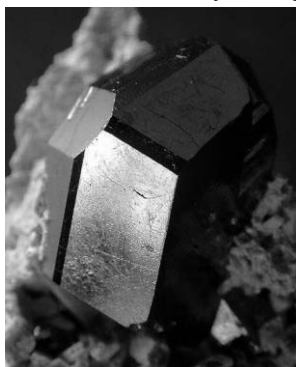


Stanovení fotoindukovaných vlastností (rozklad modelové látky Acid Orange 7)

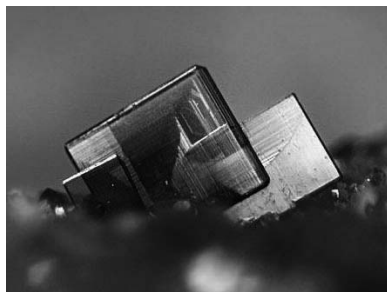
Oxid titaničitý TiO_2

Titan je sedmým nejrozšířenějším kovem v zemské kůře. V malém množství je obsažen ve většině minerálů a mezi jeho nejvýznamnější rudy patří ilmenit - (FeTiO_3 oxid železnato-titaničitý) a rutil (TiO_2 - oxid titaničitý). Titan je zastoupen i na měsíčním povrchu – horniny, které získala mise Apollo 17 obsahují přibližně 12 % TiO_2 .

Prakticky nejvýznamnější sloučeninou titanu je oxid titaničitý (TiO_2). Jedná se o velmi stabilní sloučeninu s teplotou tání 1870°C , která se v přírodě nachází ve třech krystalických modifikacích, kterým odpovídají 3 různé minerály – rutil, anatas a brookit. [1-4]



*Obr.1 Přírodní podoba
rutilu[5]*



Přírodní podoba anatasu [6]



Přírodní podoba brookitu [7]

Vlastnosti tenkých vrstev TiO_2

Nejvýznamnějšími vlastnostmi tenkých vrstev oxidů titanu TiO_2 jsou:

1. poměrně vysoká tvrdost,
2. vynikající odolnost proti otěru,
3. vynikající odolnost proti korozi,
4. nízký koeficient tření,
5. transparentnost,
6. chemická inertnost,
7. možnost vytvářet nestechiometrické sloučeniny v širokém rozsahu,
8. polovodičová vodivost,
9. vybrané optické vlastnosti – transmise ve viditelné oblasti a reflexe v infračervené oblasti spektra [8],
10. fotokatalytické vlastnosti a superhydrofilita [9].

Tyto vlastnosti lze využít v řadě praktických aplikací. Tenké vrstvy TiO_2 se dnes používají jako dekorální, ošetruvzdorné, antifrakční a mechanicky odolné povlaky.

Třebaže tenké vrstvy TiO_2 již umožnily realizovat řadu aplikací, možnosti povlaků ještě nejsou zdaleka vyčerpány. Vlastnosti nestechiometrických TiO_2 vrstev nejsou zatím uspokojivě prostudovány. To úzce souvisí s tím, že každé kombinaci parametrů depozičního procesu odpovídají určité vlastnosti vytvářených vrstev. Změna některého depozičního parametru může silně ovlivnit nejen plazmochemické procesy probíhající v depoziční nádobě, ale i kondenzaci částic na substrátu. Důsledkem takové, někdy velmi nepatrné, změny může být značná změna vlastností vytvářených vrstev. Z toho je patrná obtížnost optimalizace vlastností vrstev, jejich reprodukovatelné přípravy a nemožnosti jednoduchého přenesení technologického postupu z laboratorního zařízení do velkého průmyslového zařízení. Tyto klíčové problémy přípravy tenkých vrstev lze řešit jedině na základě detailního studia a pochopení fyzikálních procesů probíhajících v depoziční nádobě, včetně procesů probíhajících na substrátu [10].

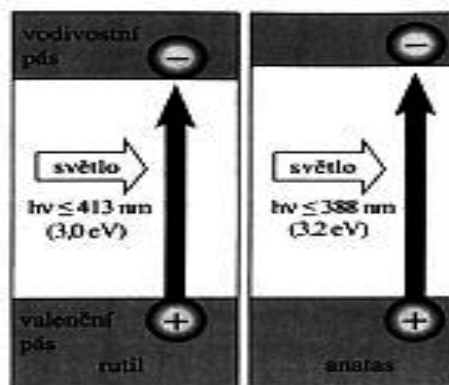
Pojem systém tenká vrstva – substrát se zavedl v okamžiku, kdy se tloušťka materiálu snížila natolik, že poměr povrchu k objemu značně vzrostl. Tehdy začaly mít podstatný vliv na vlastnosti této vrstvy povrchové děje, které se diametrálně odlišují od stavů vnitřních. Z tohoto důvodu je třeba vrstvu i substrát zkoumat jako systém, neboť vlastnosti substrátu (fázové a chemické složení, pnutí, mikrostruktura, homogenita atd.) mají výrazný vliv na konečné vlastnosti systému tenká vrstva – substrát. Z toho vyplývá, že je třeba sledovat nejen kvalitu samotné tenké vrstvy, ale i děje, které jsou depozičními, popř. předdepozičními procesy v substrátu iniciovány [11].

Fotokatalytické vlastnosti a hydrofilita TiO_2 vrstev

Během fotokatalytické reakce vrstva TiO_2 absorbuje UV záření a dochází k vygenerování párů elektron-díra. Vzniklé páry mohou následně reagovat s kyslíkem, přítomným v zemské atmosféře a vodou (vzdušnou vlhkostí), za vzniku hydroxylových radikálů ($\bullet\text{OH}$) a superoxidových aniontů ($\bullet\text{O}_2^-$), které způsobí rozklad přítomných organických látek (heterogenní fotokatalýza). Vzniklé páry elektron-díra mohou také přímo rozkládat látky absorbované na povrchu fotokatalyzátoru (homogenní fotokatalýza) [12]. Důsledkem absorpce UV záření TiO_2 fotokatalyzátorem je, kromě výše zmíněného rozkladu organických látek, také reakce vedoucí k tvorbě povrchových OH skupin. Přítomnost OH skupin zvyšuje povrchovou energii, což vede ke zvýšení hydrofility povrchu. [13]

Oxid titaničitý, který má strukturu anatasu, vykazuje vyšší fotokatalytickou aktivitu než ostatní formy TiO_2 . Jedna z příčin spočívá v rozdílech struktur energetických pásů. Energie zakázaného pásu pro polovodič určuje minimální energii světla požadovanou k tomu, aby bylo možné vybudit elektrony z valenčního pásu do pásu vodivostního. Pro oxid titaničitý ve formě anatasu je tato energie 3,2 eV (elektronvolt), což odpovídá UV světlu o vlnové délce 388 nm, zatímco energie zakázaného pásu pro formu rutilu je 3,0 eV, což odpovídá UV světlu o vlnové délce 413 nm viz obr. 7. V technické terminologii označuje energie zakázaného pásu pro polovodič minimum energie potřebné k přeskočení elektronů z valenčního pásu do pásu vodivostního, což může vyvolat vznik elektrické vodivosti (fotokonduktivity). Ve valenčním pásu vznikají tzv. „díry“, které jsou způsobeny nepřítomností elektronů. Tyto díry mohou

reagovat s vodou a vytvořit tak vysoce reaktivní hydroxylový radikál ($\cdot\text{OH}$). Díry i hydroxilové radikály jsou velmi silná oxidační činidla.



Obr.2 Energetický diagram pro TiO_2 a důležité elektrochemické potenciály [12]

Fotokatalytická reakce začíná vystavením oxidu titaničitého světlu a probíhá vždy za přítomnosti vzdušného kyslíku. Poté, co je světlo absorbováno oxidem titaničitým, vznikají dva typy nosičů nábojů – elektrony (e^-) a díry (h^+). Ve vodivých materiálech, tzn. v kovech, jsou tyto páry nábojů bezprostředně rekombinovány. Na polovodičích jako je TiO_2 však existují po delší časové období. Poměr rychlosti rekombinace elektronů a děr k rychlosti tvorby párů elektron – díra je dobrým indikátorem maximální účinnosti fotokatalytického rozkladu přiléhajících (adsorbovaných) molekul vody (vzdušná vlhkost). Když jsou tyto adsorbované molekuly zoxidovány děrami, vytváří se hydroxilové radikály ($\cdot\text{OH}$). Tyto radikály pak mohou reagovat s organickými sloučeninami, vytvářejíce z počátku volné radikály (nestabilní molekuly, které mají jeden nespárovaný elektron). Přítomný molekulární kyslík má také nespárované elektrony, a proto ochotně reaguje s těmito volnými radikály. Vytváří organické peroxidové radikály, které k tomu, že obsahují nespárovaný elektron, obsahují nyní také dva kyslíky, a mohou se tudíž účastnit řetězových reakcí a rozkládat organické materiály [12].

Zadání:

U tenkých vrstev TiO_2 deponovaných metodou PECVD změřte rychlostní koeficient fotokatalytické degradace metodou rozkladu organického barviva AO7.

Pomůcky

- Organické barvivo ACID ORANGE 7 (AO7) o koncentraci 0,035 mmol
- UV žárovka (výkon 13 W, vlnová délka 365 nm)
- magnetická míchačka
- UV/VIS spektrofotometr
- Petriho misky s víčky, pipeta, pinzeta, čisticí tampónky, uzavíratelné nádoby
- isopropylalkohol, destilovaná voda



Obr.3 Pětimístná magnetická míchačka

Postup

- Vzorky očistěte v parách isopropylalkoholu a osušte
- Vložte vzorky do Petriho misky s 25 ml organického barviva Acid Orange 7 a překryjte víčkem
- Misky se vzorky umístěte na magnetickou míchačku pod UV zářivku
- Po ukončení ozařování vzorky vyjměte z misek a roztok organického barviva přelijte pomocí pipety do uzavíratelných nádobek
- Odpařené množství roztoku barviva doplňte destilovanou vodou na původní množství 25 ml
- Na UV/VIS spektrofotometru změřte koncentraci rozloženého roztoku barviva a srovnajte ji s koncentrací původního roztoku AO7
- Z rozdílu koncentrací vypočítejte rychlostní koeficient fotokatalytické degradace

Výpočet fotokatalytické aktivity

Předpoklad: reakce je zpočátku reakcí 1. řádu, tzn. monomolekulární reakce, zanedbává se vliv meziproductů, které jak bylo prokázáno neabsorbují ve sledované oblasti spektra. [14]
Rychlost reakce je v takovém případě přímo úměrná koncentraci, viz. rovnice

$$\frac{dc}{dt} = -K_R \cdot c \quad (1)$$

kde K_R je hledaný rychlostní součinitel reakce a c je koncentrace. Po integraci dostáváme rovnici ve tvaru

$$\ln(c) = -K_R \cdot t + c_0 \quad (2)$$

kde c_0 je počáteční koncentrace. Řešením rovnice (37) je exponenciála

$$c = e^{-K_R \cdot t} + c_0 \quad (3)$$

Rovnice (2) je v semilogaritmických souřadnicích rovnicí přímky se směrnici K_R . Rychlostní součinitel je tedy dán výrazem

$$K_R = \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) \cdot \frac{1}{t} \quad (4)$$

Výsledný rychlostní součinitel r je normalizován na objem měřeného vodného roztoku AO V [dm^3], geometrickou ozařovanou plochu vzorku S [m^2] a intenzitu dopadajícího záření P [$\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$] a je vypočten dle rovnice

$$r = K_R \cdot \frac{V}{S \cdot P} \quad (5)$$

Použitá literatura

- [1] Kyoung-Ho A., Young-Bae P., Dong-Wha P., Kinetic and mechanistic study on the chemical vapor deposition of titanium dioxide thin films by in situ FT-IR using TTIP, 2003
- [2] [online] URL <[http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan_\(prvek\)](http://cs.wikipedia.org/wiki/Titan_(prvek))>[citováno 2007-05-07]
- [3] [online] URL <http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_dioxide>[citováno 2007-05-07]
- [4] Diebold, U., The surface science of titanium dioxide, Surface Science Reports, 2003, vol.48, s.53-229
- [5] [online] URL <<http://www.mineralienatlas.de/showpict.php?pict=Rutil-02-kapuldz.jpg>>[citováno 2007-06-09]
- [6] [online] URL <<http://www.mineralienatlas.de/showpict.php?pict=Anatas-005.jpg>> [citováno 2007-06-09]
- [7] [online] URL <http://www.mineralienatlas.de/showpict.php?pict=1165073113.Brookit_SW.jpg> [citováno 2007-06-09]
- [8] Musil J., Vyskočil J., Tenké vrstvy nitridu titanu, 1. vyd. Academia Praha, 1989
- [9] Fujishima A., Hasimoto K., Watanabe T., TiO_2 fotokatalýza, základy a aplikace, Silikátový svaz, 2002
- [10] Vacková T., Depozice tenkých vrstev TiO_x metodou PECVD, Diplomová práce TU v Liberci, 2004
- [11] Horáková M., Studium fotokatalytických vrstev na bázi oxidů titanu, Diplomová práce TU v Liberci, 2005
- [12] A. Fujishima, K. Hashimoto, T. Watanabe.: Fotokatalýza na TiO_2 - základy a aplikace; Český silikátový svaz, 2002, (přeloženo z anglického originálu TiO_2 Photocatalysis. Fundamentals and Applications)
- [13] Subedi D., P., Surface Modification of Polymers by Low Temperature Plasmas, Disertační práce, Masarykova univerzita Brno, 2002
- [14] A.J. Maira, K.L. Yeung, J. Soria, J.M. Coronado, C. Belver, C.Y. Lee, V. Augugliaro, Appl. Catal. B: Environ. 29 (2001) 327

