Středoškolská odborná činnost

Příprava fotokatalytických core-shell nanočástic reaktivní depozicí tenké vrstvy ZnS na povrch nosných nanočástic Si v plynném prostředí

Karolína Šollová

Doplněná verze

Ostrava 2015

STŘEDOŠKOLSKÁ ODBORNÁ ČINNOST

Příprava fotokatalytických core-shell nanočástic reaktivní depozicí tenké vrstvy ZnS na povrch nosných nanočástic Si v plynném prostředí

Preparation of Photocatalytic Silicon Core-shell Nanoparticles Covered by ZnS Shell in Solid-Gas Reaction

Autor: Karolína Šollová

Škola: Gymnázium Frýdlant nad Ostravicí
náměstí T. G. Masaryka 1260
739 11 Frýdlant nad Ostravicí

Kraj: Moravskoslezský

Lektor: doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D. pracoviště: Vysoká škola báňská – TUO 17. listopadu 15/2172 708 33 Ostrava-Poruba

Ostrava 2015

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou práci SOČ vypracovala samostatně a použila jsem pouze podklady uvedené v seznamu vloženém v práci SOČ.

Prohlašuji, že tištěná verze a elektronická verze soutěžní práce SOČ jsou shodné.

Nemám závažný důvod proti zpřístupňování této práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

Ve Frýdlantě nad Ostravicí dne podpis:

Poděkování

Největší dík si zaslouží pan doc. RNDr. Richard Dvorský, Ph.D.

Děkuji za veškerou pomoc při výzkumné práci a její profesionální vedení. Především pak děkuji za nikdy nekončící trpělivost a obětavost mého lektora, ale nejvíce za to, že to se mnou celou tu dobu vydržel.

Dále pak děkuji svému třídnímu učiteli panu **Mgr. Lukáši Bjolkovi** za to, že mě přesvědčil k účasti na vědeckém výzkumu. Ač to nerada přiznávám, musím uznat, že měl pravdu - investování mého volného času do vědeckého výzkumu stálo a stále stojí za to.

Anotace

Tato práce se zabývá postupem výroby core-shell nanočástic s fotokatalytickými vlastnostmi. Efektivita fotokatalytických reakcí byla zkoumána v závislosti na aktivním měrném povrchu fotokatalytického materiálu.

Pro prokázání fotokatalytických vlastností byly chemickými postupy připraveny nanočástice sulfidu zinečnatého, které však byly příliš malé pro praktickou manipulaci.

Tato fotokatalytická vrstva sulfidu zinečnatého byla nanesena na povrch větších nosných nanočástic, v této práci figurují křemíkové nanočástice. Tato vrstva je následně pozorovatelná na snímcích z elektronového mikroskopu a měřitelná dynamickým rozptylem světla.

Z následného studia vlastností core-shell částic vyplynulo, že částice zprostředkovávají fotokatalýzu, a to nejlépe v suchém prostředí při UV záření.

Cílem tohoto projektu bylo vytvořit stabilní core-shell nanočástice s fotokatalytickými vlastnostmi a poté tyto vlastnosti dále zkoumat.

Klíčová slova: core-shell; sulfid zinečnatý; křemík; octan zinečnatý; lyofilizace; fotokatalýza

Annotation

This work deals with procedure of production core-shell nanoparticles with photocatalytic properties. Efficiency of photocatalytic reactions was investigated depending on active surface area of photocatalytic material.

To demonstrate photocatalytic properties were the zinc sulfide nanoparticles prepared by means of chemical reactions. These nanoparticles were unfortunately too small for practical manipulation.

This photocatalytic layer of zinc sulfide was deposited on surface of bigger carrier particles, in this work the sillicon nanoparticles were used. This layer is observable at the images of electron microscop and measurable with dynamic light scattering.

Subsequent studies of properties of core-shell nanoparticles showed that nanoparticles mediate photocatalysis preferably in dry environment under UV radiation.

The aim of this project was to create stable core-shell nanoparticles with photocatalytic properties and then explore these properties.

Key words: core-shell; zinc silfide; sillicon; lyophilization/freeze-drying, photocatalysis

Obsah

1.	Úvod	7
2.	Pojmy	8
3.	Průběh výroby core-shell nanočástic	9
	3.1 Výběr vhodné koloidní disperze	9
	3.2 Depozice octanu zinečnatého	10
	3.3 Lyofilizace - vakuové vymrazování	12
	3.4 Reakce core-shell nanostruktury Si-Zn(OAc) ₂ se sulfanem	14
4.	Fotokatalýza	17
	4.1 Mechanismus fotokatalýzy	17
	4.2. Látky rozložitelné fotokatalýzou	21
	4.3 Využití	21
5.	Závěr	22
6.	Literatura	23

1. Úvod

Následující stránky obsahují stručný vstup do problematiky fotokatalytického core-shell materiálu.

První část práce je věnována metodě výroby fotokatalytických nanočástic, ve druhé je pak představen samotný fotokatalytický jev. Výsledkem výzkumu má být materiál, který svými fotokatalytickými vlastnostmi předčí oxid titaničitý a zároveň bude jeho výroba levnější.

Ačkoliv může pojem "core-shell nanočástice" znít oproti "oxidu titaničitému" velice složitě, není tomu tak. Core-shell nanočástice, které jsou v této práci zkoumány, jsou relativně jednoduché na výrobu. V následujících čtyřech bodech bude představena jedna z možných metod výroby, a to metoda deponace octanu zinečnatého na nosné částice křemíku. Křemíkové částice obalené octanem zinečnatým budou poté vystaveny působení sulfanu. Výsledné částice jsou nejprve pozorovány pod mikroskopem a poté jsou testovány jejich vlastnosti.

2. Pojmy

Nanotechnologie je technický obor, který se zabývá tvorbou a využitím struktur a materiálů o velikosti 1 - 100 nm. Dále se zabývá manipulací s těmito materiály, a to na atomární a molekulární úrovni.

Nanověda se zabývá studiem a zkoumáním vlastností nanočástic a nanostruktur, které jsou základními stavebními jednotkami nanomateriálů.

Využití nanotechnologií a nanomateriálů je velmi rozsáhlé - od elektroniky, strojírenství, optický, chemický či kosmický průmysl až po zdravotnictví.

Nanočástice jsou částice o velikosti 10⁻⁹ až 10⁻⁷ m (1 - 100 nm), které mohou být mezi sebou vázány Van der Waalsovými silami, vodíkovými můstky, hydrofobními/hydrofilními silami atd.

Vlivem těchto sil se mohou uspořádat do určitých struktur, které pak dávají materiálům specifické vlastnosti (např.: změny v bodech tání a varu, tepelná a elektrická vodivost, fotokatalytické vlastnosti).

Tyto struktury lze tvořit manipulací s atomy a molekulami.

Core-shell nanočástice jsou speciálním typem nanočástic.

Jejich jádro (core) je tvořeno nosnou částicí (carrier particle) o určité velikosti a obalem (shell) s požadovanými vlastnostmi.

Jelikož jsou nanočástice tvořící obal core-shell částice příliš malé pro praktickou manipulaci, deponují se na větší nosné částice.

3. Průběh výroby core-shell nanočástic

3.1 Výběr vhodné koloidní disperze

Pomocí DLS (dynamického rozptylu světla) byla změřena velikost křemíkových nanočástic v koloidních disperzích o určité koncentraci.

DLS (dynamický rozptyl světla) – metoda, při níž je velikost částic měřena pomocí úhlů odrazu laserového paprsku od povrchu částice a následným zachycením paprsku pomocí detektoru.



Obrázek 1: Rozdělení křemíkových nanočástic podle četnosti průměrů

Z tabulky a grafu můžeme vidět, že se velikost nosných částic průměrně pohybuje mezi 18 až 50 nanometry.



Obrázek 2: Malvern ZetaSizer - přístroj pro DLS měření

3.2 Depozice octanu zinečnatého

Na nosnou nanočástici křemíku chceme nanést vrstvu octanu zinečnatého o přesně dané tloušťce (od 1 do 5 nm). Toho docílíme, pokud v disperzi rozpustíme přesně dané množství octanu zinečnatého.

Nejprve je nutné spočítat celkovou plochu nosných nanočástic křemíku v disperzi, dalším výpočtem poté spočítáme množství octanu zinečnatého, které v disperzi musíme rozpustit.

Pro výpočty byla použita data z DLS měření velikosti částic, viz Obr 1.

$$S_{Si} = 6 \cdot \frac{m_{Si}}{\rho_{Si}} \cdot \sum_{i=1}^{m} \frac{P_{v}(d_{i})}{d_{i}}$$

 S_{si} - celková plocha křemíkových nanočástic m_{si} - celková hmotnost křemíkových nanočástic ρ_{si} - hustota křemíku 2,3290 g/cm³

$$\sum_{i=1}^{m} \frac{P_v(d_i)}{d_i} - \text{funkce rozdělení objemového podílu podle velikost částic (využívá data z DLS měření viz Obr 1)}$$

Hmotnost octanu zinečnatého pak vypočítáme pomocí vztahu:

$$m_{\text{Zn(OAc})_{2}} = 6km_{Si} \frac{\rho_{\text{ZnS}}}{\rho_{Si}} h_{\text{ZnS}} \cdot \sum_{i=1}^{m} \frac{P_{v}(d_{i})}{d_{i}}$$
$$k = \frac{m_{Zn(OAc)_{2}}}{m_{ZnS}} = \frac{183,38}{97,44} = 1,8819$$

k - konstanta podílu relativních molekulárních hmotností

h - požadovaná tloušťka vrstvy

ρ - hustota (křemík 2,3290 g/cm³ ; sulfid zinečnatý 4,09 g/cm³)

msi - celková hmotnost křemíkových nanočástic

m_{Zn(OAc)2} - hmotnost octanu zinečnatého

$$\sum_{i=1}^{m} \frac{P_v(d_i)}{d}$$

 $\vec{l}_{i=1}$ d_i - funkce rozdělení objemového podílu podle velikost částic

(využívá data z DLS měření viz Obr 1)

Například, pro vytvoření vrstvy ZnS o tloušťce 1 nm je potřeba 1 l disperze s 1,344 g křemíkových částic, do které se vmíchá 0,761 g octanu zinečnatého.

Po rozpuštění adekvátního množství octanu zinečnatého pro požadovanou vrstvu se celý roztok zmrazí na -16°C. Octan zinečnatý postupně křemíkové částice obalí.

tloušťka vrstvy	hmotnost octanu
(<u>nm</u>)	zinečnatého (g)
1	0,761
2	1,523
3	2,284
4	3,045
5	3,807



Obrázek 3: Zmrazené roztoky (před lyofilizací)

3.3 Lyofilizace - vakuové vymrazování

Při lyofilizaci dochází k sublimaci molekul vody z roztoku. Voda nepřechází přes kapalné stádium, díky čemuž nedochází k poškození struktury vzorků a ani k narušení vazeb.

Lyofilizace probíhá ve vakuu při tlaku sníženém na několik stovek Pa a teplotě -23°C.

Dochází k agregaci (shlukování) nanočástic Si, na čemž se podílí Van der Waalsovy síly a Zeta potenciál.

Na samovolně organizované nanočástice Si se poté díky vakuové sublimaci adsorbují molekuly octanu zinečnatého.

Van der Waalsovy síly (VW síly) jsou přitažlivé nebo odpudivé interakce mezi molekulami. Jsou slabší než kovalentní, koordinačně kovalentní síly a vodíkové můstky.

Zeta potenciál (ζ-potenciál) je elektrokinetický potenciál v koloidních disperzích, který je klíčovým ukazatelem stability koloidních disperzí. Velikost zeta potenciálu indikuje stupeň elektrostatického odpuzování mezi sousedními stejně nabitými částicemi v disperzi. Čím je potenciál větší, tím více se částice odpuzují (nemají tendenci se shlukovat). Koloidní disperze s vysokým zeta potenciálem (negativním nebo pozitivním) jsou stabilní na rozdíl od koloidních disperzí s malým zeta potenciálem, které mají tendenci shlukovat se.



Obrázek 4: Po lyofilizaci - na snímku lze vidět odlišnost vzorků pro různé vrstvy výsledného obalu (vzadu 2 nm, vlevo 4 nm, vpravo 6 nm)



Obrázek 5: Detail lyofilizátu

3.4 Reakce core-shell nanostruktury Si-Zn(OAc)₂ se sulfanem

Lyofilizací byl získán bílý prášek, obsahující nanočástice křemíku s vrstvou octanu zinečnatého v množství, které je potřeba k vytvoření zvolené vrstvy sulfidu zinečnatého.



Obrázek 6: Křemíkové nanočástice s vrstvou octanu zinečnatého pod mikroskopem. Snímek pořízen transmisním elektronovým mikroskopem.

Transmisní elektronový mikroskop (TEM) - umožňuje pozorování preparátů do tloušťky 100 nm při vysokém rozlišení a zvětšení. Obraz vzniká, když vzorkem prochází proud elektronů.

Tato struktura je pak vystavena 48 hodinovému působení sulfanu, který vznikl reakcí kyseliny chlorovodíkové se sulfidem železnatým.

 $FeS + 2HCl \rightarrow H_2S + FeCl_2$

Výsledkem jsou core-shell nanočástice (Si)ZnS, kdy nosnou částicí je křemík a jeho obalem je sulfid zinečnatý ve vrstvě, jejíž tloušťka byla předem zvolena.



Obrázek 7: SEM snímek core-shell nanočástic Si(ZnS) - lamelární struktura

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je určený k pozorování povrchů. Rastrový obraz je získán díky proudu elektronů, které vzorkem procházejí.



Obrázek 8: Core-shell nanočástice Si(ZnS) po ultrazvukové disperzi v demineralizované vodě (TEM snímek)

Tato struktura byla poté znovu podrobena DLS analýze, která prokázala vznik vrstvy sulfidu zinečnatého na nanočásticích křemíku.



Obrázek 9: Srovnání velikostí průměru nanočástic (výsledky DLS analýzy). Plná čára ukazuje velikost původních Si částic s maximálním průměrem 56 nm, tečkovaná čára ukazuje velikost core-shell nanočástic Si(ZnS) s maximálních průměrem 59 nm.

4. Fotokatalýza

Fotokatalýza je proces chemického rozkladu látek za přítomnosti fotokatalyzátoru a světelného záření.

Fotokatalýza vychází z fotolýzy (přirozený rozklad látek působením světla), tato reakce je však urychlena katalyzátorem.

Pokud je materiál s fotokatalytickými vlastnostmi vystaven světelnému záření určité vlnové délky, povrch materiálu se aktivuje a proběhne fotokatalytická reakce. Z toho vyplývá, že pokud materiál není vystaven světelnému záření, nebo je vystaven záření o jiné vlnové délce, reakce neproběhne.

4.1 Mechanismus fotokatalýzy

Fotokatalyzátor je vystaven světelnému záření o vhodné vlnové délce.

Světlo je absorbováno a vznikají dva nosiče náboje elektron (e⁻) a díra (h⁺). V kovových materiálech je pár elektron-díra velmi rychle rekombinován, v polovodičích existuje po delší časový úsek (pořád se ale pohybujeme v řádech nanosekund).

Nejprve začne fotokatalyzátor rozkládat molekuly vody obsažené ve vzduchu, molekuly jsou zoxidovány děrami a vytváření se hydroxylové radikály •OH, které mají vysoký oxidační potenciál.

 $h^+ + H_2 O \rightarrow H^+ + OH$

(díra "rozloží" vodu na vodíkový proton a hydroxylový radikál)

Hydroxylové radikály pak reagují s organickými sloučeninami, které rozkládají na nestabilní molekuly. Tyto nestabilní molekuly pak reagují se vzdušným kyslíkem a vytvářejí peroxidové radikály, které se mohou účastnit řetězových reakcí.

Takto mohou být v krátké době úplně rozloženy organické sloučeniny. Přemění se na oxid uhličitý a vodu.

Elektrony vznikající ve formě páru elektron-díra také reagují. Jelikož je snadnější redukovat kyslík než vodu, naváží se tyto elektrony na vzdušný kyslík, který se redukuje za vzniku aniontu superoxidového radikálu O₂⁻.



(elektron se naváže na molekulu kyslíku, vznikne superoxidový radikál)

Superoxidové radikály reagují s peroxidovými radikály, tudíž má výsledný produkt nejméně čtyři kyslíky a může se rozložit za vzniku molekuly oxidu uhličitého.

Superoxid silně urychluje oxidační proces.



Obrázek 10: Fotokatalytický rozklad organické látky pomocí TiO₂

Na fotokatalyzátoru probíhají dva typy reakcí, oxidace a redukce. UV záření + fotokatalyzátor \rightarrow vytvoření páru elektron-díra (e⁻ h⁺)

Oxidace:

$$h^+ + H_2 O \rightarrow H^+ + OH$$

(díra "rozloží" vodu na vodíkový proton a hydroxylový radikál)

 $2h^+ + 2H_2O \rightarrow 2H^+ + H_2O_2$

(díry "rozloží" vodu na peroxid vodíku)

 $H_2O_2 \rightarrow HO \bullet + \bullet OH$

(peroxid vodíku se rozloží na dva hydroxylové radikály)

Redukce:

 $e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$

(elektron se naváže na molekulu kyslíku, vznikne superoxidový radikál)

 $\bullet O_2 + 2HO \bullet + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$

(peroxidový radikál reaguje s dvěma hydroxylovými radikály za vzniku peroxidu vodíku a kyslíku)

 $H_2O_2 \rightarrow HO \bullet + \bullet OH$

(peroxid vodíku se rozloží na dva hydroxylové radikály)



Obrázek 11: Oxidace a redukce na fotokatalyzátoru

Faktem je, že organické sloučeniny mají větší sklon k oxidaci než voda. Když je koncentrace organických sloučenin vysoká, zvyšuje se pravděpodobnost, že díry budou reagovat přímo s organickými sloučeninami, než aby reagovaly napřed s vodou za vzniku hydroxylových radikálů.

Důležitým prvkem fotokatalýzy je "využití" těchto děr dříve, než se stačí rekombinovat.

4.2. Látky rozložitelné fotokatalýzou

- oxidy dusíku (NO_x), oxidy síry (SO_x), oxid uhelnatý (CO)
- ozón (O₃), čpavek (NH₃), sirovodík (H₂S)
- chlorované uhlovodíky (např. CH₂Cl₂, CHCl₃, CCl₄, C₂HCl₃, C₂Cl₄)
- dioxiny, chlorbenzen, chlorfenol
- jednoduché uhlovodíky (např. CH₃OH, C₂H₅OH, CH₃COOH, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₂H₄, C₃H₆)
- aromatické uhlovodíky (benzen, fenol, toluen, etylbenzen, o-xylen)
- pesticidy
- bakterie, viry, houby
- částice mikroprachu

Konečným produktem pak bývají běžné a stabilní sloučeniny, ve většině případů oxid uhličitý a voda.

U oxidů dusíku pak může být výsledným produktem kyselina dusičná, u oxidů síry kyselina siřičitá nebo sírová. Tyto kyseliny jsou pak z povrchů fotokatalyzátorů odebírány.

4.3 Využití

Využití fotokatalýzy se dělí na dvě základní oblasti:

samočištění - díky fotokatalýze se na povrchu materiálu neusazují organické nečistoty a materiál si tak uchovává původní vzhled a barvu

čištění okolního média - fotokatalyzátor rozkládá organické sloučeniny znečišťující okolní vzduch nebo vodu

Fotokatalyzátory mohou být využity v mnoha oblastech, jako například při čištění vzduchu a vody, rozkladu nebezpečných látek (toxinů, virů, bakterií, plísní). Ale také jako samočistící se povrchy staveb.

5. Závěr

Měření i snímky z mikroskopů prokázaly vznik core-shell nanočástic Si(ZnS) s fotokatalytickou vrstvou sulfidu zinečnatého. Materiál vykazuje fotokatalytické účinky především v suchém prostředí při UV záření (vlnová délka do 400 nm).

Koloidní disperze nanočástic křemíku se však potýká s problémem shlukování částic do větších celků, to vede k jejich nedostatečnému obalení octanem zinečnatým, což v důsledku způsobí, že vzniklá vrstva sulfidu zinečnatého není dostatečná. Tento problém se řeší změnou pH, přidáním kyseliny chlorovodíkové, což způsobí změnu Zeta-potenciálu, který shlukování částic významně ovlivňuje.

Momentálně se však zabýváme jinou metodou výroby core-shell částic, od které si slibujeme ještě lepší výsledky. U této metody budou nanočástice Si obaleny octanem zinečnatým a rozptýleny na drobné kapičky o velikosti 3,5 mikrometru. Tyto kapičky budou poté vystaveny plynnému sulfanu. Tato metoda je zatím pouze ve své teoretické fázi. Jelikož je nejprve nutné vše pečlivě propočítat a změřit.

6. Literatura

DVORSKÝ, R, P PRAUS, L SVOBODA, D MATÝSEK, T DROPA, J TROJKOVÁ, K ŠOLLOVÁ. Preparation of Photocatalytic Silicon Core-shell Nanoparticles Covered by ZnS Shell in Solid-Gas Reaction. TechConnect World, Washington 2014

DVORSKÝ, R, P PRAUS, J TROJKOVÁ, L SVOBODA, K ŠOLLOVÁ. Preparation of Si Nanoparticles covered by ZnS shell. VŠB-TU Ostrava 2014

DVORSKÝ, R. Modification of photocatalytic nanocomposites by controlled vacuum freezedrying. Journal of Nanomedicine & Nanotechnology (Impact Factor: 5.72). 12/2013

FUJISHIMA, A, K HASHIMOTO, T WATANABE. TiO2 Fotokatalýza, základy a aplikace. Praha, Silikátový svaz 2002

Zeta potenciál. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 Dostupné z: <u>http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential</u>

Van der Waalsovy síly. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001 Dostupné z: <u>http://cs.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waalsovy_s%C3%ADly</u>

Příloha

Preparation of Photocatalytic Silicon Core-shell Nanoparticles Covered by ZnS Shell in Solid-Gas Reaction

Na tomto článku, který vznikl během mé stáže na Institutu fyziky VŠB-TU v Ostravě, jsem se také podílela.

ERROR: undefined OFFENDING COMMAND: eexec

STACK:

/quit -dictionary--mark-