

Stanovení samočisticích schopností ozařovaného povrchu - odbourávání modelového barviva (azobarvivo) v kapalně a modelové mastnoty (kyselina stearová) v tuhé fázi

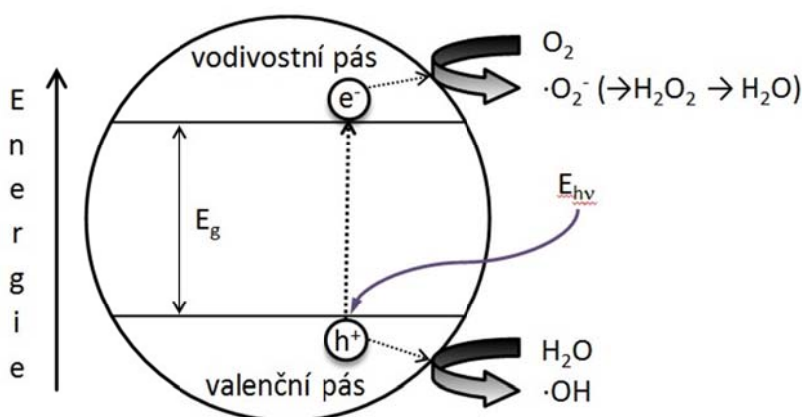
Cíle práce:

Cílem práce je stanovení fotoaktivity ozařovaného povrchu v kapalně a tuhé fázi pomocí dvou modelových látek

Teoretické základy:

Princip

Fotokatalýza je založena na absorpci záření vhodné vlnové délky v částici polovodiče - fotokatalyzátoru, čímž dochází k excitaci elektronu e^- z valenčního do vodivostního pásu, přičemž ve valenčním pásu zůstává kladný nosič náboje - díra h^+ . Schéma celého fotokatalytického procesu je znázorněno na obrázku č. 1.

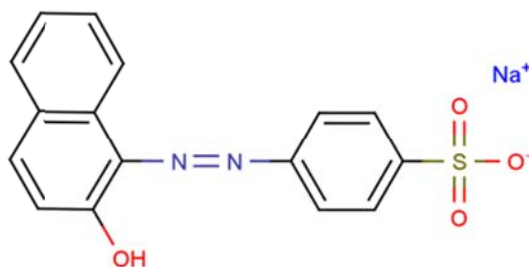


Obr. 1: Schéma fotokatalýzy na částici polovodiče

Energie dopadajícího záření $E_{h\nu}$ musí být minimálně rovna rozdílu energií vodivostního a valenčního pásu polovodiče E_g , přičemž redox potenciály tvořených elektronů a děr jsou úměrné tomuto rozdílu energií. Nosiče náboje poté mohou migrovat na povrch částice fotokatalyzátoru, kde reagují s látkami přítomnými v systému (naadsorbovanými na částici fotokatalyzátoru). Nejčastěji používaným polovodičem je oxid titaničitý v krystalické modifikaci anatas. Rozdíl energií jeho vodivostního a valenčního pásu je roven 3,2 eV, proto je k excitaci elektronů nutné záření o vlnové délce menší než 388nm (UV záření).

Odbourávání modelového azobarviva

Oranž II je azo-barvivo, které je významným polutantem odpadních vod v textilním průmyslu. Strukturální vzorec oranže II (někdy též Acid Oranž 7) je znázorněn na obrázku č. 2.



Obr. 2: Strukturální vzorec oranže II

Jeho oranžová barva je způsobena absorpcí světla s maximem v 485 nm. To umožňuje snadnou detekci oranže II pomocí absorpční spektrofotometrie. Koncentraci oranže II lze vypočítat z absorbance pomocí Lambert-Beerova zákona:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

c – koncentrace v $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 ε – molární absorpční koeficient v $\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$
 d – délka optické dráhy (kyvety) v cm

Oranž II je obtížně odbouratelná pomocí běžně používaných biotechnologických procesů, proto se fotokatalýza jeví jako vhodná metoda pro její odstranění.

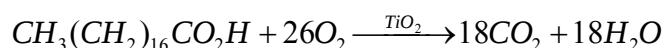
Aparatura pro testování fotokatalytické aktivity je konstruována pro současné měření čtyř vzorků. Vzorky mohou být jak fotokatalytické materiály ve formě prášků, tak především fotokatalytické vrstvy nanesené na mikroskopickém skle. Plocha vrstvy je většinou omezena na rozměr 2,5×3,5 cm tak, aby při vložení do roztoku oranže II byla zcela ponořená.

Odbourávání modelové mastnoty (kyselina stearová)

Kyselina stearová je vhodnou modelovou látkou pro stanovení fotoaktivity samočistících TiO_2 filmů. Její použití má řadu výhod jako:

1. modelová látka pro tuhé filmy, které ulpívají na povrchu jak v exteriéru tak v interiéru
2. velmi stabilní při ozařování UV světlem
3. filmy SA se snadno nanášejí
4. kinetika odbourávání je obvykle nultého řádu

Celkovou rovnici pro mineralizaci kyseliny stearové lze zapsat takto:



Je patrné, že rychlost odbourávání lze stanovit několika způsoby:

1. plynovou chromatografií – stanovení množství vzniklého CO_2
2. elipsometrií – stanovením změny tloušťky filmu kyseliny stearové
3. FTIR spektroskopií – stanovením absorbance odpovídající kyselině stearové v rozmezí vlnočtů ($2700 - 3000 \text{ cm}^{-1}$)

Úkol A:

Stanovte fotokatalytickou aktivitu tenké vrstvy obsahující oxid titaničitý pomocí fotokatalytické degradace barviva Oranž II.

Sestrojte koncentrační křivku a stanovte počáteční a střední rychlost fotokatalytické degradace Oranže II, odhadněte řád reakce a vypočítejte jeho rychlostní konstantu.

Postup:

Do skleněných kyvet odměřte vždy po 25 ml roztoku Oranže II o vhodné koncentraci ($1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ pro částicové vrstvy, $1 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ pro nátěry) a do něj vložte vzorek s fotokatalyticky aktivní vrstvou, teflonem potažené magnetické míchadlo a chladicí spirálku. Poté začněte vzorek ozařovat UV světlem a v intervalu 30 minut měřte absorbance roztoku Oranže II při vlnové délce 485 nm. Měření provádějte tak, že vždy odeberete z měřicí kyvety cca 3 ml roztoku, které dáte do spektrofotometrické kyvety s optickou dráhou 1 cm (v případě počáteční koncentrace oranže II $1 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ dejte 15 ml roztoku do kyvety s optickou dráhou 5 cm), změřte absorbanci a poté veškerý roztok vrátíte zpět do měřicí kyvety. Z hodnot absorbance vypočtete pomocí kalibrační křivky koncentrace a ty vyneste do grafu $c = f(t)$. Z koncentrací vypočtete počáteční a střední rychlost fotokatalytické degradace Oranže II vztaženou na plochu fotoaktivní vrstvy. Z tvaru křivky $c = f(t)$ odhadněte řád reakce a určete pro každý vzorek rychlostní konstantu daného řádu.

Kalibrační křivka:

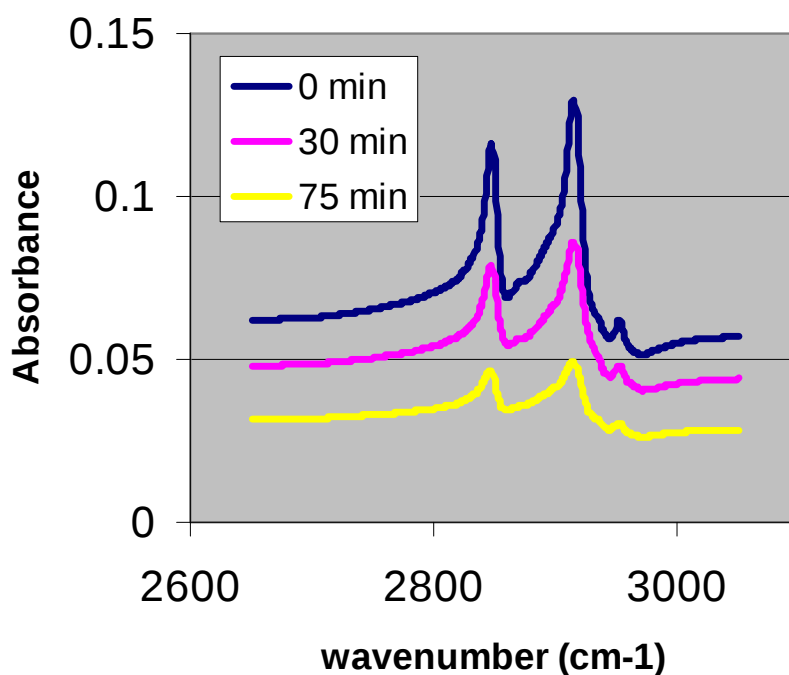
Z čisté oranže II si připravte sadu kalibračních roztoků, jejichž absorbance pokrývají celý rozsah vámi naměřených hodnot (**přibližná** hodnota molárního absorpčního koeficientu pro oranž II je $20\,000\text{ mol}^{-1}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{cm}^{-1}$). Z naměřených absorbancí a známých koncentrací sestrojte kalibrační křivku $c = f(A)$, pomocí které můžete z měřených hodnot absorbancí vypočítat koncentrace.

Úkol B

1. Naneste tenký film kyseliny stearové metodou dip coating jednak na křemenném skle a jednak na sodno-vápenatém skle
2. Metodou FTIR změřte IR spectrum samotného substrátu a substrátu s filmem KS.
3. Nalezněte korelaci mezi množstvím nanesené KS (dána rychlostí ponoření a vynoření).
4. Naneste tenký film kyseliny stearové optimalizovanou metodou dip coating na TiO₂ film nanesený na sodno-vápenatém skle a sledujte vliv ozařování na výsledné IR spectrum.

Postup:

1. příprava roztoku SA v chloroformu (30 g/l) a nanesení filmu kyseliny stearové
 - a. spin coating
 - i. 7-10 kapek roztoku kyseliny stearové v chloroformu
 - ii. rotace 500 rpm po dobu 15 s
 - iii. 60 s sušení při 100 C (odstranění chloroformu)
 - b. dip coating
 - i. ponoření a vynoření z roztoku SA v chloroformu konstantní rychlostí
 - ii. 60 s sušení při 100 C (odstranění chloroformu)
2. Změření FTIR spektra v rozmezí 1000 až 3200 cm⁻¹.

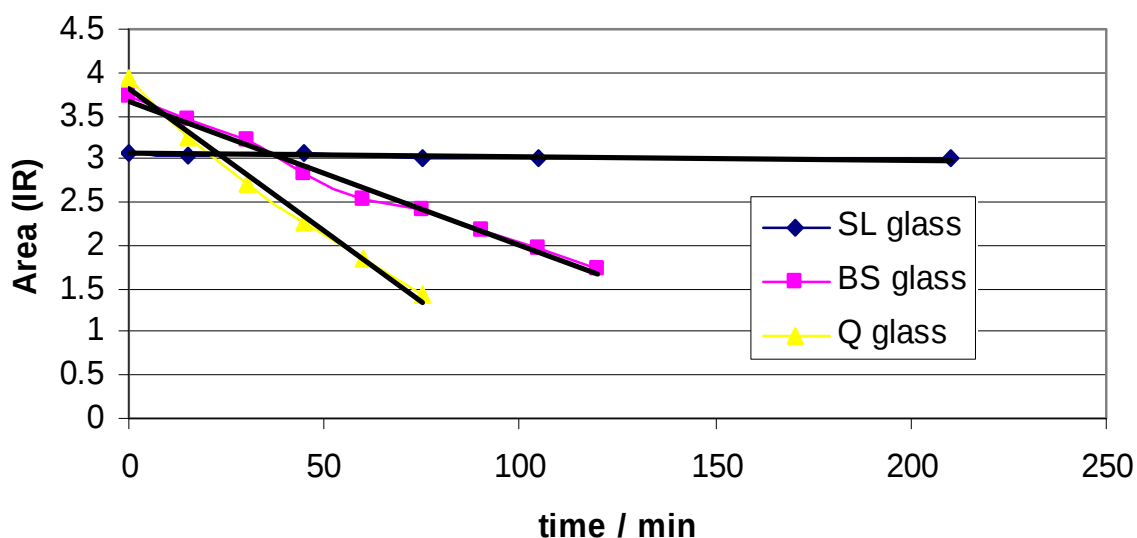


Obr. 3: IR spektra pro různé doby ozařování odpovídající tenkému filmu kyseliny stearové na povrchu TiO₂ filmu. Substrát - křemenné sklo

Pásky v oblasti 2700 cm^{-1} to 3000 cm^{-1} (Obr. 3) odpovídají těmto C-H vazbám:

1. 2853 cm^{-1} - symetric C-H stretching in CH_2 groups
2. 2923 cm^{-1} - asymeric C-H stretching in CH_2 groups
3. 2958 cm^{-1} - asymeric C-H stretching in CH_3 groups

Integrací v FTIR absorbance v rozmezí 2700 cm^{-1} to 3000 cm^{-1} lze získat plochu (A cm^{-1}), která odpovídá množství kyseliny stearové přítomné na povrchu tenkého filmu TiO_2 (viz obr. 4)



Obr. 4: Závislost FTIR integrované plochy 2700 cm^{-1} to 3000 cm^{-1} na době ozařování

Na základě předchozí práce lze integrovanou plochu (A cm^{-1}) přepočítat na množství molekul kyseliny stearové pomocí vztahu:

1 A cm^{-1} ($2700\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$) odpovídá hodnotě $9,7 \times 10^{15}$ molekul kyseliny stearové.