

Příprava a depozice nanočástic metodou elektrorozprašování – [ER]

(Jiří Maršálek, Ladislav Konopka)

1. Úvod

Nanočástice s úzkou distribucí velikostí částic nacházejí široké uplatnění v různých aplikacích. Příprava takových nanočástic definované kvality ovšem není jednoduchá. Během průmyslové výroby dochází často k aglomeraci, koagulaci, spékání a dalším problémům, jež rozšiřují velikostní distribuci, popř. mění tvar nanočástic. Metoda elektrorozprašování je perspektivní technika pro přípravu a depozici nanočástic na velké plochy. Mezi její hlavní přednosti patří její nenáročnost na stavbu zařízení, jednoduchost přípravy, a hlavně schopnost vyrábět řízeně nanočástice v rozmezí 5 až 1000 nm s úzkou distribucí velikostí.

2. Teorie

Základním principem elektrorozprašování je aplikace elektrického pole vysokého napětí na vodivou kapalinu obsahující rozpuštěnou látku či v některých případech rovnou dispergované nanočástice. Tento roztok je dávkován skrze kovovou/vodivou kapiláru, která slouží jako jedna z elektrod. V ideálním případě dosáhne roztok špičky kapiláry a vytvoří zde tzv. Taylorův kužel, který ze svého vrcholu vytvoří trysku, jež vystřeluje nabitě mikroskopické kapky. Během letu těchto kapek dochází k odpařování přítomného rozpouštědla a tedy i ke snižování objemu a povrchu kapky a k následnému nárůstu hustoty náboje na jejím povrchu. V momentě kdy odpudivé síly mezi náboji na povrchu kapky překročí síly povrchového napětí, dojde k tzv. Columbovské repulzi při které se kapka rozdělí na menší kapénky. Tento jev se opakuje, dokud kapénka nedoletí na spodní elektrodu nebo dokud se neodpaří dostatečné množství rozpouštědla, což způsobí vznik pevné fáze. Během tohoto děje nedochází k aglomeraci vznikajících kapének vlivem odpudivých sil stejně nabitých povrchů kapének. Odpařováním rozpouštědla během letu dochází k zakoncentrování rozpuštěné látky až na nanočástice.

Maximální náboj, který může nést sférická částice o poloměru r , je popsán rovnicí (1)

$$q^2 = 64 \cdot \pi^2 \cdot \varepsilon \cdot \gamma \cdot r^3, \quad (1)$$

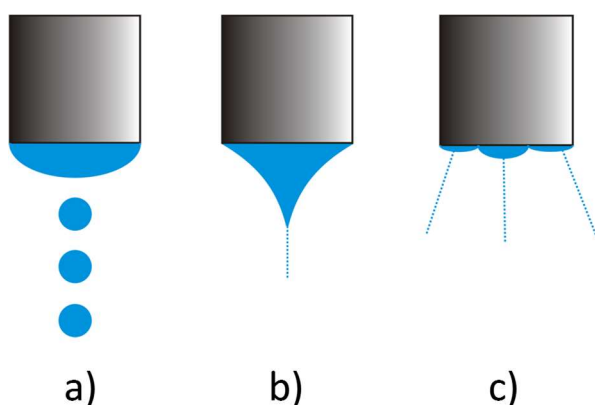
kde q je množství náboje na povrchu kapky, ε je permitivita prostředí (kapky), γ je povrchové napětí kapaliny a r poloměr.

Během tvorby kapek může být pozorováno několik módů sprejování – tedy tvarů menisku kapaliny na konci kapiláry. Tyto módy významným způsobem ovlivňují výslednou velikost a polydisperzitu vytvářených kapének. Je tedy žádoucí nastavit patřičný mód pro získání kvalitních nanočástic a ten zachovávat po celou dobu trvání experimentu. Jednotlivé

módy se liší procesem vytváření menisku kapaliny a následným vytvářením sprejovací trysky. Je nutné podotknout skutečnost, že přechody mezi jednotlivými módy nejsou zcela jednoznačné z důvodu lokálních nestabilit. Následující sprejovací módy jsou charakterizovány v pořadí, v jakém se vyskytují při zvyšování napětí elektrického pole při zachování konstantního průtoku sprejovaného roztoku kapilárou.

První skupina módů nevykazuje kontinuální tok kapaliny z menisku. Tato skupina se skládá z dripping, mikrodripping, spindle a přerušovaného cone-jet módu. Dripping mód (Obr. 1a) jako zástupce této skupiny je typický pro produkci stejně velkých kapének, generovaných s nízkou frekvencí a průměrem větším než je průměr kapiláry. Relativně nízká frekvence produkce společně s velkou polydisperzitou činí tuto skupinu módů nepoužitelnou pro výrobu kvalitních nanočástic.

Pulzační módy se projevují kontinuálním tokem kapaliny z menisku. Cone-jet mód neboli mód s Taylorovým kuželem (Obr. 1b) je nejčastěji používaným módem při elektrorozprašování. Jedná se o velice stabilní mód, který produkuje velice úzkou distribuci aerosolových kapének. Meniskus tohoto módu se vyznačuje kuželovým profilem, na jehož



vrcholu se vytváří tryska, jež následně emituje vlivem elektrických sil nabitě kapénky, které se díky Coulombovské repulzi rychle rozpadají na menší aerosolové kapénky stejné velikosti. S dále rostoucím napětím dochází k častějším projevům nestabilit v Taylorově kuželu, jež vedou k vytvoření dalších trysek, které generují kapénky. Tento mód s rozvětvenými tryskami, tzv. multi-jet mód (Obr. 1c) generuje velice malé kapénky, jež jsou ovšem vlivem nestability polydisperzní. Pro všechny experimenty se budeme snažit nastavit cone-jet mód.

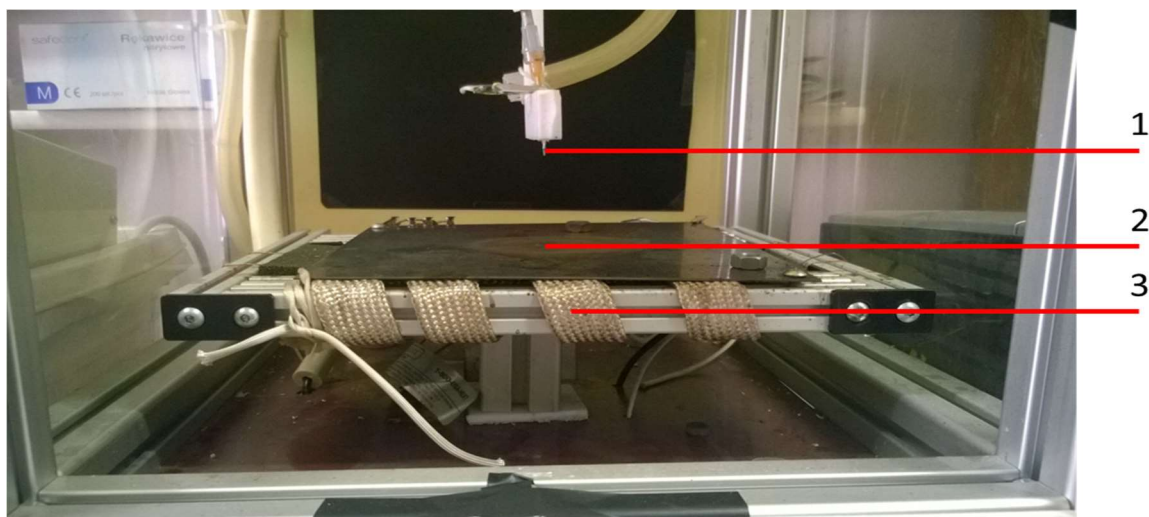
Obr. 1: Módy sprejování: a) Dripping mód, b) Cone-jet mód, c) Multi-jet mód

3. Cíle práce

1. Příprava roztoků a substrátů pro sprejování dle zadání (koncentrace, materiál).
2. Zjištění parametrů pro získání jednotlivých módů sprejování.
3. Nanesení vrstev nanočástic na substráty při různých teplotách.

4. Popis zařízení

Zařízení se skládá ze tří ovládacích prvků (zdroj vysokého napětí, pístová pumpa, regulátor pro řízení elektrického ohřevu) a sprejovacího prostoru. Stručná charakteristika sprejovacího prostoru (viz Obr. 2).



Obr. 2: Sprejovací prostor: 1 – Jehla, 2 – Uzemněná protielektroda, 3 – Topné pásy

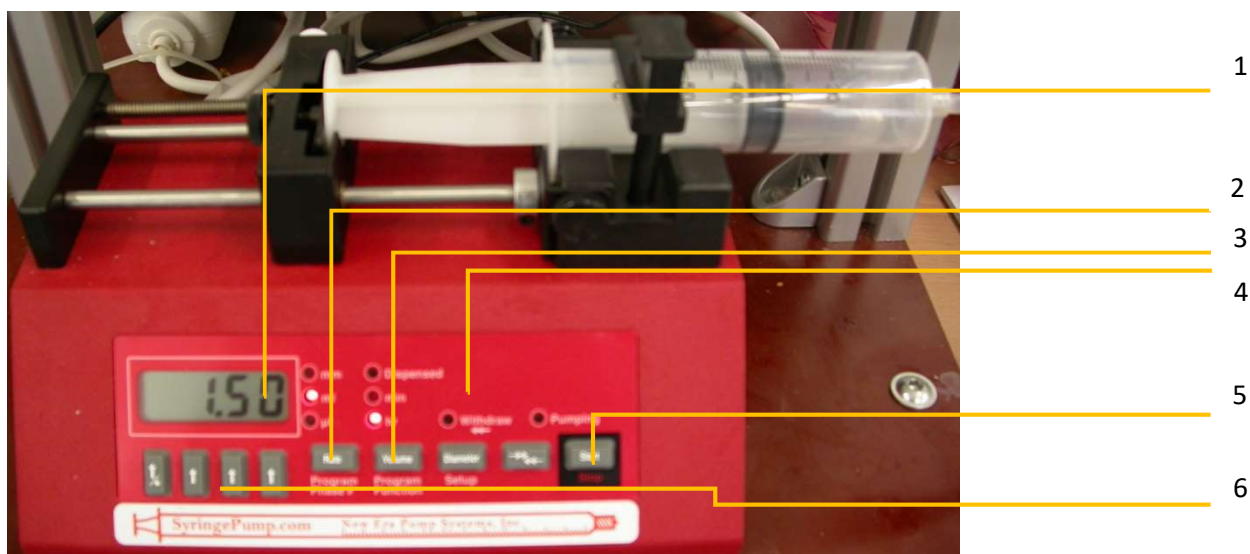
5. Postup práce

5.1. Příprava roztoku

Pro práci si připravte 20 ml roztoku dle zadání asistenta (roztok Titanium-isopropoxidu v isopropanolu nebo roztok octanu manganatého v etanolu). Před zahájením experimentu doneste vedoucímu ukázat vypočtené množství látky potřebné pro přípravu roztoku. Titanium isopropoxid je kapalina, jež reaguje s vodou za vzniku oxidu titaničitého, proto se snažíme láhev s Titanium-isopropoxidem co nejméně vystavovat okolní vlhkosti. Octan manganatý je krystalická látka rozpustná v etanolu. Pro urychlení rozpouštění se doporučuje roztok lehce zahřát a neustále míchat. Připravený roztok nasajeme do injekční stříkačky.

5.2. Příprava pumpy

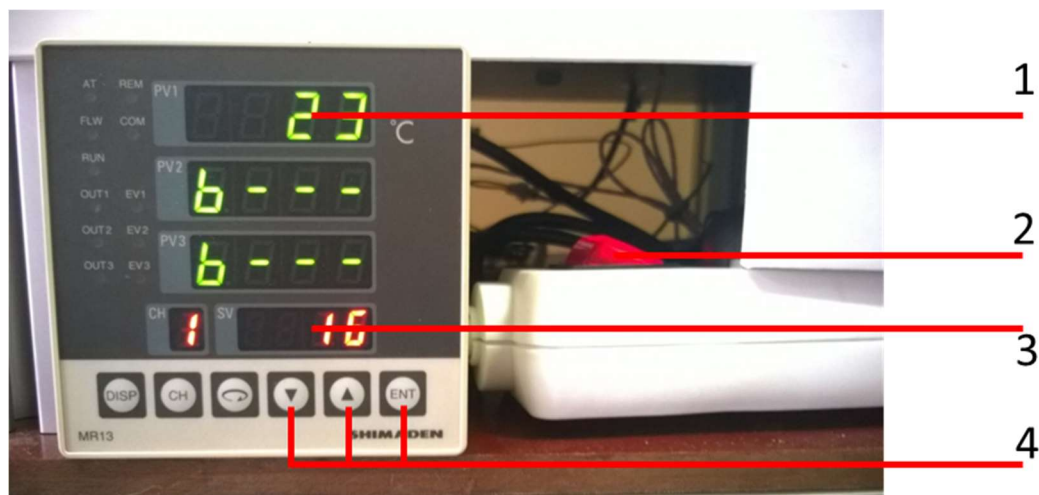
Připravený roztok v injekční stříkačce umístěte do držáku pístové pumpy. Zajistěte injekci pevně ze shora, aby nedocházelo k posunování. Posunovací část pumpy nastavte ke konci výtlačné části injekce. Na výstup z injekce připojte kapiláru, jež vede ke sprejovací jehle. Zkontrolujte, zda je jehla čistá, bez usazenin. Zapněte aparaturu vypínačem umístěným vedle regulátoru teploty. Zmáčkněte a přidržte tlačítko „Start“ do té doby, dokud z konce sprejovací jehly nezačne téci roztok. Pokud se v kapiláře vyskytnou bubliny, postup opakujte, dokud nedojde k jejich odstranění (roztok z jehly proudí kontinuálně). Roztok zachytávejte do Petriho misky, kterou dočasně umístíte pod jehlu. Nastavte dávkovací průtok roztoku v rozmezí 0,1 - 1 ml/h. Tlačítka 2 a 6 dle Obr. 3 nastavíte zadanou hodnotu průtoku.



Obr. 3: Pístová pumpa; 1 – Display, 2 – Nastavení průtoku dávkování, 3 – Nastavení objemu dávkování, 4 – Nastavení průměru injekční stříkačky, 5 – Start/Stop (delším přidržením dočasně zrychlíte dávkování), 6 – Nastavení číslice nad tlačítkem

5.3. Temperace elektrody a substrátu

Na regulátoru (Obr. 4) nastavte teplotu dle zadání a vyčkejte jejího dosažení. Nastavení teploty se provádí na regulátoru SHIMADEN stisknutím a přidržením tlačítek se symboly šipek a potvrzením hodnoty stiskem tlačítka ENT. Od této chvíle si musíte dávat pozor, abyste se nedopatřením nepopálili o topné pásy. Pomocí pinzety uložte substrát pod jehlu.



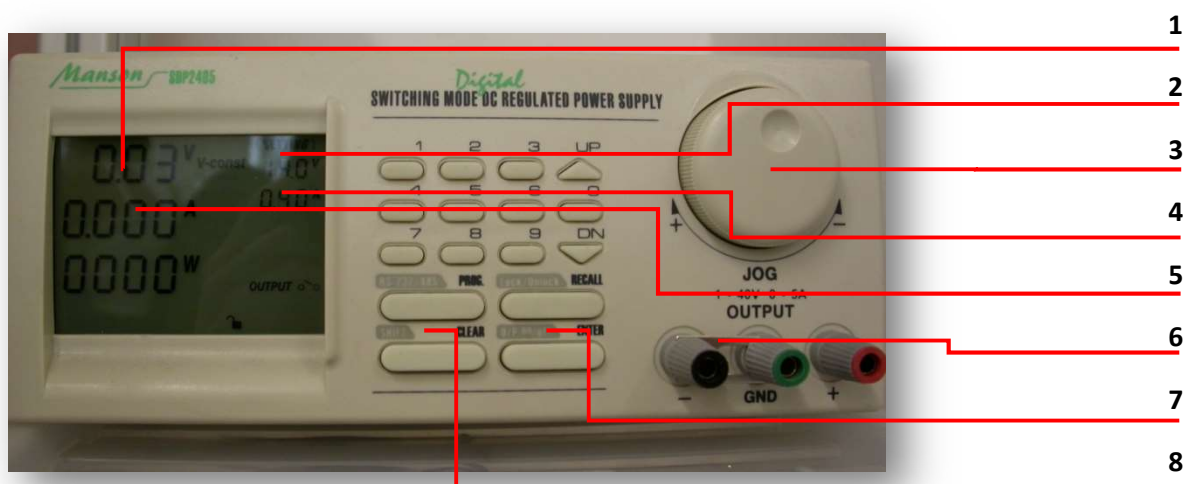
Obr. 4: Regulátor elektrického ohřevu SHIMADEN; 1 – Teplota elektrody, 2 – Hlavní vypínač aparatury, 3 – Požadovaná teplota, 4 – Ovládací tlačítka regulátoru

5.4. Elektrosprejování

Zdroj napětí se spouští společně s celou aparaturou hlavním vypínačem vedle regulátoru teploty. Po prvním zapnutí hlavního spínače je zdroj (Obr. 5) v nastavovacím režimu, ve kterém prozatím není nastavené napětí přivedeno na výstupní svorky. Zkontrolujte, zda nastavení proudu na displeji nepřesahuje hodnotu 0,4 A, pokud ano, zavolejte asistenta. Otočným kolečkem nastavte napětí 5 V. Zkontrolujte správné barevné zapojení výstupních drátů ze zdroje do zesilovací krabice. Stlačením tlačítka „Clear“ a následným stlačením tlačítka „Enter“ aplikujete vysoké napětí mezi jehlu a vyhřívanou elektrodu (zvolené napětí bude přivedeno na výstupní svorky, jež vedou do zesilovací krabice). Zapněte dávkování roztoku pumpou krátkým stlačením tlačítka „Start“. Pomocí připraveného laserového ukazovátka zkontrolujte na konci jehly mód, ve kterém sprej aktuálně pracuje (viz. Obr. 1b). Zvyšováním/snižováním napětí popř. rychlosti dávkování lze mód měnit. Snažte se dosáhnout cone-jet módu (parametry pro jednotlivé módy zaznamenejte do protokolu). **Maximální nastavení napětí na zdroji nesmí překročit 14,5 V, jinak může dojít k poškození zesilovače napětí.** Vrstvu v cone-jet módu budete nanášet na substrát, který si připravíte, alespoň po dobu 10 minut. Pozorujte utváření vrstvy v podobě vznikající bílé (oxid titaničitý) popřípadě hnědé (oxid manganatý) skvrny na substrátu. Zesilovač napětí pracuje na vstupu v rozmezí 0-15 V (ze zdroje) a v tomto rozsahu lineárně vytváří na svém výstupu (ohříváná elektroda a jehla) napětí 0-10 kV. Hodnoty shrnuje tabulka 1. Výstupní proudy ze zesilovače jsou v řádech mikroampér, přes to může být tělesný kontakt s jehlou pod vysokým napětím nepříjemný. Vyhřívaná elektroda je uzemněná a umožňuje bezpečnou manipulaci se substrátem i během sprejování. Při manipulaci v rámci prevence před popálením od ohřevu elektrody používejte pinzetu.

Tab. 1: Zesílené napětí ze zdroje

Napětí na zdroji (V)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Napětí mezi elektrodami (kV)	0.67	1.24	1.80	2.37	2.93	3.50	4.07	4.63	5.20	5.76	6.33	6.89	7.46	8.03



Obr. 5: Zdroj vysokého napětí; 1 – Aktuální napětí na výstupních svorkách (6), 2 – Požadované napětí na výstupních svorkách (nastavitelné regulačním kolečkem - 3), MAXIMÁLNĚ 14.5 V, 3 – Regulace napětí, 4 – Požadovaný proud na výstupních svorkách. MAXIMÁLNĚ 0.4 A, 5 – Aktuální proud na výstupních svorkách (6), 6 – Záporný (spojený se zemí) a kladný výstup ze zdroje, 7 – Enter, při Clear On/Off (4 => 7 zapnutí/vypnutí proudu pro zesilovač), 8 – Clear

5.5. Příprava substrátu

Z hliníkové fólie si vystříhnete 4 čtverce o straně délky 6 cm. Pokuste se čtverce co nejvíce vyrovnat, aby byly dokonale hladké. Jednotlivé čtverce (substráty) budou sloužit k následné depozici nanočástic. Jeden takto připravený substrát položte na vyhřívanou elektrodu a po stranách zajistěte pomocí závaží tak, aby jehla byla nad středem substrátu.

5.6. Výměna substrátu / Vypnutí

Substrát lze měnit i během sprejování v případě, že bylo zadáno nanášet vrstvu za různých teplot. Není třeba zastavovat dávkování, stačí vyčkat na dosažení požadované teploty a po té umístit nový substrát. V případě jakékoliv manipulace s jehlou popřípadě při výměně sprejovacího roztoku je nutné především vypnout zdroj napětí opětovným stisknutím tlačítka „Clear“ a následným stlačením tlačítka „Enter“ na zdroji napětí. Předchozí roztok v kapiláře je nutno odsát a po té kapiláru propláchnout novým roztokem viz bod č. 2 tohoto návodu.

POZOR: Na jehlu a roztok v kapiláře a tedy i injekci lze sáhnout až po vybití kondenzátorů v zesilovači, což trvá přibližně 2 minuty po odpojení přívodu elektřiny do zesilovače. Aparaturu společně s topením vypínáte hlavním vypínačem, který se nachází u regulátoru teploty.

Po nanesení všech vrstev a vypnutí aparatury vyjměte injekci z pumpy, zbylý roztok vylejte do výlevky a do injekce naberte isopropanol popř. etanol. Propláchněte kapiláru (již není nutné umísťovat injekci do držáku, stačí ručně opatrně pomalu tlačít). Pod jehlu opět připravte kádinku na isopropanol/etanol a najímaný roztok z čištění opět vylejte do výlevky. Po propláchnutí kapiláry vyfoukněte s pomocí injekce zbytek tekutiny v kapiláře.

6. Zpracování výsledků

Pro charakterizaci vrstvy použijte skenovací elektronový mikroskop (SEM) nebo mikroskopii atomárních sil (AFM). Získané obrázky struktury přiložte do protokolu.

7. Bezpečnostní opatření

1. Zabraňte jakémukoliv kontaktu Titanium-isopropoxidu s vodou i vzdušnou vlhkostí. Láhev s chemikálií vždy po odebrání potřebného množství pečlivě uzavřete. Při pipetování titanium-isopropoxidu vždy používejte novou špičku.
2. Po zapnutí topení si dávejte pozor na kontakt s horkými topnými pásy a s celou vyhřívanou protielektrodou.
3. Po aplikaci vysokého napětí mezi elektrody se nedotýkejte sprejovací jehly. Po odpojení elektřiny přiváděné do zesilovače napětí nezapomeňte vyčkat 2 minuty, než se vybijí kondenzátory zesilovače. Až poté je možné manipulovat s jehlou, roztokem a injekční stříkačkou.
4. V rámci zachování kvalitní vrstvy je lepší nejprve vyjmout substrát s vrstvou a po té zastavit dávkování roztoku a odpojit přívod proudu do zesilovače.
5. Maximální limity zdroje napětí jsou 0,4 A a 14,5 V. Při regulaci za účelem dosažení správného sprejovacího módu tyto hodnoty nepřekračujte.

8. Kontrolní otázky před prací

1. Na jakém principu zařízení funguje?
2. Jaké rozlišujeme módy sprejování a jaký budete používat? Proč?
3. Jak se pouští ohřev elektrody a na co si máte dávat pozor?
4. Kdy můžete zapnout zdroj vysokého napětí? Jaké jsou bezpečné hodnoty napětí a proudu?
5. Kdy je bezpečné dotýkat se jehly substrátu a jiných částí zařízení?
6. Jak se nastavuje průtok sprejovaného roztoku?
7. Jak se nastavuje napětí na zdroji pro zesilovač?
8. Co sledujeme v průběhu experimentu?
9. Jaký je postup při ukončení práce?
10. Jaké napětí bude mezi elektrodami, když na zdroji nastavíte XY voltů?