

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

**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

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 zpřístupnění 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 silicon 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.

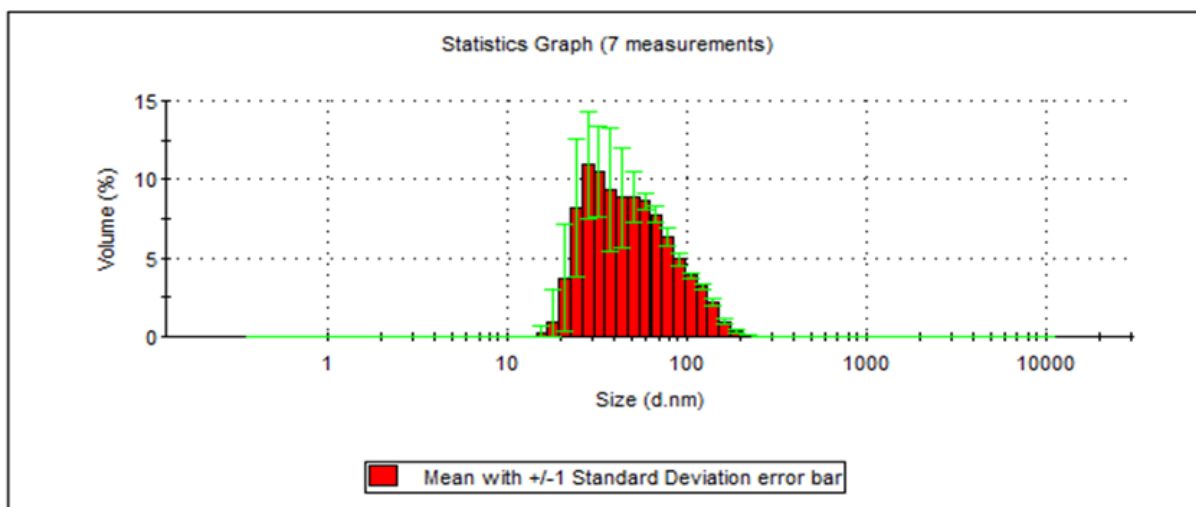
3. Průběh výroby core-shell nanočástic

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.

Size d.nm	Mean Volume %	Std Dev Volume %	Size d.nm	Mean Volume %	Std Dev Volume %	Size d.nm	Mean Volume %	Std Dev Volume %	Size d.nm	Mean Volume %	Std Dev Volume %
0,4000	0,0	0,0	5,615	0,0	0,0	78,82	6,4	0,6	1106	0,0	0,0
0,4632	0,0	0,0	6,503	0,0	0,0	91,28	4,9	0,4	1281	0,0	0,0
0,5365	0,0	0,0	7,531	0,0	0,0	105,7	3,9	0,2	1484	0,0	0,0
0,6213	0,0	0,0	8,721	0,0	0,0	122,4	3,2	0,2	1718	0,0	0,0
0,7195	0,0	0,0	10,10	0,0	0,0	141,8	2,2	0,2	1990	0,0	0,0
0,8332	0,0	0,0	11,70	0,0	0,0	164,2	1,0	0,2	2305	0,0	0,0
0,9649	0,0	0,0	13,54	0,0	0,0	190,1	0,3	0,1	2669	0,0	0,0
1,117	0,0	0,0	15,69	0,2	0,5	220,2	0,1	0,1	3091	0,0	0,0
1,294	0,0	0,0	18,17	1,0	2,1	255,0	0,0	0,0	3580	0,0	0,0
1,499	0,0	0,0	21,04	3,7	3,4	295,3	0,0	0,0	4145	0,0	0,0
1,736	0,0	0,0	24,36	8,2	4,4	342,0	0,0	0,0	4801	0,0	0,0
2,010	0,0	0,0	28,21	10,9	3,4	396,1	0,0	0,0	5560	0,0	0,0
2,328	0,0	0,0	32,67	10,5	2,8	458,7	0,0	0,0	6439	0,0	0,0
2,696	0,0	0,0	37,84	9,4	3,9	531,2	0,0	0,0	7456	0,0	0,0
3,122	0,0	0,0	43,82	8,9	3,2	615,1	0,0	0,0	8635	0,0	0,0
3,615	0,0	0,0	50,75	8,9	1,6	712,4	0,0	0,0	1,000e4	0,0	0,0
4,187	0,0	0,0	58,77	8,6	0,5	825,0	0,0	0,0			
4,849	0,0	0,0	68,06	7,7	0,5	955,4	0,0	0,0			



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

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

Hmotnost octanu zinečnatého pak vypočítáme pomocí vztahu:

$$m_{\text{Zn(OAc)}_2} = 6km_{\text{Si}} \frac{\rho_{\text{ZnS}}}{\rho_{\text{Si}}} h_{\text{ZnS}} \cdot \sum_{i=1}^m \frac{P_v(d_i)}{d_i}$$

$$k = \frac{m_{\text{Zn(OAc)}_2}}{m_{\text{ZnS}}} = \frac{183,38}{97,44} = 1,8819$$

k - konstanta podílu relativních molekulárních hmotností

h - požadovaná tloušťka vrstvy

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

m_{Si} - celková hmotnost křemíkových nanočástic

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

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

- 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 (nm)	hmotnost octanu 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 kapalně 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 odpuzivé 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.



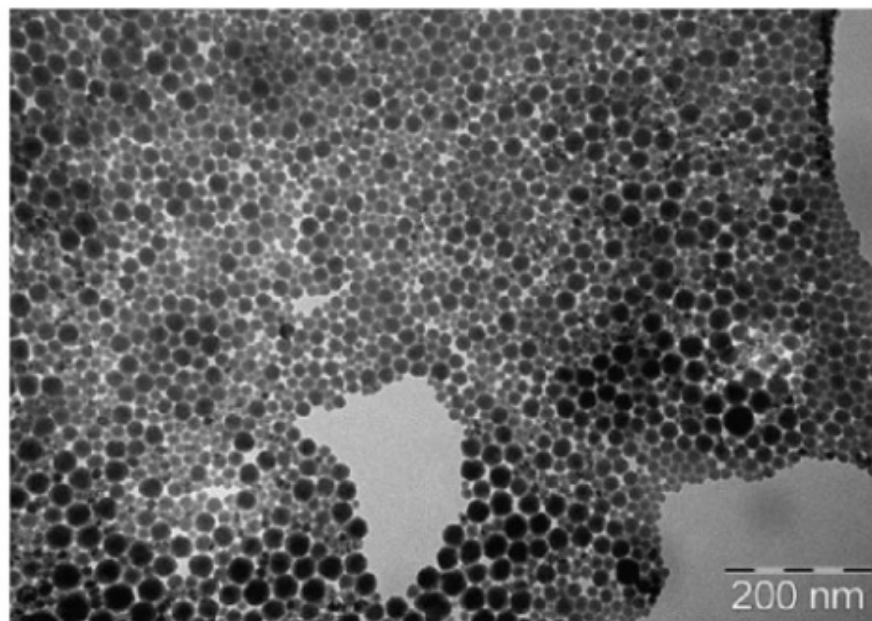
Obrázek 4: Po lyofilizaci - na snímku lze vidět odlišnost vzorků pro různé vrstvy výsledného obalu (vzadu 2 nm, vlevo 4 nm, vpravo 6 nm)



Obrázek 5: Detail lyofilizátu

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

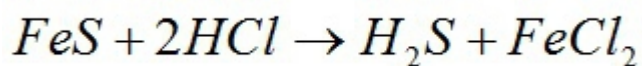
Lyofilizací byl získán bílý prášek, obsahující nanočástice křemíku s vrstvou octanu zinečnatého v množství, které je potřeba k vytvoření zvolené vrstvy sulfidu zinečnatého.



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.

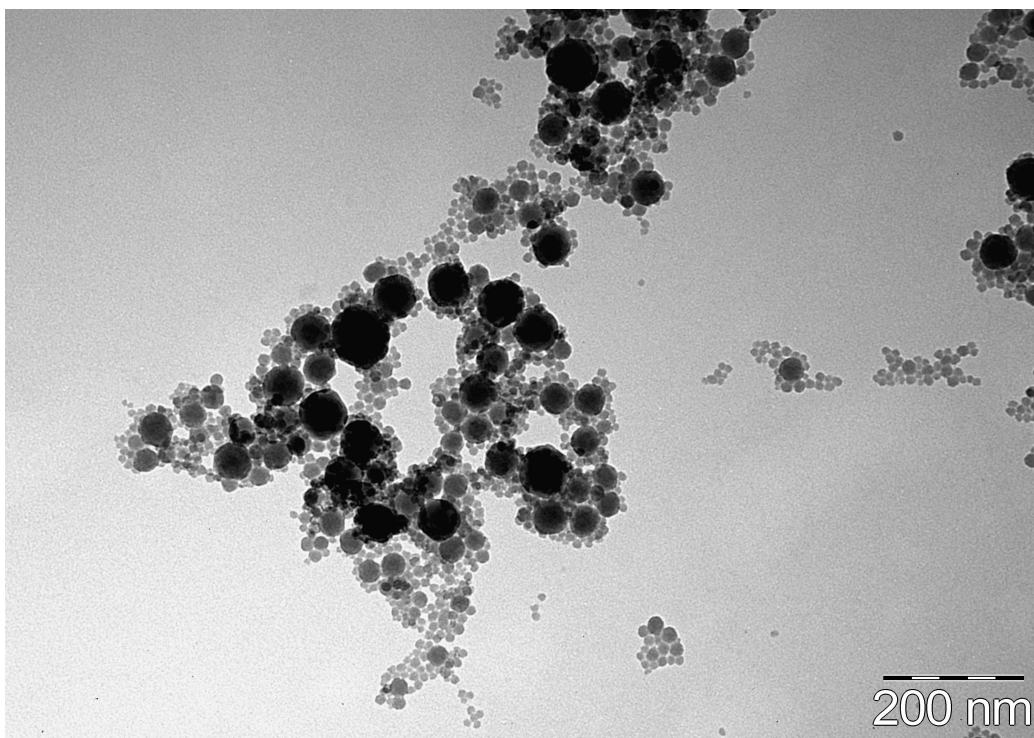


Výsledkem jsou core-shell nanočástice (Si)ZnS, kdy nosnou částicí je křemík a jeho obalem je sulfid zinečnatý ve vrstvě, jejíž tloušťka byla předem zvolena.



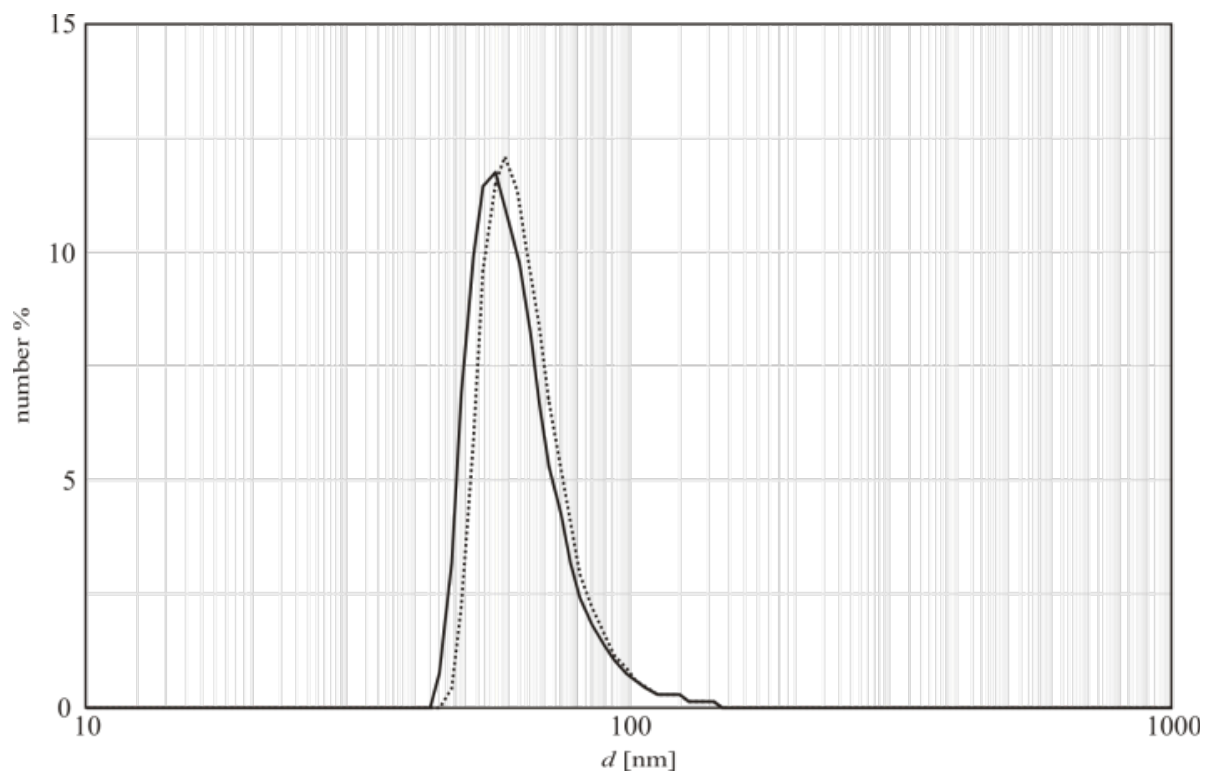
Obrázek 7: SEM snímek core-shell nanočástic Si(ZnS) - lamelární struktura

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.

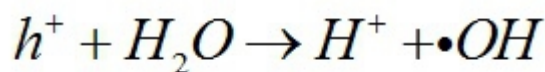
Pokud je materiál s fotokatalytickými vlastnostmi vystaven světelnému záření určité vlnové délky, povrch materiálu se aktivuje a proběhne fotokatalytická reakce. Z toho vyplývá, že pokud materiál není vystaven světelnému záření, nebo je vystaven záření o jiné vlnové délce, reakce neproběhne.

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 $\bullet OH$, které mají vysoký oxidační potenciál.

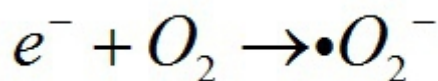


(díra "rozloží" vodu na vodíkový proton a hydroxylový radikál)

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.

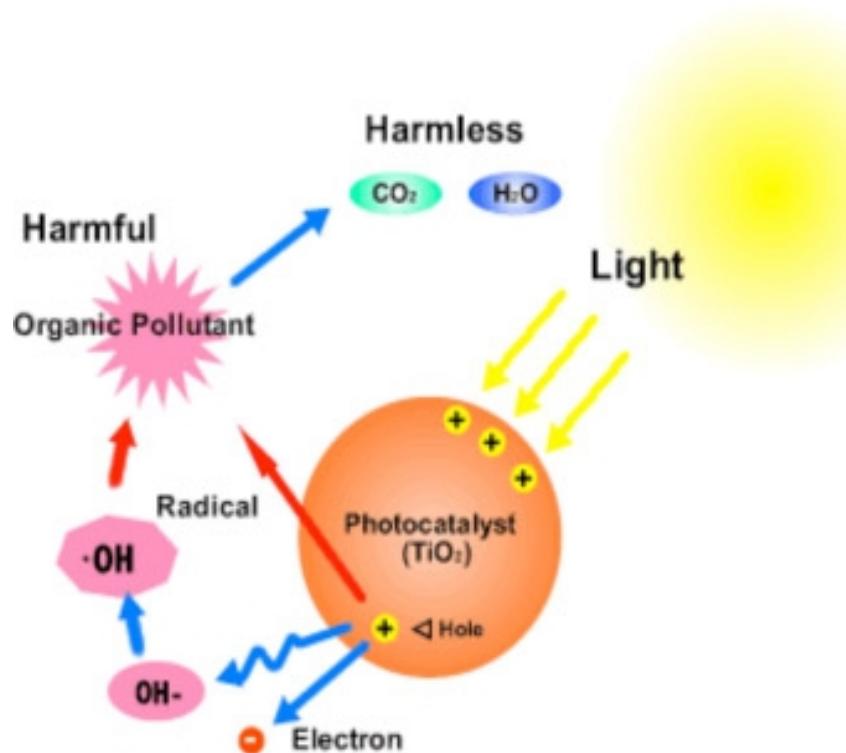
Elektrony vznikající ve formě páru elektron-díra také reagují. Jelikož je snadnější redukovat kyslík než vodu, naváží se tyto elektrony na vzdušný kyslík, který se redukuje za vzniku aniontu superoxidového radikálu O_2^- .



(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.

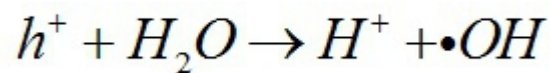


Obrázek 10: Fotokatalytický rozklad organické látky pomocí TiO₂

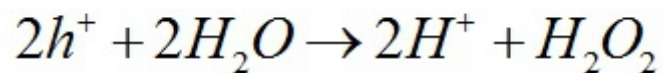
Na fotokatalyzátoru probíhají dva typy reakcí, oxidace a redukce.

UV záření + fotokatalyzátor → vytvoření páru elektron-díra (e⁻ h⁺)

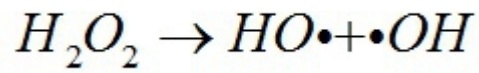
Oxidace:



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

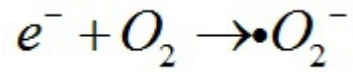


(díry "rozloží" vodu na peroxid vodíku)

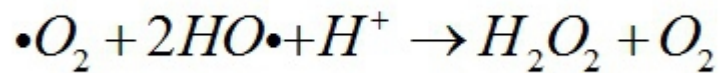


(peroxid vodíku se rozloží na dva hydroxylové radikály)

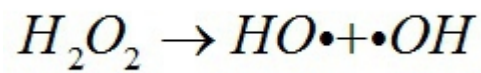
Redukce:



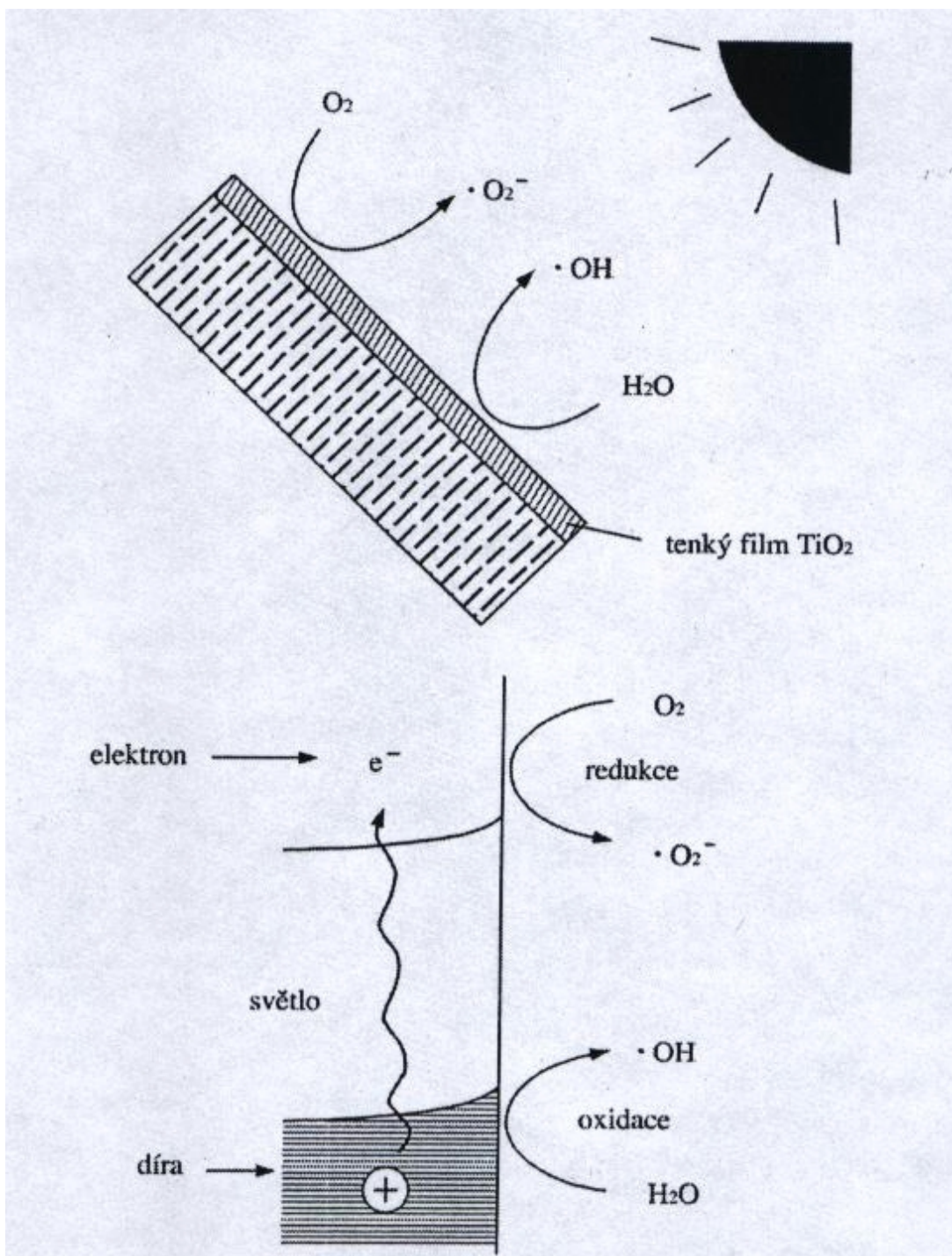
(elektron se naváže na molekulu kyslíku, vznikne superoxidový radikál)



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



(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 (O_3), čpavek (NH_3), sirovodík (H_2S)
- chlorované uhlovodíky (např. CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , C_2HCl_3 , C_2Cl_4)
- dioxiny, chlorbenzen, chlorfenol
- jednoduché uhlovodíky (např. CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, CH_3COOH , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_2H_4 , C_3H_6)
- 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 freeze-drying. 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: http://en.wikipedia.org/wiki/Zeta_potential

Van der Waalovy síly. In: Wikipedia: the free encyclopedia [online].

San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001

Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waalovy_s%C3%ADly

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.

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

Richard Dvorsky^{1,3}, P. Praus², L. Svoboda², D. Matýšek⁴, T. Dropa⁵, J. Trojková¹, K. Šollová

^{1,4}VŠB-Technical University of Ostrava, Czech Republic

¹Department of Physics, ²Department of Chemistry, ³Regional Materials Science and Technology Centre,

⁴Institute of Clean Technologies for Mining and Utilization of Raw Materials for Energy Use

⁵The National Institute for Nuclear, Chemical and Biological Protection, Czech Republic

E-mail: richard.dvorsky@vsb.cz, Tel: +420 731 186 696

ABSTRACT

The method of effective creation of ZnS thin layer on the carrier silicon nanoparticles surface via the reactive synthesis on the interface of solid-gas reactants was presented. The crucial step, which led to significant enlargement of the reaction interface on the surface of carrier nanoparticles, was the vacuum sublimation, controlled so that the sublimate formed into simple lamellae where the free reaction surface was least impaired by the mutual shielding of the particles. The final material is, thanks to its relatively high specific surface area of $154,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ usefull for photocatalytic applications, especially in a dry environment.

Keywords: nanoparticle, silicon, ZnS, core-shell, photocatalytic, vacuum freeze-drying

1 INTRODUCTION

For easy handling in some practical processes, active nanoparticles are usually deposited on surfaces of larger carrier particles [1-2]. In our previous work [3-6], the particles of montmorillonite with a mean size of 300 nm served as carriers for individual photocatalytic ZnS nanoparticles, prepared by precipitation in the presence of CTAB surfactant, limiting their size to less than 4 nm. In this subsequent work, we present the first results of an alternative method of creating a thin ZnS shell on silicon nanoparticles via the reactive synthesis on the interface of solid $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ shell and gaseous H_2S .

2 METHOD OF Si NANOPARTICLES COVERAGE BY ZnS SHELL IN SOLID-GAS REACTION

The carrier Si nanoparticles in an aqueous dispersion had the maximum size fraction at 56,6 nm, as found by the integration of 100 DLS (dynamic light scattering)

measurements and checked by the TEM image analysis. Then, the appropriate amount of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ reactant was added to dissolve in the dispersion which, for the given total area of Si- H_2O interface, produces the desired thickness of the future ZnS shell. After intense sonication and rapid freezing, the dispersion solution was desiccated by controlled vacuum freeze-drying [7-9]. The surface temperature during the sublimation was adjusted to $-23 \text{ }^\circ\text{C}$ to enable self-organization of the sublimate into mostly single-layer lamellar agglomerates of Si nanoparticles with a thin $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ reactant coating, see Figure 1.

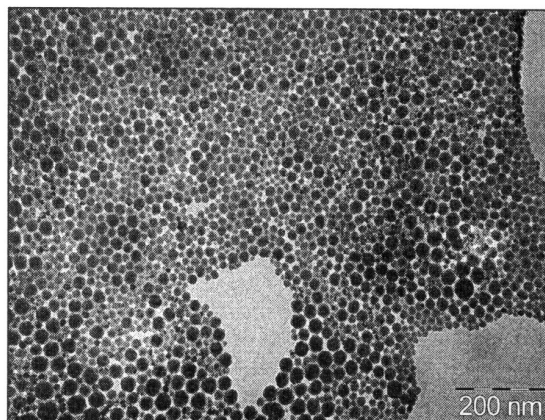


Figure 1: TEM micrograph of lamellar agglomerates of Si nanoparticles with a thin coating of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ reactant after vacuum-freeze drying at $-23 \text{ }^\circ\text{C}$ (TEM Jeol JEM 1230, 80 kV).

This intermediate lamellar product was exposed to gaseous hydrogen sulphide in a flow mode for 48 hours, so that the whole $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ layer reactively converted to the ZnS coating of silicon carrier particles. Figure 2 shows the external structure of lamellar agglomerates of core-shell nanoparticles Si(ZnS) depicted by a scanning electron microscope (SEM).

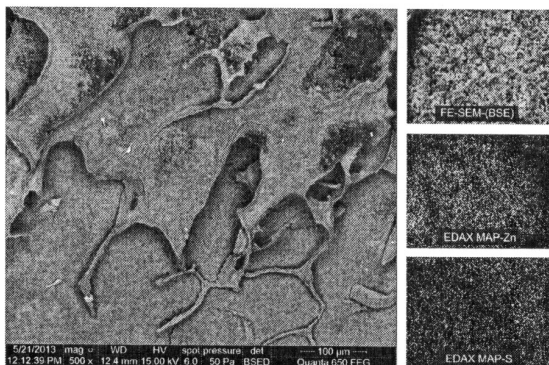


Figure 2: SEM micrograph of lamellar aggregates of core-shell Si(ZnS) nanoparticles and their EDAX (energy dispersive spectroscopy microanalysis mapping) confirming the presence of the two elements of Zn and S in the ratio and with the distribution corresponding to ZnS.

On the right side of Figure 2, there is the result of the energy dispersive microanalysis mapping, detecting the two elements of Zn and S in the ratio and with the distribution indicating the dominant presence of ZnS. Thus produced lamellar nanostructures were further deagglomerated via strong sonication in demineralized water. The obtained nanodispersion was then, like the original dispersion of the pure silicon, analyzed by DLS. The comparison of the two particle size distributions, shown in Figure 3, enables to determine the shell thickness through the extent and the character of the change between them [10].

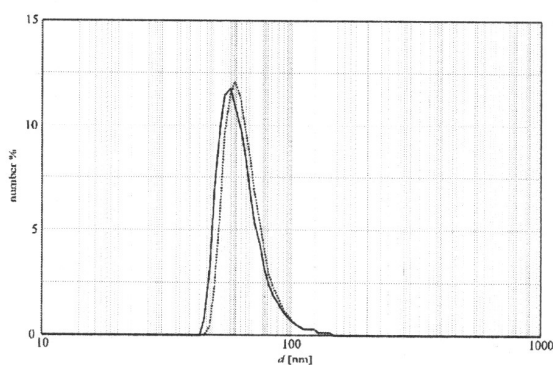


Figure 3: Comparison of particle size distributions according to the diameter d , measured by DLS (dynamic light scattering). The solid line corresponds to the original distribution of pure silicon carrier particles with the maximum at $d = 56$ nm, the dashed line represents the distribution of compound core-shell Si(ZnS) particles with the maximum at $d = 59$ nm.

The analysis of the size distributions based on the method introduced in [11] leads to the thickness of the ZnS

shell on the Si core particles between 2 and 3 nm. In addition, transmission electron microscopy (TEM) image was also taken, see Figure 4.

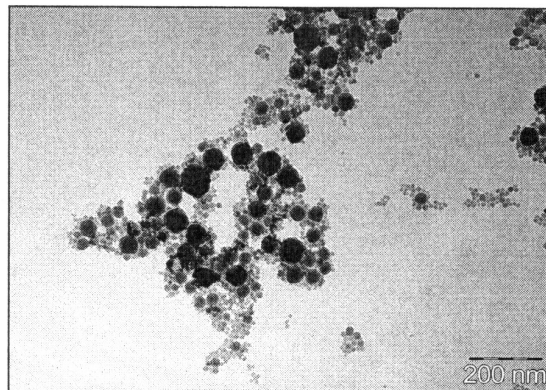


Figure 4: TEM micrograph of core-shell Si(ZnS) nanoparticles after ultrasonic dispersion in demineralised water, application to a carbon-coated microscope grid and drying. (TEM Jeol JEM 1230, 80 kV)

Similarly to the $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ coating in the first picture in Figure 1, the TEM image of the ZnS shell in Figure 4 is also rather indistinct. However, after performing the image analysis of the larger particles in Figure 4 and further pictures, the shell thickness was estimated about 4 nm. This significantly exceeds the values derived by the analysis of the change in the size distribution obtained by DLS. The disparity is partly due to inaccuracies in the estimates based on TEM image analysis, but the dominant part of the deviation is most likely caused by the natural presence of SiO_2 surface nano-layer on the original Si particles in an aqueous environment, which is indiscernible from the added ZnS shell in TEM. Therefore, to determine the real thickness of the ZnS shell, we rather rely on the results obtained by the analysis of the size distribution transformation due to the $\text{Si} \rightarrow \text{Si}(\text{ZnS})$ process.

3 CONCLUSIONS AND FUTURE DIRECTIONS

The presented results confirmed that the above described method is effective to create a ZnS thin layer on the surface of carrier silicon nanoparticles via the reactive synthesis on the interface of solid and gaseous reactants. The crucial step, which led to significant enlargement of the reaction interface on the surface of carrier nanoparticles, was the vacuum sublimation, controlled so that the sublimate formed into simple lamellae where the free reaction surface was least impaired by the mutual shielding of the particles. The final material is, thanks to its relatively high specific surface area of $154,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, advantageously

applicable to photocatalysis, especially in a dry environment.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the project "Regional Materials Science and Technology Centre - Feasibility Program" (LO1203) and the project Pre-seed VŠB-TUO II - Materials (CZ.1.05/3.1.00/14.0320).

REFERENCES

- [1] Kickelbick G, Liz-Marzán L.M, in: Nalwa H.S. (Eds.) (2009) *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 2*, American Scientific Publishers, 199–204.
- [2] Lai S, Suk J.S, Pace A, Wang Y, Yang M, Mert O, Chen J, Kim J, Hanes J (2011) Drug carrier nanoparticles that penetrate human chronic rhinosinusitis mucus, *Biomaterials* 32: 6285-6290
- [3] Sheikh F.A, Barakat N.A.M, Kanjwal M.A, Aryal S, Khil M.S, Kim H.Y (2009) Novel self-assembled amphiphilic poly(ϵ -caprolactone)-graftedpoly(vinylalcohol) nanoparticles: hydrophobic and hydrophilic drugs carrier nanoparticles, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 20: 821–831
- [4] Praus P, Dvorsky R, Kozak O (2011) Precipitation of ZnS nanoparticles and their deposition on montmorillonite, *Advanced Science, Engineering and Medicine* 3: 113–118
- [5] Praus P, Dvorsky R, Horníková P, Pospíšil M, Kovář P (2012) Precipitation, stabilization and molecular modeling of ZnS nanoparticles in the presence of cetyltrimethylammonium bromide, *Journal of Colloid and Interface Science* 377: 58–63
- [6] Praus P, Dvorsky R, Kovář P, Trojcková J (2012) Stabilization of ZnS nanoparticles in micellar dispersion of cetyltrimethylammonium bromide, *Acta Chimica Slovenica* 59: 784–788
- [7] Dvorsky R, Praus P, Trojcková J, Študentová S, Luňáček J (2012) Cavitation Deposition of ZnS Nanoparticles into Composite with Montmorillonite Particles, 4th International Conference NANOCON 2012 (Brno 23-25 October 2012), Conference Proceedings Book (ISBN 978-80-87294-35-2) 39-43
- [8] Dvorsky R: Způsob přípravy vláknitých a lamelárních mikrostruktur a nanostruktur řízeným vakuovým vymrazováním kapalinové disperze nanocástic, CZ Patent: 303513
- [9] Dvorsky R: A Method of Preparation of Lamellar Nanostructural Materials by Means of Controlled Vacuum Freeze-Drying of Liquid Dispersion of Nanoparticles or Submicron Particles, international PCT Patent: WO2013029576
- [10] Dvorsky R, Trojcková J, Luňáček J, Piksová K, Černohorský O (2011) Synthesis of Inorganic Nanofibers and Lamellar Structures with Large Specific Surface by Means of Controlled Vacuum Freeze-Drying Process, 3th International Conference NANOCON 2011 (Brno 21-23 September 2011) , Conference Proceedings Book (ISBN 978-80-87294-27-7) 58-63
- [11] Dvorsky R, Trojcková J, Praus P, Luňáček J (2013) Analysis of mechanisms of composite particles modification in liquid dispersions, *Materials Research Bulletin* 48: 2286-2288