

ČISTENIE POVRCHOV POMOCOU TiO_2 A UV

Michal Procházka¹, Dušan Velič^{1,2}

¹Prírodovedecká fakulta Univerzity Komenského, Mlynská dolina, 841 04 Bratislava, Slovensko, prochazkam@fns.uniba.sk

²Medzinárodné laserové centrum, Ilkovičova 3, 812 19 Bratislava, Slovensko

Abstrakt

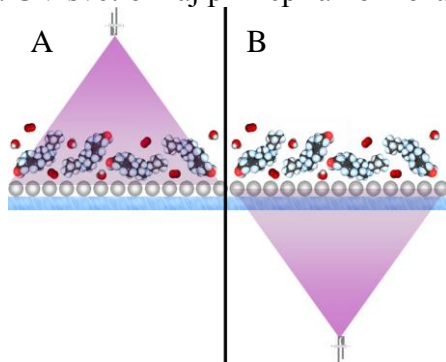
Oxid titaničitý je polovodičový fotokatalyzátor. Tenké filmy z TiO_2 boli pripravené sedimentáciou nanoprášku na kremenné sklo. Tento typ skla bol vybraný z dôvodu, že prepúšťa svetlo aj v UV oblasti s dostatočnou intenzitou. Preto bolo možné systém cholesterol/ TiO_2 /sklo ožarovať z hornej strany a aj zo spodnej strany a tieto výsledky porovnávať. V práci boli vzorky analyzované hmotnostnou spektrometriou sekundárnych iónov (SIMS) po ožarovaní UV LED diódou s vlnovou dĺžkou 365 nm každých 15 minút po dobu 2 hodín. V hmotnostných spektrách je dobre stanovená závislosť znižovania intenzity píkov zodpovedajúcim fragmentom cholesterolu $[\text{M}-\text{OH}]^+$, $[\text{M}-\text{H}]^+$ a $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, v závislosti od dĺžky ožarovania vzoriek UV svetlom. Porovnaním intenzít píkov pri ožarovaní z hornej strany a zo spodnej strany je zrejmé, že pri ožarovaní zo spodnej strany je pokles o niečo menší. Avšak toto zníženie nie je veľmi veľké, a preto možno aj tento spôsob využívať na efektívnu degradáciu organických nečistôt na povrchu.

KLúčové slová: tvorba radikálov, fotokatalýza, oxid titaničitý, kremenné sklo, cholesterol, SIMS

Úvod

Oxid titaničitý (TiO_2) je polovodičový fotokatalyzátor so šírkou zakázaného pásu 3,2 eV. Pôsobením UV svetla s vlnovou dĺžkou menej ako 388 nm môže dôjsť k vzniku páru elektrón–diera. A ak nedôjde k rekombinácii náboja, môže dôjsť k redoxným reakciám, pri ktorých vznikajú z naadsorbovanej vody a kyslíka veľmi reaktívne častice, $\cdot\text{OH}$ radikál a superkyslík $\cdot\text{O}_2^-$. Tie následne spôsobujú degradáciu organických molekúl na povrchu [1, 2].

V predchádzajúcej práci [3] sme sa venovali štúdiu degradácie cholesterolu na povrchu TiO_2 za pomoci UV žiarenia pri priamom ožarovaní filmov z hornej strany. Pomocou hmotnostnej spektrometrie sekundárnych iónov sme analyzovali povrch TiO_2 s vrstvou cholesterolu pri rôzne dlhej expozícii UV žiarením a sledovali sme postupné ubúdanie cholesterolu na povrchu. V tejto práci sme sa zamerali na porovnanie degradácie cholesterolu pri ožarovaní UV svetlom z hornej a zo spodnej strany vzorky (viď obrázok 1.). Keďže bežné sklo neprepúšťa UV žiarenie s vhodnou vlnovou dĺžkou, museli sme pri týchto experimentoch používať sklo kremenné. Vďaka takémuto usporiadaniu môžeme čistiť povrchy ošetrené TiO_2 vrstvou aj pomocou ožarovania UV svetlom aj pri nepriamom ožarovaní znečisteného povrchu.



Obrázok 1. Schéma experimentu: A - ožarovanie z hornej strany, B - ožarovanie zo spodnej strany

Materiál a metódy

Filmy TiO_2 boli pripravované sedimentáciou koloidného roztoku nc- TiO_2 , ktorý bol pripravený rozpustením 10 mg prášku (Titanium(IV) oxide, anatase, nanopowder, < 25 nm, 99,7 %, metal basis od Sigma-Aldrich) v 15 mL roztoku vody a etanolu (6 mL H_2O a 9 mL EtOH). Na lepšie separovanie častíc bolo potrebné roztok v kadičke vystaviť ultrazvuku na 5 minút. Takto pripravený roztok bol následne vyliaty do Petriho misky (d = 60 mm), na dne ktorej sa nachádzali vopred pripravené a vyčistené podložné sklíčka s rozmermi cca. 10 mm x 10 mm. Nc- TiO_2 sa nechalo sedimentovať v peci vyhriatej na 70 °C jeden deň do úplného odparenia roztoku. Po tejto dobe boli sklíčka prenesené do pece, v ktorej sa 1 hodinu kalcinovali pri teplote 300 °C. Kalcinácia je proces zahrievania látky na teplotu, pri ktorej sa látka zbavuje H_2O , CO_2 , prípadne aj iných látok, v našom prípade aj etanolu.

Vrstvy cholesterolu boli pripravované nakvapkaním 10 μL roztoku cholesterolu (Cholesterol, Sigma Grade, minimum 99 % od Sigma-Aldrich) pripraveného z 52 mg tejto látky a 455 μL chloroformu na vopred pripravené sklíčka s vrstvami nc- TiO_2 . Keďže tento roztok po nanosení rýchlo kryštalizoval bola použitá pri príprave vrstiev metóda spin-coating, čím sa zabezpečila rovnomernosť vrstiev.

Po odparení chloroformu a usušení vrstvy, boli vzorky uchytené do držiaka, v ktorom boli potom analyzované v ToF-SIMS a aj ožarované UV svetlom

Ožarovanie súčasne oboch vzoriek (z hornej aj zo spodnej strany) prebiehalo v 15 minútových intervaloch, po nakvapkaní 10 μL destilovanej vody na vzorku, pomocou UV LED diód s vlnovou dĺžkou 365 nm (XSL-365-5E od firmy Roithner Lasertechnik GmbH) zapojených v sérii.

Pri štúdiu chemického zloženia povrchov sa dobre osvedčila metóda SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry), teda hmotnostná spektrometria sekundárnych iónov. Základným princípom tejto metódy je bombardovanie povrchu vzorky pulzným fokusovaným zväzkom primárnych iónov s vysokou energiou. Nárazom týchto iónov sú vyrazené atómy a molekuly z povrchu vzorky. Takto emitované častice v ionizovanej forme sú ako sekundárne ióny extrahované potenciálom extraktora do kolóny doby letu (Time of Flight, ToF) hmotnostného spektrometra. Tu sú na základe rozdielnych rýchlostí ich letu kolónou separované podľa hmotnosti. Pomocou tejto metódy je možné získať veľmi presný obraz o chemickom zložení analyzovaného povrchu a to vo forme spektier alebo dvojrozmerných distribúcií vybraných elementov, kde citlivosť je ppm až ppb [4].

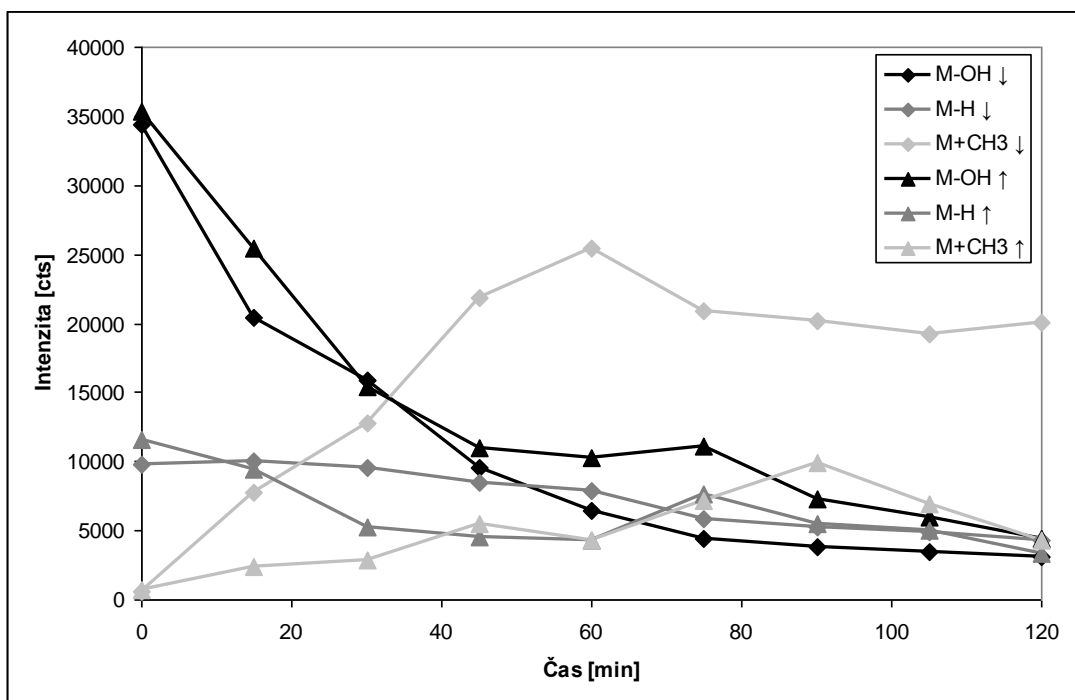
Výsledky a diskusia

Merania prebiehali na hmotnostnom spektrometri ToF-SIMS. Ako primárne ióny boli použité ióny Bi_1^+ s energiou 25 keV. Analyzovaná plocha mala rozmer 100 μm x 100 μm , počet scanov 100. Pretože je SIMS čiastočne deštruktívna technika, analyzovaná plocha bola pre každé meranie posunutá o 100 μm voči predchádzajúcim, aby sa zabezpečila analýza povrchu, kde dochádzalo k rozkladu cholesterolu len pomocou fotoaktivity TiO_2 a nie bombardovaním primárnymi iónmi.

Ióny, ktoré najlepšie popisujú množstvo cholesterolu na povrchu sú M-OH ($\text{C}_{27}\text{H}_{45}^+$) pri hmotnosti 369,3 u M-H ($\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{O}^+$) pri 385,3 u a vznikajúci ión M+ CH_3 ($\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OHCH}_3^+$) pri 401,3 u. M je molekula cholesterolu so sumárnym vzorcom $\text{C}_{27}\text{H}_{45}\text{OH}$. Intenzity píkov zodpovedajúcich týmto iónom sú v tabuľke 1, kde sú intenzity (integrované plochy píkov) a intenzity normalizované na maximálnu hodnotu pre vybraný ión. Pre lepšiu názornosť sú tieto údaje vynesené do grafu (viď obrázok 2).

Tabuľka 1. Tabuľka intenzít a normalizovaných intenzít z hornej a zo spodnej strany

Čas [min]	M-OH (369,3 u)		M-H (385,3 u)		M+CH ₃ (401,3 u)	
	z hornej strany	zo spodnej strany	z hornej strany	zo spodnej strany	z hornej strany	zo spodnej strany
0	34387 (100,00%)	35337 (100,00%)	9742 (96,77%)	11542 (100,00%)	621 (2,44%)	708 (7,13%)
15	20389 (59,29%)	25467 (72,07%)	10067 (100,00%)	9422 (81,63%)	7803 (30,62%)	2344 (23,62%)
30	15900 (46,24%)	15345 (43,42%)	9565 (95,01%)	5272 (45,68%)	12740 (49,99%)	2813 (28,35%)
45	9566 (27,82%)	11000 (31,13%)	8535 (84,78%)	4561 (39,52%)	21881 (85,86%)	5501 (55,44%)
60	6435 (18,71%)	10296 (29,14%)	7833 (77,81%)	4282 (37,10%)	25484 (100,00%)	4298 (43,31%)
75	4442 (12,92%)	11058 (31,29%)	5854 (58,15%)	7594 (65,79%)	20938 (82,16%)	7113 (71,68%)
90	3798 (11,04%)	7280 (20,60%)	5268 (52,33%)	5463 (47,33%)	20143 (79,04%)	9923 (100,00%)
105	3412 (9,92%)	5915 (16,74%)	4854 (48,22%)	5029 (43,57%)	19195 (75,32%)	6885 (69,38%)
120	3057 (8,89%)	4475 (12,66%)	4246 (42,18%)	3354 (29,06%)	20094 (78,85%)	4333 (43,67%)



Obrázok 2. Graf závislosti intenzity vybraných iónov od dĺžky ožarovania UV svetlom z hornej a zo spodnej strany

Záver

V tejto práci sme porovnávali fotoaktivitu TiO_2 pri degradácii cholesterolu pri priamom ožarovaní systému z hornej strany a pri ožarovaní cez podložku z kremenného skla zo spodnej strany. Sledovali sme len malé rozdiely v intenzitách nami sledovaných molekulových iónov v prospech ožarovania z hornej strany. Avšak tieto rozdiely nie sú veľké a tak možno povedať, že aj ožarovanie zo spodnej strany, cez vrstvu kremenného skla a film nc-TiO_2 možno efektívne využívať na degradáciu organických látok na povrchu. V oboch prípadoch klesne intenzita píku M-OH o cca 90 % po dvoch hodinách ožarovania, čo zodpovedá takmer úplnému vyčisteniu povrchu nc-TiO_2 od cholesterolu. Výhodou ožarovania zo spodnej strany je, že sa takmer úplne vylúči priama degradácia nečistôt na povrchu UV svetlom a sleduje sa len degradácia spôsobené radikálmi vznikajúcimi na povrchu nc-TiO_2 vplyvom fotoaktivity = fotokatalytické vlastnosti nc-TiO_2 .

Pod'akovanie

Táto práca vznikla za podpory grantov ERDF OP R&D, Project 'meta-QUTE- Centrum excelentnosti kvantových technológií', APVV-0491-07 a UK/66/2012.

Literatúra

- [1.] FUJISHIMA, A. – HASHIMOTO, K. – WATANABE, T. *TiO₂. Photocatalysis, Fundamentals and Applications*, BKC, Inc., 1999, ISBN 4-969051-03-X.
- [2.] HOFFMANN, M.R. et al. *Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis*. In *Chemical Reviews*. 1995, vol. 95, iss. 1, p. 69–96.
- [3.] PROCHAZKA, M., STUPAVSKA, M., JERIGOVA, M. , VELIC, D., 2013. *TiO₂ Photocatalytic Degradation of Cholesterol: SIMS Study In Surf. Interface Anal.*, ISSN: 1096-9918, 2013, vol. 45, iss. 1, p. 22–26.
- [4.] VICKERMAN, J.C. – GILMORE, I. *Surface Analysis: The Principal Techniques, 2nd Edition*, Hardcover, 2009, ISBN: 978-0-470-01763-0.

Abstract

Titanium dioxide is a semiconductive photocatalyst. Thin films were prepared by sedimentation of TiO_2 nanopowders on fused silica. This type of glass has been chosen because it transmits light in the UV region. Therefore, cholesterol/ TiO_2 /glass system was irradiated from the top and also from the bottom and these results were compared. The samples were analyzed by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) after UV irradiation with UV-LED diode with a wavelength of 365 nm with the irradiation taking place every 15 minutes for 2 hours. The dependence of the peaks intensities corresponding to cholesterol fragments $[\text{M-OH}]^+$, $[\text{M-H}]^+$ and $[\text{M+CH}_3]^+$ upon the UV light exposure time was examined. From the comparison of the peak intensities for the irradiation from the top and from the bottom, it follows that the irradiation from the bottom was slightly less effective. However, this reduction is very small and therefore, this method can also be used for the efficient degradation of organic contaminants on the surface.