



## Organizované nanostrukturní vrstvy - - Nové materiály s atraktivními aplikacemi

Jiří Rathouský

22. února 2010

1

Technologie pro 21. století

Jedno z hlavních témat R & D

Nové technologie založené na  
**nanomateriálech/nanomotorech/nanozařízeních/nano...**



Jednoduché, účinné metody pro organizaci materiálů do přesných  
nanostruktur, které mohou být převedeny do robustních inženýrských forem

2

**Biomimetika, bionika, biomimikry, biognosis**  
= biologicky inspirovaný návrh materiálů/zařízení odvozený z přírody

**Biominalizace**



Rozmanité syntetické postupy, které napodobují biomineralizaci

Biologické organismy produkují kompozity, které obsahují anorganickou a organickou složku ve složitých strukturách.

**Minerální složka** – pevnost

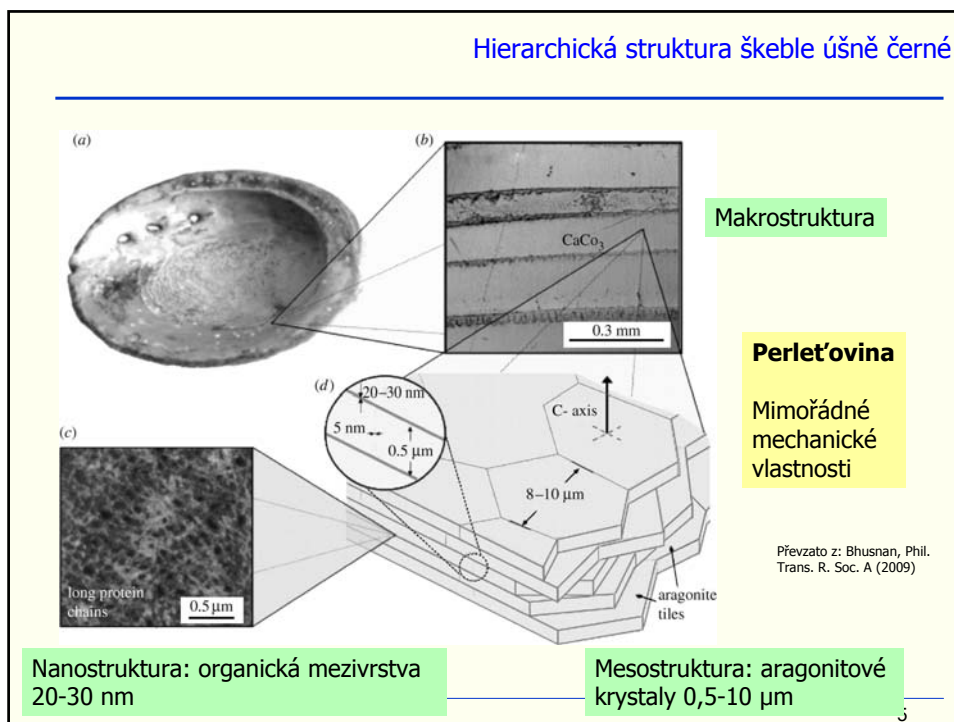
**Organická složka** – poddajnost, tvárnost

**Schránky mořských živočichů**

**95%** uhličitan/fosforečnan vápenatý, amorfni silika

**5%** organické biopolymery

## Hierarchická struktura škeble úšně černé



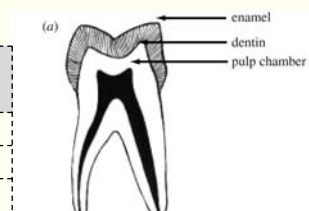
## Kosti, zuby

Kosti = tvrdé biologické tkáně

Vynikající mechanická pevnost – **hierarchická struktura**

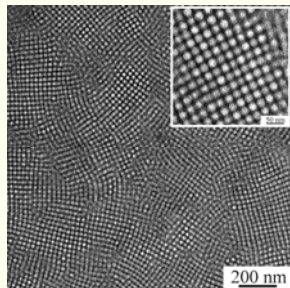
Schopnost disipovat deformační energii na různých úrovních struktury

ZUB	hydroxyapatitové krystaly	biopolymery	voda
sklovina	95	1	4
dentin	70	20	10



Po odstranění organické složky (termická degradace, extrakce) -

- **porézní materiál s dobře definovanou porozitou**



Mesoporézní TiO<sub>2</sub>

Struktura organické složky

určuje

strukturu porozity

**Konec 40. let:**

Pokus o dosažení selektivity antigen/protilátka  
Silikagel připravený v přítomnosti cílové molekuly, která má být  
adsorbována → dosaženo přednostní **selektivity**

**60. léta:**

Barrer et al: alkylamoniové ionty použity jako templáty pro řízení  
struktury zeolitů

**90. léta:**

Kresge et al: supramolekulární mechanismus templátování pomocí  
kapalných krystalů → mesoporézní molekulová síta

**Počátek 21. století:**

Další mechanismy

LCT = true liquid crystal templating

CSA = cooperative self-assembly

HSP = hard-sphere packing

## Obsah přednášky

1. Výjimečné vlastnosti uspořádaných mesoporézních filmů
2. Zaměření našeho výzkumu a aplikace vyvinutých materiálů
3. Strategie přípravy
4. Významné systémy

### 1. Mesoporosita

Podle klasifikace IUPAC: šířka 2-50 nm

mesoporézní filmy: většinou 2-10 nm, úzká distribuce šířky pórů

Hierarchické struktury, např. malé meso – větší meso – makropóry

úzká distribuce šířky pórů v každé skupině

### 2. Uspořádání

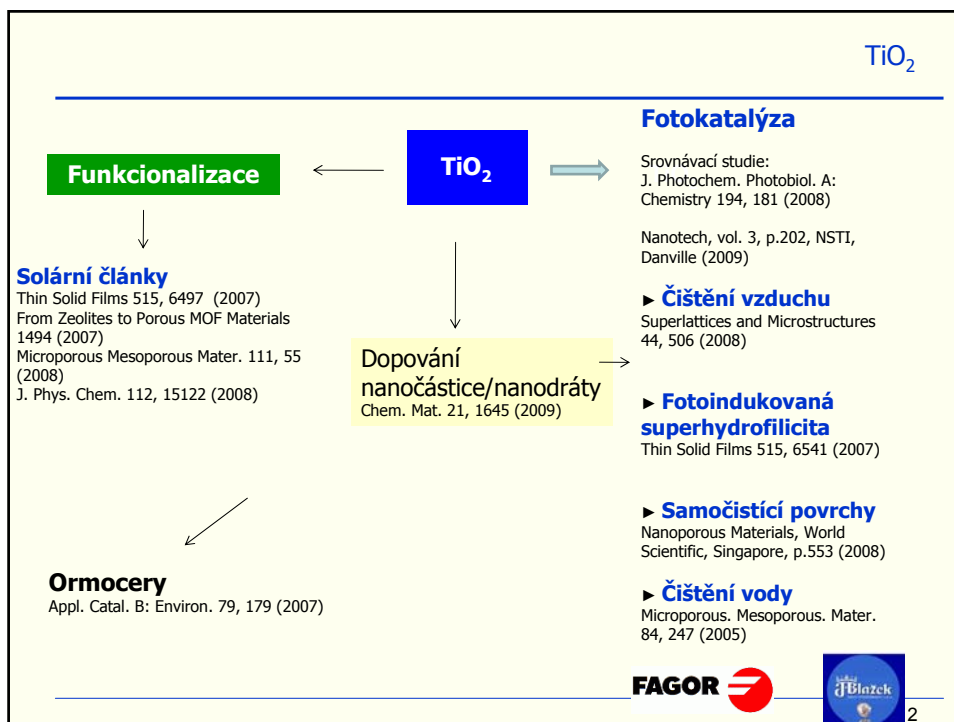
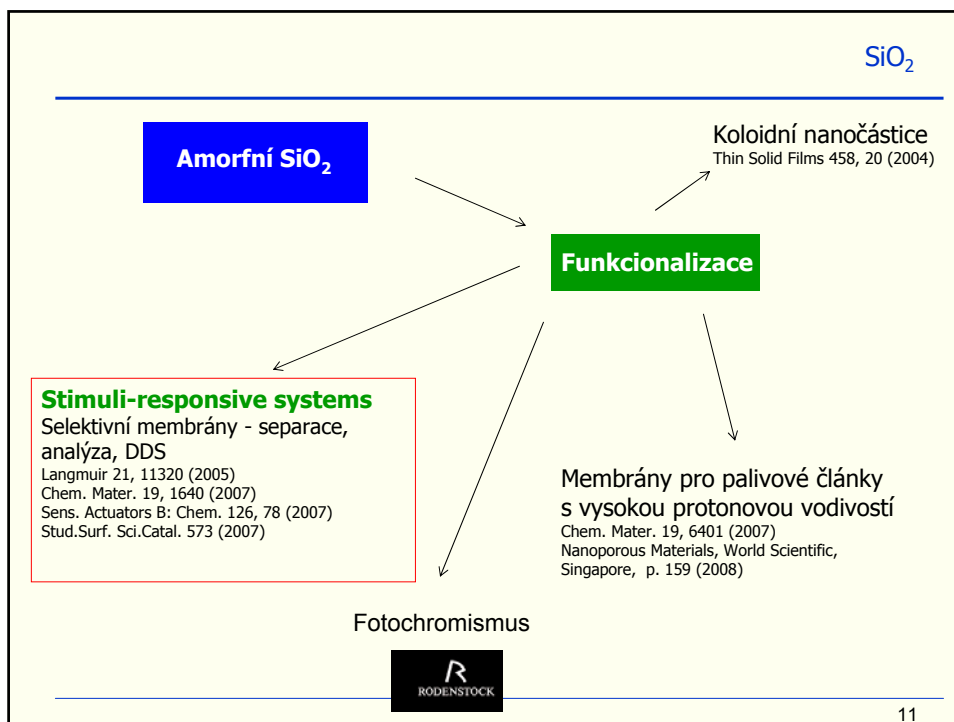
vysoce uspořádané – uspořádané domény – neuspořádané  
(kubické, hexagonální)

**3. Krystalinita** amorfní – semikrystalické – plně krystalické

**4. Schopnost funkcionalizace** – obecně vynikající

**5. Jiné vlastnosti** – elektrická vodivost

izolátory – polovodiče – vodiče



ZnO

ITO / ATO

Funktionalizace

Fotokatalýza

**Solární články**

Nanoporous Materials IV 315 (2005)  
 Thin Solid Films 497, 163 (2006)  
 J. Electrochem. Soc. 153, A699 (2006)  
 Electrochem. Solid-State Lett. 9, C93 (2006)  
 Z. Naturforsch. 64a, 518 (2009)

J.Phys. Chem. C 111, 7639 (2007)  
 Microporous Mesoporous Mater. 117, 380 (2009)

## Nové principy přípravy

**Vysoká úroveň organizace**

Adv. Funct. Mater. 17, 123 (2007)  
 Recent Progress in Mesostructured  
 Materials 569 (2007)

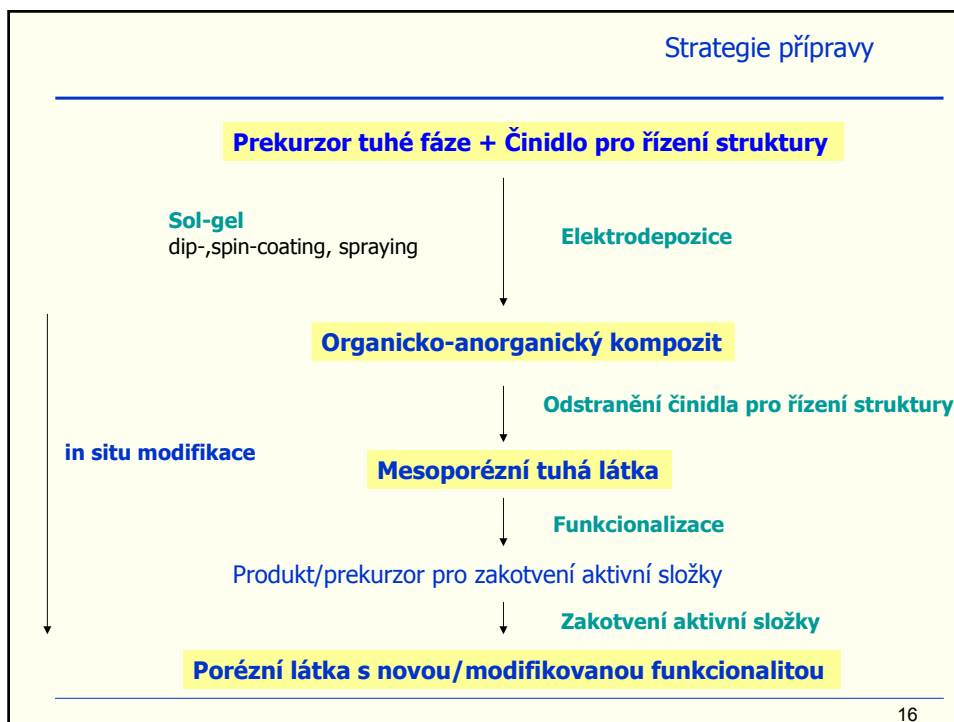
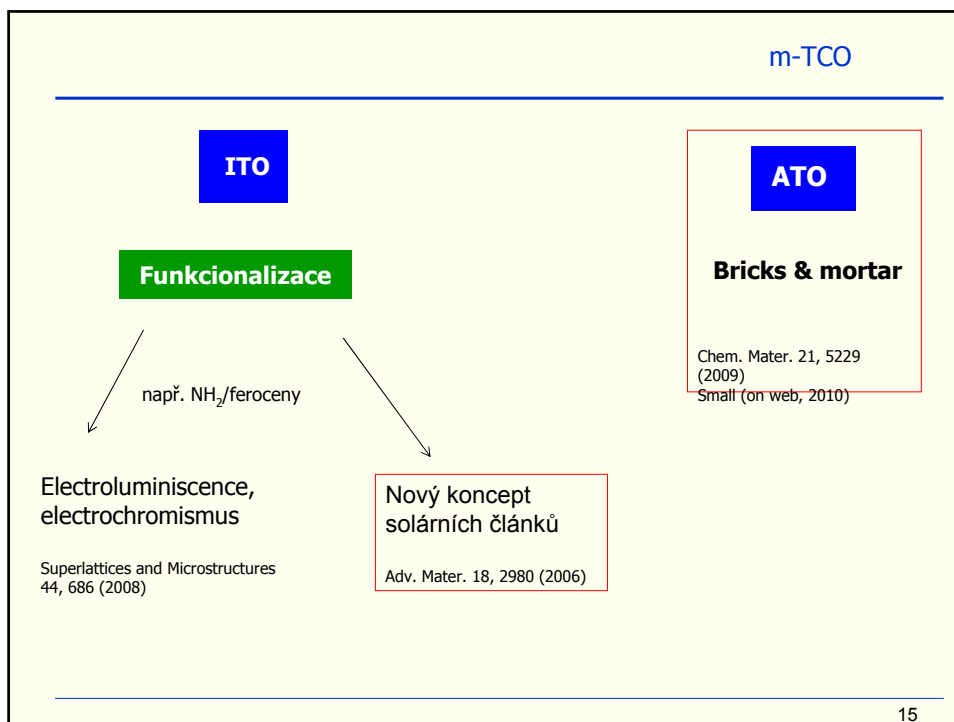
**Hierarchická porozita**  
meso-meso-macro

Adv. Funct. Mater. 17, 3241 (2007)  
 From Zeolites to Porous MOF Materials 1042 (2007)

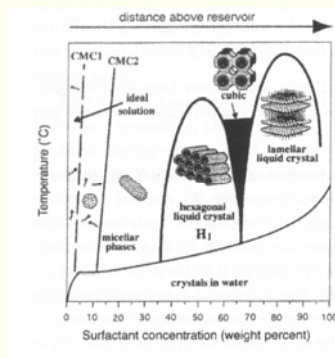
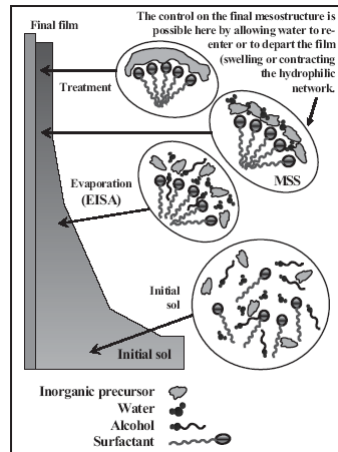
**Bricks & mortar**

nanočástice jako  
 stavební bloky

Chem. Mater. 21, 1260 (2009)  
 Chem. Mater. 21, 2410 (2009)  
 Appl. Phys. Lett. 96, 062103 (2010)

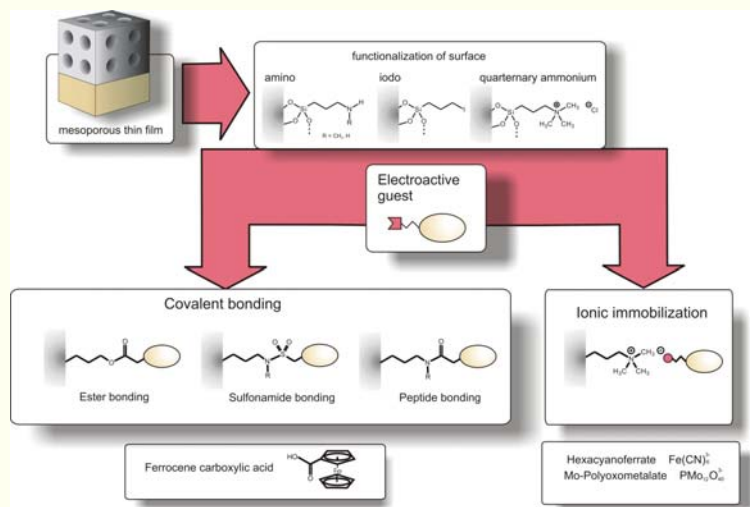






převzato z: Brinker et al, Adv. Mater. (1999)

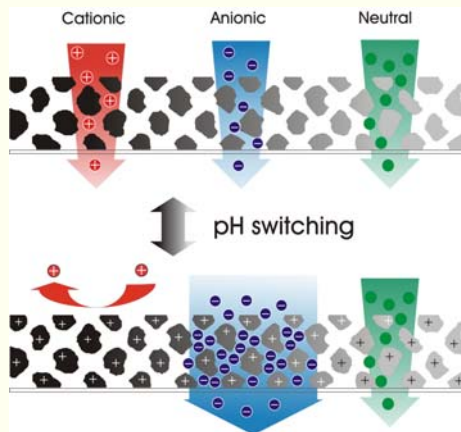
## Princip zakotvování (elektro)aktivních skupin



- ❶ pH-responsive systems
- ❷ Vysoce uspořádané mesoporézní vrstvy TiO<sub>2</sub> s řízenou krystalinitou jako účinné fotokatalyzátory pro čisté životní prostředí
- ❸ m-TCO pro aplikace v optoelektronice

**pH-responsive systems –  
– Funkcionalizované mesoporézní filmy SiO<sub>2</sub>**

## pH-responsive layers : princip



### Mechanismus:

Změnou pH roztoku dochází k protonizaci/deprotonizaci zakotvených funkčních skupin  
 $pK_a (-NH_2/NH_3^+) = 5.7$

### State of the art:

Polymerní membrány (1999-04)

- + Vysoká selektivita, snadná příprava
- Špatně definovaná porozita, nízká stabilita

SiO<sub>2</sub> opálové vrstvy (2005)

- + Vynikající porozita
- Nízká selektivita, nízká mechanická pevnost, obtížné zvětšování měřítka

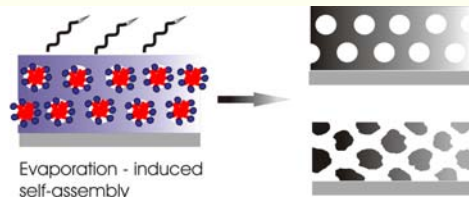
21

## Příprava a chemická modifikace

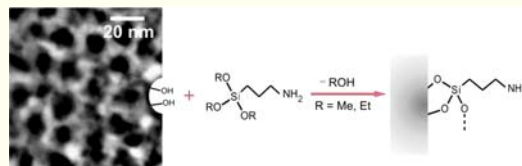
### Příprava

Template-assisted sol-gel technika

Silica precursor +



### Modifikace povrchu



- ▶ Dobře definovaná porozita – otevřená/kontrolovatelná velikost/tvar pórů...
- ▶ Snadná modifikace
- ▶ Dobré mechanické vlastnosti
- ▶ Nastavitelní tloušťka
- ▶ Transparentnost

22

## Mesoporézní SiO<sub>2</sub>: vlastnosti



### Templát:

Triblokový kopolymer Pluronic P123

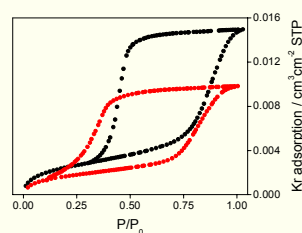
### Prekurzor SiO<sub>2</sub>:

Si(OEt)<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>O, EtOH

**Tloušťka filmu:** 340 nm

### Texturní vlastnosti

Film SiO <sub>2</sub>	Specifická plocha cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup>	Specifická plocha m <sup>2</sup> /g	Porozita %	Velikost pórů nm
Výchozí	122	435	60	6.8
Funkcionalizovaný	82	292	40	6.3



beze změny charakteru porozity

23

## Mesoporézní SiO<sub>2</sub>: Permeační experimenty

**Testovací látky:** srovnatelná velikost size  $0.5 \pm 0.05$  nm  
vyloučen síťový efekt

Anionty: Fe(CN)<sub>6</sub><sup>3-</sup>

Kationty: Ru(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub><sup>3+</sup>

Neutrální molekula: Ferocen FcOH

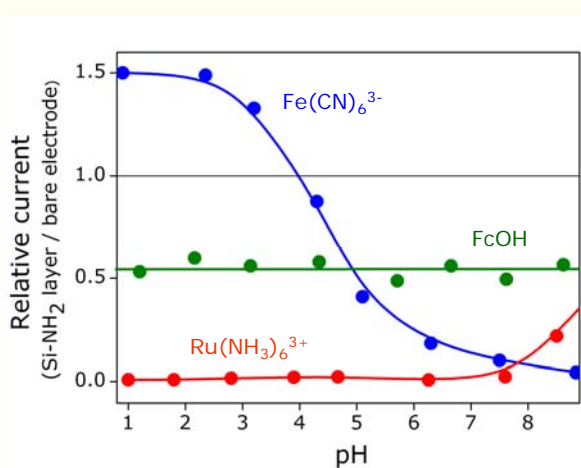
### Metoda:

Tok příslušné látky měřen přímo jako výška jejího voltametrického signálu na vodivém skle pokrytém FTO

Pracovní elektroda: FTO-sklo  
Pomocná elektroda: Pt drát  
Referenční elektroda: Ag/AgCl/sat. KCl  
Elektrolyt: pufovaný 0.1 M KCl  
Skenovací rychlost: 200 mV/s  
Nastavení pH: 1 M KOH/HCl

24

## Mesoporézní SiO<sub>2</sub>: závislost permeace na pH



### Neutrální molekuly

Semipermeabilní v celém rozsahu pH

### Kationty

Uzavřeno pro pH < 7.5

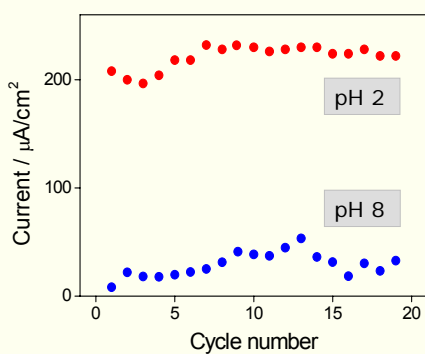
### Anionty

Reverzibilní změny

pH < 3.5 otevřeno - zvýšení  
> 6 uzavřeno

25

## Mesoporézní SiO<sub>2</sub>: stabilita



• Dlouhodobá stabilita pro pH < 9

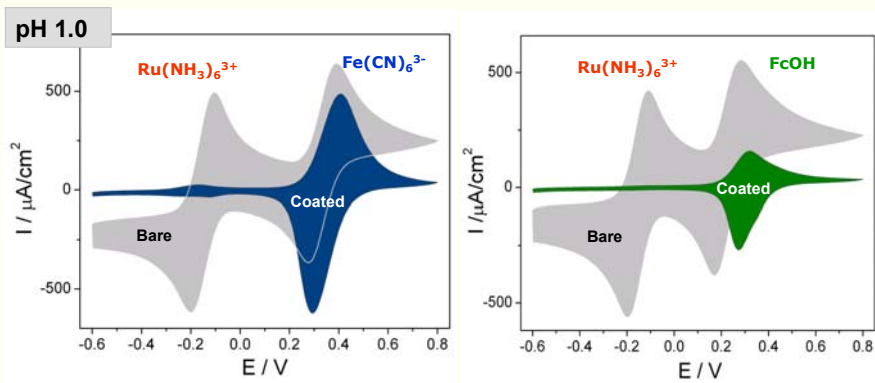
• Pro pH > 9: nevratné změny v důsledku rozpouštění SiO<sub>2</sub>

• Rychlá odezva

Několik sekund vs >10 min pro membránu z Ormosilu

26

Ekvimolární směsi (1 mmol/L)



Scan rate 500 mV/s

27

### Závěry: Mesoporézní membrány jako pH-responsive systems

- 1 Mesoporézní membrány funkcionalizované aminoskupinami vykazují vynikající iontově selektivní membránové vlastnosti, které umožňují řídit selektivně tok iontů vrstvou změnou pH.
- 2 Tyto vrstvy mohou kompletně blokovat nebo naopak zvýšit tok iontů v závislosti na jejich polaritě, přičemž zůstávají semipermeabilní pro neutrální molekuly.
- 3 Variabilní způsob přípravy umožňuje snadnou optimalizaci.

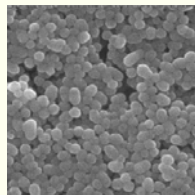
28

**Vysoce uspořádané mesoporézní vrstvy TiO<sub>2</sub> s řízenou krystalinitou**



**Částicový přístup**

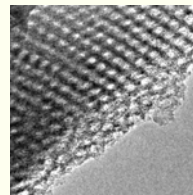
Sintrování částic + pojivo



- \* Vysoká krystalinita, definované fázové složení
- \* Vysoká stabilita
- ✗ Nedefinovaná textura
- ✗ Neuspořádaná porozita

**Sol-gel/EISA**

Sol-gel prekurzor + templát



- \* Velký a snadno dostupný povrch
- \* Periodická porézní systém
- ✗ Částečná krystalinita
- ✗ Ne příliš vysoká stabilita

**Mesoporous TiO<sub>2</sub> films**

**Klíčový problém:**

Poměr rychlostí nukleace a růstu částic TiO<sub>2</sub> je příliš nízký.

Nanočástice rostou na 10-20 nm.

Ztráta primární struktury.

**Vždy semikrystalická struktura**

- krystalické fáze (ca. 50 %)
  - ▶ anatas (hlavní podíl)
  - ▶ vrstevnaté struktury
  - ▶ rutil (vzácně)
- amorfni fáze (ca. 50 %)

**Nízká termická stabilita a robustnost**



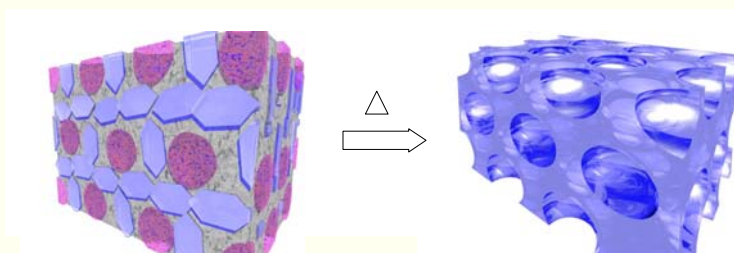
Terracina, Itálie



Merida, Španělsko



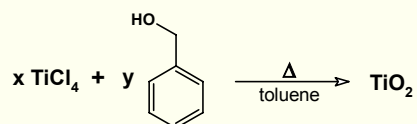
Nanokrystaly TiO<sub>2</sub> „**cihly**“  
a  
sol-gelový prekurzor TiO<sub>2</sub> „**malta**“ v procesu EISA



- Krystalické částice jako zárodky
- Nízká teplota kalcinace
- Organizovaná mesostruktura daná sol-gelovou maticí

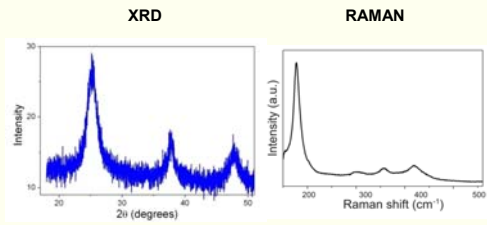
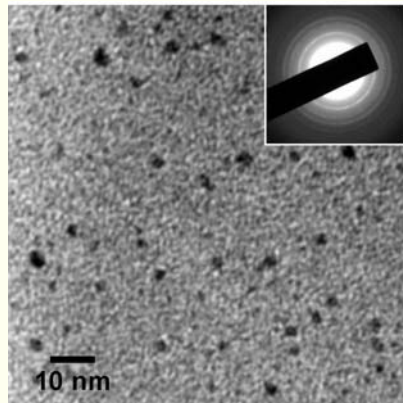
- Malá velikost (< 5 nm), úzká distribuce velikostí částic
- Vysoká krystalinita, fázová čistota
- Bez aglomerace, snadná dispergovatelnost v tetrahydrofuranu v přítomnosti P123 (podporuje stabilizaci částic)
- Variabilní chemie povrchu

**Syntéza:** bezvodé prostředí, benzylalkohol – reakční prostředí, zdroj kyslíku



Niederberger, M. et al., *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 4364.

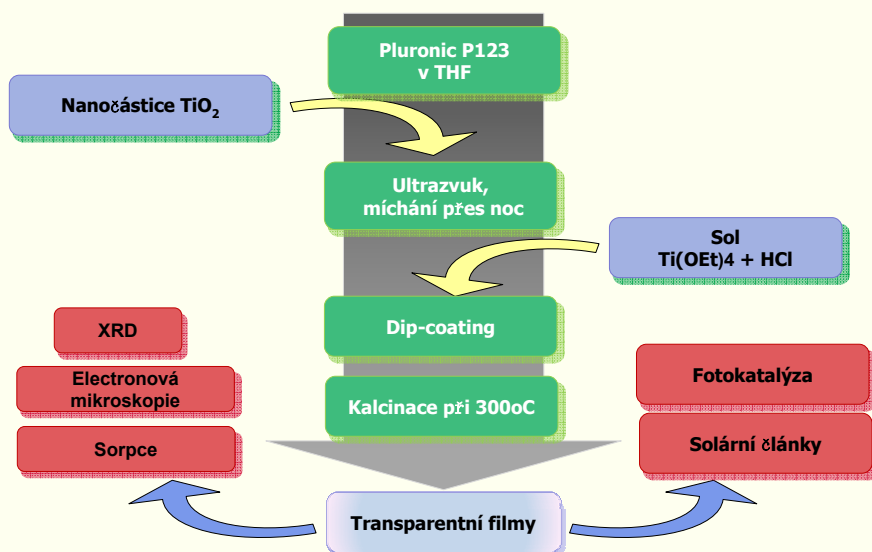
## Nanokrystalické stavební bloky - nanocihly



	60 ° C	75 ° C
<b>Velikost, nm</b>	2-5 (TEM) 4 (XRD)	6.5 (XRD)
<b>BET</b>	280 m <sup>2</sup> /g	198 m <sup>2</sup> /g

35 5

## Postup přípravy

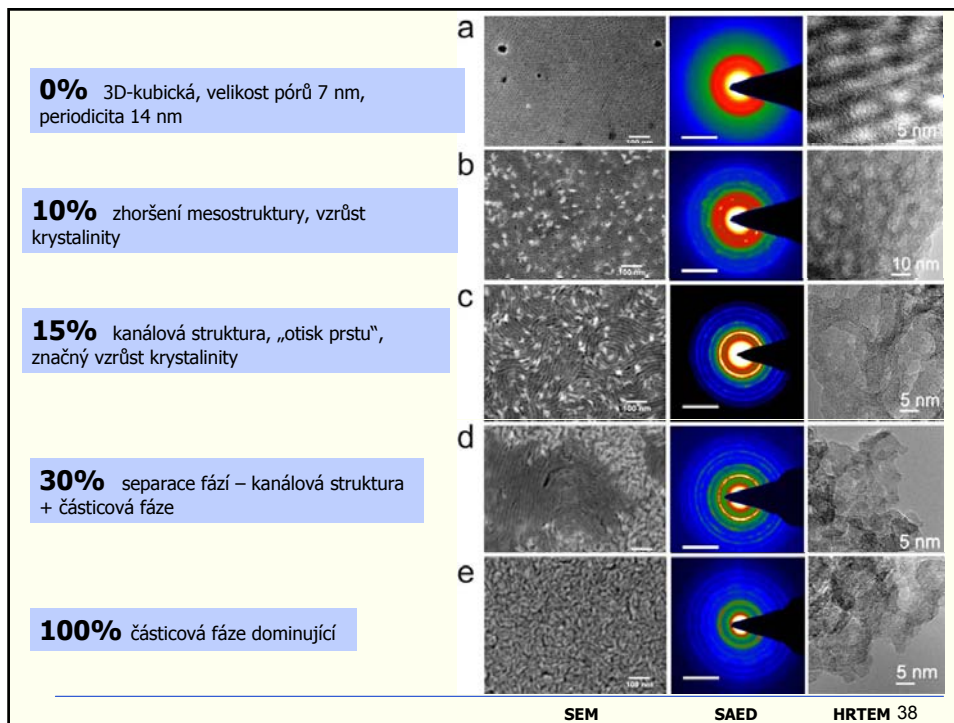


36 7

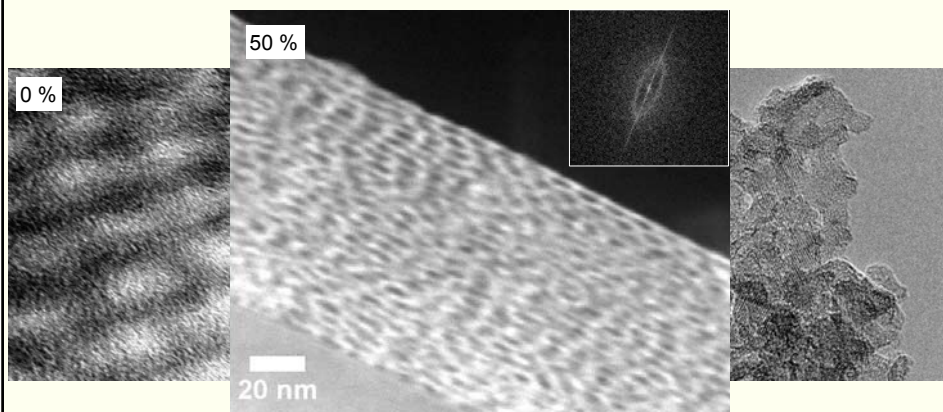
Krystalické nanočástice TiO<sub>2</sub>  
 Sol prekurzoru obsahující polymerní templát

**Dramatický vliv na**

- ⇒ Porézní strukturu
- ⇒ Krystalinitu kalcinovaných filmů

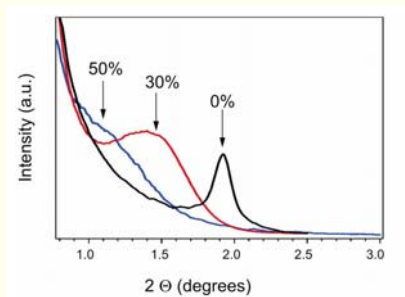


## TEM – příčný řez filmem



39 <sup>13</sup>

## XRD



Mřížková konstanta vzrůstá s obsahem částic

40

Z adsorpčních isoterem Kr při 77 K a toluenu při 298 K

% nanočástic	$S_{\text{BET}}^a$ , m <sup>2</sup> /g	$S_{\text{BET}}^b$ , cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup>	$V_{\text{TOT}}^c$ , cm <sup>3</sup> /g	$V_{\text{TOT}}^d$ , mm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup>	D, nm
0	89	118	0.132	0.010	3-4 <sup>e</sup>
10	-	98	-	0.0086	3-4 <sup>e</sup>
15	71	110	0.180	0.0107	7.5
30	52	77	0.210	0.013	6-7
50	62	57	0.325	0.0142	10
100	-	68	-	-*	-*

<sup>a</sup> from adsorption isotherms of toluene at 25 ° C, using the cross-sectional area of toluene of 0.314 nm<sup>2</sup> calculated from the density of the liquid adsorptive in the bulk liquid state.

<sup>b</sup> from adsorption isotherms of krypton at 77 K, using the cross-sectional area of krypton of 0.210 nm<sup>2</sup>. The BET surface area was related to the geometrical area of the support.

<sup>c</sup> from adsorption isotherms of toluene at 25 ° C, using the molar volume of liquid toluene.

<sup>d</sup> from adsorption isotherms of krypton at 77 K, using the molar volume of solid krypton. The BET surface area was related to the geometrical area of the support.

<sup>e</sup> average value for a bimodal texture (wider cavities with narrow necks).

\* Isotherm of a large-pore mesoporous material. Pore size and volume cannot be determined from Kr sorption experiments.

Z adsorpčních isoterem Kr při 77 K a toluenu při 298 K

% nanočástic	$S_{\text{BET}}^a$ , m <sup>2</sup> /g	$S_{\text{BET}}^b$ , cm <sup>2</sup> /cm <sup>2</sup>	$V_{\text{TOT}}^c$ , cm <sup>3</sup> /g	$V_{\text{TOT}}^d$ , mm <sup>3</sup> /cm <sup>2</sup>	D, nm
0	89	118	0.132	0.010	3-4 <sup>e</sup>
10	-	98	-	0.0086	3-4 <sup>e</sup>
15	71	110	0.180	0.0107	7.5
30	52	77	0.210	0.013	6-7
50	62	57	0.325	0.0142	10
100	-	68	-	-*	-*

Širší kavity s úzkými krky

Blokování pórů zcela odstraněno

Vzrůst velikosti pórů

<sup>a</sup> from adsorption isotherms of toluene at 25 ° C, using the cross-sectional area of toluene of 0.314 nm<sup>2</sup> calculated from the density of the liquid adsorptive in the bulk liquid state.

<sup>b</sup> from adsorption isotherms of krypton at 77 K, using the cross-sectional area of krypton of 0.210 nm<sup>2</sup>. The BET surface area was related to the geometrical area of the support.

<sup>c</sup> from adsorption isotherms of toluene at 25 ° C, using the molar volume of liquid toluene.

<sup>d</sup> from adsorption isotherms of krypton at 77 K, using the molar volume of solid krypton. The BET surface area was related to the geometrical area of the support.

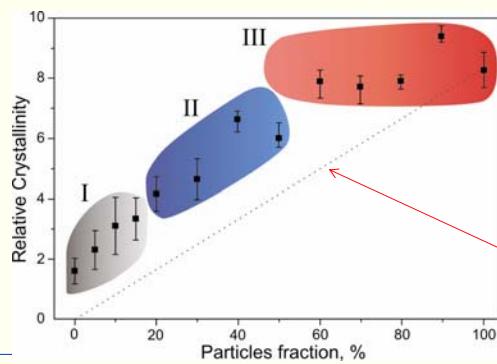
<sup>e</sup> average value for a bimodal texture (wider cavities with narrow necks).

\* Isotherm of a large-pore mesoporous material. Pore size and volume cannot be determined from Kr sorption experiments.

**Kvantifikace krystalinity:**

- $\text{CaF}_2$  – vnitřní standard
- Anatas: (101),  $\text{CaF}_2$ : (111), normalizace na 100% krystalický vzorek, průměr tří vzorků

**Pseudofázový diagram**



**Nelineární vzrůst krystalinity – synergické jevy**

Teoretická krystalinita před kalcinací

