



Sintesi ed ottimizzazione per la produzione di nanoparticelle di wurtzite ZnO (LA1.6)

A. Montone, U. De Angelis, D. Mirabile Gattia

SINTESI ED OTTIMIZZAZIONE PER LA PRODUZIONE DI NANOPARTICELLE DI WURTZITE ZNO (LA1.6)

A. Montone, U. De Angelis, D. Mirabile Gattia (ENEA)

Dicembre 2021

Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero della Transizione Ecologica - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - III annualità 2021

Obiettivo: *Tecnologie*

Progetto: 1.3 "Materiali di frontiera per usi energetici"

Linea di attività: LA1.6 *Materiali piroelettrici- Sviluppo ed ottimizzazione dei materiali piroelettrici*

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia, ENEA

Gli autori desiderano ringraziare il Dr. Luciano Pilloni, il Dr. Loris Pietrelli per il loro contributo sulla caratterizzazione e sintesi dei materiali.

Indice

SOMMARIO.....	3
1 INTRODUZIONE	4
2 SINTESI E PRODUZIONE DI NANOPOLVERI DI WURTZITE DI ZNO.....	5
2.1 METODO DI SINTESI DI NANOPOLVERI DI ZNO	5
2.2 PRODUZIONE DI NANOPOLVERI DI ZNO CON IMPIANTO PILOTA.....	9
3 CONCLUSIONI.....	14
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	15

Sommario

Come previsto nel PTR del progetto, sono stati ultimati lavori relativi alla LA 1.6 che ha permesso la sintesi di nanopolveri di wurzite di ZnO tramite metodologie semplici e facilmente scalabili utilizzando anche l'impianto pilota messo a punto durante le annualità precedenti.

La nanopolvere di ZnO di struttura esagonale di wurzite, costituita da nanoparticelle sferiche con una dimensione di circa 10 nm, è stata ottenuta in condizioni di sintesi blande (temperatura di lavoro di 60°C per 2 ore). Utilizzando la procedura del riciclo chimico è aumentata la resa di produzione di nanopolveri di wurzite ZnO. E' stato utilizzato l'impianto pilota, in grado di produrre quantità sostanziali, dell'ordine del centinaio di grammi, di nanopolvere di wurzite ZnO in modo ecologico ed economico. Anche in questo caso, come per lo ZnS, è stata posta una grossa attenzione al riciclo all'interno del processo con il recupero e il riutilizzo del solvente. La procedura utilizzata consente una significativa riduzione della quantità di solvente necessaria per il processo di produzione di nanopolveri di wurzite ZnO.

1 Introduzione

Nei primi due anni di attività è stato effettuato uno studio preliminare sui materiali ceramici attivi di interesse con caratteristiche piroelettriche che ha permesso di individuare i materiali a base wurtzite, in particolare ZnS e ZnO, come materiali ceramici di partenza. I materiali a base wurtzite hanno diversi vantaggi rispetto ai ferroelettrici quali alta stabilità chimica e termica, alta conducibilità termica, basso costo, sono materiali strutturalmente semplici, non tossici ed ecologici.

E' stato messo a punto il processo di sintesi di nanopolveri di ZnS wurtzite e progettato un impianto pilota per la sintesi per co-precipitazione per la produzione di sostanziali quantità di nanopolveri dell'ordine delle decine di grammi in modo economico e rapido.

E' stato scelto un metodo di sintesi semplice, una tecnica di co-precipitazione, che è stata adattata con successo per la produzione di ZnS di wurtzite nanocristallina.

L'impianto pilota con un reattore in vetro da 5 litri ha permesso di raggiungere quantitativi dell'ordine delle decine di grammi di nanoparticelle di ZnS in fase wurztite, quantitativo utile per procedere alla realizzazione di manufatti ceramici. Sono state inoltre selezionate le condizioni di sintesi per ottenere nanoparticelle di ZnS adattabili per uno scale up [1].

Ancora pochi studi si concentrano sulle proprietà piroelettriche dei materiali a base di ZnO [2-3]. Gli obiettivi di questa attività, sui piroelettrici del terzo anno, sono di produrre nanopolveri di ZnO, e successivamente nel WP2 sintetizzare lo ZnO in forma ceramica e ulteriormente esplorare le proprietà piroelettriche.

L'attività del terzo anno si è concentrata sul processo di sintesi di ZnO wurztite nanocristallina utilizzando anche l'impianto pilota per una produzione di decine di grammi del materiale.

In letteratura sono riportati diversi metodi di sintesi per ottenere questa fase [4-5]. Lo scopo del nostro studio era quello di trovare una sintesi "verde" appropriata che può essere ottimizzata per aumentare la produzione di nanoparticelle in modo ecologico ed economico.

Per il processo di sintesi di nanopolveri è stato utilizzato un metodo di sintesi di chimica acquosa a bassa temperatura, noto per essere una tecnica ad alte prestazioni per le nanostrutture ZnO. È stata studiata l'influenza di diversi parametri, in particolare il tipo di precursore Zn e gli agenti precipitanti selezionati, nonché la temperatura di reazione, per aumentare la resa di produzione di nanopolvere.

2 Sintesi e produzione di nanopolveri di wurtzite di ZnO

2.1 Metodo di sintesi di nanopolveri di ZnO

È stata studiata l'influenza di diversi parametri, in particolare il tipo di precursore Zn e gli agenti precipitanti selezionati, nonché la temperatura di reazione, per aumentare la resa di produzione di nanopolvere. È stata anche esplorata la possibilità di riutilizzare il solvente che contiene ancora Zn dalla reazione precedente.

Con la sintesi chimica acquosa è stato utilizzato come precursore dello Zn: acetato di zinco diidrato ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) o cloruro di zinco (ZnCl_2), entrambi della Sigma - Aldrich $\geq 98\%$.

Gli agenti precipitanti utilizzati sono stati:
NaOH o KOH

I solventi utilizzati sono: alcool etilico e acqua deionizzata.

Il rapporto delle concentrazioni è stato di 1:1 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: NaOH) [5] per lo Zinco diidrato, per il cloruro di Zinco e KOH il rapporto delle concentrazioni è stato ottimizzato seguendo la procedura riportata in [6].

E' stato utilizzato il riciclo di prodotti chimici per aumentare la resa del processo.

La temperatura di processo è stata variata tra 50 e 70 gradi per diversi numeri di ore, arrivando alla selezione di 60°C per due ore.

Il trattamento termico post-sintesi ottimizzato è stato di 100°C per 2 ore.

La microstruttura delle nanopolveri di ZnS è stata caratterizzata con diffrazione a raggi X utilizzando un diffrattometro da polveri SmartLab Rigaku, dotato di una sorgente di radiazione Cu K α e un monocromatore di grafite nel fascio diffratto, operante a 40 kV e 30 mA. Le polveri sono state depositate su un portacampioni in quarzo compattandole nello scasso con un vetrino. La morfologia dei campioni è stata studiata mediante microscopia elettronica a scansione, utilizzando un LEO 1530 (Zeiss). Il LEO1530 è un SEM a emissione di campo a catodo caldo dotato di un rivelatore di elettroni secondari ad alta risoluzione nell'obiettivo, un rivelatore di elettroni secondari convenzionale, un rivelatore di elettroni retrodiffusi Centaurus e la microanalisi XACT (Oxford Instruments). Le misure di TG sono state effettuate da un analizzatore termogravimetrico Mettler Toledo in atmosfera di azoto, dove il flusso di gas è stato fissato a 20 mL min⁻¹. La velocità di riscaldamento è stata fissata a 5,0°C min⁻¹ e i campioni (3-6 mg) sono stati posti in un crogiolo di allumina.

In Figura 1 è mostrata come esempio una sintesi delle prove iniziali con piccoli quantitativi di materiale per poter scegliere il metodo più adatto.

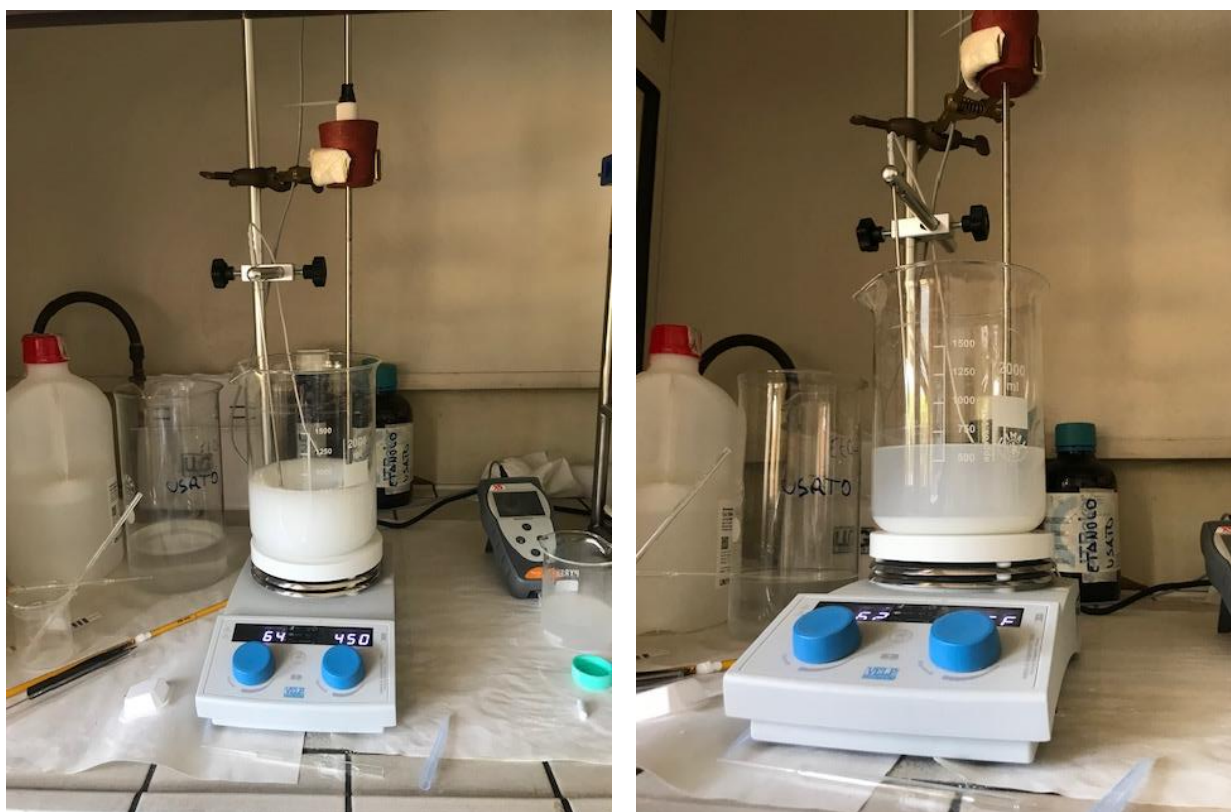


Figura 1. Sintesi di nanoparticelle di ZnO durante e dopo il trattamento di processo.

In Figura 2 sono mostrate le diffrazioni a RX dei campioni 1 (ZnCl_2 e KCl) e 2 ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e NaOH) .

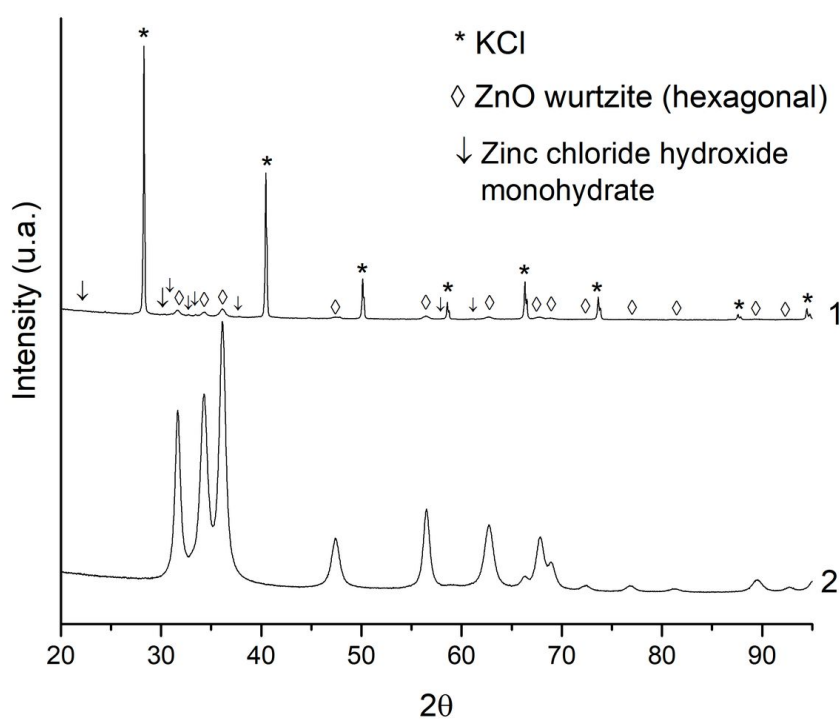


Figura 2. Diffrazione a RX delle nanopolveri di ZnO utilizzando 1 e 2.

Il metodo di sintesi 1 mostra una piccola frazione di ZnO esagonale ma per il resto mostra la presenza di KCl e di altre fasi, tentativi di ulteriori lavaggi e trattamenti termici più lunghi non hanno migliorato i risultati.

Il metodo di sintesi 2 mostra solo la fase esagonale dello ZnO, si è quindi deciso di procedere con questo metodo e di ottimizzare la procedura per aumentare la resa di produzione. Utilizzando infatti lo Zinco acetato diidrato e NaOH nel rapporto 2 a 1 in etanolo l'efficienza è aumentata notevolmente passando da 3.01 gr a 3.631 gr. E' stato inoltre utilizzato il metodo del riciclo chimico, utilizzando quindi i residui del lavaggio arrivando a 4.0 gr di nanopolveri.

Una altra prova ha dato per lo ZnO puro 3,625 gr e 3.668 gr utilizzando i residui del lavaggio, in Figura 3 sono mostrate le diffrazioni a RX di questo esperimento.

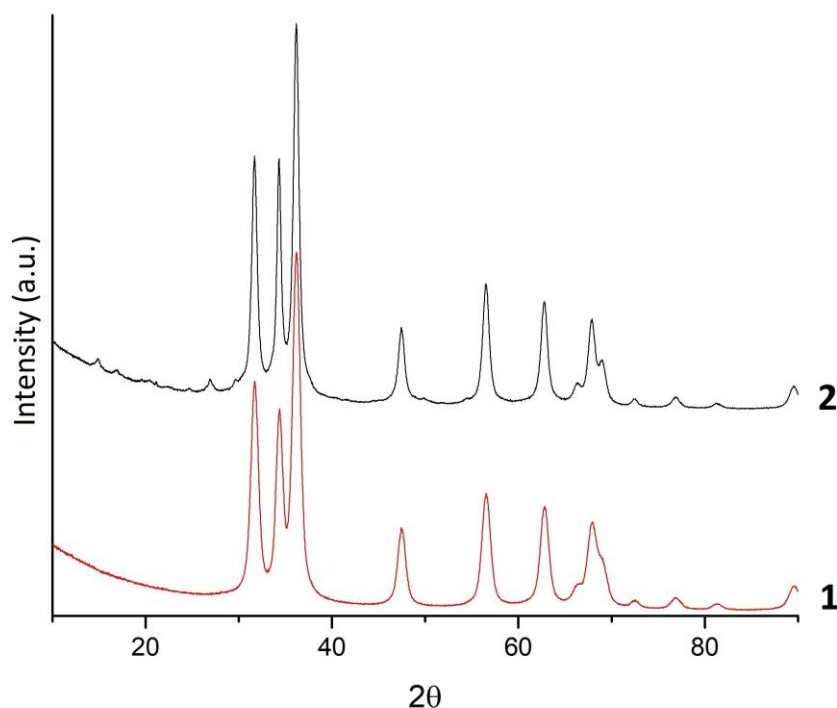


Figura 3. Diffrazione a Raggi X di 1(sintesi ottimizzata) e di 2(riciclo chimico)

La Figura 4 mostra le nanoparticelle di ZnO della sintesi con acetato di Zinco diidrato, mentre in Figura 4 sono mostrate le nanoparticelle della sintesi con ZnCl_2

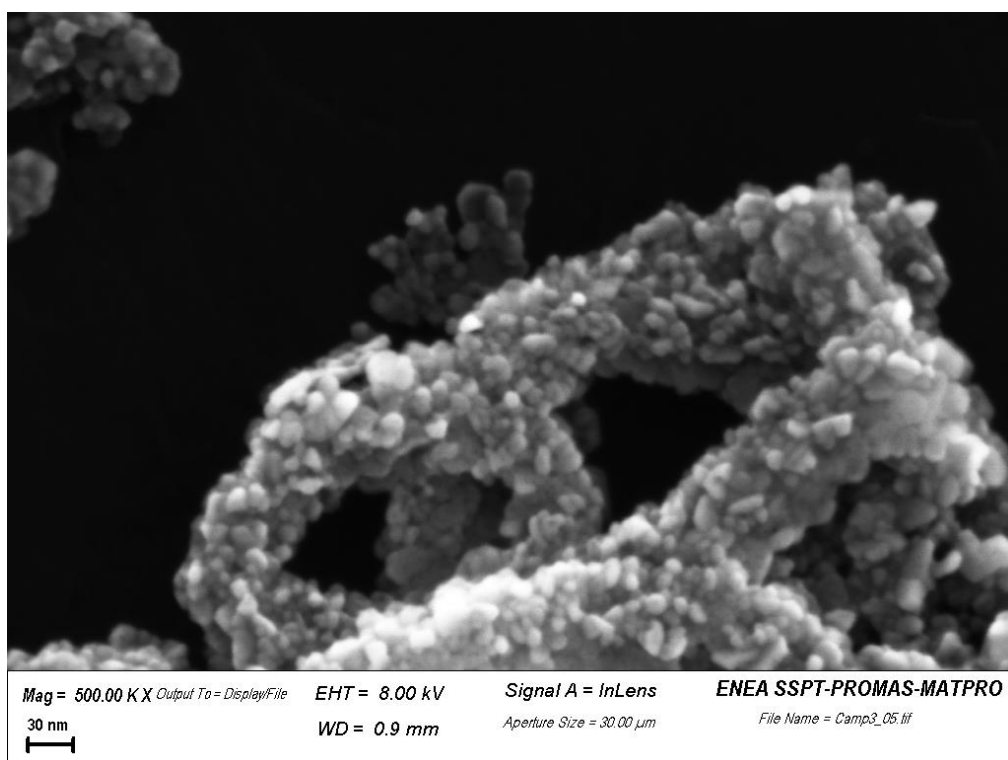


Figura 4 ZnO wurtzite nanocristallina da sintesi 1.

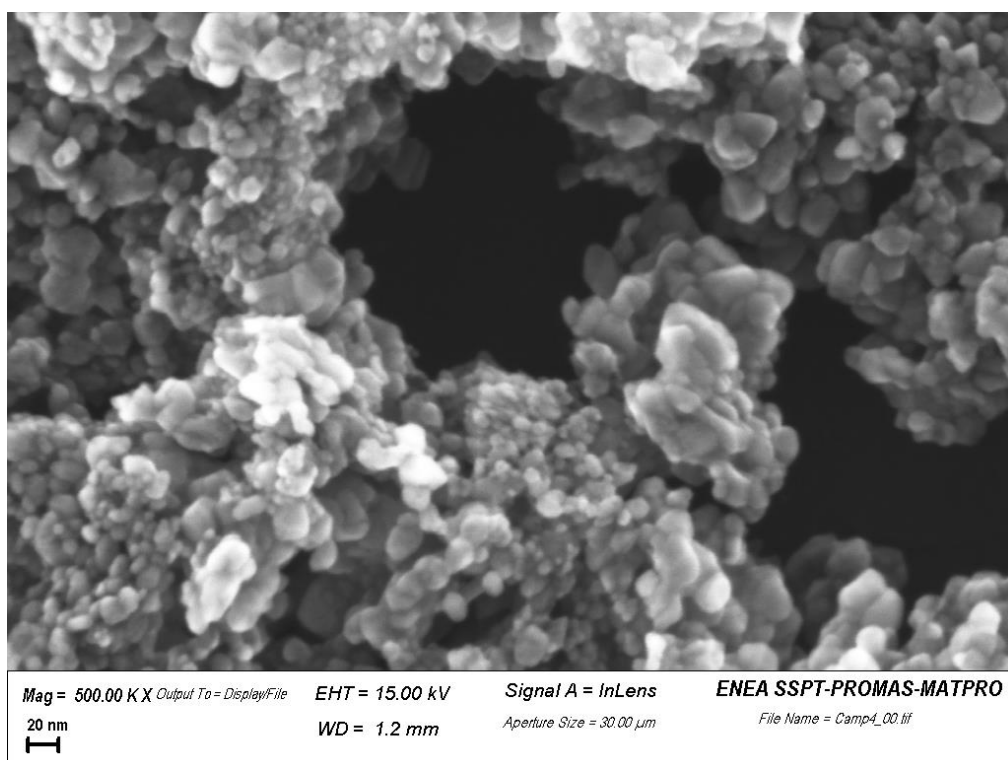


Figura 5. Nanoparticelle di ZnO provenienti da sintesi 2.

La nanopolvere di ZnO di struttura esagonale di wurtzite è costituita da nano particelle sferiche con una dimensione di circa 10 nm, ottenuta in condizioni di sintesi blande, le nanopolveri mostrate in Figura 4 provenienti dall'acetato di Zinco diidrato sono più uniformi in dimensione e meno agglomerate.

La termogravimetria, mostrata in figura 6, delle polveri di Figura 3 ha mostrato un buon andamento per il campione puro mentre il campione ottenuto da riciclo chimico evidenzia una notevole perdita di peso. Si è ottimizzato il risultato aumentando i lavaggi con etanolo ed acqua distillata e prolungando il tempo di trattamento termico arrivando a 100°C per due ore.

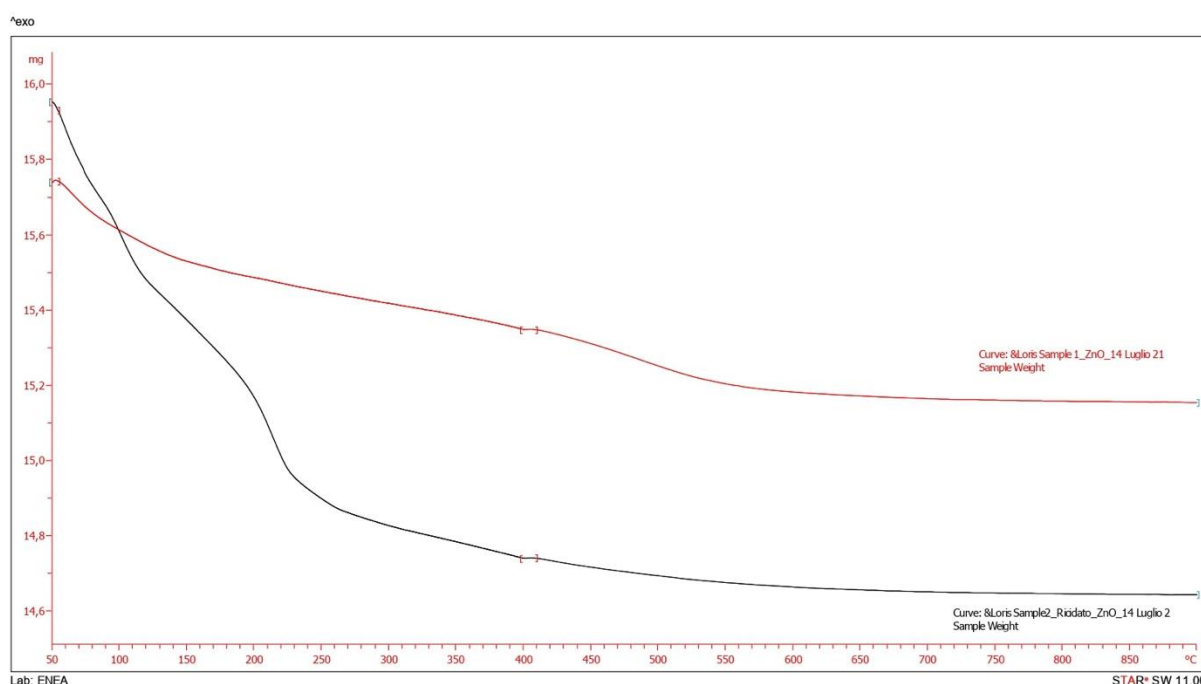


Figura 6. Curva TGA della decomposizione termica dello ZnO prodotto. Rosso=campione da sintesi 1 ottimizzata, nero=campione con riciclo chimico

2.2 Produzione di Nanopolveri di ZnO con impianto pilota

Dopo i test di laboratorio, è stato utilizzato l'impianto pilota progettato ed utilizzato nei primi due anni, in grado di produrre notevoli quantità di nanopolvere di wurtzite ZnO in modo ecologico ed economico. Tutti i dettagli dell'impianto sono riportati nei report precedenti. Ricordiamo che l'impianto pilota è costituito da un reattore in vetro incamiciato da 5 L dotato di controllo automatico di pH, temperatura e velocità di miscelazione. La temperatura è stata controllata ($\pm 0,01^\circ\text{C}$) per l'intervallo di temperatura di lavoro 10-80°C da un termostato dotato di controllo del fluido a temperatura programmabile (modello Optima TFX200 Bagno Circolante Riscaldato). Con il metodo di sintesi descritto nel paragrafo precedente, l'impianto pilota è stato in grado di produrre una notevole quantità di nanopolveri in tempi relativamente brevi. In particolare è stato utilizzato lo Zinco acetato diidrato e NaOH nel rapporto 2 a 1 in etanolo ed è stato utilizzato il

metodo del riciclo chimico per aumentare la resa di produzione. Sono stati prodotti due lotti di prodotti: 1B e 2B dalla sintesi pura ed il 3B da riciclo fino ad arrivare a quantitativi dell'ordine dei 100 gr.

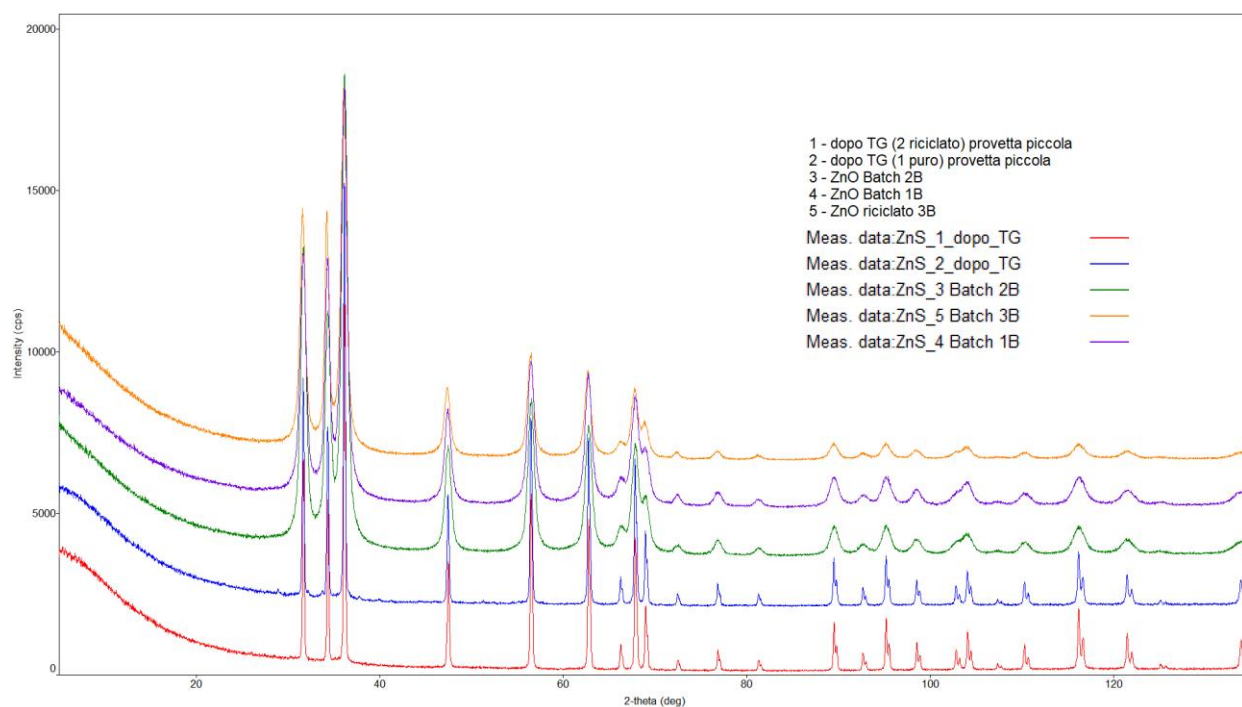


Figura 7. Diffrazione a RX dei prodotti provenienti dall'impianto pilota (1B, 2B e 3B) e dai campioni di Figura 6 dopo TG.

La diffrazione a RX in Figura 7 mostra che tutte le polveri prodotte hanno una struttura esagonale senza tracce di altre fasi.

La morfologia delle polveri prodotte dall'impianto pilota è mostrata in Figura 8-9 e 10 per i tre lotti, le dimensioni delle polveri è sempre intorno ai 10 nm e le polveri non presentano agglomerazioni.

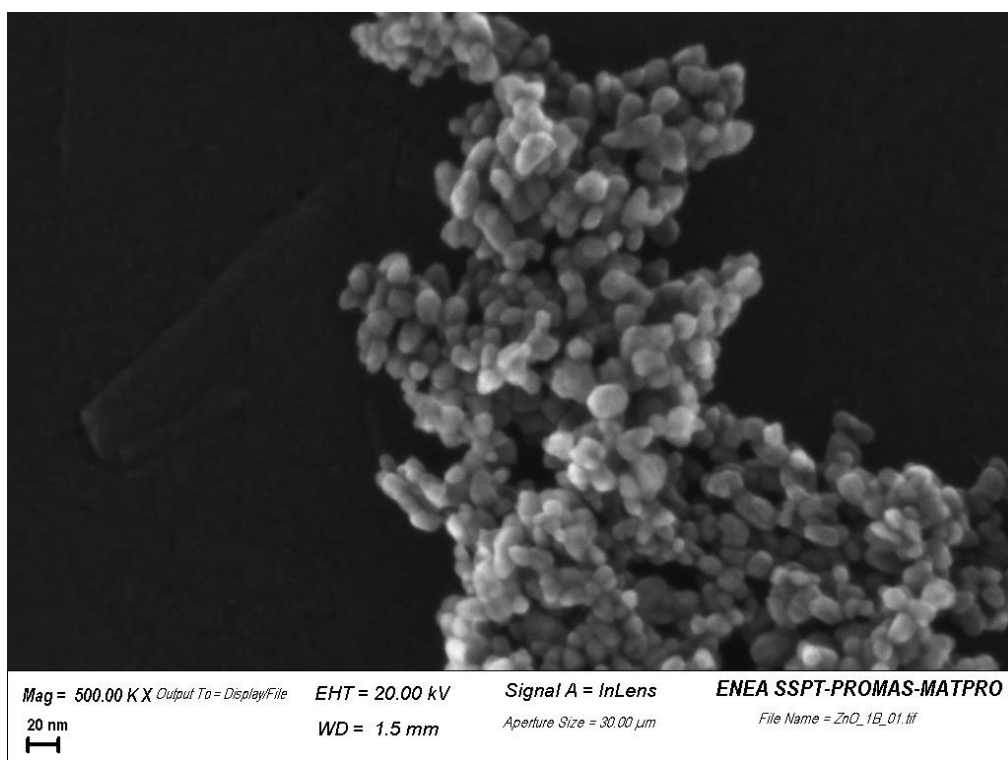


Figura 8. Immagine SEM della nanopolvere di ZnO= 1B

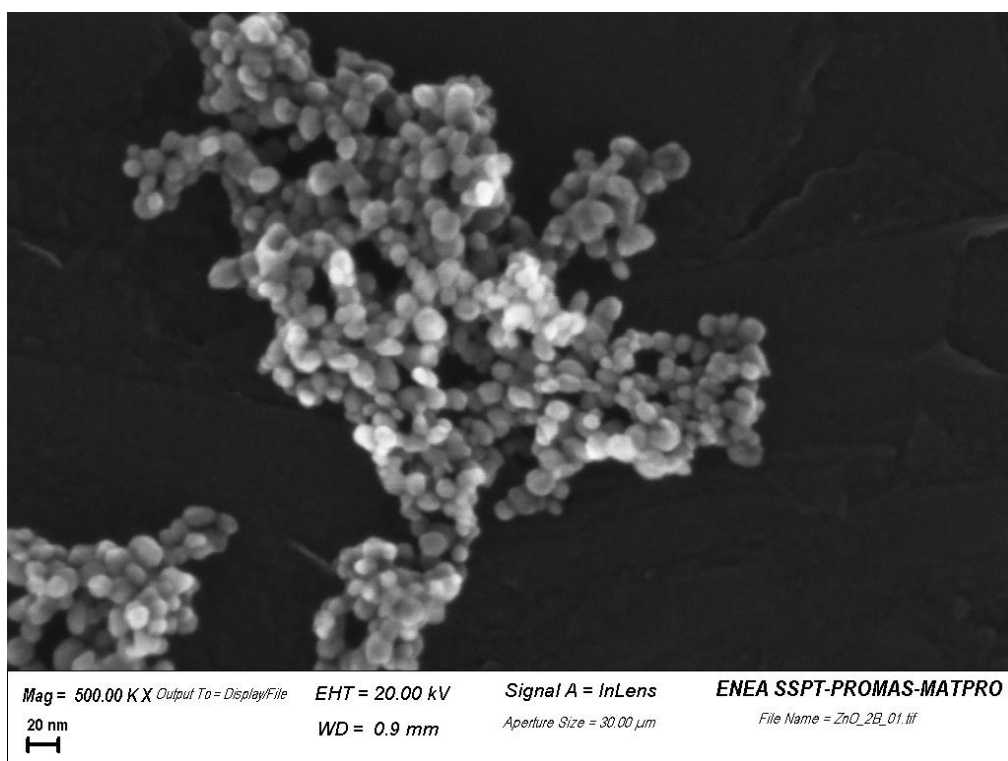


Figura 9. Immagine SEM della nanopolvere di ZnO= 2B

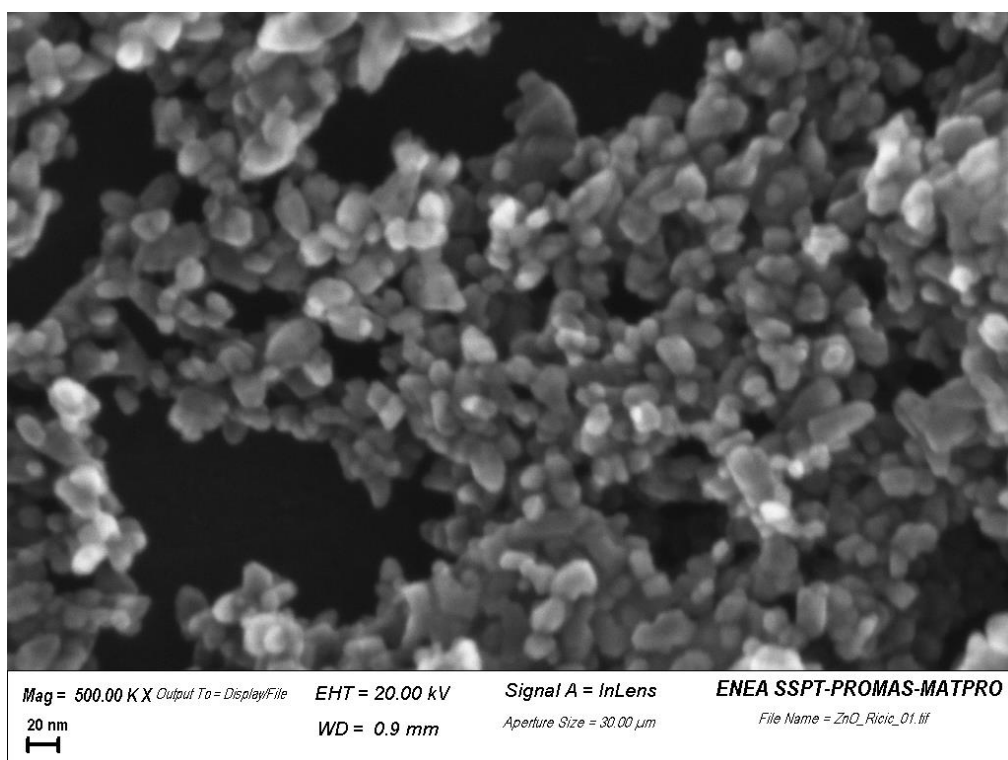


Figura 10. Immagine SEM della nanopolvere di ZnO= 3B

I risultati dell'ottimizzazione della procedura di sintesi e cioè aumentando i lavaggi con etanolo ed acqua distillata e prolungando il tempo di trattamento termico arrivando a 100°C per due ore sono evidenti in Figura 11 che mostra le curve TGA dello ZnO prodotto, in rosso il campione 2B ed in verde il campione 3B che non mostrano praticamente perdite di massa.

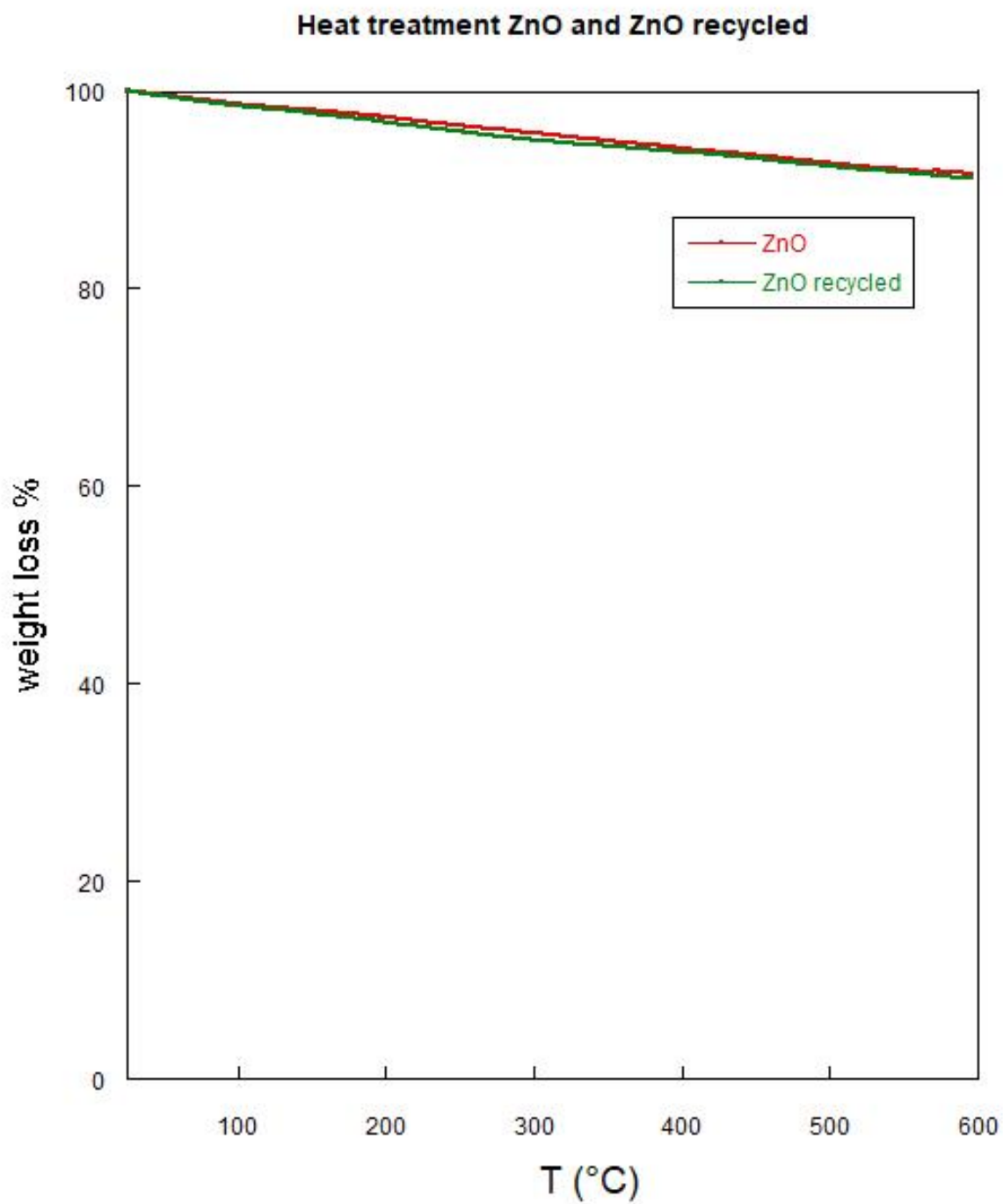


Figura 11. Curve TGA della decomposizione termica della wurtzite ZnO prodotta, rosso=2B, verde=3B.

3 Conclusioni

La nanopolvere di ZnO di struttura esagonale di wurtzite, costituita da nanoparticelle sferiche con una dimensione di circa 10 nm, è stata ottenuta in condizioni di sintesi blande (temperatura di lavoro di 60°C per 2 ore). Utilizzando la procedura del riciclo chimico è aumentata la resa di produzione di nanopolveri di wurtzite ZnO, infatti ad esempio con due lotti preparati utilizzando lo stesso solvente sono stati ottenuti per lo ZnO puro 3,625 gr e 3.668 gr utilizzando i residui del lavaggio. Dopo le prove su scala di laboratorio, è stato utilizzato l'impianto pilota, in grado di produrre quantità sostanziali, dell'ordine del centinaio di grammi, di nanopolvere di wurtzite ZnO in modo ecologico ed economico. Anche in questo caso, come per lo ZnS, è stata posta una grossa attenzione al riciclo all'interno del processo con il recupero e il riutilizzo del solvente. La procedura utilizzata consente una significativa riduzione della quantità di solvente necessaria per il processo di produzione di nanopolveri wurtzite ZnO.

4 Riferimenti bibliografici

1. Radenka Krsmanović Whiffen, Amelia Montone, Loris Pietrelli, Luciano Pilloni "On Tailoring Co-Precipitation Synthesis to Maximize Production Yield of Nanocrystalline Wurtzite ZnS" *Nanomaterials* 2021, 11(3), 715; <https://doi.org/10.3390/nano11030715>
2. Kiess, H., "On the Decay of the Polarization Charge on Zinc Oxide Induced by the Pyroelectric Effect, *Solid State Commun.*, 10, 1107-1110 (1972)
3. TAN Rui-qin, ZHANG Yu-Long, YANG Ye, SONG Wei-jie, XU Tie-feng, NIE Qiu-hua, Pyroelectric Properties of ZnO-based Nano-structured Polycrystalline Ceramics, *Proc. of SPIE* Vol. 7381, The International Society for Optical Engineering 2009
4. Dingding Cao, Sheng Gong, Xugang Shu, Dandan Zhu and Shengli Liang, Preparation of ZnO Nanoparticles with High Dispersibility Based on Oriented Attachment (OA) Process, *Nanoscale Research Letters* (2019) 14:210, <https://doi.org/10.1186/s11671-019-3038-3>
5. Dalia Ahmed Mohammed Osman¹, Mustafa Abbas Mustafa, Synthesis and Characterization of Zinc Oxide Nanoparticles using Zinc Acetate Dihydrate and Sodium Hydroxide, *Journal of Nanoscience and Nanoengineering* Vol. 1, No. 4, 2015, pp. 248-251
<http://www.aiscience.org/journal/jnn>
6. Farah Dawood and Raymond E. Schaak, ZnO-Templated Synthesis of Wurtzite-Type ZnS and ZnSe Nanoparticles, *J. AM. CHEM. SOC.* 2009, 131, 424–425