

Nanášení tenkých transparentních filmů ponorem a stříkáním. Srovnání povrchové morfologie a optických parametrů

Cíl práce:

Připravit tenké solgelové TiO₂ vrstvy na skleněný substrát pomocí dvou metod – Dip-coating a Sprej-coating. U takto připravených vrstev stanovit jejich tloušťku (NanoCalc) a fotokatalytickou aktivitu (DCIP ink)

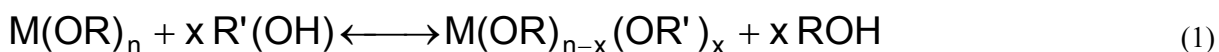
Teoretické základy:

TiO₂ sol-gel proces

Techniky nazývané sol-gel proces se používají na přípravu fotoaktivních vrstev katalyzátorů. Základními složkami sol-gelu jsou organokovové sloučeniny, nejčastěji alkokidy kovů nebo koloidní roztoky kovů.

Výhodou této metody je především možnost přípravy materiálů mimořádné čistoty, homogenity a složení, které nelze klasickými metodami dosáhnout. Tato technika také umožňuje cílenou modifikaci katalyzátorů dopanty.

Alkokidy kovů mají tendenci reagovat se sloučeninami obsahujícími hydroxylové skupiny. Výsledkem reakcí je částečná, nebo úplná výměna organických radikálů:



Obecně ochota k výměně alkoxylových skupin klesá od primárních k terciárním, což znamená, že methoxid bude reagovat nejochotněji ze všech alkokidů.

Podstatou sol-gel procesu je tvorba vazby regulovaným způsobem mezi kovem a kyslíkem při nízkých teplotách –M–O–M–. Do této skupiny reakcí patří i reakce alkokidů s vodou (hydrolyza), při které se alkokidová skupina R nahrazuje vodíkem:



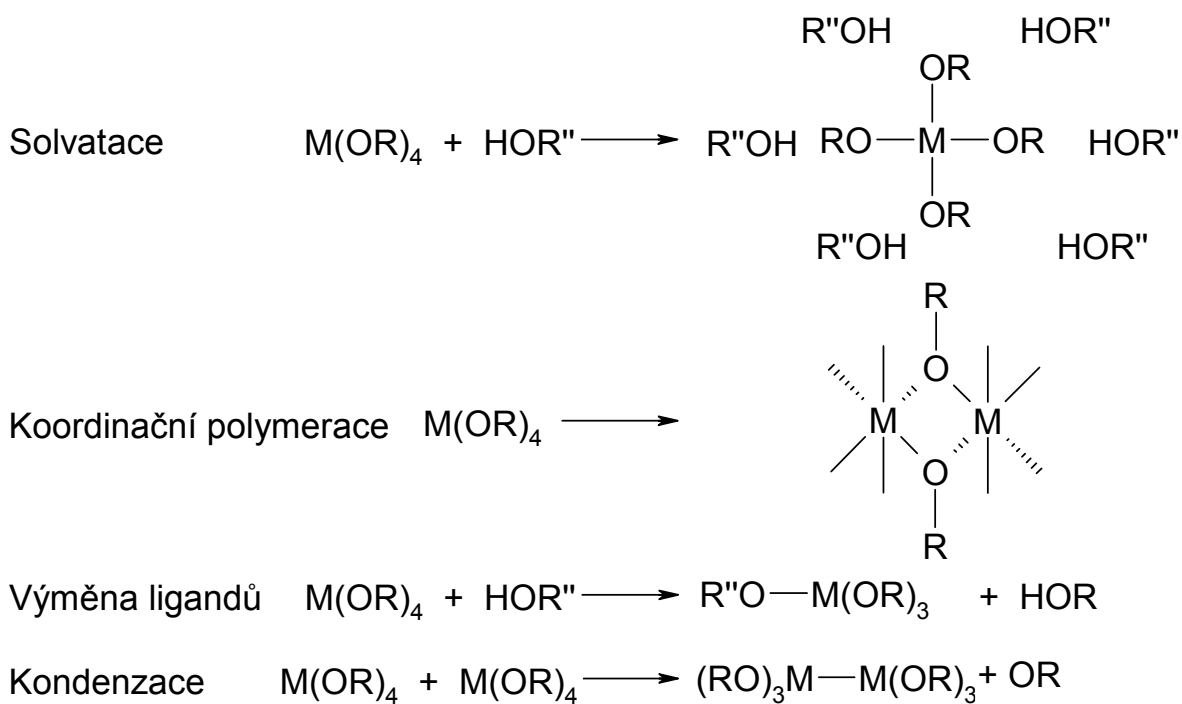
Rychlost hydrolyzy je možné řídit teplotou, koncentrací alkokidu i přidavkem katalyzátoru tak, že nedochází k vysrážení kovového oxidu ze solu.

Mechanismus sol-gel procesu

Prvním stupněm sol-gel procesu je rozpouštění alkokidu v rozpouštědle, kterým bývá nejčastěji alkohol. To vnáší do systému vodu, potřebnou pro hydrolyzu, bez porušení homogenity roztoku.

V alkoholickém prostředí podléhá alkokid následujícím reakcím: solvataci, koordinaci, koordinační polymerizaci, výměně ligandů a polykondenzaci (Obr. 1).

Pro získání čisté krystalické formy oxidu daného kovu je ještě třeba odstranit organické zbytky po polymerizaci. Toho lze nejnázne dosáhnout vypálením v peci při teplotách kolem 500 °C. Sol-gel metodou se dají připravit i imobilizované katalyzátory tím, že se do celého procesu zapojují hydroxylové skupiny nosiče. Pak se hovoří o povrchovém sol-gel procesu.



Obr. 1: Alkoxid v alkoholickém prostředí podléhá solvataci, koordinaci, koordinační polymeraci, výměně ligandů a polykondenzaci

Dip coating

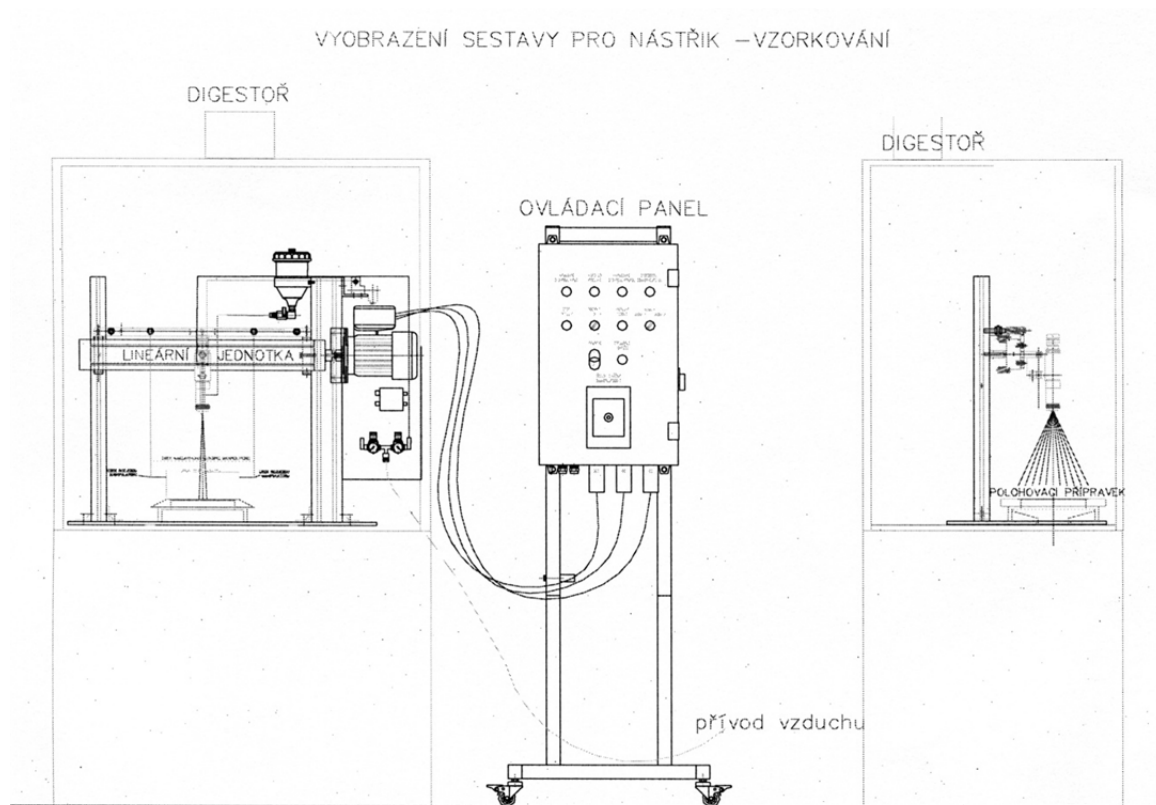
Zařízení pro přípravu vrstev ponořením – Dip-coater je zobrazeno na Obr. 2. Změnou rychlosti vytažení substrátu z roztoku solu se dá měnit tloušťka nanesené vrstvy. Tloušťka vrstvy bude záviset na viskozitě solu a poroste s rostoucí rychlostí vytažení.



Obr. 2: Box na potahování substrátů (dip-coater)

Sprej coating

Sprejovací zařízení (Obr. 3) bylo za spolupráce VŠCHT v Praze navrženo a vyrobeno firmou EST + a.s. Ledeč nad Sázavou. Zařízení sestává z lineárního vedení se stoupáním závitového šroubu 10 mm/ot s dvojicí jezdců, na kterých je připevněna upínací konzola, která slouží k připevnění držáku pistole, na který se dají upevnit stříkací hlavice. Pohonnou jednotku tvoří trojfázový asynchronní elektromotor s rotorem na krátko, který je s lineárním vedením spojen pomocí pružné spojky. Součástí vedení le lišta snímačů, ve které jsou nainstalovány dva havarijní snímače (nepohyblivé) a dva krajní pracovní snímače, s nimiž lze nastavit požadovaný pracovní úsek lineárního vedení.



Obr. 3: Sprejovací zařízení umístěné do odtahového dílu včetně ovládacího panelu

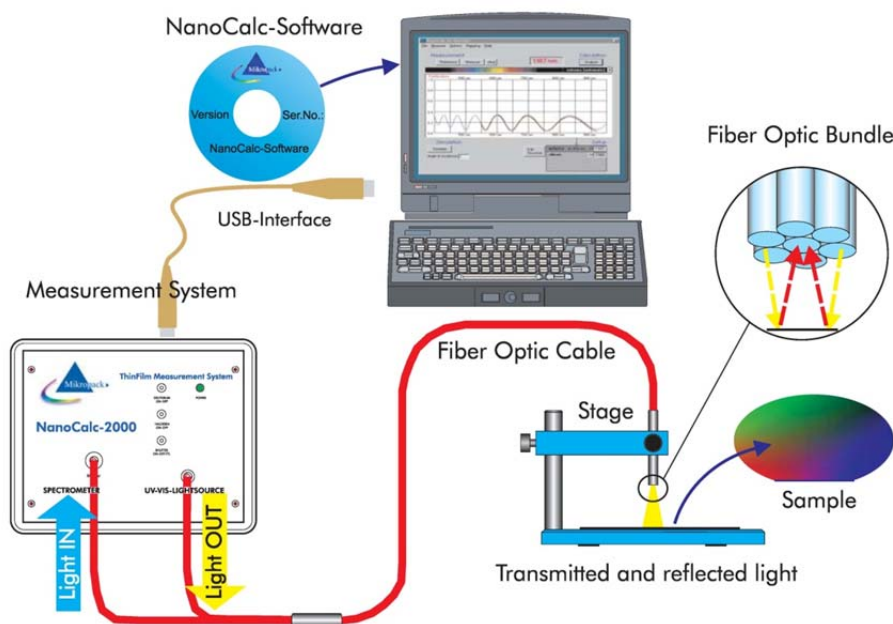
Lineární vedení je připevněno pomocí upínacích kostek na profil s t-drážkami, tím je možné provést i výškové nastavení zařízení. V praxi se nám ale více osvědčilo nastavovat vzdálenost substrátu od stříkací hlavice pomocí výškově nastavitelného polohovacího přípravku. Jako nosný plyn používáme technický vzduch z tlakové lahve připojené ke stříkacímu zařízení přes redukční ventil.

Ovládací jednotka horizontálního manipulátoru sestává ze stojanu a ovládací skříně. Ovládací skříň umožňuje kontrolu a spouštění automatické stříkací jednotky podle nastavených parametrů. Pod průhledným víčkem je precizní víceotáčkový potenciometr, kterým se nastavuje rychlost posunu stříkací hlavice. Nastavenou polohu potenciometru je možno zaletovat.

NanoCalc

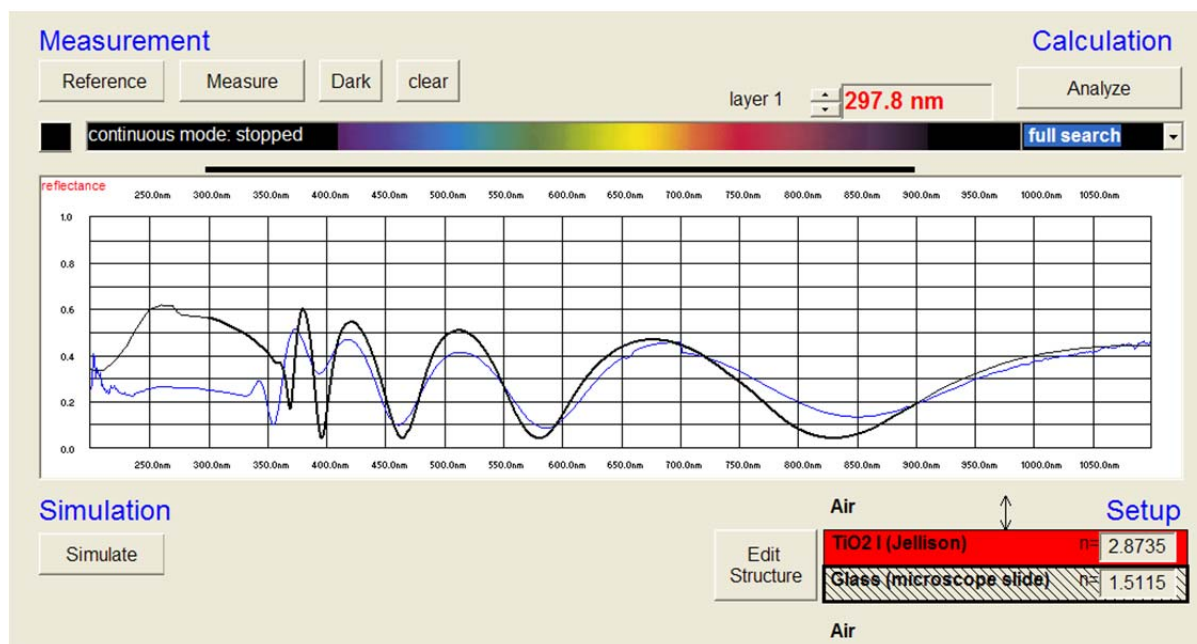
Reflektometr NanoCalc umožňuje analyzovat tenké vrstvy v tloušťkách od 10 nm do 250 μm . Tloušťka jednotlivých vrstev je určována s rozlišením 0,1 nm. V závislosti na vybraném ovládacím programu je možné analyzovat až tři vrstvy během jedné vteřiny.

Reflektometr je založen na vyhodnocování odraženého světla od rozhraní dané vrstvy v závislosti na vlnové délce. Zdrojem záření je obvykle halogenová, nebo deuteriová lampa, která určuje také rozsah měřené tloušťky.



Obr. 4: Schéma zapojení a měření se softwarem NanoCalc

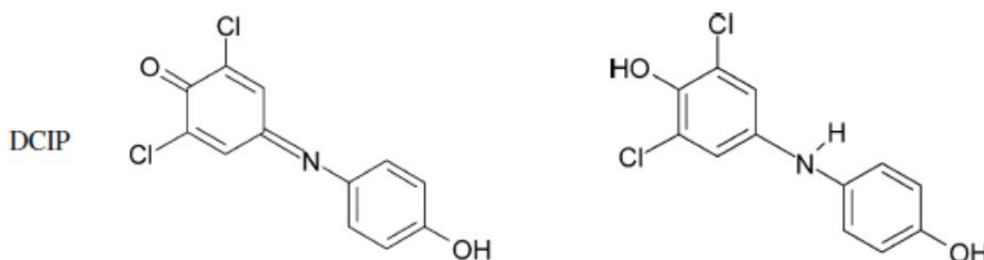
Princip softwaru spočívá v měření interferenčního spektra tenké vrstvy pomocí reflektanční sondy. Následně je proveden výpočet reflektančního spektra založený na různých hodnotách tloušťek vrstvy, n a k parametrech použitého materiálu, dokud se naměřené a vypočítané spektrum maximálně neshodují (Best-fit-Algorithm).



Obr. 5: Výsledek získaný systémem NanoCalc pro 5 vrstev TiO_2 . Naměřené (modré) a simulované (černé) spektrum. Tloušťka vrstvy 300 nm.

Fotokatalytický test – DCIP inkoust

Pro přípravu 0,5 % m/m HEC se rozpustí 500 mg HEC ve 100 ml vody. Roztok se v kádince překryje parafinem a míchá se po dobu minimálně 12 hodin, dokud se HEC kompletně nerozpustí. Pro přípravu inkoustu bylo do plastové prachovnice o objemu 30 ml (vhodná k potahování mikroskopických sklíček) přidáno 18 g 0,5 % roztoku HEC, 1,8 g glycerolu a 30 mg DCIP. Následně je celý roztok intenzivně míchán. Pro lepší homogenizaci RZ se celý inkoust dá na 5 minut do ultrazvukové lázně. Pro dokončení celé přípravy se pak ještě inkoust míchá 30 minut při nejvyšších otáčkách. Před použitím (nanesením) je potřeba inkoust opětovně míchat alespoň 10 minut!



Obr. 6: Vzorec DCIP

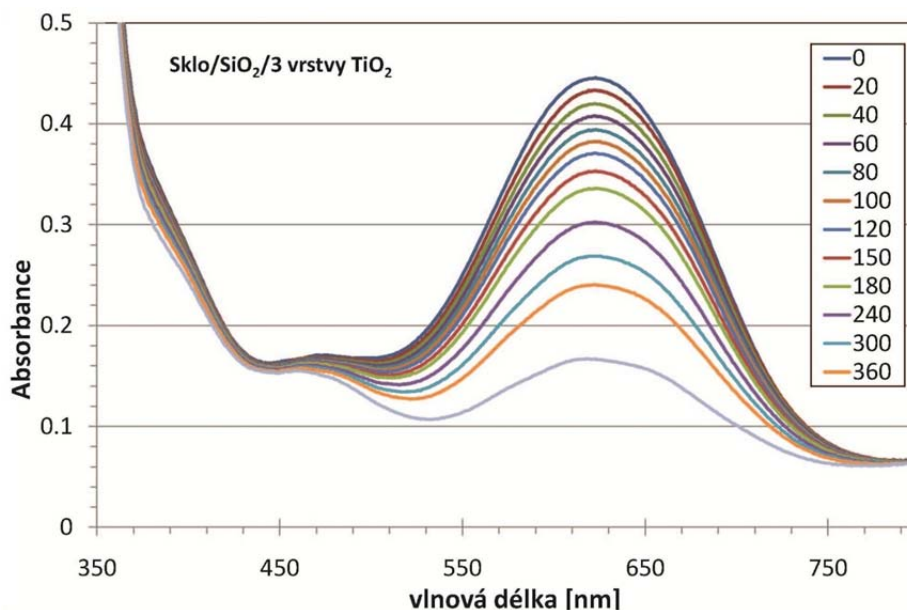
Nanášení DCIP inkoustu

Inkoust se nanáší pomocí dip-coateru s dobou výdrže v roztoku inkoustu 30 s a lineární rychlostí vytažení 60 mm min^{-1} . Poté se setře inkoust ze strany sklíčka, na kterém není nanesena vrstva. Následně se vzorek s inkoustem vloží do sušárny na 10 minut při teplotě 70°C . Ve spektrofotometru jsou pak sklíčka držena na stálých pozicích pomocí držáku.

Vyhodnocení fotokatalytického testu

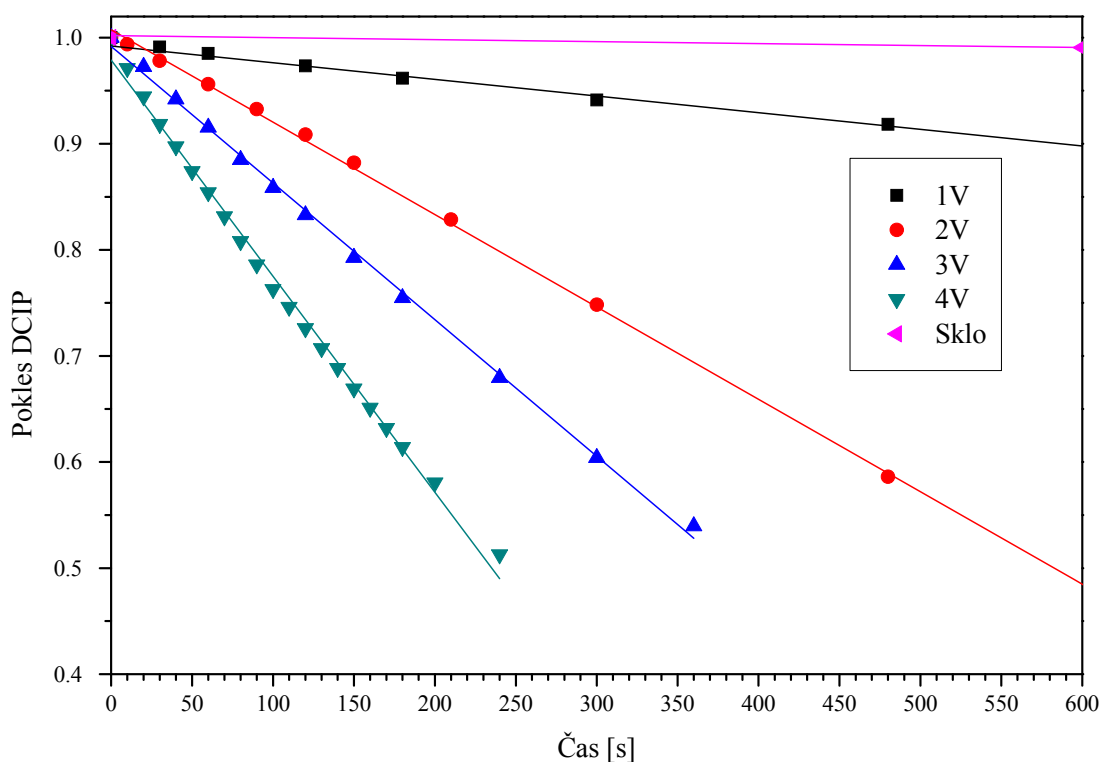
Po nanesení inkoustu a jeho následném vysušení v sušárně při 70°C po dobu 10 min následovalo uchycení sklíčka do držáku, který je součástí spektrofotometru Varian Cary 100 Conc. Vzorek byl následně vystaven UV záření o intenzitě 0.75 mW cm^{-2} v časových intervalech uvedených v grafech.

Jednotlivá spektra měřená během degradace DCIP inkoustu na Sklo/SiO₂/TiO₂ substrátu během jejich odbourávání na UV jsou zobrazena na Obr. 7. Pro všechny vrstvy je patrný pokles DCIP pro 630 nm)



Obr. 7: Spektra DCIP inkoustu během jeho odbourávání na Sklo/SiO₂/TiO₂ substrátu na UV (0.75 mW cm^{-2}).

Na Obr. 8 jsou pak z dat získaných z jednotlivých spekter (Obr. 7) vyneseny závislosti absorpance DCIP (630 nm) na čase ozařování pro vrstvy TiO_2 . Je zde zobrazena také degradace na čistém skle bez TiO_2 , která je však téměř nulová.



Obr. 8: Degradace DCIP inkoustu pro různé TiO_2 vrstvy a pro čisté sklo.

Úkoly:

- Z dodaného TiO_2 solu připravte vrstvy pomocí Dip-coatingu a Sprej-coatingu, zjistěte jejich tloušťku a fotokatalytickou aktivitu.
- Podle pokynů vedoucího laboratoře nastavte Dip-coater a připravte TiO_2 vrstvy za použití různých rychlostí vytažení
- Proveďte kalibraci nastavení rychlosti sprejování – navrhnete metodu
- Podle pokynů vedoucího laboratoře nastavte různé rychlosti sprejování a připravte sérii TiO_2 vrstev.
- Pomocí NanoCalcu změřte tloušťky připravených vrstev, výsledky uveďte v přehledné tabulce
- Pomocí DCIP inkoustu zjistěte fotokatalytickou aktivitu připravených vrstev. Spočítejte směrnice degradace DCIP inkoustu pro jednotlivé vrstvy.
- V závěru zhodnoťte použité metody a vliv parametrů jejich přípravy na tloušťku a fotokatalytickou aktivitu