



národní
úložiště
šedé
literatury

Příprava nanostrukturních tenkých filmů oxidu titania pomocí superkritického oxidu uhličitého

Cerhová, Marie
2015

Dostupný z <http://www.nusl.cz/ntk/nusl-201161>

Dílo je chráněno podle autorského zákona č. 121/2000 Sb.

Tento dokument byl stažen z Národního úložiště šedé literatury (NUŠL).

Datum stažení: 28.09.2024

Další dokumenty můžete najít prostřednictvím vyhledávacího rozhraní nusl.cz .

Příprava nanostrukturních tenkých filmů oxidu titania pomocí superkritického oxidu uhličitého

M. Cerhová, M. Sajfrtová, ¹L. Matějová, V. Dřínek, ²S. Daniš, V. Jandová

Ústav chemických procesů AVČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, Email: cerhova@icpf.cas.cz; ¹Institut environmentálních technologií, VŠB-Technická univerzita Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava – Poruba; ²Ústav fyziky kondenzovaných látek, Fakulta matematicko-fyzikální, Karlova Univerzita v Praze, Ke Karlovu 5, 121 16 Praha 2

ABSTRAKT

Extrakce čistým a modifikovaným superkritickým oxidem uhličitým (SFE) a extrakce podkritickou vodou byla využita k získání krystalických a čistých nanostrukturních tenkých filmů TiO₂ a současně k odstranění organických prekurzorů ze syntézy solu sol-gel metodou. Při SFE byl sledován vliv teploty a použitého modifikátoru (vody, metanolu, etanolu a acetonu) na čistotu a mikrostrukturu tenkých filmů TiO₂. Byl testován i kombinovaný postup extrakce, kdy se střídaly kroky s CO₂ modifikovaným vodou a s CO₂ modifikovaným organickými rozpouštědly. Čistota a krystalinita tenkých filmů byla zjištěna pomocí Ramanovy spektroskopie. Fázová složení a velikosti krystalů anatasu, žádané krystalické struktury, byly vyhodnoceny rentgenovou difrakční analýzou (XRD). Pro zvýšení čistoty tenkých filmů TiO₂ se u SFE jako nejvhodnější projevila kombinace CO₂, vody a organického rozpouštědla. Při jednoduché i kombinované extrakci, kdy byly vzorky vystaveny působení vodou modifikovaným scCO₂ a teploty 150 °C, byla získána žádaná krystalická struktura anatasu. V závislosti na postupu extrakce a použitém modifikátoru byly získány krystaly anatasu o velikostech 4,1-13 nm, přičemž na růst krystalů měla vliv především voda. Použitím směsi voda+etanol v poměru 1:1 jako modifikátoru scCO₂ v jednom kroku byly pozorovány největší krystaly o rozměru 13 nm. Při kombinovaném postupu extrakce scCO₂, který byl nejprve modifikován vodou při 40°C a následně etanolem při 150°C, se vytvořila směs krystalických struktur anatas a brookit, jež je perspektivní pro použití ve fotokatalýze.

ÚVOD

Oxid titaničitý patří mezi žádané materiály díky své krystalické struktuře anatasu vykazující vysokou fotokatalytickou aktivitu, chemickou stabilitu, silnou oxidační aktivitu a netoxicitu. Anatas má uplatnění v environmentálních aplikacích, jako jsou čištění vzduchu či vody [1] a rozklad organických látek [2] především ve formě tenkých filmů. Fotokatalytická účinnost tenkých filmů závisí nejen na fázovém složení, ale také na hydrofilicitě, ploše specifického povrchu, krystalinitě a velikosti krystalů. Tyto vlastnosti mohou být silně ovlivněny vybranou metodou přípravy.

Běžně užívanou metodou pro přípravu čistých a krystalických tenkých filmů TiO₂ je kalcinace [3]. Nicméně, tento postup má řadu nevýhod jako je nadměrná sintrace, růst krystalu či krystalizace. Navíc, během kalcinace nemohou být řízeny strukturní vlastnosti jako velikost krystalu a fázové složení, mající vliv na fotokatalytickou aktivitu.

Aby se zamezilo nepříznivému dlouhodobému působení vysokých teplot, Wei a kol. kombinovali kalcinaci s předsušením filmů superkritickým oxidem uhličitým (scCO₂),

kteře pomáhá zvýšit plochu specifického povrchu a zlepšuje elektronické vlastnosti, což vede ke zvýšení fotokatalytické aktivity [4]. Matějová a kol. využili k získání nanokrystalického TiO₂ v práškové formě extrakci scCO₂, podkritickou vodou a metanolem, které vzájemně kombinovali, a dosáhli tak zvětšení plochy specifického povrchu a čistotu srovnatelnou jako při kalcinaci [5, 6]. Dokázali, že extrakce s malým množstvím vody v scCO₂ způsobí přímou krystalizaci oxidu titaničitého na tenkých filmech [7]. Modifikace oxidu uhličitého organickými rozpouštědly pomohla odstranit organické prekurzory použité během syntézy solu metodou sol-gel, čímž se zvýšila čistota titaničitých tenkých filmů. Vedle toho je kombinace scCO₂ se směsí vody a metanolu výhodná z hlediska jejich nízké ceny, snadné dostupnosti

a jejich schopnosti rozpouštět širokou škálu látek o různé polaritě. Způsob extrakce, při kterém se využívá kombinace různých rozpouštědel v podkritickém nebo superkritickém stavu otevírá nové možnosti přípravy krystalických a vysoce čistých nanostrukturních tenkých filmů TiO₂ bez následného tepelného zpracování.

V této práci byly optimalizovány podmínky přímé přípravy krystalů TiO₂ ve formě tenkých filmů pomocí SFE za účelem zlepšení jejich čistoty a strukturních vlastností, přičemž byl sledován vliv teploty a složení rozpouštědla. Jako modifikátory scCO₂ byly použity voda, metanol, etanol a aceton v jednom nebo více krocích, které se vzájemně kombinují. Podmínky depozice filmu byly následující: rychlost ponořeni 15 cm.min⁻¹, prodleva v solu 30 s, rychlost vynořeni 6 cm.min⁻¹.

Superkritická extrakce

Sklička s tenkými filmy TiO_2 byla umístěna do ocelového držáku a vložena do extrakční kolony (objem 150 mL, vnitřní průměr 30 mm) naplněné skleněnými kuličkami sloužícími jako distributor proudění rozpouštědla. Extrakce byla prováděna v aparatuře Spe-ed SFE (Applied Separations, USA). CO_2 vychlazený kryostatem na $5\text{ }^\circ\text{C}$ byl přiváděn vysokotlakým čerpadlem z tlakové bomby do aparatury. U experimentů s modifikovaným CO_2 byla rozpouštědla přiváděna za konstantního průtoku pomocí vysokotlakého čerpadla LCP 4020.3 (ECOM s.r.o.) a smíchána se scCO_2 před vstupem do extrakční kolony. Jako modifikátory scCO_2 byly použity různé typy kapalných rozpouštědel (voda, metanol, etanol, aceton) o koncentracích 0-30 hm. %.

Směs rozpouštědel vstupovala zdola do extrakční kolony, kde se sytila parami nečistot, a po výstupu z extraktoru proudila k expanznímu ventilu, kde došlo k prudkému poklesu tlaku. Vysrážené nečistoty byly zachytávány v separátoru a plynný CO_2 odcházel přes plynoměr do atmosféry. Průtok a množství plynného CO_2 protékajícího extrakční kolonou byly měřeny plynoměrem na výstupu ze separátoru. Extrakce byla prováděna za konstantního tlaku 30 MPa a teplotách 40 a $150\text{ }^\circ\text{C}$ čistým a kapalnými rozpouštědly modifikovaným CO_2 .

U některých experimentů byl testován kombinovaný postup extrakce, kdy se střídaly kroky s CO_2 modifikovaným vodou a s CO_2 modifikovaným etanolem, metanolem, acetonem a acetonem. Kombinace těchto rozpouštědel se v průběhu extrakce střídala. SFE čistým i modifikovaným CO_2 byla porovnána s extrakcí podkritickou. Charakterizace připravených tenkých filmů z hlediska jejich mikrostruktury a čistoty byla provedena pomocí Ramanovy spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Materiály

pro SFE byl zakoupen od Linde Technoplyn (Praha, ČR). etanol (96%, p.a.), metanol (p.a.) a aceton (p.a.), které byly. Roztok pro výrobu tenkých filmů TiO_2 (sol) byl připraven (Lachner, Neratovice, ČR), surfaktantu Triton X-114 ($\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{O}_{7.5}$, Sigma-Aldrich, USA) a isopropoxidu titanického ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, Sigma-Aldrich, USA).

Oxid uhličitý (> 99.9 %) Lachner (Neratovice, ČR) dodal. Aceton, etanol, metanol a voda byly použity jako modifikátory CO_2 . Aceton byl rozpouštědlem z cyklohexanu (p.a., Lachner, Neratovice, ČR) a isopropoxidu titanického (Sigma-Aldrich, USA).

Příprava tenkých filmů TiO_2

čistého byly připraveny nanesením solu na sodno-vápenaté sklo. Sol byl získán sol-gel technikou řízenou reverzními micelami pomocí Triton X-114 v cyklohexanu. Molární složení titaničitého roztoku bylo následující: cyklohexan : Triton X-114 : voda : $\text{Ti}(\text{OCH}_2(\text{CH}_3)_2)_4 = 11:1:1:1$. Triton X-114 a vody byla míchána po dobu 15 minut, dokud ne vznikly reverzní micely. Poté byl do směsi přidán isopropoxid titanický a míchání dalších 20 minut. Připravený sol se poté nechal 4 hodiny na stabilizaci.

Tenké filmy oxidu titaničitého byly připraveny na sklo metodou dip-coating. Roztok titaničitého neiontové povrchově aktivní látky Triton X-114 v cyklohexanu. Směs cyklohexanu, Tritonu X-114 a isopropoxidu titanického nezhomogenizovala a nevytvořily titaničité a pokračovalo se v míchání. Roztok byl stát v uzavřené skleněné nádobě k stabilizaci.

čistá skla byla ponořena do roztoku solu pomocí nanášečky pomocí organickými rozpouštědly.

Podmínky SFE a její postupy jsou uvedeny v Tabulce 1.

Tabulka 1: Podmínky a provedení SFE.

Číslo vzorku	Teplota, $^\circ\text{C}$ /typ modifikátoru (koncentrace v CO_2 , hm. %)	
	1. krok (30MPa, 100 g CO_2)	2. krok (30MPa, 100 g CO_2)
1	150	-
2	150	voda (30)
3	150	etanol (10)
4	150	voda+etanol 1:1 (10)
5	150	voda+etanol 1:1 (10)
6	150	voda+etanol 1:1 (10)
7	150	voda+etanol 1:1 (10)
8	150	voda+etanol 1:1 (10)
9	150	voda+etanol 1:1 (10)
10	150	voda+etanol 1:1 (10)

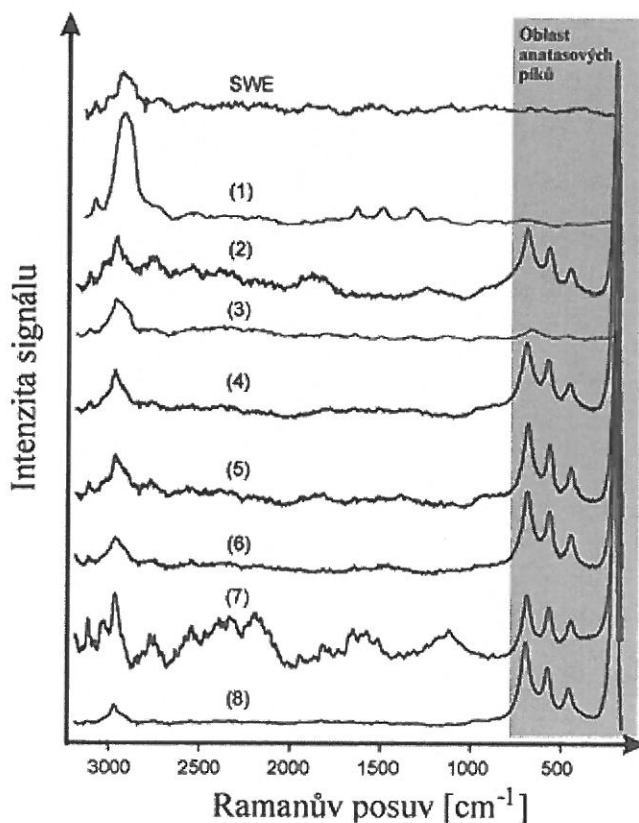
rentgenové zrcadlové optiky. Difraktované záření bylo detekováno proporcionálním bodovým detektorem osazeným Sollerovými clonami. Difrakční záznamy byly měřeny pro konstantní úhel dopadu (1 stupeň vzhledem k povrchu filmu) v rozsahu difrakčního úhlu $2\theta=10-120$ deg.

Ramanova spektra byla získána pomocí disperzního spektrometru Nicolet Almega XR vybaveného mikroskopem Olympus BX 51. Použit byl excitační laser (473 nm) s energií 50 mW. Laserový paprsek byl zaostřen na místo 0,6 mm v průměru. Měření se skládalo z 256 expozic, každá s trváním 0,5 s. Rozptýlená laserová energie byla minimalizována, aby se zabránilo přehřátí vzorku. Spektrální rozlišení přístroje bylo 2 cm^{-1} . Kalibrace byla provedena na křemíkovém standardu na 250 cm^{-1} .

VÝSLEDKY A DISKUZE

Charakter a čistota tenkých filmů

Ramanova spektroskopie se ukázala jako velmi citlivá technika pro identifikaci krystalických fází TiO_2 z hlediska stanovení krystalinity a čistoty vzorků. Ramanova spektra tenkých filmů TiO_2 zpracovaných SFE za různých podmínek a SWE jsou porovnána na Obrázku 1, kde intenzita signálu v různých oblastech Ramanova posuvu naznačuje výskyt nerozpuštěného surfaktantu a dalších organických nečistot, v šedém poli se nachází oblast anatasových píků.



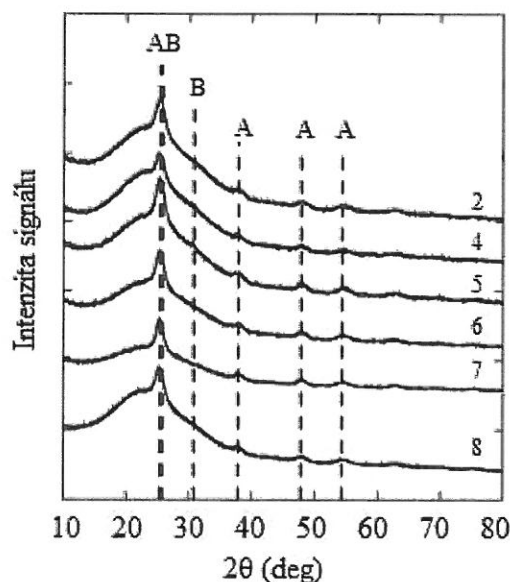
Obrázek 1: Ramanova spektra s vazbami surfaktantu a pásy anatasu tenkých filmů TiO_2 zpracovaných za různých extrakčních podmínek (viz Tab. 1).

Filmy zpracované čistým scCO_2 (Vz. 1) byly dle očekávání amorfni. Navíc, vazby surfaktantu, jež jsou v Ramanových spektrech charakterizovány valenčními a deformovanými vazbami $\nu(\text{=C-H}, 3073 \text{ cm}^{-1})$, $\nu(\text{-C-H}, 2913 \text{ cm}^{-1})$, $\nu(\text{C=C}, 1613 \text{ cm}^{-1})$, $\delta(\text{H-C-H}, 1465 \text{ cm}^{-1})$ a $\nu(\text{C-C alifatický}, 1288 \text{ cm}^{-1})$ naznačují, že rozpustnost surfaktantu a dalších nežádoucích organických látek vzniklých při výrobě solu je v samotném scCO_2 nedostatečná. Vyšší rozpustnosti bylo dosaženo extrakcí podkritickou vodou (SWE) za teploty $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 30 MPa , kdy byly v Ramanových spektrech přítomny jen valenční vazby $\nu(\text{=C-H}, 3080 \text{ cm}^{-1})$

a $\nu(\text{-C-H}, 2935 \text{ cm}^{-1})$. Nicméně při této metodě docházelo k nežádoucímu smytí krystalů ze sklíčka. Krystalizaci tenkého filmu podpořil až přídavek $30 \text{ hm. } \%$ vody k scCO_2 při teplotě $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku 30 MPa (Vz. 2), jak je zřejmé z pásů spekter $168, 418, 532$ a 653 cm^{-1} , které jsou charakteristické pro strukturu anatas. Navíc se významně zvýšila rozpustnost surfaktantu. Modifikace scCO_2 etanolem (Vz. 3) nevyvolala krystalizaci tenkých filmů, ovšem vedla k odstranění téměř všech organických látek vzniklých při výrobě solu. Nejlepších výsledků z hlediska krystalizace i čistoty tenkých filmů bylo dosaženo, pokud se při extrakci zkombinovaly scCO_2 , voda a organické rozpouštědlo (Vz. 4-8).

Struktura a velikost krystalů

U vzorků, u kterých Ramanova spektroskopie potvrdila přítomnost krystalické struktury, byla pomocí rentgenové difrakční analýzy zjištěna struktura a velikosti krystalů TiO_2 . Porovnání XRD struktury nejperspektivnějších vzorků tenkých filmů titaničitých získaných SFE za různých podmínek je uvedeno na Obrázku 2.

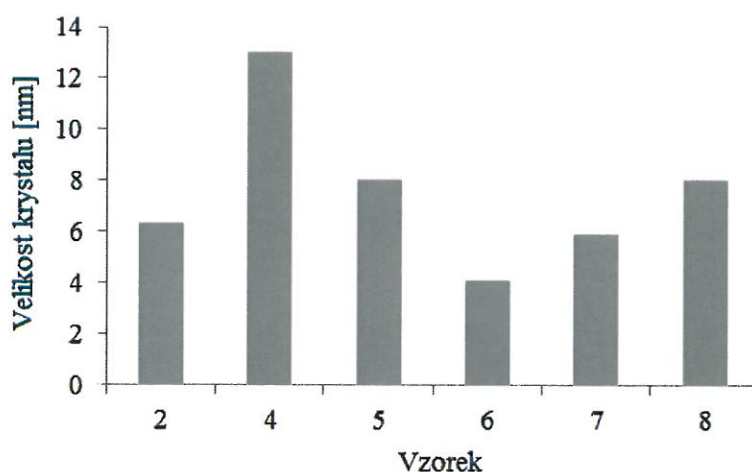


Obrázek 2: Porovnání XRD struktury tenkých filmů TiO_2 zpracovaných za různých podmínek SFE (viz Tab. 1). Přerušované čáry značí krystalové struktury: A - anatas, B - brookit, AB - směs anatas a brookit.

XRD analýza potvrdila zásadní vliv vody na krystalizaci TiO_2 . U všech analyzovaných vzorků se potvrdil výskyt krystalické struktury pozorovaný z Ramanovy spektroskopie, jak je

zřejmé z výrazných pásů struktury anatas v celém měřeném rozsahu. U tenkého filmu, který byl nejdříve extrahován scCO_2 modifikovaným 30 hm. % vody a následně scCO_2 modifikovaným 10 hm. % etanolu (Vz. 8) se objevila směs krystalických struktur anatas a brookit. V poslední době se ukazuje, že tato směs je fotokatalyticky aktivnější než samotná struktura anatas [8].

Údaje o velikosti částic nanokrystalického TiO_2 získané XRD analýzou hrají důležitou roli ve fyzikálně-chemickém chování materiálů z hlediska chemické a fázové stability a chemické reaktivity. Velikosti krystalů struktury anatas zjištěné pro jednotlivé vzorky získané za různých podmínek SFE jsou shrnuty v Obrázku 3.



Obrázek 3: Velikost krystalů struktury anatas vybraných tenkých filmů TiO_2 zpracovaných za různých podmínek SFE (viz Tab. 1).

Jak je zřejmé z Obrázku 3, rozměry krystalů anatasu se měnily v závislosti na postupu extrakce a použitém modifikátoru v rozmezí od 4,1 do 13 nm.

Pokud bylo při kombinované extrakci použito v prvním kroku jako modifikátor CO_2 organické rozpouštědlo, zvyšovala se velikost krystalů v pořadí metanol-aceton-etanol. V tomto případě měla na růst krystalů vliv především voda, která byla použita v následujícím kroku,

což naznačuje výsledek získaný při jednokrokové extrakci vodou modifikovaným CO_2 (Vz. 2). Pořadí kroků při kombinované extrakci, kdy v jednom extrakčním kroku byl CO_2 modifikovaný vodou a ve druhém etanolem (Vz. 5 a 8), nemělo na velikost krystalů anatasu vliv.

Pokud se však při extrakci scCO_2 použila jako modifikátor směs vody a etanolu v poměru 1:1 (Vz. 4), byly získány v jednom kroku největší krystaly o rozměru 13 nm. U tenkého filmu, u jehož přípravy byla jako modifikátor CO_2 použita nejdříve voda a ve druhém kroku etanol (Vz. 8), byly získány také 2,1 nm velké krystaly brookitu. Působením vody v prvním kroku se nejspíše za nižší teploty vytvořily první krystaly anatasu a díky zvýšení teploty došlo k jejich částečné přeměně na brookit a zároveň k dalšímu vyvážení anatasových krystalů.

ZÁVĚR

Pomocí superkritické extrakce čistým a modifikovaným (vodou, etanolem, metanolem, acetonem) superkritickým oxidem uhličitým byly úspěšně získány nanokrystalické tenké filmy TiO₂ bez nutnosti dalšího tepelného zpracování. Při extrakci čistým scCO₂ bylo pozorováno v Ramanově spektru větší množství neodstraněného surfaktantu. Až použitím extrakce přetlakovou vodou bylo dosaženo jeho vyšší rozpustnosti. Přídavek etanolu vedl k dalšímu zvýšení čistoty tenkých filmů TiO₂. Z hlediska tvorby krystalů se extrakce čistým scCO₂ a podkritickou vodou projeví jako nevhodné. Pro iniciaci tvorby krystalické struktury anatas se jako zásadní prokázalo působení vody při extrakci jak čistým tak organickým rozpouštědlem modifikovaným scCO₂. Velikost krystalů anatasu se pohybovala v rozmezí 4,1-13 nm. Největších rozměrů částic se dosáhlo při extrakci scCO₂ modifikovaným směsí vody a etanolu v poměru 1:1 provedené za teploty 150 °C a tlaku 30 MPa. V případě postupného působení vody následované etanolem se vytvořila směs krystalických struktur anatas a brookit, jež je perspektivní pro použití ve fotokatalýze.

LITERATURA

- [1] Sökmen M. et al. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2002**, *147*, 77–81.
- [2] Andersson M. et al. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10674–10679.
- [3] Wang Y.-D. et al. *J. Non-Cryst. Solid.* **2003**, *319*, 109–116.
- [4] Wei M. et al. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3888–3893.
- [5] Matějová L. et al. *J. of Supercrit. Fl.*, **2010**, *52*, 215.
- [6] Matějová L. et al. *Mater. Res. Bull.*, **2012**, *47*, 3573.
- [7] Matějová L. et al., EMSF 2014, Marseille, France, p.161 (Full text on Flash disc).
- [8] Kočí K. et al. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2015**, v tisku.

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory Grantové agentury České republiky (projekt č. 14-23274S).