

Grzegorz DZIDO¹, Andrzej B. JARZĘBSKI¹, Mateusz KORPYŚ¹, Piotr MARKOWSKI²

e-mail: gdzido@polsl.pl

¹ Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Śląska, Gliwice² Katedra Chemii Analitycznej, Politechnika Śląska, Gliwice

Wytwarzanie nanocząstek srebra i miedzi w elektromagnetycznym polu mikrofalowym

Wstęp

Rosnące zapotrzebowanie na nanomateriały pociąga za sobą potrzebę opracowania i stosowania niekonwencjonalnych metod prowadzenia syntezy chemicznej. Można tu wyróżnić m.in. procesy biochemiczne, elektrochemiczne, hydrotermalne, plazmowe, sonochemiczne lub wykorzystujące elektromagnetyczne pole mikrofalowe. Szczególnie ostatnia technika znajduje coraz szersze zastosowanie podczas wytwarzania nanomateriałów [Baghbanzadeh i in., 2011]. Jest to rezultatem znacznie szybszego tempa nagrzewania mieszaniny reakcyjnej w polu mikrofalowym w porównaniu do ogrzewania konwekcyjnego. Duże znaczenie ma również możliwość generowania energii cieplnej zachodząca tylko wewnątrz zawartości reaktora, co redukuje możliwość niekontrolowanego lub niekorzystnego przebiegu procesu. Coraz częściej obserwowanym rozwiązaniem jest prowadzenie syntezy mikrofalowej w układzie przepływowym [Gjuraj i in., 2012]. Technika ta ułatwia osiąganie powtarzalnych wyników, podnosi bezpieczeństwo prowadzenia procesu, umożliwia lepszą kontrolę jakości końcowego produktu i ogranicza efekty związane ze skończoną głębokością penetracji środowiska reakcyjnego przez promieniowanie elektromagnetyczne.

Celem pracy jest przedstawienie rezultatów badań nad otrzymywaniem nanocząstek srebra i miedzi w procesie przepływowym wspomaganym działaniem pola mikrofalowego.

Część eksperymentalna

Materiały

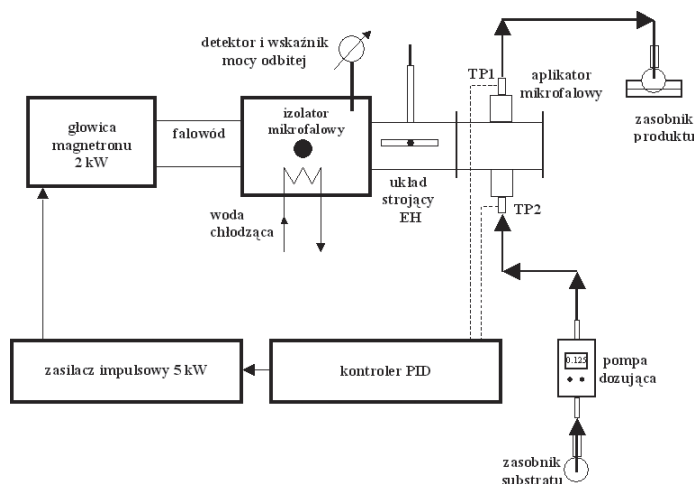
Przedmiotowe nanomateriały wytwarzano w rezultacie reakcji octanu srebra(I) (AgOAc), azotanu srebra(I) (AgNO₃) lub octanu miedzi(II) (Cu(OAc)₂) z glikolem etylenowym, będącym zarówno rozpuszczalnikiem dla substratów jak i reduktorem. Jako stabilizator koloidów zastosowano poliwinylpirolidon K30 (PVP) o średniej masie cząsteczkowej 40 kDa w ilości dobranej tak aby stosunek molowy metal : PVP wynosił 1:7, a w przypadku miedzi 1:5.

Układ doświadczalny

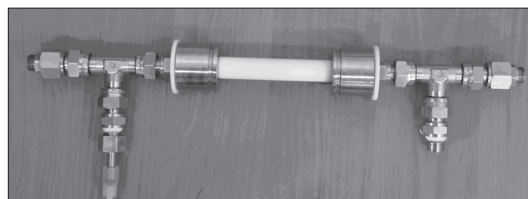
Syntezę prowadzono w układzie doświadczalnym firmy ERTEC-Poland umożliwiającym prowadzenie badań w polu mikrofalowym, który przedstawiono na rys. 1. Mieszaninę reakcyjną o składzie: glikol etylenowy, prekursor nanocząstek i stabilizator podawano pompą dozującą do reaktora rurowego umieszczonego wewnątrz aplikatora mikrofalowego. Reaktor wykonany był z rury teflonowej o średnicy wewnętrznej 8 lub 4 mm i długości czynnej (eksponowanej na działanie pola mikrofalowego) 42 mm (Rys. 2). Mieszaninę poreakcyjną gromadzono w zasobniku produktu chłodzonym wodą i poddawano dalszym badaniom. Przewód odprowadzający produkt wykonano z rury teflonowej o średnicy wewnętrznej 2 mm, co znacząco skracało czas przebiewania mieszaniny poreakcyjnej w strefie pomiędzy wylotem z reaktora rurowego, a zasobnikiem produktu i umożliwiało szybkie wygaszenie reakcji.

Jednorodne pole mikrofalowe generowane w głowicy magnetronu doprowadzono do aplikatora mikrofalowego falowodem, poprzez izolator mikrofalowy i układ dostrajający typu E-H. Temperatury wlotu i wylotu były mierzone za pomocą termopar typu K (TP1, TP2) umieszczonych w gniazdach termometrycznych poza zasięgiem działania pola elektromagnetycznego.

Podczas syntez utrzymywano zadaną temperaturę mieszaniny reakcyjnej na wylocie z reaktora (TP1) przy stałej wydajności procesu.



Rys. 1. Schemat układu doświadczalnego



Rys. 2. Widok reaktora przepływowego wraz z przyłączami

Zastosowany układ doświadczalny umożliwił stabilizację temperatury z wykorzystaniem kontrolera PID sterującego impulsowo pracą magnetronu lub przez bezstopniowy dobór stałego poziomu mocy generowanego promieniowania mikrofalowego. W badaniach zastosowano drugą ze wspomnianych strategii sterowania temperaturą wylotową z reaktora.

Wyznaczenie rozkładów ziarnowych

Rozkłady ziarnowe względem udziałów objętościowych poszczególnych frakcji oraz efektywną średnicę hydrodynamiczną (z-average) wytworzonych koloidów srebra i miedzi wyznaczano stosując Zetasizer S90 bazujący na technologii DLS (Dynamic Light Scattering). Wykono również widma UV-vis umożliwiające wyciągnięcie wniosków jakościowych odnośnie badanych preparatów. Testy prowadzono w temperaturze 90÷170°C dla nanocząstek Ag i ok. 195°C dla nanocząstek Cu. Temperatura wlotowa substratów wynosiła ok. 25°C. Parametry eksperymentów zestawiono w tab. 1.

Tab. 1. Parametry testów ciągłego otrzymywania nanocząstek srebra w polu mikrofalowym. A – AgNO₃, B – AgOAc, C – Cu(OAc)₂

Lp.	Średnia temperatura wylotowa	Obj. nat. przepływu	Średnica z-average	Pocz. koncentracja prekursora Ag ⁰ /prekursor	Efektywny czas przebywania τ
	[°C]				
1	149	0,635	160,4	10/A	12
2	170		88,0	10/A	
3	90		78,9	10/B	
4	150		49,4	10/B	
5*	195	0,150	131,1	10/C	13

* reaktor o średnicy 4 mm

Efektywny czas przebywania mieszaniny reakcyjnej w strefie oddziaływania pola mikrofalowego obliczono jako:

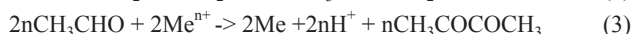
$$\tau = V/V^* \quad (1)$$

gdzie:

V – objętość reaktora poddana irradacji mikrofalowej, [dm³]
 V^* – obj. natężenie przepływu, [dm³/s].

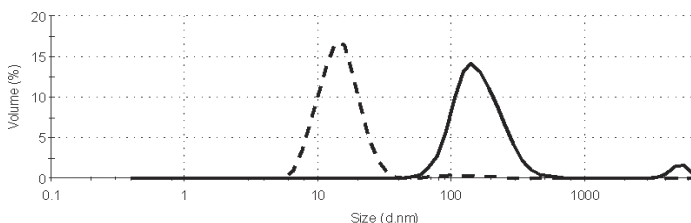
Dyskusja uzyskanych wyników

Nanocząstki srebra i miedzi wytwarzano w oparciu o syntezę wykorzystującą alkohole wielowodorotlenowe, w szczególności glikol etylenowy, w charakterze reduktora. Przebieg procesu można przedstawić sumarycznie układem reakcji (2) i (3) [Zhu i Zhu, 2006]:

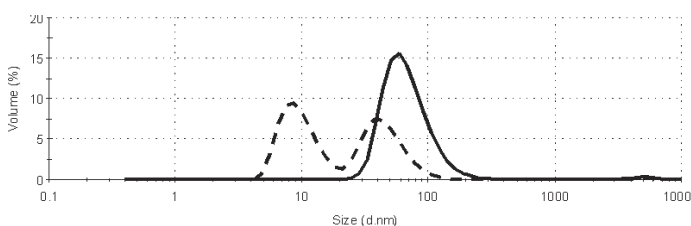


W przypadku nanocząstek srebra stwierdzono istotny wpływ temperatury i zastosowanego prekursora na przebieg i rozmiar wytwarzanych nanocząstek. Zaobserwowano również znaczące różnice w reaktywności prekursorów. Testy wykazały, że synteza nanocząstek Ag w tej samej temperaturze przebiega intensywniej z zastosowaniem AgOAc niż w przypadku AgNO₃. Dla azotanu srebra(I) obserwowano znaczący postęp reakcji (ocenił na podstawie zabarwienia mieszaniny reakcyjnej) powyżej 150°C, podczas gdy w przypadku octanu srebra(I) redukcja zachodziła już w 90°C. Niedogodnością stosowania AgOAc jako prekursora nanocząstek jest stosunkowo słaba rozpuszczalność w glikolu etylenowym, która szybko rośnie wraz ze wzrostem temperatury. Rozkłady ziarnowe dla koloidów srebra wytworzonych z zastosowaniem AgNO₃ i AgOAc jako prekursorów przedstawiono odpowiednio na rys. 3 i 4.

Wzrost temperatury syntezy istotnie wpływał na obniżenie przeciętnego rozmiaru wytwarzanych nanocząstek. Efekt ten jest prawdopodobnie spowodowany wzrostem szybkości reakcji redukcji, a co za tym idzie większą ilością wytwarzanych w jednostce czasu zarodków kryształów. Szybkie ochłodzenie mieszaniny poreańskiej po opuszczeniu reaktora zapobiegało dalszemu wzrostowi nanocząstek Ag o większych rozmiarach.



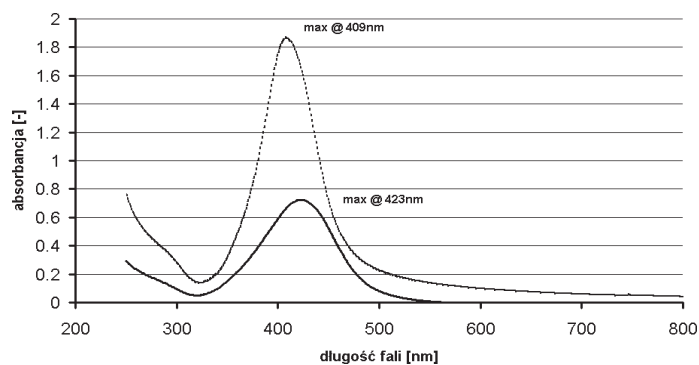
Rys. 3. Rozkład ziarnowy nanocząstek srebra (----- Tab. 1, poz. 1, --- Tab. 1, poz. 2)



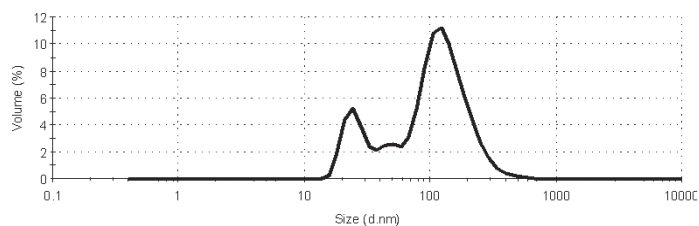
Rys. 4. Rozkład ziarnowy nanocząstek srebra (----- Tab. 1, poz. 3, --- Tab. 1, poz. 4)

Na rys. 5 zestawiono widma UV-Vis dla wybranych próbek, które wykazują maksima absorpcji w zakresie długości fali promieniowania elektromagnetycznego potwierdzające obecność nanocząstek srebra.

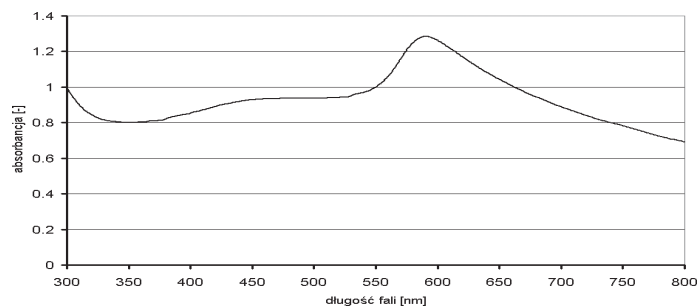
Podczas wytwarzania nanocząstek miedzi stwierdzono, że proces przebiega najbardziej efektywnie w bezpośredniej bliskości punktu wrzenia glikolu etylenowego, co utrudniało stabilizację temperatury wylotowej z reaktora. Na rys. 6 przedstawiono rozkład ziarnowy tak uzyskanych nanocząstek miedzi. Rozrzut rozmiarów wytworzonego produktu jest prawdopodobnie rezultatem opisanych wyżej problemów w prowadzeniu syntezy. Widmo UV-Vis dla otrzymanego koloidu wykazuje charakterystyczne dla miedzi maksimum dla długości fali promieniowania 591 nm (Rys. 7). Spłaszczony przebieg zależności absor-



Rys. 5. Widma UV-Vis dla koloidów srebra (----- Tab. 1, poz. 3, --- Tab. 1, poz. 1)



Rys. 6. Rozkład ziarnowy nanocząstek miedzi (Tab. 1, poz. 5)



Rys. 7. Widmo UV-Vis dla koloidu miedzi (Tab. 1, poz. 5)

bancji od długości fali (na prawo od maksimum) potwierdza obecność cząstek miedzi o rozmiarach powyżej 100 nm. Przebieg widma UV-vis na lewo od wartości maksymalnej może być rezultatem obecności nanocząstek miedzi o zróżnicowanych kształtach lub produktu przejściowego redukcji, np. Cu₂O. Potwierdzenie tej hipotezy wymaga dalszych analiz z zastosowaniem technik TEM i XRD.

Wnioski

Zaprezentowany układ badawczy umożliwia otrzymywanie nanocząstek Ag i Cu w procesie przepływowym wspomaganym działaniem elektromagnetycznego pola mikrofalowego. Uzyskane na tym etapie prac wyniki wskazują na możliwość kontrolowania rozmiaru końcowego produktu poprzez dobór temperatury procesowej i prekursora nanocząstek. W przypadku syntezy nanocząstek miedzi istotna jest precyzyjna kontrola temperatury prowadzenia procesu w celu uniknięcia przegrzewania mieszaniny reakcyjnej i uzyskania produktu o jednorodnym rozkładzie ziarnowym.

LITERATURA

- Baghbanzadeh M., Carbone L., Cozzoli P.D., Kappe C.O. 2011. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 11312–11359. DOI: 10.1002/anie.201101274
- Gjuraj E., Konsoli R., Shore G., 2012. Combination of flow reactors with microwave-assisted synthesis: Smart engineering concept for steering synthetic chemistry on the "Fast Lane". *Chem. Biochem. Eng. Q.* **26**(3) 285–307
- Zhu J.F., Zhu X.J., 2006. Microwave-assisted one-step synthesis of polyacrylamide-metal (M=Ag, Pt, Cu) nanocomposites in ethylene glycol. *J. Phys. Chem. B.*, **110**, 8593–8597. DOI: 10.1021/jp060488b

Projekt został sfinansowany ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji numer DEC-2011/01/B/ST8/03599.