

Hydrotermalna synteza spinelu cynkowo-glinowego

Streszczenie

W niniejszej pracy przedstawiono i omówiono hydrotermalną syntezę spinelu cynkowo-glinowego $ZnAl_2O_4$. Reakcje przeprowadzane były w reaktorze mikrofalowym ERTEC. Określono wpływ parametrów procesu (ciśnienie, temperatura, czas) na właściwości otrzymanego spinelu. Odpowiednio dobrane parametry procesu pozwoliły na uzyskanie spinelu o wielkości ziaren poniżej 10 nm. Zamieszczone w artykule wyniki badań autor przedstawił w swojej rozprawie doktorskiej.

Słowa kluczowe: spinel cynkowo-glinowy $ZnAl_2O_4$, synteza hydrotermalna, reaktor mikrofalowy ERTEC.

Hydrothermal synthesis of zinc-aluminum spinel

Abstract

In this paper results of hydrothermal synthesis of zinc-aluminum spinel $ZnAl_2O_4$ were presented and discussed. Reactions were carried out in a microwave reactor ERTEC. The influence of process parameters (pressure, temperature and time) on the properties of obtained spinel powder were examined. Properly selected process parameters enabled a spinel particle size below 10 nm. Results described in the article were presented in author's PhD thesis.

Keywords: zinc-aluminum spinel $ZnAl_2O_4$, hydrothermal synthesis, microwave reactor ERTEC.

Wprowadzenie

Spinele stanowią grupę związków o wzorze ogólnym AB_2O_4 , gdzie A jest metalem na +II stopniu utlenienia (Zn, Mg, Fe, Mn), a B metalem na +III stopniu utlenienia (Al, Fe, Cr, Mn). Komórka sieciowa spineli jest regularna. Można ją rozpatrywać jako złożoną z szeregu sieci typu F (obsadzone naroża i środki ścian). Regularna komórka elementarna zawiera 32 aniony tlenu oraz 24 kationy: 8 kationów (A) zajmuje luki tetraedryczne, 16 (B) luki oktaedryczne. W spinelach normalnych (do nich zalicza się $ZnAl_2O_4$) pozycje tetraedryczne obsadzone są przez 8 jonów A^{+2} , zaś oktaedryczne przez 16 jonów B^{+3} [1, 2].

Spinel cynkowo-glinowy otrzymuje się wieloma metodami. Należą do nich: reakcja w fazie stałej [3], metoda zol-żel [4–8], metoda hydrotermalna [9–12], współstrącanie [13–16], techniki mikroemulsyjne [17] oraz termoodparowanie [18]. Synteza w warunkach hydrotermalnych jest najprostszą metodą otrzymywania spineli o nanostrukturalnej wielkości ziaren. Jednakże metoda ta zwykle potrzebuje długiego czasu procesu oraz zastosowania niskiej temperatury [9]. Konwencjonalna synteza hydrotermalna ulepszana jest poprzez zastosowanie mikrofal, które powodują szybszy wzrost temperatury, kinetyki procesu oraz otrzymanie czystszych fazowo jednorodnych produktów [9, 16].

Spinele tlenkowe obejmują szeroką grupę związków chemicznych o złożonej strukturze, które mają duże znaczenie technologiczne. Do tej grupy należy spinel cynkowo-glinowy ($ZnAl_2O_4$), który charakteryzuje się wieloma pożądanymi cechami. Należą do nich wysoka rezystywność mechaniczna, wysoka stabilność termiczna oraz niska temperatura spiekania. Spinel $ZnAl_2O_4$ jest powszechnie używany w przemyśle ceramicznym, elektronicznym oraz w reakcjach katalitycznych takich jak

kraking, dehydratacja, uwodornienie oraz odwodornienie. Dotyczy to głównie spinelu domieszkowanego jonami Fe^{+3} [4, 19–22]. $ZnAl_2O_4$ jest przezroczysty dla światła o długości fali powyżej 320 nm dzięki czemu znalazł zastosowanie w optoelektronice (przerwa energetyczna 3,8 eV) [23–25]. Przezroczyste spinele pozbawione wad są wykorzystywane w mechanice precyzyjnej (np. na łożyska) oraz jako kamienie szlachetne [26]. Spinel $ZnAl_2O_4$ znalazł także zastosowanie do wytwarzania nanorurek, nanodrutów oraz cienkich warstw [27, 28]. Ciekawe właściwości posiada także $ZnAl_2O_4$ domieszkowany jonami różnych pierwiastków chemicznych. Jako domieszki stosuje się pierwiastki grup przejściowych oraz ziem rzadkich: Co^{+3} , Er^{+3} , Eu^{+3} , Yb^{+3} , Sm^{+3} , Tb^{+3} oraz Mn^{+3} . Spinel $ZnAl_2O_4$ domieszkowany tymi pierwiastkami charakteryzuje się doskonałymi właściwościami luminescencyjnymi [14, 29–34].

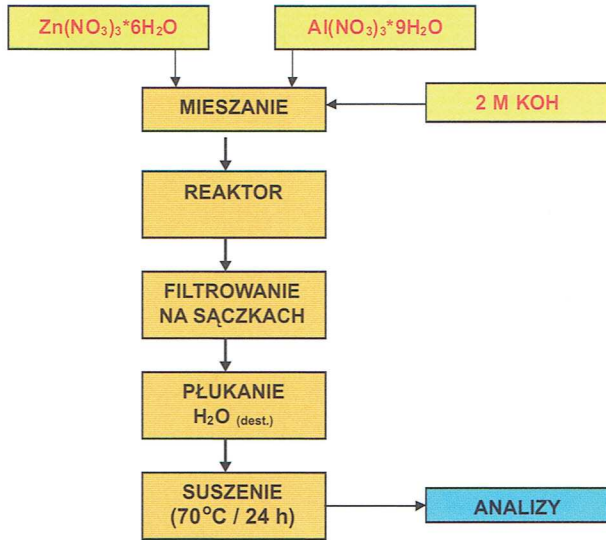
Przedstawione w niniejszej pracy synteza hydrotermalna spinelu cynkowo-glinowego oraz wyniki badań pochodzą z rozprawy doktorskiej autora [35].

Wyniki badań

Do syntezy hydrotermalnej spinelu cynkowo-glinowego użyto $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ oraz $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Jako substancji do wytrącania wodorotlenków cynku i glinu użyto 2 M wodnego roztworu KOH. Podczas sporządzania roztworu odpowiednich soli zachowano takie proporcje aby stosunek molowy Al:Zn wynosił 2:1.

Do zlewki o pojemności 500 ml odważano odpowiednio ilości soli cynku i glinu a następnie wlewano 150 ml wody destylowanej. Mieszanie przeprowadzano na mieszadle magnetycznym. Do wymieszanego roztworu obu soli wlewano stopniowo 2 M wodny roztwór KOH aż do osiągnięcia pH = 12.

Otrzymaną zawiesinę wodorotlenków cynku i glinu przelano do naczyń reakcyjnych i umieszczono w reaktorze mikrofalowym ERTEC [35, 36]. Po zakończeniu procesów produkt był filtrowany na sączkach i wielokrotnie przemywany wodą destylowaną a następnie umieszczony w suszarce (70°C/24 h). Na rysunku 1 przedstawiono schemat otrzymywania nano spinelu cynkowo-glinowego ($ZnAl_2O_4$). W tabeli 1 przedstawiono wyniki badań spinelu otrzymanego w reaktorze ERTEC.

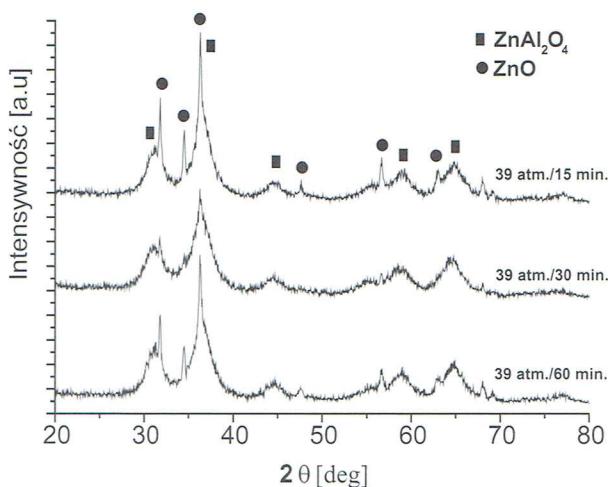


Rys. 1. Schemat otrzymywania spinelu cynkowo-glinowego $ZnAl_2O_4$

Tabela 1. Wyniki analiz otrzymanych produktów

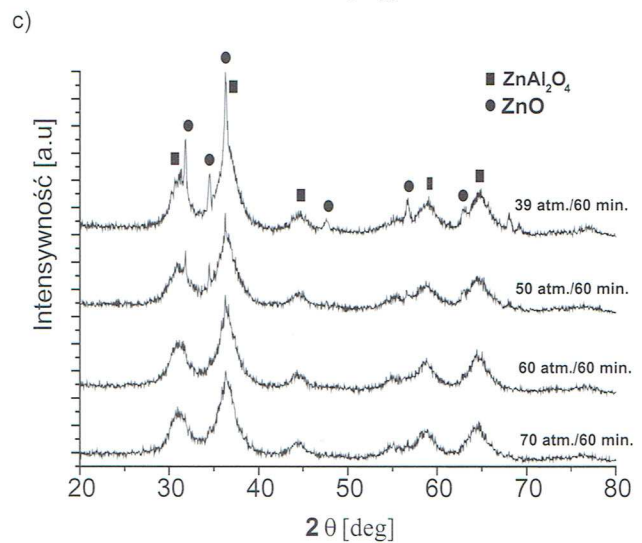
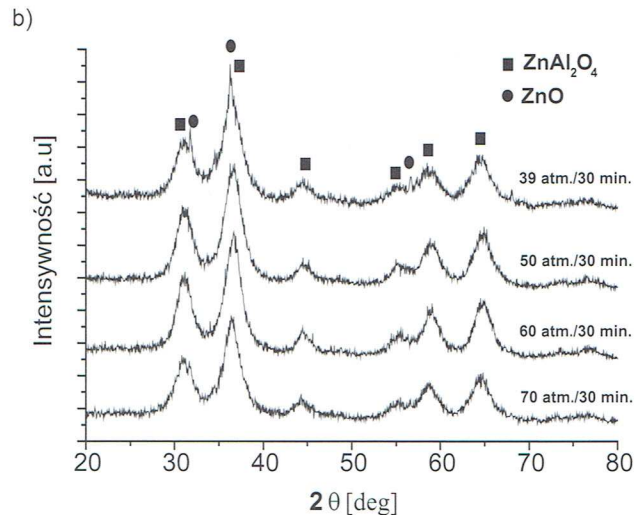
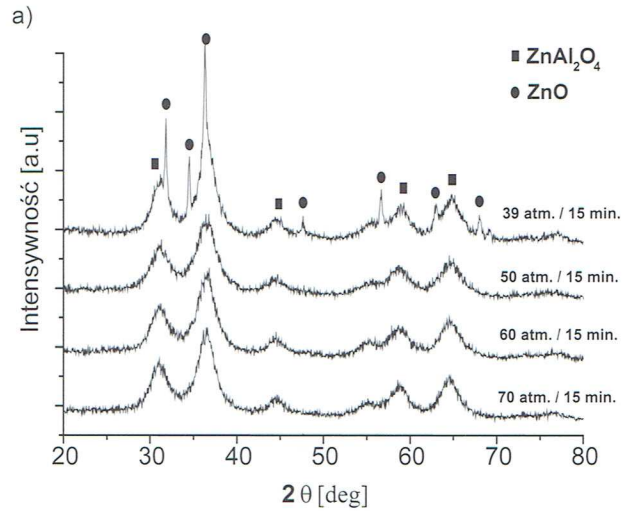
Czas [min]	15	30	60
Gęstość [g/cm ³]	3,72	3,53	3,68
BET [m ² /g]	260	266	262
Wielkość ziarna [nm]	6	6	6
Skład fazowy	$ZnAl_2O_4$ + ZnO	$ZnAl_2O_4$ + ZnO	$ZnAl_2O_4$ + ZnO

Na podstawie analizy XRD (rysunek 2) stwierdzono, że w reaktorze mikrofalowym ERTEC otrzymano produkt, który zawierał oprócz fazy spinelowej $ZnAl_2O_4$ także fazę ZnO.



Rys. 2. Wyniki analizy rentgenograficznej spinelu $ZnAl_2O_4$ otrzymanego w reaktorze mikrofalowym

W celu otrzymania czystej fazy spinelowej w reaktorze mikrofalowym przeprowadzono eksperyment, w którym zachowano czas procesu 15, 30 i 60 minut, ale zwiększono ciśnienie procesu (50, 60 i 70 atmosfer). Na rysunku 3 przedstawiono wyniki analizy XRD produktu otrzymanego w reaktorze mikrofalowym ERTEC.

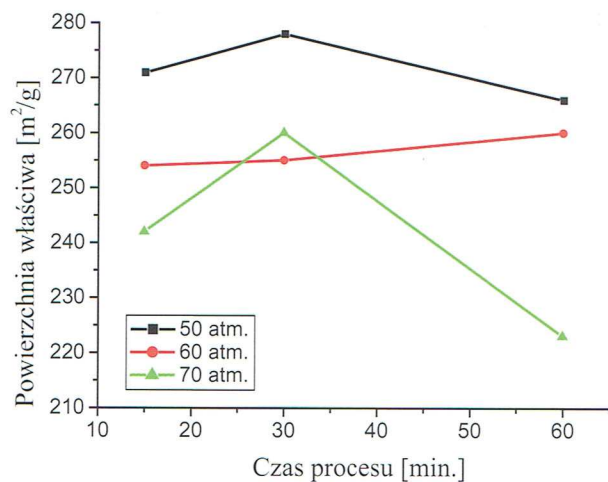


Rys. 3. Wyniki analizy rentgenograficznej spinelu $ZnAl_2O_4$ otrzymanego w reaktorze mikrofalowym ERTEC: a) 15 min; b) 30 min; c) 60 min

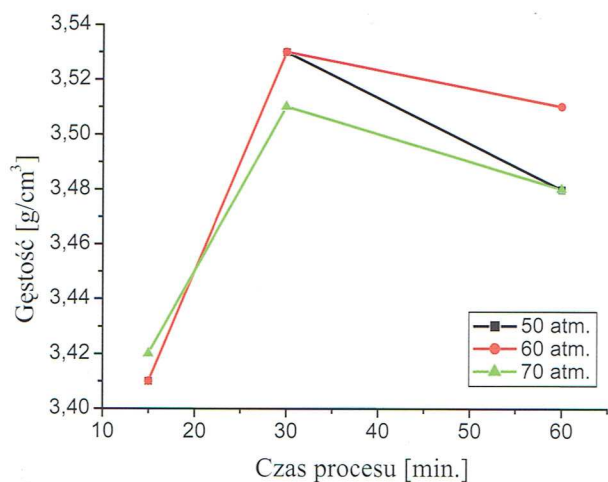
W tabeli 2 przedstawiono wyniki analiz proszków $ZnAl_2O_4$ otrzymanych w reaktorze mikrofalowym przy zwiększonym ciśnieniu procesu. Na wykresach przedstawiono zależność powierzchni właściwej (rysunek 4) i gęstości (rysunek 5) od czasu procesu prowadzonego w reaktorze mikrofalowym (50, 60 i 70 atm.).

Tabela 2. Wyniki analiz proszku otrzymanego w reaktorze mikrofalowym pod zwiększonym ciśnieniem

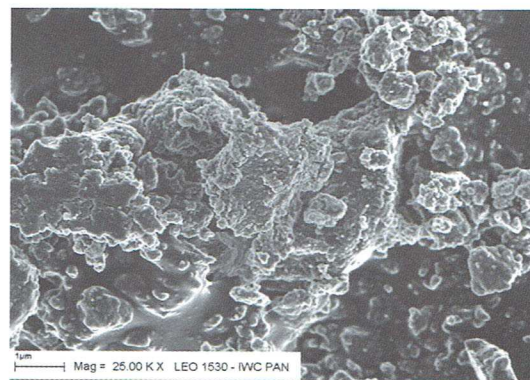
Próbka	BET [m ² /g]	Gęstość [g/cm ³]	Wielkość ziarna [nm]	Skład fazowy
15 min/50 atm.	271	3,41	7	ZnAl ₂ O ₄
15 min/60 atm.	254	3,41	7	ZnAl ₂ O ₄
15 min/70 atm.	242	3,42	7	ZnAl ₂ O ₄
30 min/50 atm.	278	3,53	6	ZnAl ₂ O ₄
30 min/60 atm.	255	3,53	8	ZnAl ₂ O ₄
30 min/70 atm.	260	3,51	6	ZnAl ₂ O ₄
60 min/50 atm.	266	3,48	6	ZnAl ₂ O ₄
60 min/60 atm.	260	3,51	6	ZnAl ₂ O ₄
60 min/70 atm.	223	3,48	7	ZnAl ₂ O ₄



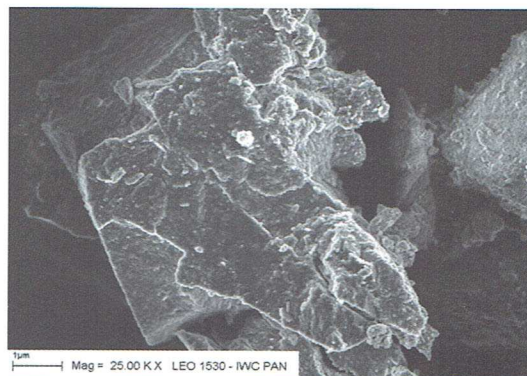
Rys. 4. Zależność powierzchni właściwej od czasu procesu w reaktorze mikrofalowym (50, 60 i 70 atm.)



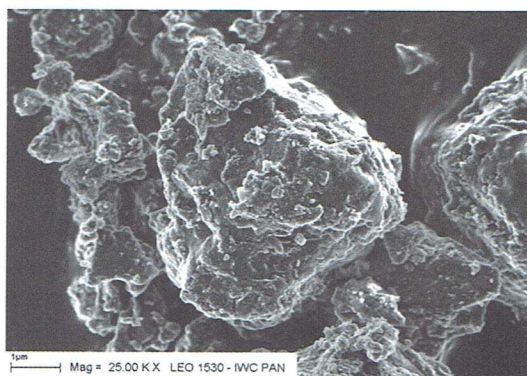
Rys. 5. Zależność gęstości od czasu procesu w reaktorze mikrofalowym (50, 60 oraz 70 atm.)



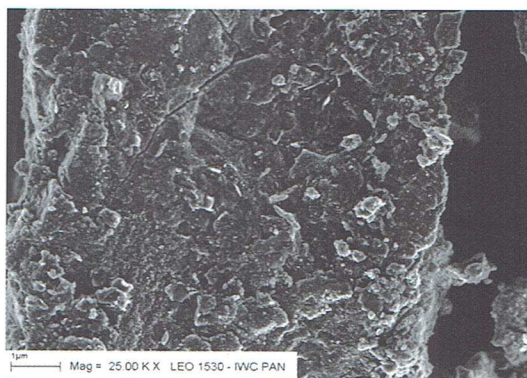
a) 30 minut/39 atm.



b) 30 minut/50 atm.



c) 30 minut/60 atm.



d) 30 minut/70 atm.

Rys. 6. Zdjęcia SEM spinelu cynkowo-glinowego $ZnAl_2O_4$ otrzymanego w reaktorze mikrofalowym ERTEC

Na rysunku 4, który przedstawia zależność powierzchni właściwej w funkcji czasu procesu oraz ciśnienia, w jakim ten proces był prowadzony widać, że najwyższą wartość osiągnięto dla próbki otrzymanej w czasie 30 minut i w ciśnieniu 50 atm. Wraz ze wzrostem ciśnienia procesu oraz czasu procesu wartość powierzchni właściwej malała. Szczególnie widoczne to jest dla czasu procesu wynoszącego 60 minut.

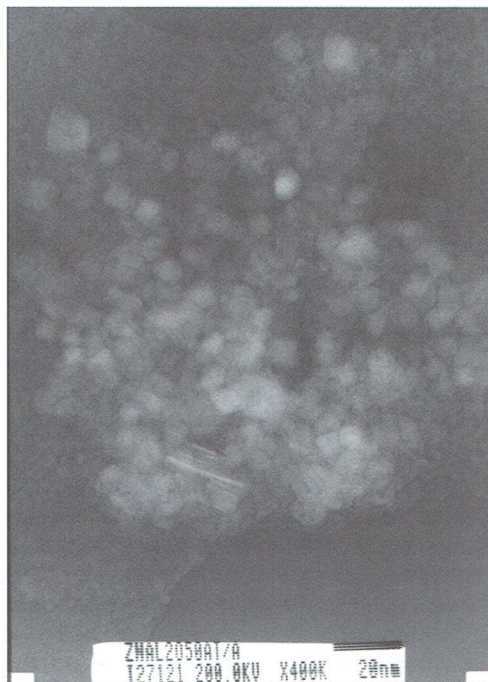
Na rysunku 5 przedstawiającym zależność gęstości od czasu procesu i ciśnienia procesu zauważyć można, że wraz ze wzrostem czasu procesu (do 30 minut) gęstość wzrastała zaś powyżej tego czasu gęstość malała.

Po przeprowadzeniu pomiarów gęstości oraz powierzchni właściwej metodą BET stwierdzono, że najbardziej optymalnym czasem procesu jest czas 30 minut. W tym czasie oba te parametry (gęstość i powierzchnia właściwa) uzyskują swoje najwyższe wartości.

Na fotografiach z mikroskopu skaningowego SEM (rysunek 6) i transmisyjnego TEM (rysunek 7) pokazano morfologię proszku otrzymanego w reaktorze mikrofalowym. Zauważyć można, że proszek krystalizuje w postaci kulistych ziarenek. Obserwacja na mikroskopie transmisyjnym TEM potwierdza nanometryczną wielkość ziarna.



a) 30 minut/39 atm.



b) 30 minut/50 atm.



c) 30 minut/60 atm.



d) 30 minut/70 atm.

Rys. 7. Zdjęcia TEM spinelu cynkowo-glinowego $ZnAl_2O_4$ otrzymanego w reaktorze mikrofalowym ERTEC

Na podstawie przeprowadzonych analiz widać, że w jednej syntezie otrzymano spinel cynkowo-glinowy o wielkości ziarna w granicach od 6 do 8 nm i o dobrej gęstości w granicach 3,41 do 3,51 g/cm³.

Podsumowanie

Przeprowadzono hydrotermalną syntezę nano spinelu cynkowo-glinowego z zastosowaniem reaktora mikrofalowego.

Jak widać z tabel 1 i 2 oraz dyfraktogramów (rysunek 2 i 3) syntezy prowadzone w reaktorze mikrofalowym prowadzą do otrzymania spinelu cynkowo-glinowego (ZnAl₂O₄) o średniej wielkości ziaren w zakresie 6–10 nm. Przy niższym ciśnieniu (39 atm.) oprócz fazy spinelowej pojawiła się faza ZnO. W celu otrzymania czystej fazy spinelowej (bez domieszki fazy ZnO) podwyższono ciśnienie procesu (50, 60 i 70 atmosfer).

Otrzymane produkty charakteryzowały się wysoką powierzchnią właściwą w zakresie od 220 do 280 m²/g. Gęstość mierzona na piknometrze helowym zawierała się w zakresie 3,4–3,7 g/cm³ dla obu reaktorów. Na podstawie tych analiz wykonano wykresy w funkcji czasu procesu (rysunek 4 i 5). Na ich podstawie jako optymalny czas procesu wybrano 30 minut.

Analiza morfologii przy pomocy mikroskopu skaningowego ukazuje, że produkt reakcji aglomeruje w postaci kulek (rysunek 6). Są to struktury zbudowane z drobnych krystalitów, które przyciągają się do siebie w zawieszynie reakcyjnej lub w czasie płukania po syntezie. Obecny stan wiedzy o strukturze powierzchni krystalitów oraz sposobie ich oddziaływania nie pozwala na dokładną interpretację struktury aglomeratów w funkcji warunków prowadzenia syntezy.

Morfologia proszków obserwowana przy pomocy mikroskopu transmisyjnego ukazuje widoczne drobne ziarenka (poniżej 10 nm). Z obserwacji wynika, że im wyższe ciśnienie procesu tym ziarno jest mniejsze. Najdrobniejsze ziarna obserwuje się dla proszku otrzymanego w ciśnieniu 70 atmosfer i czasie 30 minut.

Metoda syntezy spinelu cynkowo-glinowego metodą hydrotermalną z zastosowaniem reaktora mikrofalowego jest korzystna, gdyż:

- otrzymany produkt cechuje wysoka gęstość,
- otrzymuje się czysty fazowo produkt dzięki zastosowaniu bez elektrodowego grzania roztworu,
- wysoka powierzchnia właściwa proszku świadczy o nanometrycznych rozmiarach ziarna.

Zastosowanie reaktora mikrofalowego także pozwoliło na otrzymanie czystej fazy spinelowej ZnAl₂O₄. Z jednego procesu otrzymuje się około 2 g produktu, co daje wydajność około 10 g produktu na dobę.

Za najciekawsze osiągnięcie uważam otrzymanie spinelu o małej wielkości ziarna i dużej powierzchni właściwej. W literaturze można się spotkać ze spinelem ZnAl₂O₄, który posiada większe ziarna.

Podziękowania

Autor dziękuje za pomoc w realizacji badań i życzliwość pracownikom Instytutu Wysokich Ciśnień PAN. Panu mgr inż. Adamowi Preszowi za analizę morfologii na mikroskopie skaningowym, Panu Janowi Mizerackiemu za pomiary gęstości i powierzchni właściwej BET oraz Pani mgr Ewie Grzance za analizę rentgenograficzną XRD. Szczególne podziękowania kieruję do Pana dr. inż. Daniela Sibery z Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego za wspólne badania, prowadzenie syntez i analizę wyników.

Literatura

- [1] A.F. Wells: „Strukturalna chemia nieorganiczna”, WNT, Warszawa 1993.
- [2] M.J. Sienko, R.A. Plane: „Chemia – podstawy i zastosowania”, WNT, Warszawa, 1992.
- [3] Z. Li, S. Zhang, W.E. Lee: Journal of the European Ceramic Society **27** (2007), 3407–3412.
- [4] S. Mathur, M. Veith, M. Haas, H. Shen, N. Lecref, V. Huch, S. Hufner, R. Haberkorn, H.P. Beck, M. Jilavi: Journal of the American Ceramic Society **84** (2001), 1921–1928.
- [5] X. Wei, D. Chen: Materials Letters **60** (2006), 823–827.
- [6] C.O. Arean, B.S. Sintes, G.T. Palomino, C.M. Carbonell, E.E. Platero, J.B.P. Soto: Microporous Materials **8** [3–4] (1997), 187–190.
- [7] M.A. Valenzuela, P. Bosh, G. Aguilar-Rios, A. Montoya, I. Schifter: Journal of Sol-Gel Science Technology **8** (1997), 107–110.
- [8] A.R. Phani, M. Passacantando, S. Santucci: Materials Chemistry Physics **68** (2001), 66–71.
- [9] M. Zawadzki: Solid State Sciences **8** (2006), 14–18.
- [10] Z.Z. Chen, E.W. Shi, Y.Q. Zheng, B. Xiao, J.Y. Zhuang: Journal of the American Ceramic Society **8** [6] (2003), 1058–1060.
- [11] J. Wrzyszczyk, M. Zawadzki, J. Trawczyński, H. Grabowska, W. Mišta: Applied Catalysis A: General **210** (2001), 263–269.
- [12] Z.Z. Chen, E.W. Shi, Y.Q. Zheng, W.J. Li, B. Xiao, J.Y. Zhuang, L.A. Tang: Journal of the American Ceramic Society **88** [1] (2005), 127–133.
- [13] Y. Fangli, H. Peng, Y. Chunlei, H. Shulan, L. Jinlin: Journal of Materials Chemistry **13** (2003), 634–637.
- [14] G.F. Hetting, H. Worl, H.H. Weiter: Zeitschrift Anorganische Chemie **283** (1956), 207–210.
- [15] G. Aguilar-Rios, M. Valenzuela, P. Salas, H. Armendariz, P. Bosch, G. Del Toro, R. Silva, V. Bertin, S. Castillo, A. Ramirez-Solis, I. Schifter: Applied Catalysis A: General **127** (1995), 65–75.
- [16] M.A. Valenzuela, J.P. Jacobs, P. Bosch, S. Reije, B. Zapata, H.H. Brongersma: Applied Catalysis A: General **148** (1997), 315–324.
- [17] V. Ciupina, I. Carazeanu, G. Prodan: Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **6** (2004), 1317–1322.
- [18] Y.D. Ivakin, M.N. Danchevsakya, O.G. Ovchinnikova, G.P. Muravieva: Journal of Materials Sciences **41** (2006), 1377–1383.
- [19] H. Grabowska, M. Zawadzki, L. Syper: Applied Catalysis A: General **265** (2004), 221–227.
- [20] M. Takano, T. Shinijo, M. Kiyama, T. Takada: Journal of Physical Society of Japan **35** (1973), 53–56.
- [21] K.M. Knowles, F.S. Freeman: Journal of Microscopy **215** (2004), 257–270.
- [22] A. Kalendova: Anti-Corrosion Methods and Materials **45**(5) (1998), 344–349.
- [23] K. Suzuki, Y. Kuroki, T. Okamoto, M. Takata: Key Engineering Materials **350** (2007), 233–236.
- [24] C.M. Fang, C.K. Loong, G.A. de Wijs, Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **66** (2002), 144301.
- [25] X. Duan, D. Yuan, X. Cheng, Z. Sun, H. Sun, D. Xu, M. Lv: Journal of Physics and Chemistry of Solids **64** (2001), 1021–1025.
- [26] Strona internetowa: <http://budownictwo.wiedza.diaboli.pl/wew-netrzna-budowa-atomow/>
- [27] K. Kumar, K. Ramamoorthy, P.M. Koinkar, R. Chandramohan, K. Sankaranarayanan: Journal of Crystal Growth **289** (2006), 405–407.
- [28] D.R. Patil, L.A. Patil, D.P. Amalnerkar: Bulletin Materials Science **30** [6] (2007), 553–559.
- [29] C.C. Yang, S.Y. Chen, S.Y. Cheng: Powder Technology **148** (2004), 3–6.
- [30] I. Pastoriza, L.M. Liz: Langmuir **16** (2000), 2731.
- [31] X.Y. Cheng, C. Ma: Optical Materials **32** (2010), 415–421.
- [32] M. Garcia-Hipolito, A. Corona-Ocampo, O. Alvarez-Fregoso, E. Martinez, J. Guzman-Mendoza, C. Falcony: Physica Status Solidi **201** (2004), 72–79.
- [33] B. Cheng: Nanotechnology **17** (2006), 2982.
- [34] A.S.S. de Camargo, L.A.O. Nunes, J.F. Silva, A.C.F.M. Costa, B.S. Barros, G.F. de Sa, S. Alves: Journal of Physics: Condensed Matter **19** (2007), 246209.
- [35] Strona internetowa Firmy ERTEC: www.ertec.pl
- [36] T. Strachowski, Rozprawa Doktorska „Wpływ warunków syntezy na morfologię i właściwości nano tlenku cynku”, Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska 2012 rok.