

# ZESZYTY STUDENCKICH KÓŁ NAUKOWYCH

## Wpływ stężenia katalizatora na wielkość cząstek nanokrzemionki wytwarzanej metodą zol-żel

M. Ordon<sup>a</sup>, P. Sokołowski<sup>a</sup>, M. Wiącek<sup>a</sup>, Ł. Krzemiński<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Studenci Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

<sup>b</sup> Politechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Zakład  
email: lukasz.krzeminski@polsl.pl

**Streszczenie:** Celem niniejszej pracy było wytworzenie nanocząstek tlenku krzemu  $\text{SiO}_2$  metodą zol-żel przy zmiennych proporcjach katalizatora oraz zbadanie ich wpływu na wielkość cząstek. Prekursorem syntezy nanocząstek był TEOS, rolę katalizatora pełniła mieszanina wodorotlenku sodu z wodą, natomiast rozpuszczalnikiem był alkohol etylowy. Przeprowadzono 4 syntezy nanocząstek przy różnych proporcjach wodorotlenku sodu oraz wody. Następnie zbadano wielkość nanocząstek przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego.

**Abstract:** The purpose of this work was to produce nanoparticles of silicon oxide  $\text{SiO}_2$  by sol-gel method with varying proportions of catalyst and to investigate their effect on particle size. The precursor of nanoparticle synthesis was TEOS, a mixture of sodium hydroxide and water acted as catalyst, while ethyl alcohol was the solvent. Four nanoparticles synthesis were carried out using different proportions of sodium hydroxide and water. Subsequently, nanoparticles size was determined by scanning electron microscope.

**Słowa kluczowe:** metoda zol-żel, nanocząstki,  $\text{SiO}_2$ , nanokrzemionka

## 1. WSTĘP

Nanotechnologia to dziedzina nauki obejmująca badanie oraz wytwarzanie nanomateriałów oraz urządzeń w skali nanomatrycznej (NEMS). Istnieje kilka definicji nanomateriału, jedna z nich mówi, że nanomateriał to taki materiał, którego przynajmniej jeden wymiar jest mniejszy niż 100nm, inna definicja wskazuje, że materiał może zostać sklasyfikowany jako nanomateriał kiedy po zmniejszeniu jego wymiarów do skali nanometrycznej następuje istotna zmiana jego własności. Obecnie nanotechnologia bardzo dynamicznie się rozwija. Jest to spowodowane mnogością zastosowań nanomateriałów. Wiele

z nich charakteryzuje się wyjątkowymi własnościami, co sprawia, że są one bardzo intensywnie badane [1].

Jednym z tego typu materiałów są nanocząstki. Pojęcie nanocząstka pochodzi z języka greckiego od słowa „nano”, które oznacza karła. Definiuje się tym pojęciem fragmenty materii, najczęściej kuliste, których rozmiar mierzy się w skali nanometrycznej. Do wytworzenia nanocząstek wykorzystuje się syntezę mechaniczną, chemiczną lub biologiczną. Syntezę można przeprowadzić tzw. podejściem bottom-up, czyli wykorzystując samoorganizację atomów i cząstek oraz sposobem top-down, czyli miniaturyzacją większych struktur [1,2].

Procesy bottom-up to synteza nanocząstek poprzez [1,3]:

- syntezę chemiczną w fazie gazowej, ciekłej lub stałej,
- kontrolowane osadzanie:
- fizyczne i chemiczne osadzanie z fazy gazowej (PVD, CVD),
- procesy osadzania wspomagane plazmą (rozpylanie magnetonowe, stałoprądowe wyładowanie jarzeniowe),
- metody koloidalne,
- metody zol-żel,
- osadzanie elektrolityczne.
- metody kontrolowanego wzrostu nanostruktur,

Procesy top-down obejmują metody przetwarzające ciało stałe [1,3]:

- mielenie,
- litografia,
- obróbka przy pomocy zogniskowanej wiązki jonów.

Jeden z najpowszechniej stosowanych typów nanocząstek stanowią cząstki SiO<sub>2</sub>, znane również jako nanokrzemionka. Wytworzono i badano je już ponad 80 lat temu, od tego czasu znalazły one wiele różnych zastosowań. Najpowszechniej nanocząstki SiO<sub>2</sub> stosuje się jako dodatek do betonu w celu poprawy jego własności. Liczne zastosowania znajduje także nanokrzemionka w postaci zolu [4].

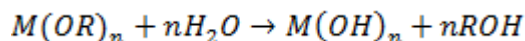
Nanokrzemionka w formie zolu wykorzystywana jest do wytwarzania powłok wstępnych na stalowe materiały konstrukcyjne. W przemyśle stoczniowym oraz podczas budowy platform wiertniczych stalowe materiały konstrukcyjne często przez długi czas wystawione są na działanie środowiska zewnętrznego. Powłoki wstępne stosowane są aby zapobiec zużyciu korozyjnemu tych komponentów. Obecnie stosowane powłoki oparte są na wstępnie hydrolizowanych spoiwach ortokrzemianowych tetraetylu oraz proszkach cynku, które zawierają stosunkowo dużo lotnych rozpuszczalników organicznych stabilizujących mieszanek [5].

Ze względu na szkodliwy wpływ tego typu związków na środowisko, wiele pracy włożono w opracowanie alternatywnych powłok warsztatowych. Jednym z rozwiązań jest zastosowanie nanokrzmionkowego zolu. Taka powłoka zapewnia optymalną ochronę przed korozją bez niekorzystnego wpływu na środowisko [5].

Jedną z metod otrzymywania nanocząstek jest metoda zol-żel. Zol-żel (z ang. sol-gel) określa proces chemiczny, w którym z ciekłych roztworów (prekursorów) w wyniku hydrolizy i kondensacji otrzymuje się zol, czyli roztwór koloidalny. Następnie w wyniku usuwania cieczy zol przekształca się w żel, o strukturze amorficznej. Ostatnim etapem jest kalcynacja, tj. ogrzewanie żelu w temperaturze niższej od jego temperatury topnienia, dzięki

czemu żel przekształca się w tlenek. Metoda zol-żel może być wykorzystana do wytwarzania materiałów objętościowych, monolitów, nanocząstek, włókien oraz powłok [3].

Proces hydrolizy alkoholanów polega na zadziałaniu na alkoksylan metalu przejściowego (na ciekły prekursor) wodą, zazwyczaj razem z katalizatorem reakcji, w wyniku czego otrzymuje się wodorotlenek i alkohol [3]:



gdzie:

M - atom metalu o wartości n,

R - grupa alkilowa.

W zależności od ilości wody hydroliza może zachodzić [1]:

- częściowo:  $M(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO - M(OR)_3 + ROH$
- całkowicie:  $M(OR)_4 + 4H_2O \rightarrow M(OH)_4 + 4ROH$

Następnie w wyniku kondensacji, czyli dodania do wydzielonego wodorotlenku określonej ilości kwasu bądź zasady powstaje roztwór koloidalny (zol). Kondensacja w połączeniu z odparowaniem rozpuszczalnika prowadzi do otrzymania żelu. W zależności od rodzaju zastosowanego rozpuszczalnika, ilości katalizatora, pH środowiska reakcji możliwe jest powstrzymanie przejścia zolu w żel w wyniku czego, po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się nanocząstki [3,6].

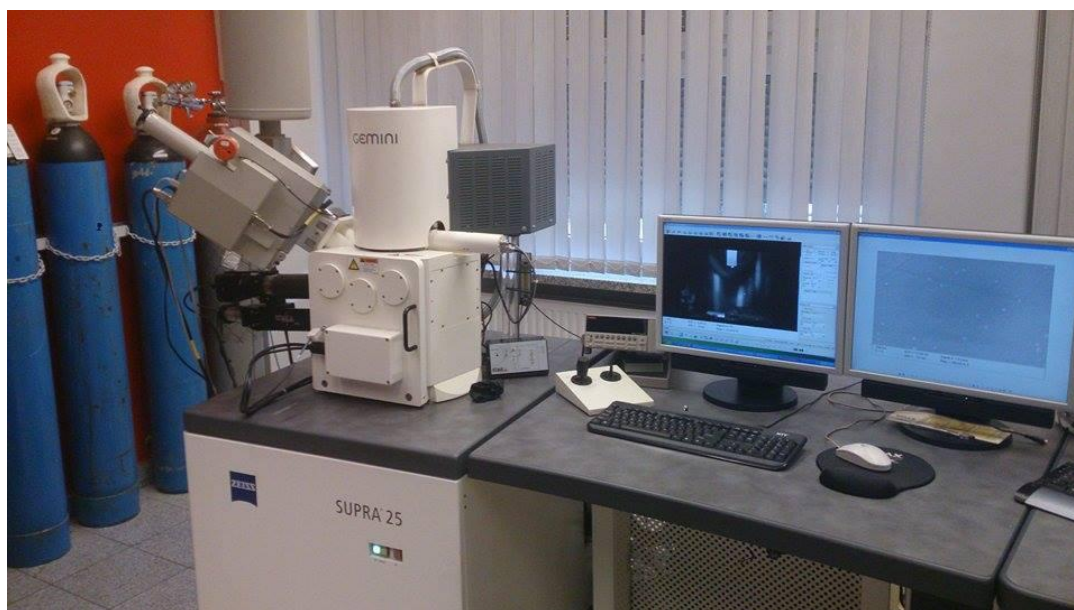
## 2. METODYKA BADAŃ

W ramach pracy wytworzono nanokrzemionkę wykorzystując metodę zol-żel. Proszek nanocząstek był wytwarzany przy różnym stężeniu katalizatora. Prekursorem nanocząstek był alkoksylan krzemu - tetraetylokrzmienu (TEOS – Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> Alfa Aesar <99%), bezwodny alkohol etylowy (POCH Basic, 99,8%) pełnił rolę rozpuszczalnika, natomiast katalizatorem procesu był roztwór wodorotlenek sodu (mikrogranulki NaOH POCH s.a.) i dejonizowanej wody. Do mieszania roztworów podczas procesu syntezy wykorzystano mieszadło magnetyczne IKA RH basic 2. Nanocząstki wytworzono w czterech próbach przy zmiennym stosunku wody do wodorotlenku sodu. Po odparowaniu rozpuszczalników otrzymany proszek poddano badaniu w skaningowym mikroskopie elektronowym Supra 35 firmy Zeiss wyposażonym w działo elektronowe z emisją polową, kolumnę elektrono-optyczną GEMINI oraz bezolejowy system próżniowy (rys. 1.).

Proces syntezy nanocząstek przebiegał w kilku etapach. Pierwszym etapem było wymieszanie TEOS z alkoholem etylowym; mieszanie roztworu dla każdej próbki trwało trzy minuty. Następnie przygotowano roztwór NaOH z wodą dejonizowaną, czas mieszania roztworu zależał od ilości dodanego wodorotlenku sodu i wynosił od 2 do 4 minut. Następnie pobierano 1ml roztworu NaOH i wody i dodawano do roztworu TEOS z alkoholem intensywnie mieszając. Mieszanie dla każdej próbki trwało 10 min, w trakcie mieszania roztworów zaobserwowano zmianę koloru cieczy na biały. Zmierzono czas, który upłynął do rozpoczęcia zabielenia roztworu dla każdej z próbek. Proces przebiegał w temperaturze

pokojoyej, proporcje składników dla każdej próbki oraz czas do rozpoczęcia zabielenia roztworu podano w tabeli 1.

Następnym etapem było odparowanie rozpuszczalnika, czego efektem było otrzymanie nanokrzemionki w postaci białego proszku na dnie kolby. Suszenie przeprowadzono w suszarce SLN 32 marki POL-EKO Aparatura przez 12 godzin w temperaturze 80°C oraz przez 1 godzinę w temperaturze 150°C.



Rysunek 1. Skaningowy mikroskop elektronowy Supra 35 firmy Zeiss.

*Figure 1. Zeiss Supra 35 Scanning Electron Microscope.*

Tak otrzymany proszek poddano badaniu w skaningowym mikroskopie elektronowym w celu zbadania wielkości powstałych nanocząstek. Parametry badania:

- Napięcie przyspieszające – 5keV
- odległość stolika od próbki - 15mm,
- powiększenie - 100000x oraz 150000x,
- tryb pracy - SE2, detekcja elektronów wtórnych drugiego rodzaju.

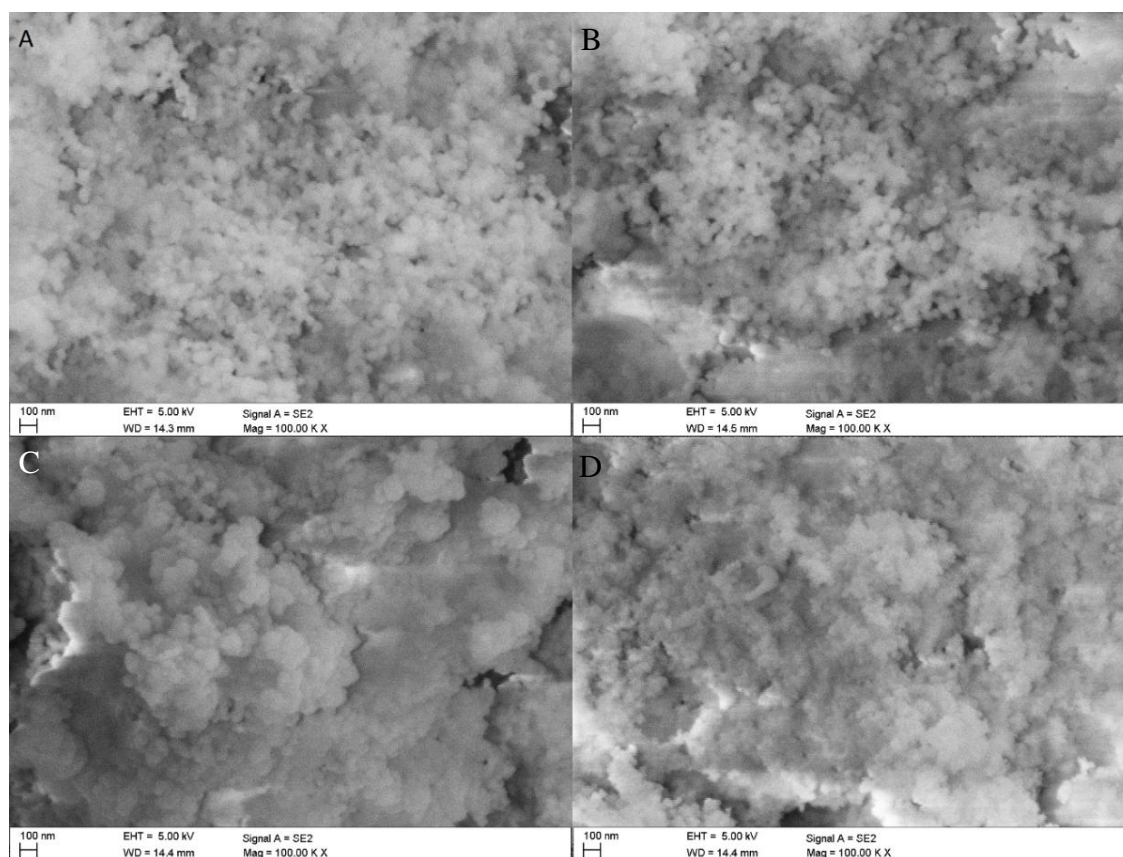
Tablica 1. Proporcje substratów dla poszczególnych próbek

*Table 1. Ratios of substrates for individual samples*

Próbka	TEOS [ml]	Alkohol etylowy [ml]	Woda dejonizowana [ml]	Wodorotlenek sodu [g]	Czas do rozpoczęcia zabielenia [s]
A	10	40	40	1	45
B	10	40	40	2	30
C	10	40	40	4	17
D	10	40	40	8	8

### 3. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Celem pracy było określenie wpływu stężenia katalizatora w postaci wodorotlenku sodu na wielkość otrzymywanych nanocząstek  $\text{SiO}_2$  wytwarzanych metodą zol-żel. Starując parametrami procesu zol-żel takimi jak pH czy stosunek molowy reagentów można wpływać na szybkość reakcji hydrolizy i kondensacji, które stanowią podstawy powyższej metody. Od szybkości tych reakcji zależy morfologia otrzymanych produktów. Zmiana stężenia NaOH wpływała na pH procesu, a zatem na szybkość poszczególnych reakcji. Generalnie w środowisku kwaśnym szybciej zachodzi reakcja hydrolizy, natomiast w środowisku zasadowym reakcja kondensacji. Upraszczając, można uznać, że wraz ze wzrostem pH reakcji, rośnie wielkość otrzymywanych cząstek [7].



Rysunek 2. Zdjęcia nanocząstek  $\text{SiO}_2$ , pow. 100000x

Figure 2. Pictures of  $\text{SiO}_2$  nanoparticles, magn. 100000x

Dzięki uzyskanym zdjęciom struktur ze skaningowego mikroskopu elektronowego możliwy był pomiar średniej wielkości cząstek dla każdej z próbek, w tabeli 2. zamieszczono wyniki pomiarów. Można zaobserwować, że wraz ze wzrostem pH wzrastała także wielkość

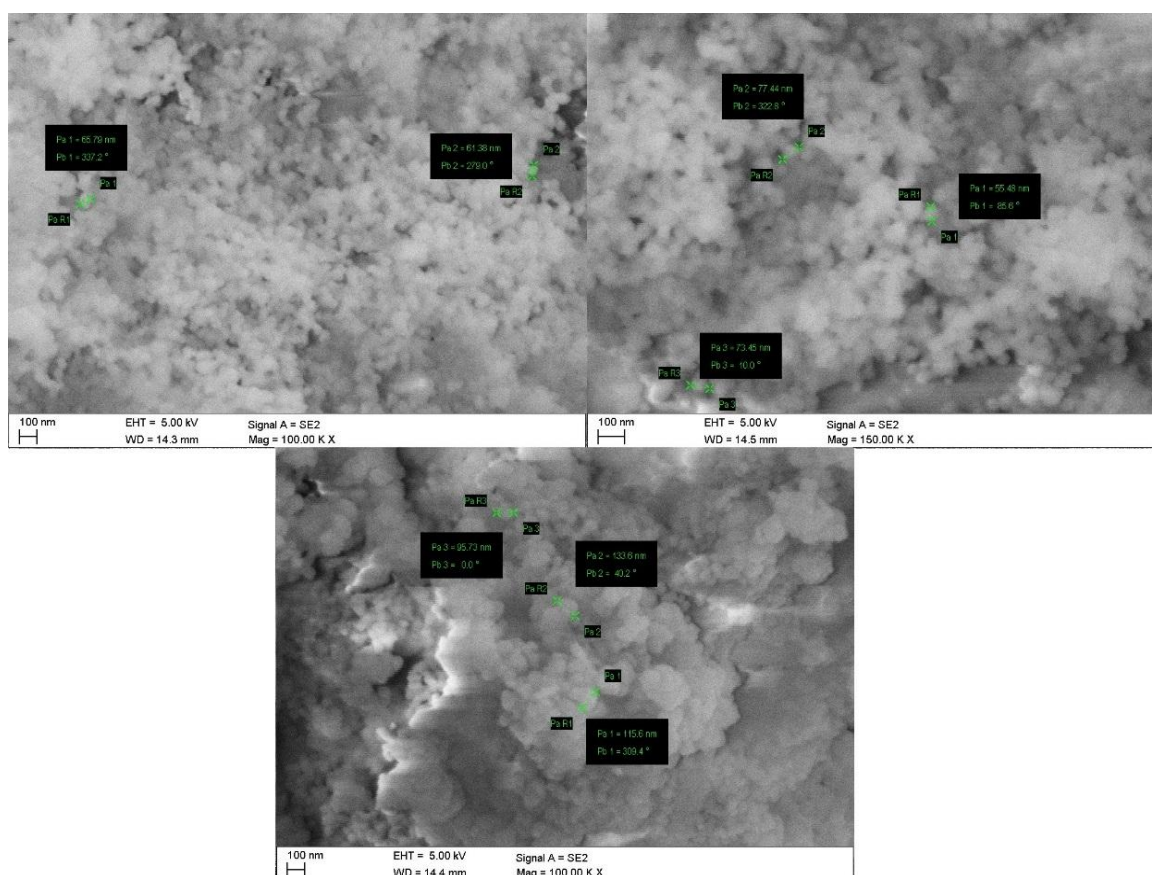


otrzymanych cząstek. Cząstki nanokrzemionki połączyły się w klastry, jednakże w przypadku próbek A, B oraz C możliwe jest określenie wielkości pojedynczych cząstek. Zbyt wysokie pH próbki D doprowadziło do zapoczątkowania przejścia zolu w żel, czemu towarzyszy proces koagulacji. Przejście zolu w żel zachodzi w momencie kiedy w roztworze koloidalnym (zolu) znajduje się na tyle dużo cząstek koloidalnych, że stykają się one bądź łączą w wielu punktach. Prowadzi to do otrzymania sieci przestrzennej, która uniemożliwia swobodny ruch cząsteczek. Efekt koagulacji można zaobserwować na rys. 2D, niemożliwe jest określenie wielkości pojedynczych cząstek ponieważ utworzyły one jednorodną strukturę.

Tabela 2. Średnia wielkość cząstek

Table 2. Average particle size

Próbka	A	B	C
Średnia wielkość cząstek [nm]	63,59	68,79	114,98



Rys 3. Pomiar wielkości nanocząstek

Figure 3. Particle size measurement

Można także zauważyć, że wraz ze wzrostem stężenia katalizatora wielkość nanocząstek jest mniej jednorodna. Na rys. 2A widać znaczną część drobnych nanocząstek o zbliżonych rozmiarach, natomiast na rys. 2C można zaobserwować znaczne zróżnicowanie wielkości cząstek, największa zmierzona cząstka miała średnicę wynoszącą 133,6nm, natomiast najmniejsza 95,7 nm (rys. 3). Ponadto w przypadku próbki C cząstki są ściślej ze sobą połączone. Taką tendencję można także zaobserwować dla próbki B. Wzrost pH ma także wpływ na kształt otrzymywanych nanocząstek, najbardziej kuliste nanocząstki otrzymano przy najniższym pH (rys. 2A). Wraz ze wzrostem pH cząstki miały tendencję do łączenia się w większe struktury, czego efektem było powstanie struktur o bardziej nieregularnych kształtach.

#### 4. PODSUMOWANIE

Udało się wytworzyć nanocząstki SiO<sub>2</sub> wykorzystując metodę zol-żel, analiza w mikroskopie skaningowym wykazała, że wzrost pH syntezy powoduje wzrost wielkości cząstek. Przy zbyt dużym pH dochodzi do przejścia zolu w żel czego efektem jest łączenie cząstek i utworzenie większej struktury. Wzrost pH ma także wpływ na szybkość reakcji, jednorodność wielkości syntezowanych cząstek oraz kształt otrzymywanych struktur (im większe pH tym bardziej nieregularny kształt otrzymywanych cząstek). Zabielenie roztworu wskazywało na początek przebiegu reakcji, wraz ze wzrostem pH reakcja rozpoczynała się szybciej.

#### LITERATURA

1. M. Runowski, Nanotechnologia – nanomateriały, nanocząstki i wielofunkcyjne nanostruktury typu rdzeń/powłoka, *Chemik* 2014, 68, 9, 766–775
2. H. Langauer-Lewowicka, K. Pawlas, Nanocząstki, nanotechnologia – potencjalne zagrożenia środowiskowe i zawodowe, *medycyna Środowiskowa - environmental medicine* 2014, Vol. 17, no. 2, 7-14
3. L.A. Dobrzański, A.D. Dobrzańska-Danikiewicz, *Obróbka powierzchni materiałów inżynierskich*, Open Acces Libratory, 2011.
4. P. Greenwood, *Surface Modifications and Applications of Aqueous Silica Sols*, Chalmers Reproservice Göteborg, Sweden 2010
5. J. E. Otterstedt, P. Greenwood, *Colloidal Silica. Fundamentals and Applications.*, 2005, Taylor and Francis, s. 737-56
6. L. Ciołek, J. Karaś, A. Olszyna, Badania właściwości fizykochemicznych bioszkieł domieszkowanych srebrem wytworzonych metodą zol-żel, *Prace Instytutu Szkła, Ceramiki, Materiałów Ogniotrwałych i Budowlanych*, 2009 R. 2., nr 3, s. 13-25
7. A. Kawałko, Synteza i właściwości fizykochemiczne układu SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> otrzymanego metodą zol-żel w środowisku bezwodnym, praca doktorska wykonana w Zakładzie Chemii Koordynacyjnej, Poznań 2012

