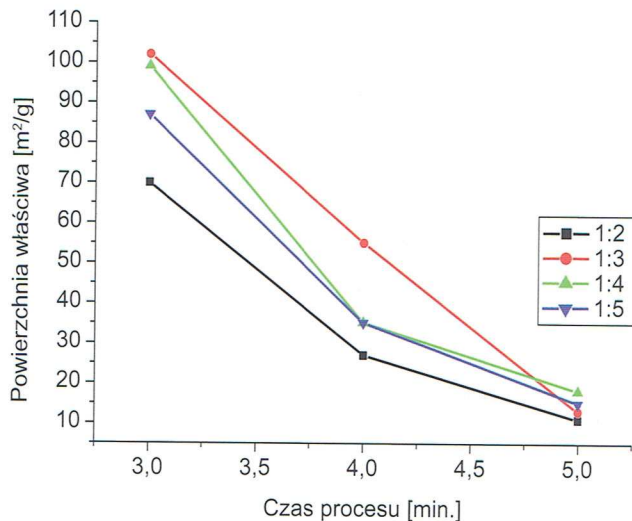
Tabela 2. Wyniki analiz oraz parametry procesu

Próbka	Czas procesu [min]	Ciśnienie [atm.]	Stosunek wagowy $\text{ZnCl}_2:\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	BET [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Wielkość ziarna [nm]
1	3	1	1:2	70	15
2	4	2		27	38
3	5	2		11	96
4	3	1	1:3	102	10
5	4	3		55	19
6	5	6		13	78
7	3	1	1:4	99	11
8	4	2		35	32
9	5	6		18	78
10	3	1	1:5	87	12
11	4	2		35	32
12	5	2		15	67

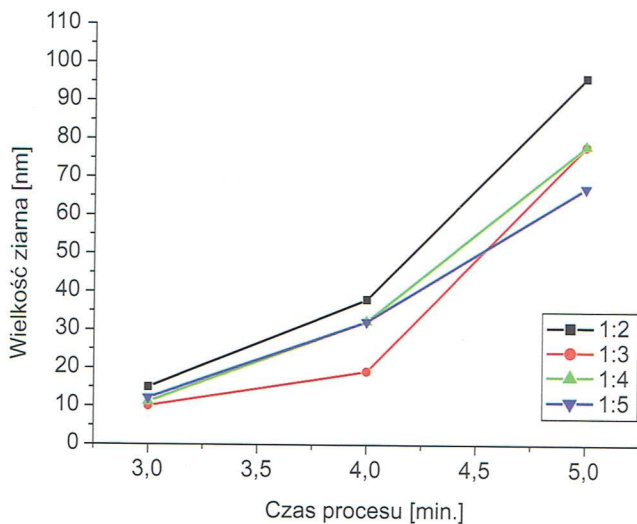
Wykresy przedstawiają zależności, powierzchni właściwej (rysunek 3) oraz wielkości ziarna (rysunek 4) w funkcji czasu prowadzenia procesu.

Na rysunku 5 przedstawiono morfologię tlenku cynku otrzymanego w czasie 3 minut z różną zawartością mocznika. Zauważyć można, że ilość mocznika ma wpływ na morfologię otrzymanego produktu. Im więcej doda się mocznika tym produkt jest bardziej zaglomerowany.





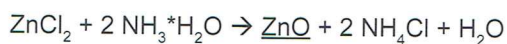
Rys. 3. Zależność powierzchni właściwej od czasu prowadzenia procesu



Rys. 4. Zależność wielkości ziarna od czasu prowadzenia procesu

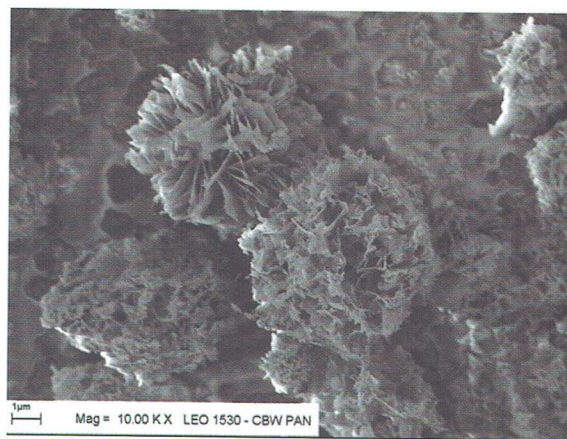
### c) Synteza z zastosowaniem amoniaku

Synteza hydrotermalna nano tlenku cynku w reakcji chlorku cynku z amoniakiem przebiegała według następującego schematu:

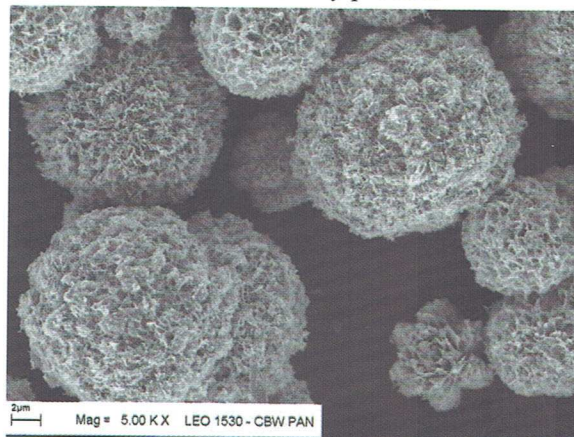


Przygotowywano 0,1 M roztwór chlorku cynku w zlewce o pojemności 50 ml. Następnie wkraplano do zlewki z roztworem odpowiednio 3 i 5 ml amoniaku. Zlewka z roztworem i amoniakiem ustawiona była na mieszadłku magnetycznym w celu dokładnego wymieszania składników. Po wymieszaniu składników zawartość zlewki była przelewana do teflonowego naczynka reakcyjnego.

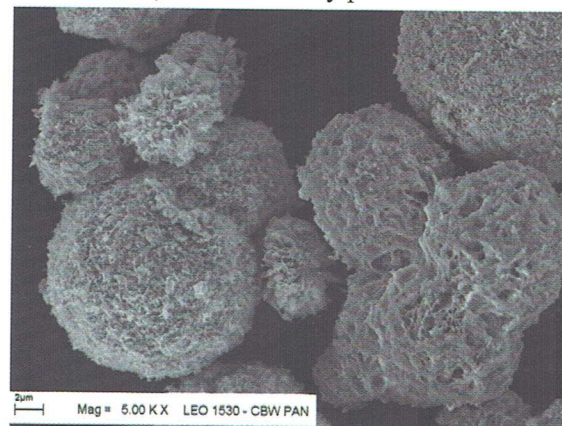
W tabeli 3 przedstawiono parametry procesu oraz wyniki analiz otrzymanych proszków.



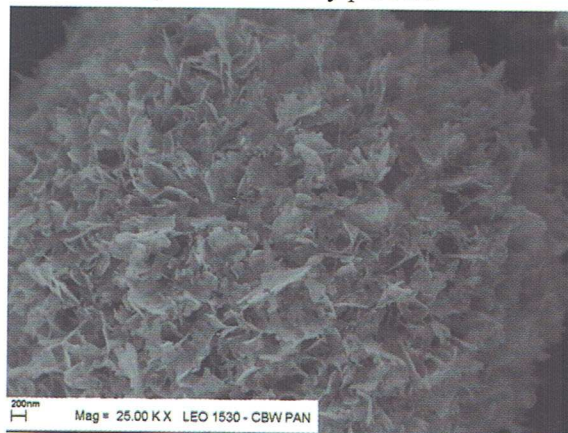
a) 1:2 – 3 minuty procesu



b) 1:3 – 3 minuty procesu



c) 1:4 – 3 minuty procesu



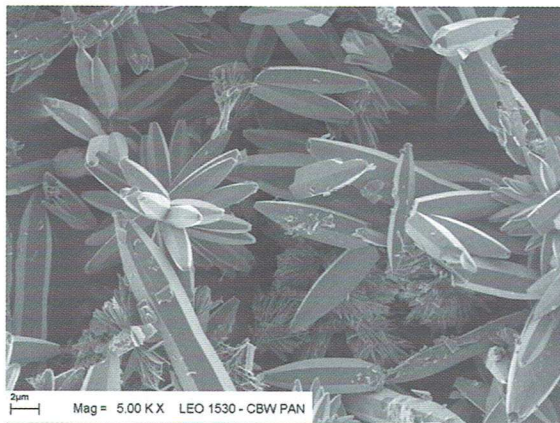
d) 1:5 – 3 minuty procesu

Rys. 5. Zdjęcia SEM proszków otrzymanych w reakcji z mocznikiem

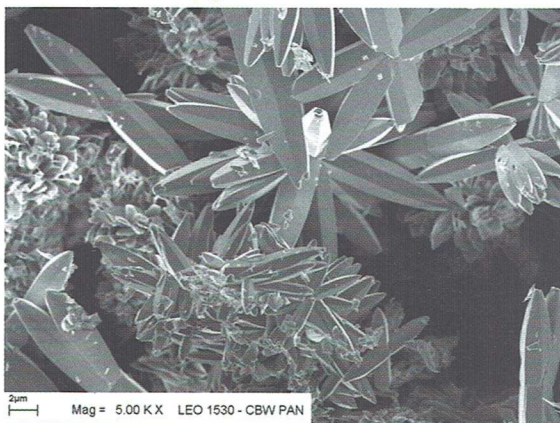


**Tabela 3. Wyniki analiz otrzymanych proszków oraz parametry procesu**

Próbka	Czas procesu [min.]	Ciśnienie [atm.]	Ilość amoniaku [ml]	BET [m <sup>2</sup> /g]	Wielkość ziarna [nm]
1	3	1	3	56	19
2	5	1	5	34	42
3	3	1	3	54	22
4	5	1	5	30	48



a) 3 minuty procesu / 3 ml amoniaku



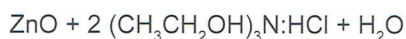
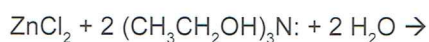
b) 3 minuty procesu / 5 ml amoniaku

Rys. 6. Zdjęcia SEM wybranych próbek otrzymanych w syntezie z amoniakiem

Na rysunku 6 są zdjęcia wykonane przy pomocy mikroskopu skaningowego, które przedstawiają morfologię tlenku cynku otrzymanego w reakcji z amoniakiem. Zauważyć można, że proszek krystalizuje w postaci heksagonalnych słupków. W przypadku syntezy z 3 ml amoniaku na powierzchni słupków obserwuje się drobnutkie ziarenka (rysunek 6 a), zaś dla 5 ml amoniaku tych drobnych ziarenek nie widać (rysunek 6 b).

#### d) Synteza z zastosowaniem trietanolaminy (TEA)

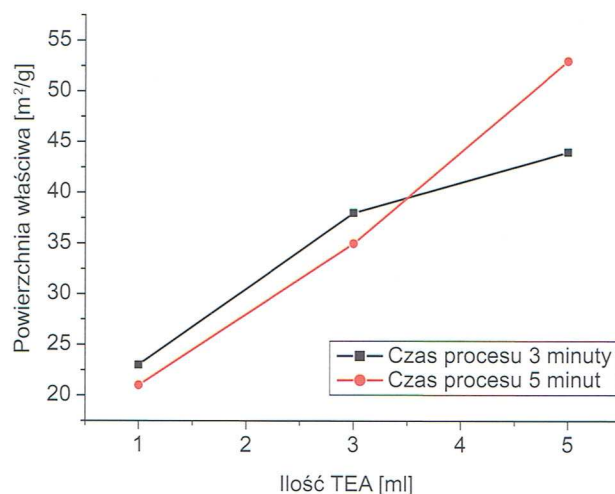
Poniższy schemat reakcji przedstawia przebieg syntezy hydrotermalnej mającej na celu otrzymanie nano tlenku cynku w reakcji chlorku cynku z trietanolaminą (TEA):



Przygotowywano 0,1 M roztwór chlorku cynku w zlewce o pojemności 50 ml. Następnie wkraplano do zlewki z roztworem odpowiednio 3 i 5 ml trietanolaminy (TEA). Zlewka z roztworem i trietanolaminą ustawiona była na mieszadłku magnetycznym w celu dokładnego wymieszania składników. Po wymieszaniu składników zawartość zlewki była przelewana do teflonowego naczynia reakcyjnego. W tabeli 4 przedstawiono parametry procesu a także wyniki analiz [4].

**Tabela 4. Wyniki analiz otrzymanych proszków oraz parametry procesu**

Próbka	Czas procesu [min.]	Ciśnienie [atm.]	Ilość TEA [ml]	BET [m <sup>2</sup> /g]	Wielkość ziarna [nm]
1	3	1	1	23	46
2	3	1	3	38	28
3	3	1	5	44	24
4	5	1	1	21	50
5	5	1	3	35	30
6	5	1	5	53	20



Rys. 7. Zależność powierzchni właściwej od czasu procesu i zawartości TEA

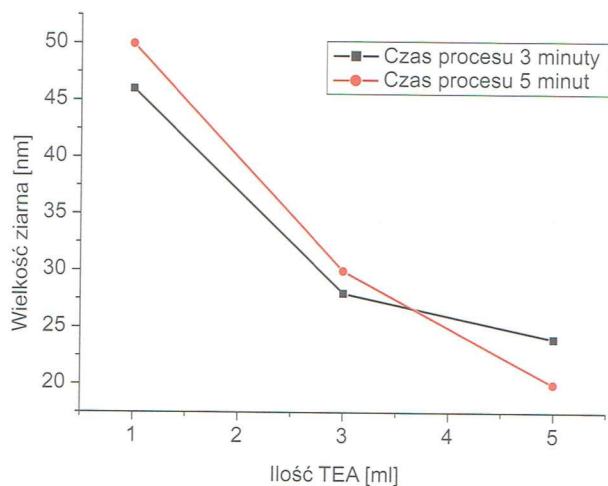
Na rysunku 7 przedstawiono zależność powierzchni właściwej od zawartości TEA oraz czasu procesu. Zauważyć można, że wraz ze wzrostem zawartości TEA rośnie powierzchnia właściwa a co za tym idzie maleje wielkość ziarna (rysunek 8).

Rysunek 9 przedstawia morfologię tlenku cynku otrzymanego w syntezie z zastosowaniem 3 ml TEA. Zauważyć można, że wraz ze wzrostem czasu procesu zmienia się morfologia otrzymanego produktu. Na rysunku 9 b, widać jak produkt zaczyna krystalizować w formę kulkową, czego nie obserwuje się dla syntezy w czasie 3 minut.

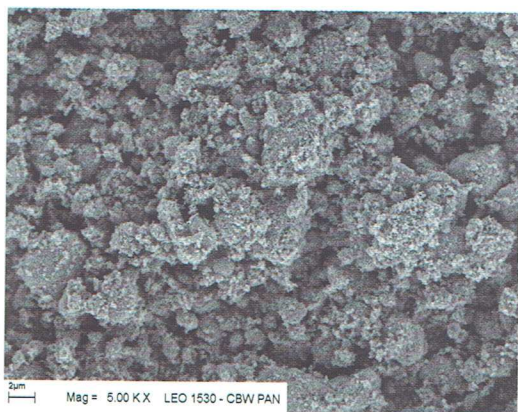
Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów z zastosowaniem różnych substancji strącających zauważamy, że zmieniając czas reakcji w zakresie od 3 do 15 minut możemy:

- zmieniać wartość powierzchni właściwej BET, w granicach od 8 do 12 [m<sup>2</sup>/g]
- regulować wielkość ziarna, w zakresie od 10 do 120 nm.

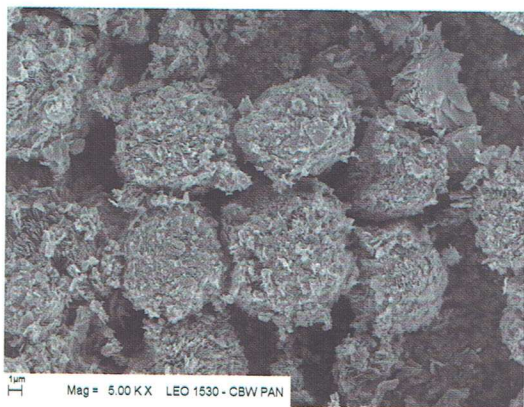




Rys. 8. Zależność wielkości ziaren od czasu procesu i zawartości TEA



a) 3 minuty procesu – 3 ml TEA



b) 5 minut procesu – 3 ml TEA

Rys. 9. Zdjęcia SEM wybranych próbek otrzymanych w syntezie z TEA

Na podstawie analizy przeprowadzonej przy użyciu mikroskopu skaningowego zauważyć można, że w funkcji stosowanych substancji strącających zmienia się morfologia otrzymanego produktu.

### Podsumowanie

Przeprowadzone syntezy nano tlenku cynku z wykorzystaniem pobudzania mikrofalami oraz z zastosowaniem różnych substancji strącających ukazały jak w prosty sposób można otrzymać oczekiwany produkt. We wszystkich syntezach parametry procesu były zbliżone do siebie, co

było przydatne przy porównaniu produktów syntezy w zależności od zastosowanej substancji strącającej.

Biorąc pod uwagę ustalone kryterium jakie ma spełniać „czysty” nano tlenek cynku, za najczystszy fazowo produkt uznano ten otrzymany w wyniku syntezy chlorku cynku z zasadą potasową. W syntezie z zastosowaniem mocznika oraz trietanolaminy (TEA) otrzymano oprócz tlenku cynku, domieszki innych faz. Prawdopodobnie związane jest to z tym, iż mocznik występował w dużym nadmiarze w stosunku wagowym do chlorku cynku. Mocznik całkowicie nie przereagował z chlorkiem cynku. Produktem ubocznym tej syntezy był hydroksycynkfit a także wodorotlenek cynku. W przypadku syntezy z zastosowaniem trietanolaminy (TEA), produktem był tlenek cynku oraz chlorowodorek trietanolaminy, który jest produktem nie całkowitego przereagowania substratów reakcji. Produkt reakcji z amoniakiem nie został zakwalifikowany jako „czysty” z uwagi na nie nanometryczny rozkład wielkości ziaren, które miały kształt wydłużonych igiełek.

Analiza morfologii przy użyciu mikroskopu skaningowego pozwoliła stwierdzić, że w zależności od zastosowanej substancji strącającej otrzymujemy produkt o zróżnicowanej budowie morfologicznej. W przypadku syntezy z zastosowaniem zasady potasowej ziarna mają kształt blaszkowaty. Synteza z zastosowaniem mocznika pozwoliła otrzymać proszki o kształcie kwiatków. Zastosowanie amoniaku, jako substancji strącającej dało proszek o budowie heksagonalnych podłużnych słupków. Proszki o kształcie podobnym do kwiatków uzyskano także stosując do syntezy trietanolaminę (TEA).

W wyniku w/w badań z zastosowaniem różnych substancji strącających okazało się, że najkorzystniej jest prowadzić syntezę z zastosowaniem zasady potasowej. Zastosowanie tych odczynników pozwoliło otrzymać czysty fazowo produkt o wysokiej gęstości i regularnych ziarnach o wielkości ~10–60 nm.

Na końcowy wynik syntezy istotny wpływ miał też dobór parametrów, takich jak ciśnienie, czas procesu oraz temperatura. Po przeprowadzonych analizach stwierdzono, iż wraz ze wzrostem parametrów procesu zmiana ulegają powierzchnia właściwa, gęstość oraz wielkość ziarna. Możliwe było otrzymanie ZnO w czasie 3 minut. Uzyskano wtedy najniższą wielkość ziarna oraz najwyższą powierzchnię właściwą. Na podstawie analizy rentgenograficznej stwierdzono otrzymanie czystego fazowo tlenku cynku.

### Literatura

- [1] T. Strachowski, T. Chudoba, E. Reszke, E. Grzanka, A. Presz, W. Łojkowski: *Szkło i Ceramika* 4 (2007), 27–33.
- [2] T. Strachowski, *Rozprawa Doktorska „Wpływ warunków syntezy na morfologię i właściwości nano tlenku cynku”*, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska 2012 rok.
- [3] T. Strachowski, E. Grzanka, B. Pałosz, A. Presz, L. Ślusarski, W. Łojkowski: *Solid State Phenomena* 94 (2003), 189–192.
- [4] W. Łojkowski, T. Strachowski, L. Perchuć, R. Fedyk, A. Opalińska, T. Chudoba, E. Grzanka, E. Reszke, A. Presz: *Wiadomości Chemiczne, Biblioteka Nanomateriały* (2004), 139–158.
- [5] L. Kolditz, *Chemia Nieorganiczna, cz. II*, Wydawnictwo PWN, Warszawa 1994, 660–664.
- [6] T. Strachowski: *Szkło i Ceramika* 4 (2012), 28–33.
- [7] W. Łojkowski, A. Opalińska, T. Strachowski, A. Presz, S. Gierlotka, E. Grzanka, B. Pałosz, W. Stręk, D. Hreniak, L. Grigorjeva, D. Millers, F. Bondioli, C. Leonelli, E. Reszke: *„The Nano-Micro Interface: Bringing the Micro and Nano Worlds Together”*, Edited by H-J. Fecht and Mathias Werner, Wiley-VCH, 2004, 163–179.