

# SLUNÍČKO V MIKROVLNNÉ TROUBĚ

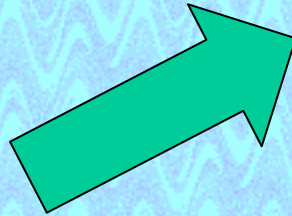


**Dr. Ing. Vladimír Církva**

Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Praha  
Laboratoř procesů ochrany prostředí



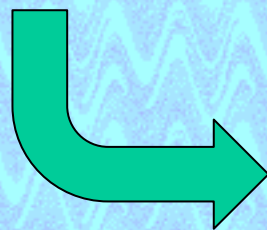
**Mikrovlnná trouba**



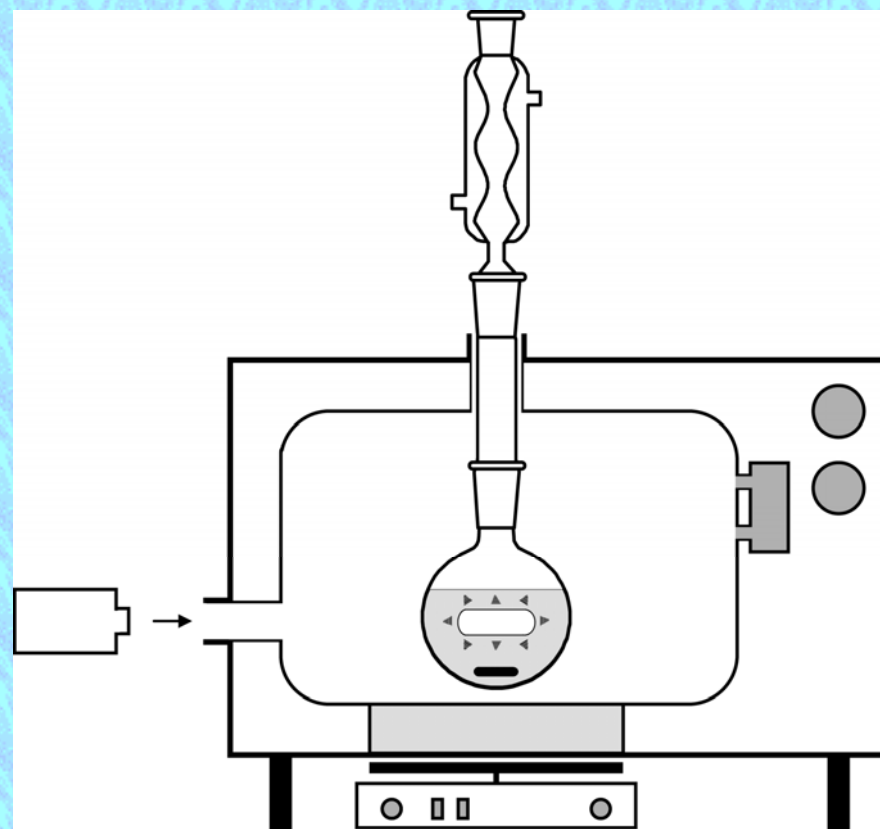
**Zářivka**



## Světlo v mikrovlnné troubě



**Mikrovlnný fotoreaktor**



# KLASICKÝ SYSTÉM

**1 - UV lampa**

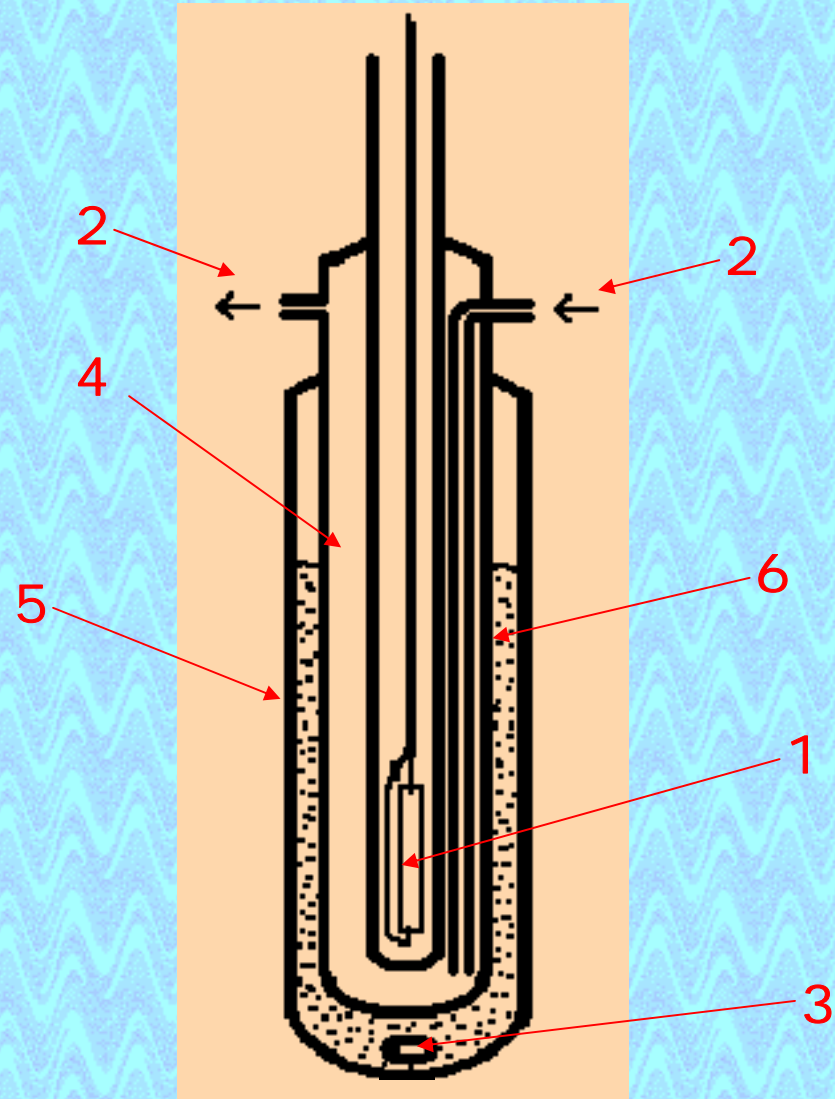
**2 - chladící voda**

**3 - míchadlo**

**4 - chladič lampy**

**5 - vnější plášť fotoreaktoru**

**6 - ozařovaný roztok**



# FOTOCHEMIE v mikrovlnném poli

= kombinace **UV/VIS** a **mikrovlnného** záření



$\lambda \approx 180 - 700 \text{ nm}$

$E \approx 660 - 170 \text{ kJ/mol}$



$\lambda \approx 12 \text{ cm}$

$E \approx 1 \text{ J/mol}$

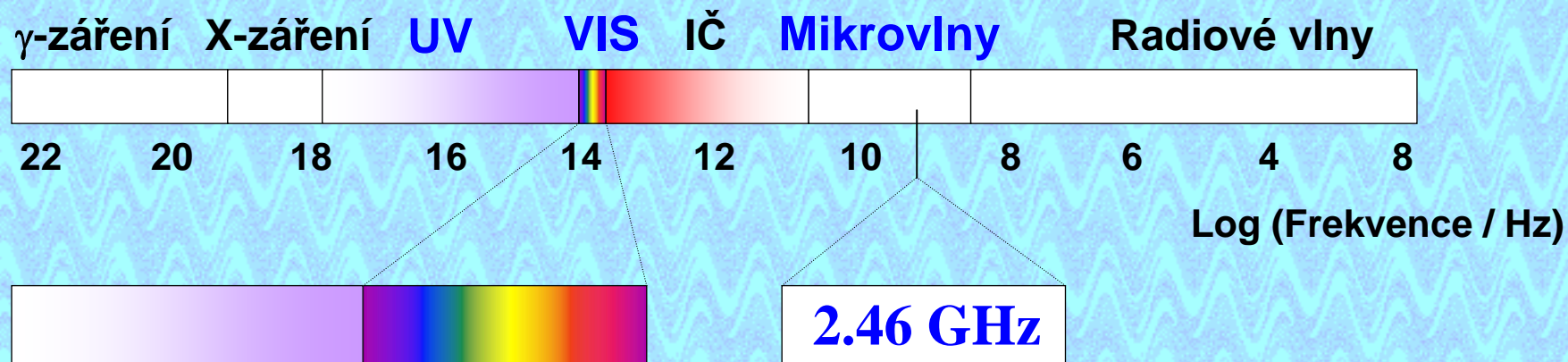
Vazebné disociační energie [kJ/mol]

C-H 413

O-H 366

C-C 348

O-O 145



## Bezelektrodová výbojka



- možnost volby náplně
- jednoduchost ozařování
- lze i za vyšších teplot
- komplikace pro delší časy

## Klasická Hg výbojka

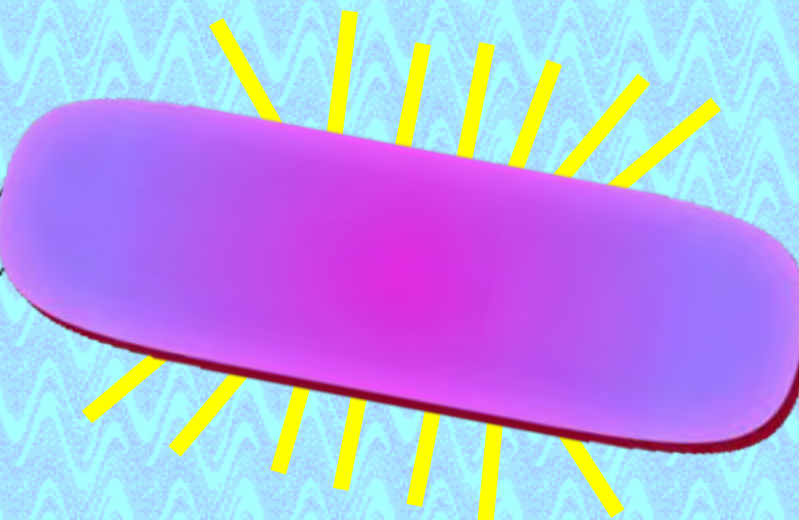
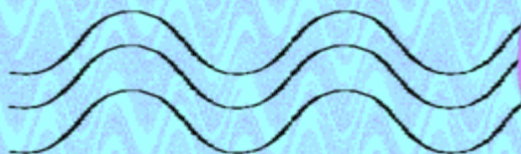
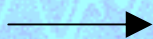


- náplň daná pouze Hg
- komplikace s ozařováním
- nutnost chlazení
- vhodné pro delší časy

# Bezelektrodové lampy

*angl.:* Electrodeless discharge lamps (EDLs)

**mikrovlny**



**UV**

- ◆ skleněná obálka (20 x 40 mm)
- ◆ plnicí materiál Hg (2.5  $\mu$ l), S (5  $\mu$ g)
- ◆ argon (0.1 - 20 Torr)

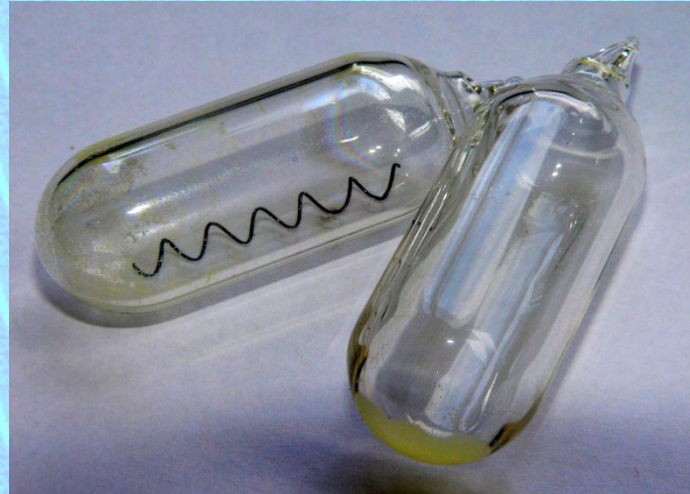
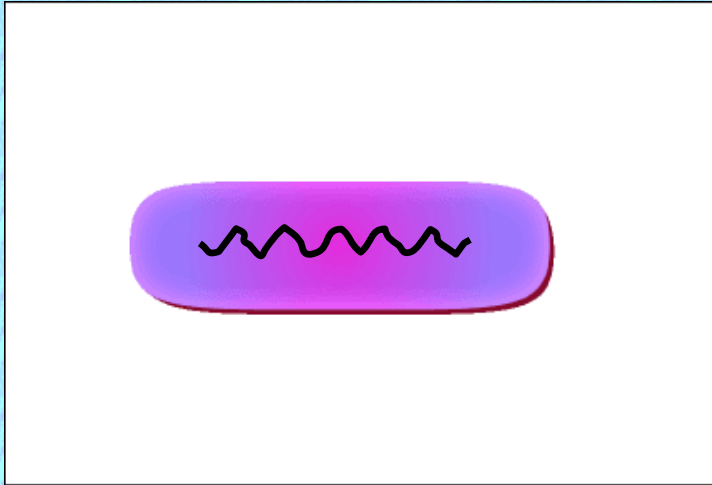


# Mechanismus UV výboje u lamp





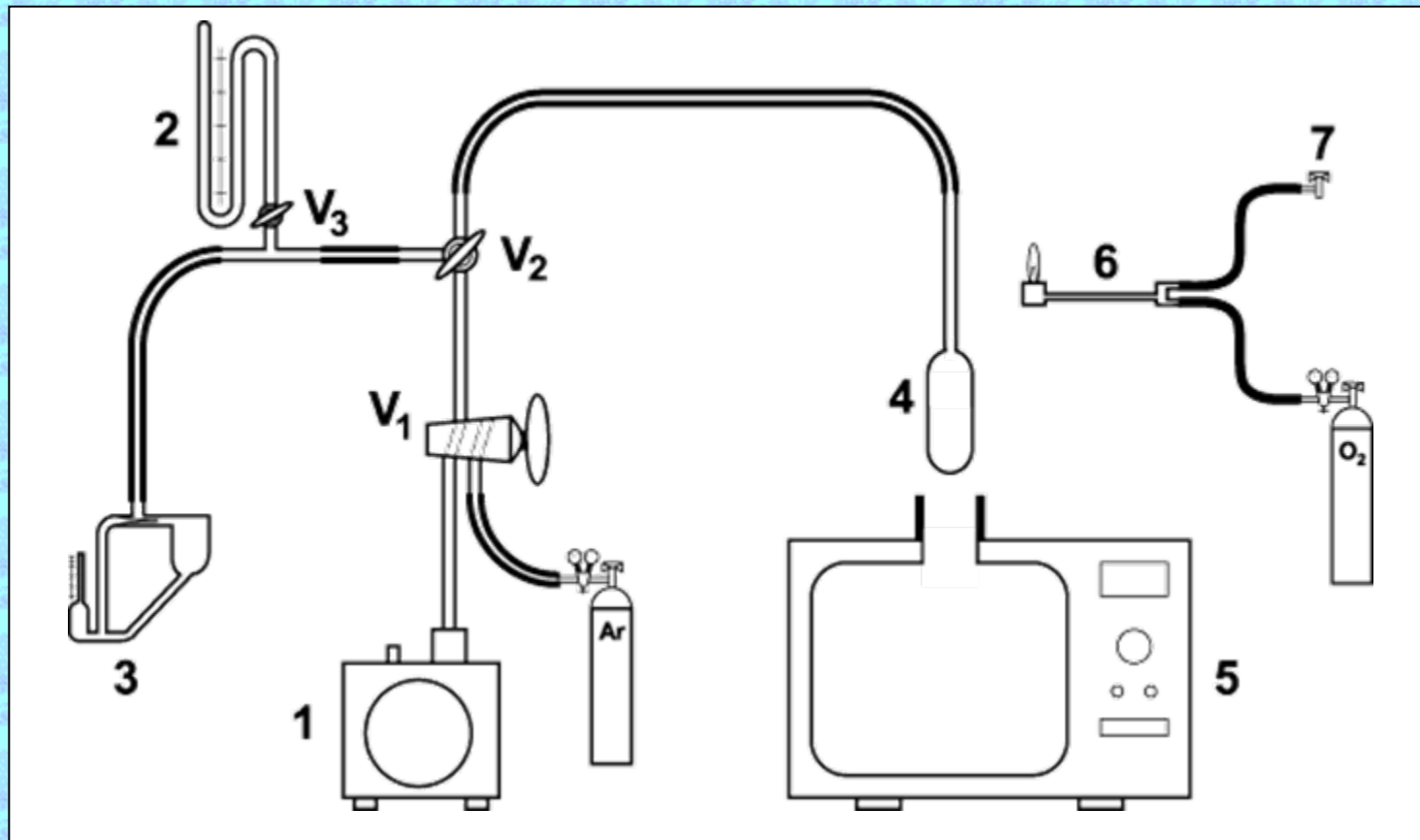
## Bezelektrodové lampy se zahřívací spirálovou anténou



♦ spirálová anténa: délka =  $\frac{1}{4} \lambda_{\text{MW}} = \frac{1}{4} 12.2 \text{ cm} = 3 \text{ cm}$

anténa zvyšuje excitační výkonnost lamp

# Aparatura pro přípravu bezelektrodových lampiček



1 - vakuová pumpa  
2 - Hg manometr (0-200 Torr)  
3 - McLeod manometr (0.01-10 Torr)

4 - ampule (Pyrex)  
5 - modifikovaná MW trouba  
6 - hořák      7 – zemní plyn

# Video

# OHODNOCENÍ VYROBENÝCH LAMP

Tří-hrdla baňka (500 ml), hexan (150 ml), mikrovlnný výkon 600 W

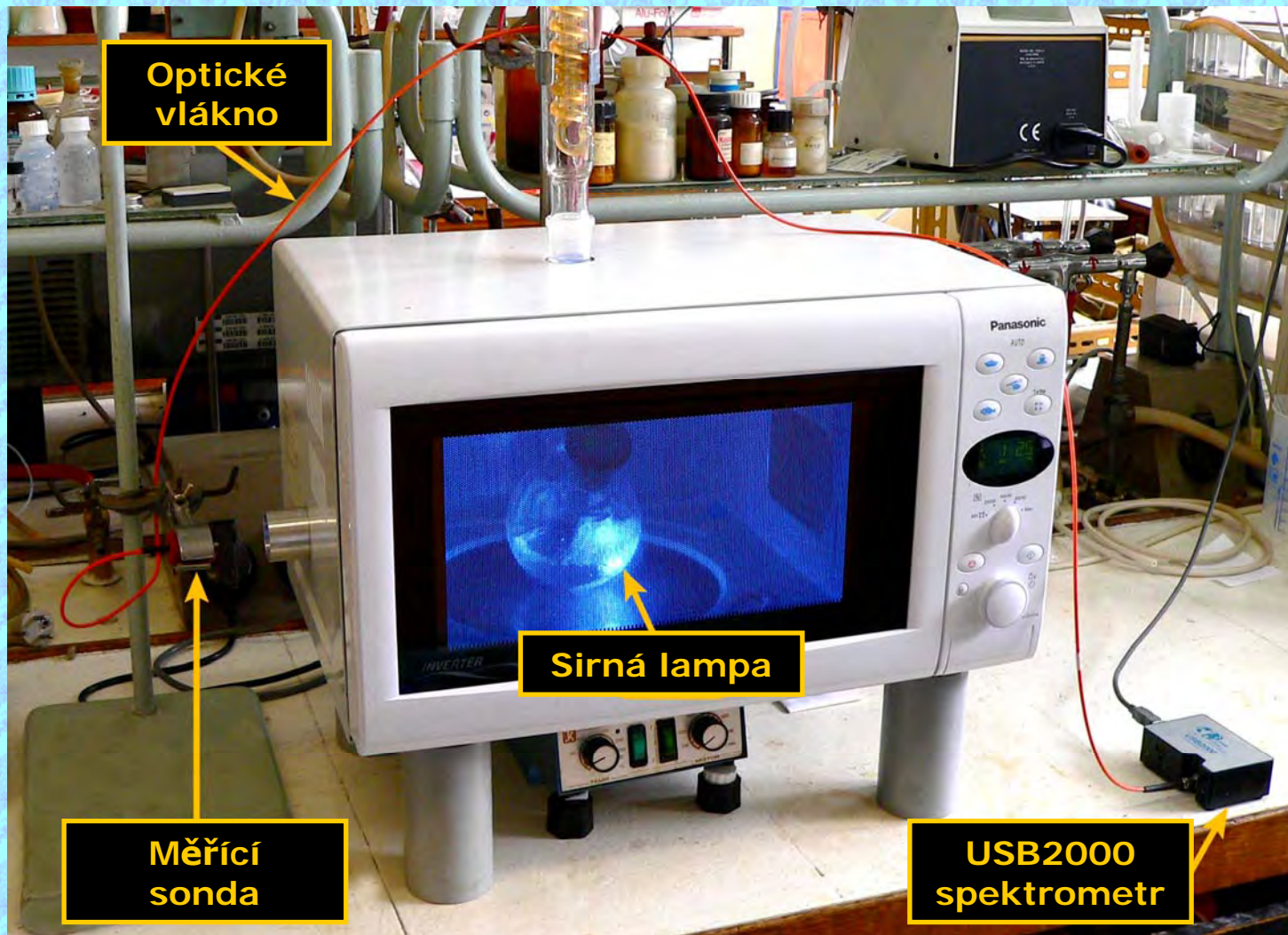
## a) Fyzikální měření → emisní spektra

- ◆ USB2000 spektrometr s optickým vláknem
- ◆ operační software OOIIrad
- ◆ kalibrační standard LS-1-CAL

## b) Fotochemické měření → *cis-trans* fotoisomerace stilbenů

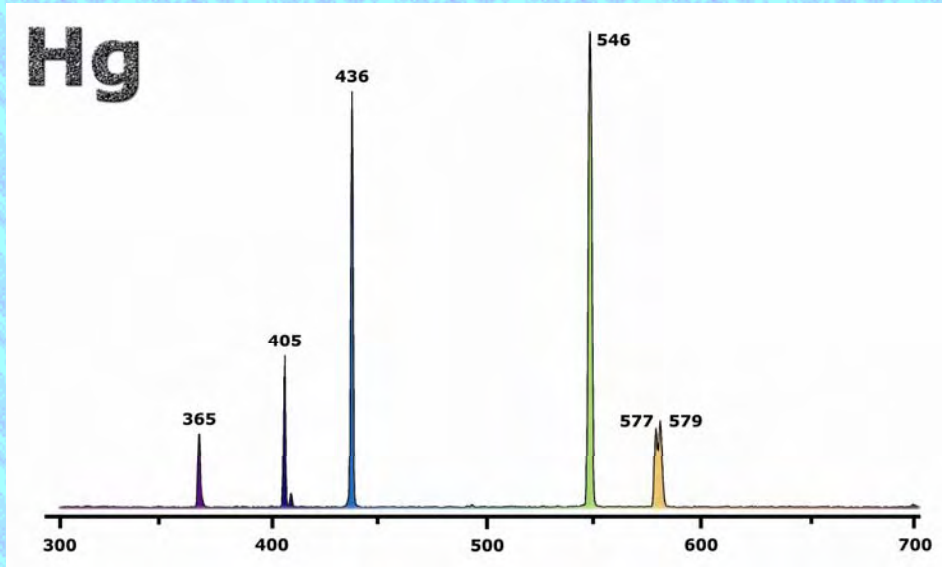
- ◆ NMR trubice (0.5 ml)
- ◆ 0.1 M roztok stilbenů

# Měření spekter lamp (Panasonic, NN-Q543)

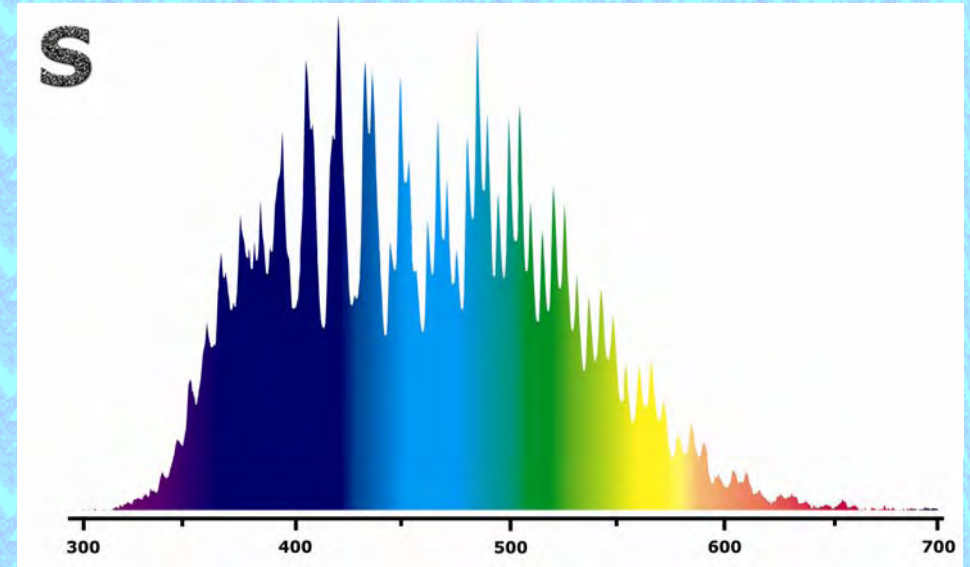


# Spektra Hg- a S-lamp v Pyrexu

## Čárové emisní spektrum



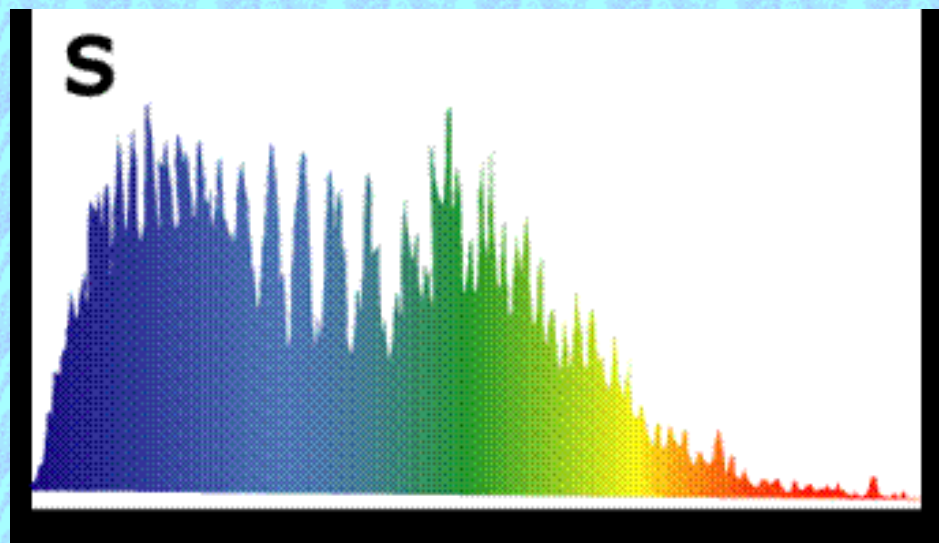
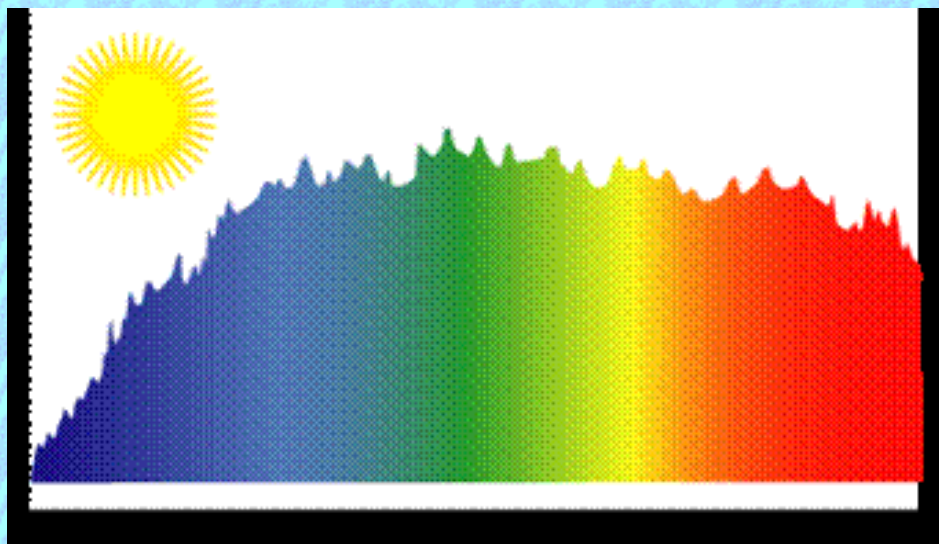
## Pásové emisní spektrum



[P. Müller, P. Klán, V. Církva, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 158 (2003) 1]

[P. Müller, P. Klán, V. Církva, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 171 (2005) 51]

# Sluneční spektrum



# OHODNOCENÍ VYROBENÝCH LAMP

Tří-hrdla baňka (500 ml), hexan (150 ml), mikrovlnný výkon 600 W

a) **Fyzikální měření** → **emisní spektra**

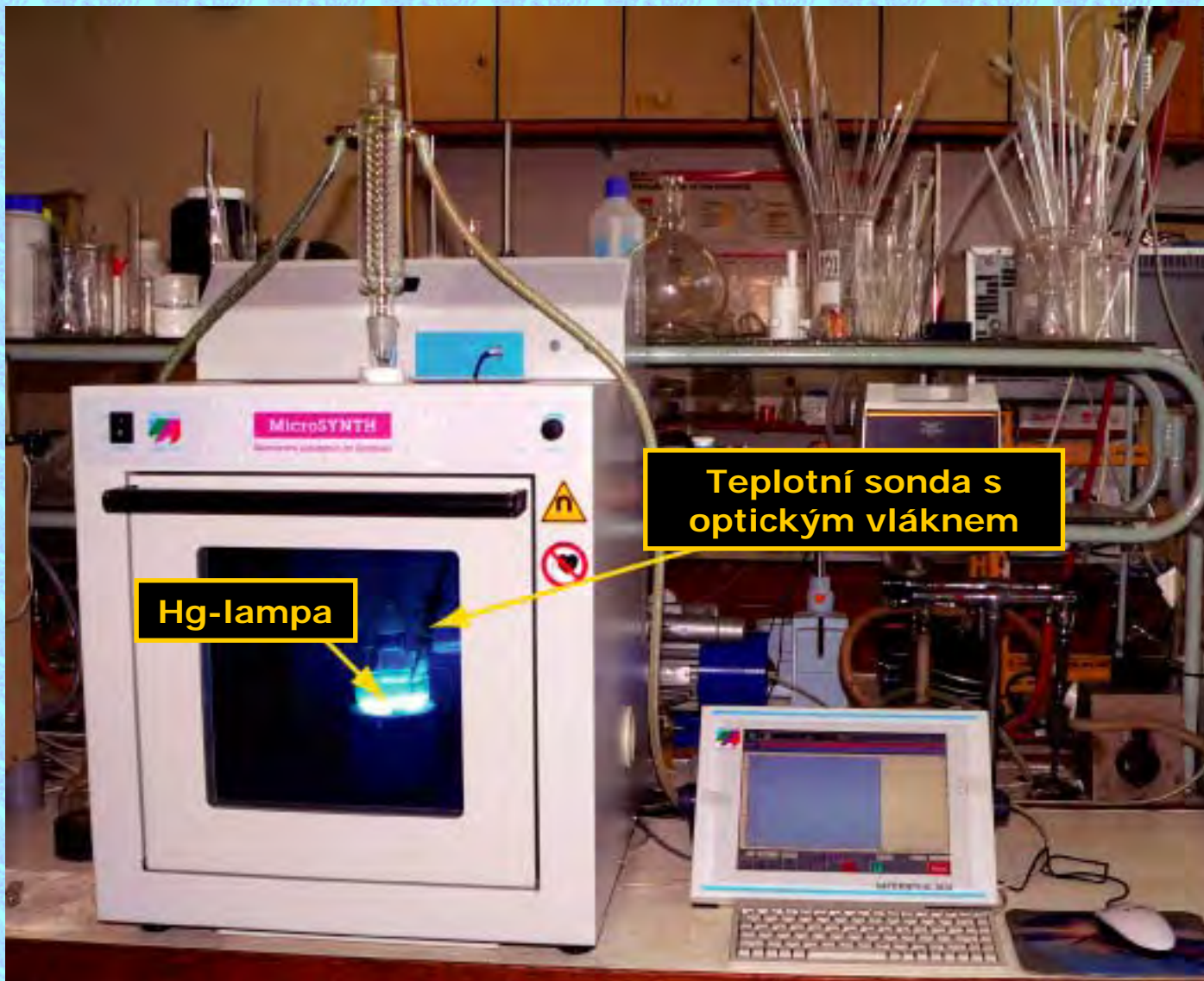
- ◆ USB2000 spektrometr s optickým vláknem
- ◆ operační software OOIIrad
- ◆ kalibrační standard LS-1-CAL

b) **Fotochemické měření** → ***cis-trans* fotoisomerace  
stilbenů**

- ◆ NMR trubice (0.5 ml)
- ◆ 0.1 M roztok stilbenů

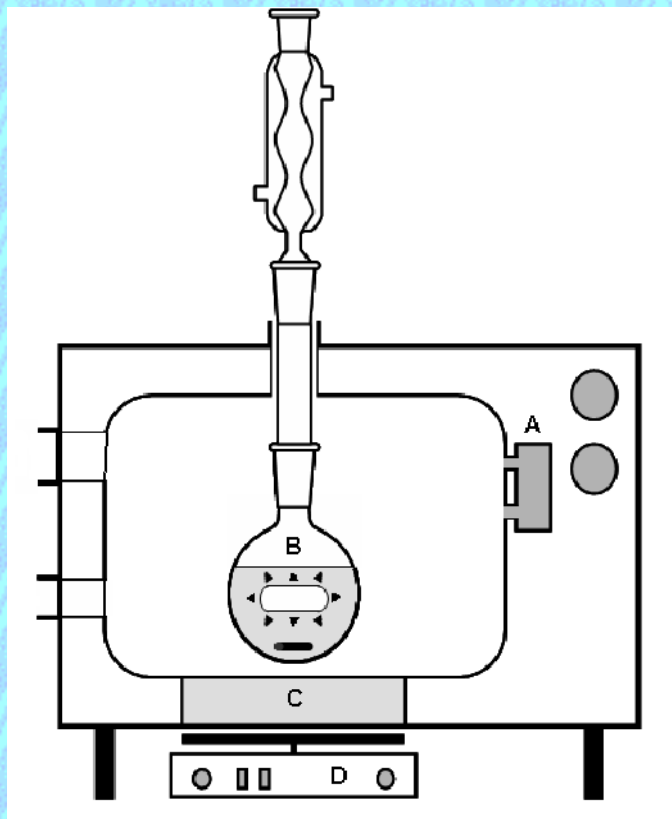


# Testování bezelektrodových lampiček (MicroSYNTH, Milestone)



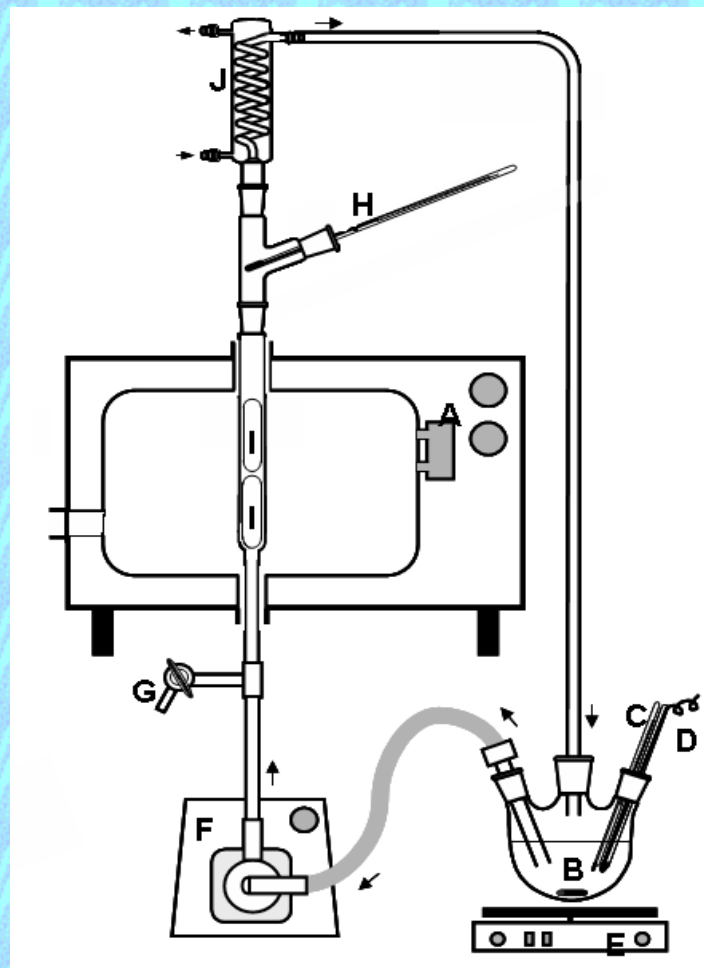
# Experimentální uspořádání

## vsádkový systém



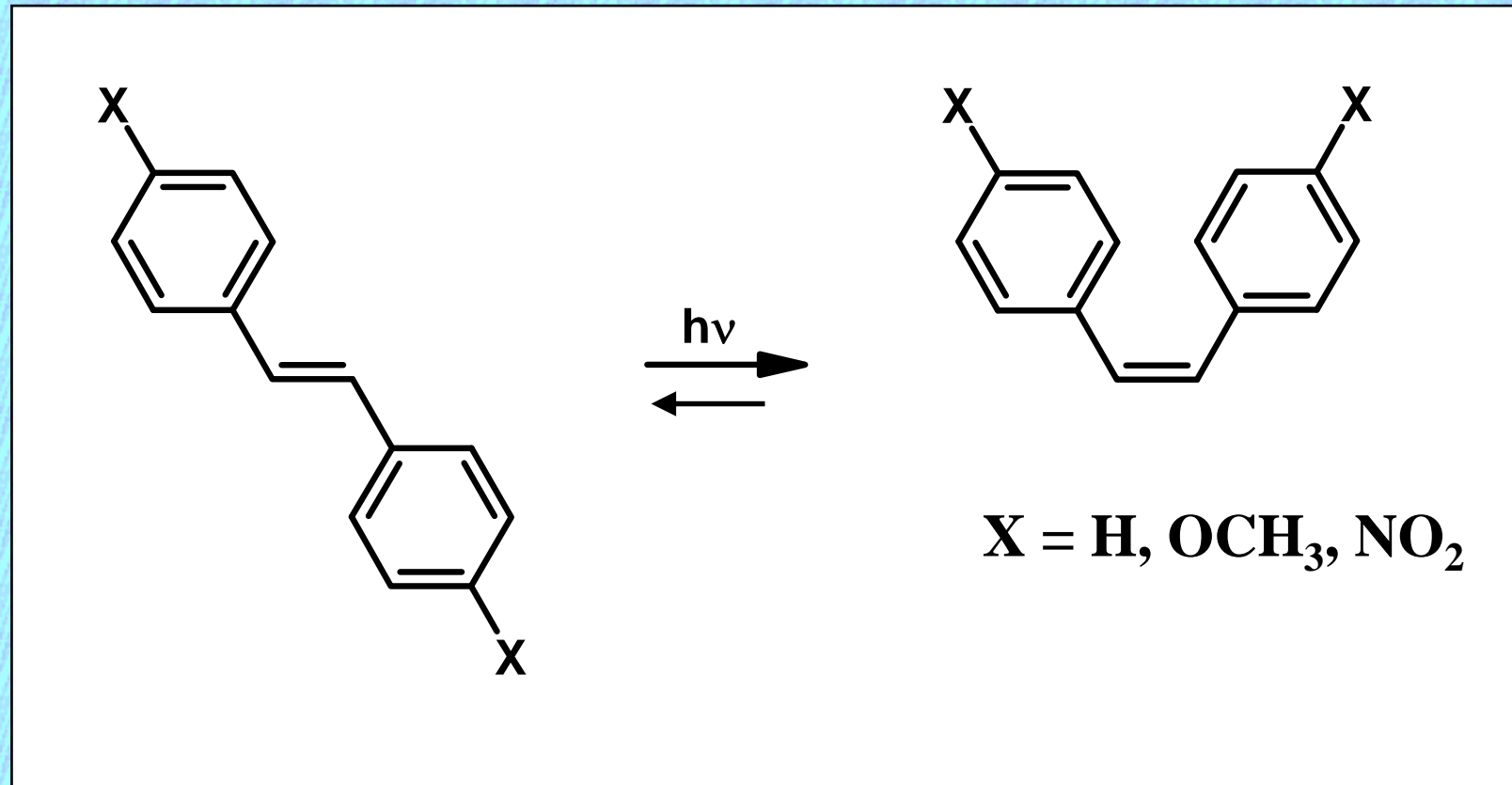
- A - magnetron
- B - reakční směs s EDL a mag. míchadlem
- C - hliníkový talíř
- D - mag. míchačka

## průtočný systém

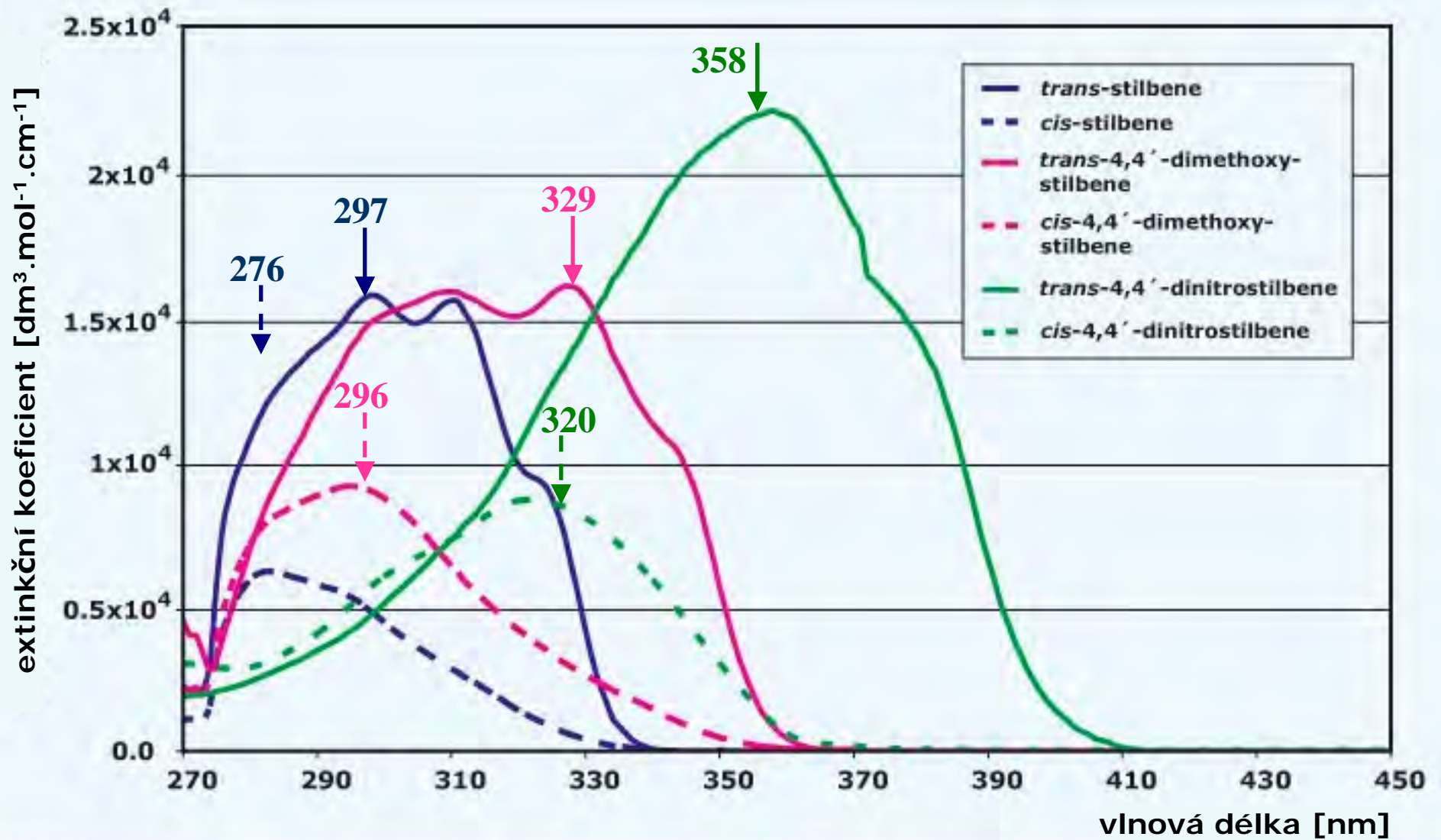


- A - magnetron, B - zásobník reakční směsi s mag.míchadlem,
- C- teploměr (vstupní teplota), D - iontově selektivní elektroda
- E - mag. míchačka, F – čerpadlo, G - kohout
- H - teploměr (výstupní teplota), I - bezelektrodové lampy s vrstvou oxidu titaničitého, J - chladič

# *cis-trans* Fotoisomerace stilbenü



# Absorpční spektra stilbenů



**Fotokatalýza**  
**v mikrovlnném poli**  
**pomocí TiO<sub>2</sub>**

# Fotokatalýza

- tzv. pokročilé oxidační procesy
- synergický účinek **fotokatalyzátoru** a **UV záření**

**TiO<sub>2</sub>:**

$E_{\text{anatas}} = 3,2 \text{ eV}$

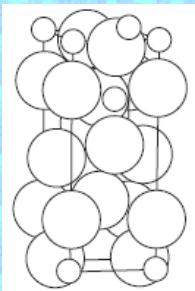
$E_{\text{rutil}} = 3,0 \text{ eV}$

$\lambda < 380 \text{ nm}$

vysoká aktivita

nízká cena, netoxičita

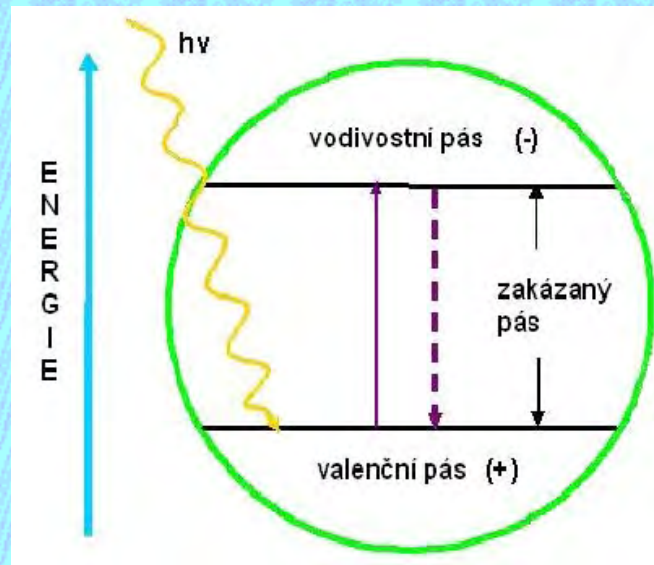
chemická stabilita



anatas



oxidační potenciál gen. děr **+2,5 V** vs. SHE  
a elektronů **-0,7 V** vs. SHE



ZnO = 3,2 eV  
CdS = 2,4 eV  
WO<sub>3</sub> = 2,8 eV  
 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 3,1 eV  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 2,2 eV

$$E = h \cdot \nu = E_{\text{CB}} - E_{\text{VB}}$$

oxidace substrátu

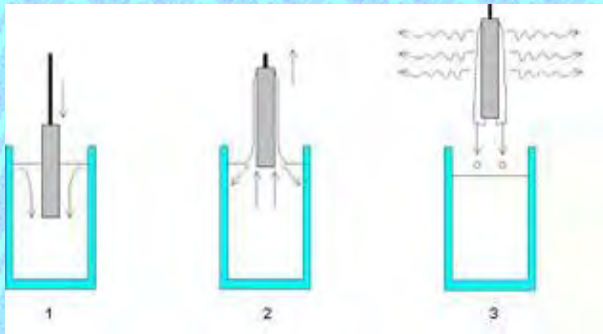






# Tvorba tenkých vrstev

## Metoda „dip-coating“ (potahování)



1- ponoření substrátu 2- vytahování  
3- odpaření organického rozpouštědla

- tloušťka filmu je dána rychlostí vytahování substrátu a viskozitou solu
- vrstvy bez povrchových poruch
- vysoká optická kvalita
- 20 nm - 50  $\mu\text{m}$

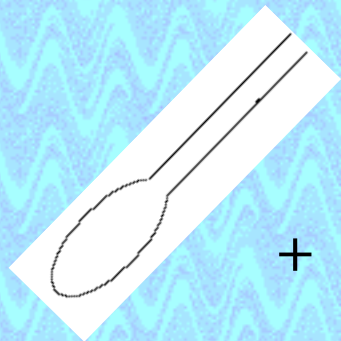


ovládací panel

držák vzorků

nádoba na sol

Potahovací zařízení



+ 2,5  $\mu\text{l}$  Hg  
+ nerezová spirála  
argon (20 Torr)



skleněný obal-Pyrex  
20 x 40 mm

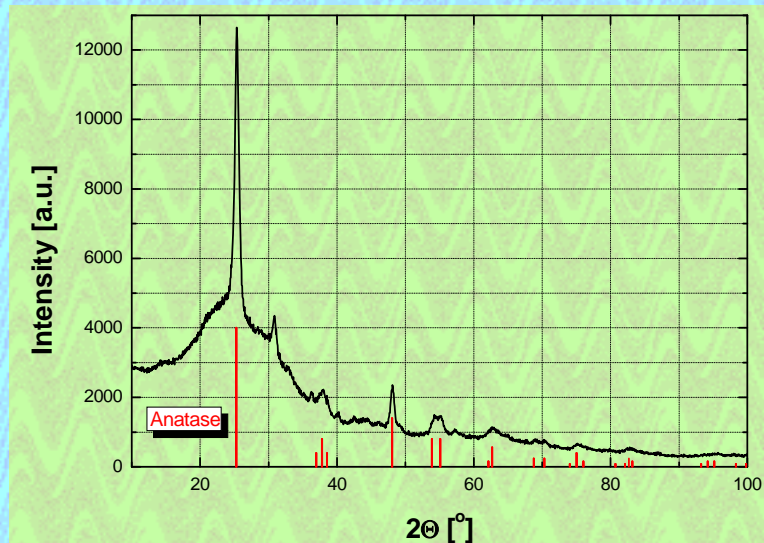
### zdroj záření a katalyzátor:

- vrstva  $\text{TiO}_2$  na vnitřní stěně reaktoru
- vrstva na samostatných válečcích nebo kroužcích

# Charakterizace TiO<sub>2</sub> (I)

## Rentgenová difrakční analýza

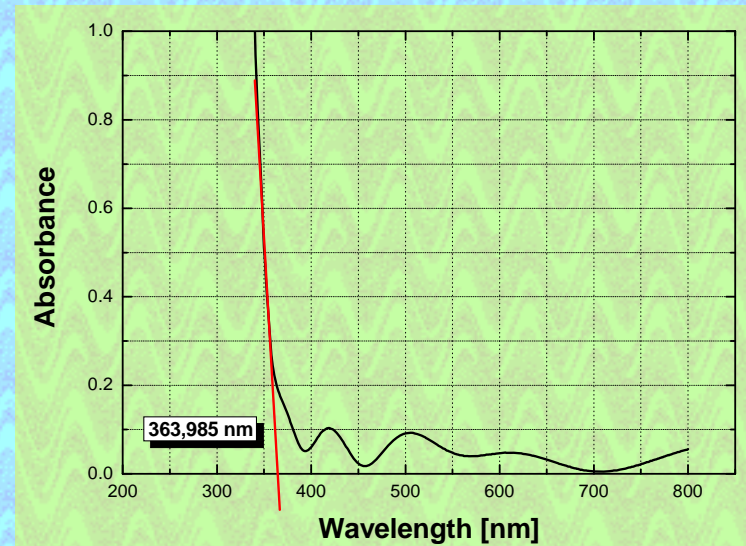
- stanovení krystalografické struktury
- velikost krystalitů



anatas s částečným podílem amorfní fáze  
velikost krystalitů pod 10 nm

## Uv-Vis absorpční spektroskopie

- absorpční hrana



absorpční hrana 364 nm

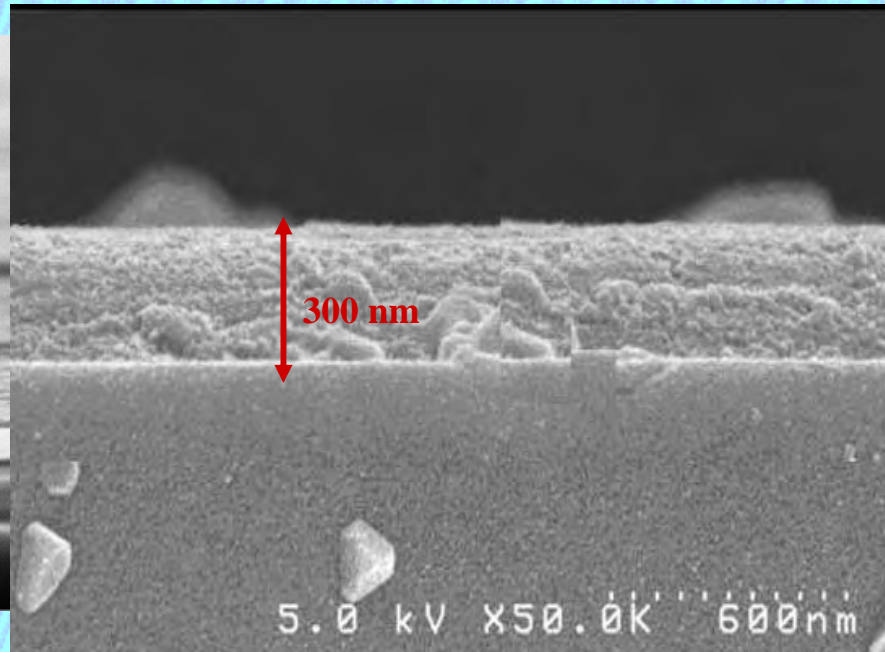
# Charakterizace TiO<sub>2</sub> (II)

## Skenovací elektronový mikroskop

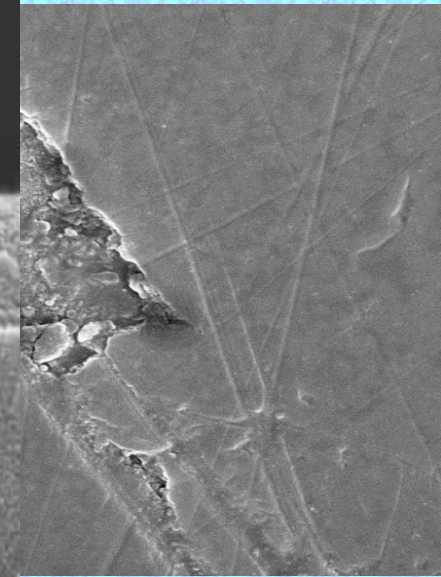
- fotografie povrchů
- tloušťka vrstvy (nepřesné)



řez



hladký  
povrch



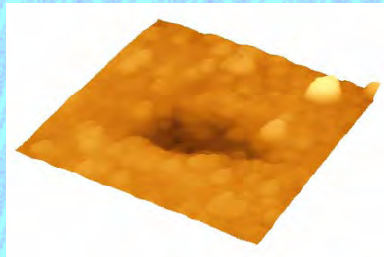
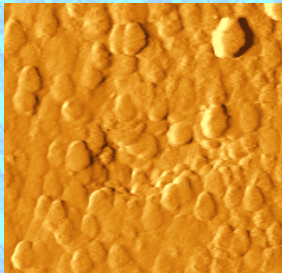
povrchová  
deformace

# Charakterizace TiO<sub>2</sub> (III)

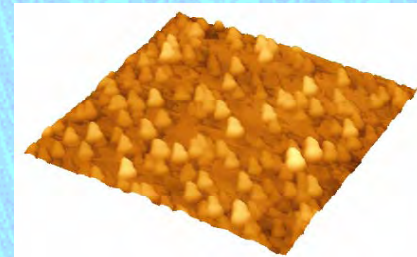
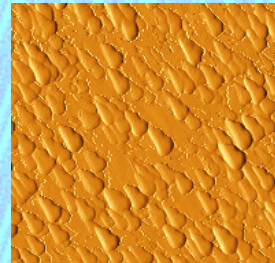
## Mikroskopie atomárních sil (AFM)

- fotografie povrchů (1000 nm x 1000 nm)
- relativní drsnost povrchu (rms = Root Mean Square)

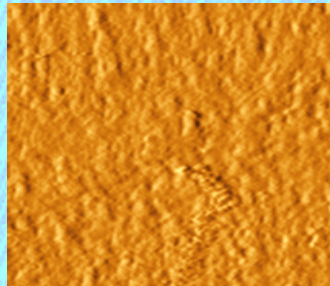
rms = 3,14 nm



rms = 1,79 nm

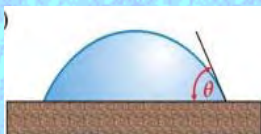


rms = 0,32 nm



# Charakterizace $\text{TiO}_2$ (IV)

## Kontaktní úhel



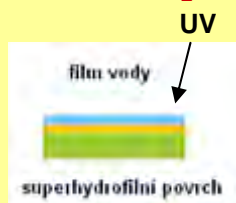
$\theta > 90^\circ$  hydrofobní povrch

$\theta < 90^\circ$  hydrofilní povrch

Zařízení pro měření kontaktního úhlu  
See System



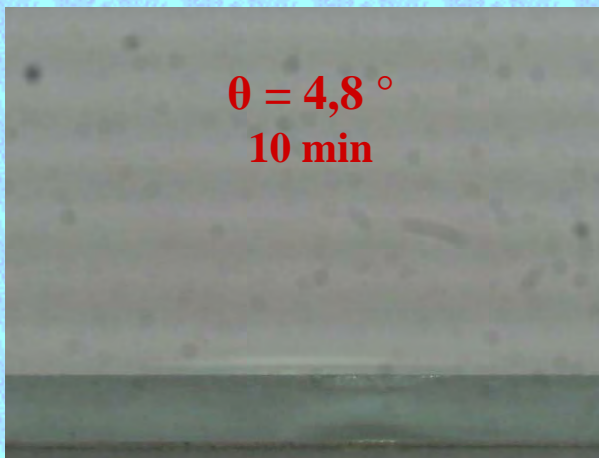
### Fotoindukovaná superhydrofilita $\text{TiO}_2$



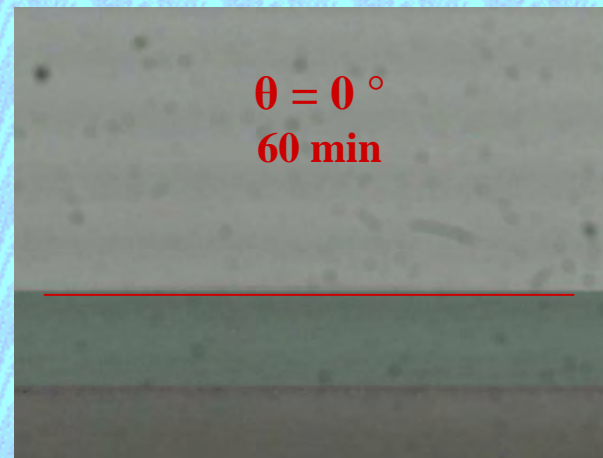
$\theta = 51,5^\circ$   
neozářený povrch



$\theta = 4,8^\circ$   
10 min



$\theta = 0^\circ$   
60 min



# Závěry

- 1) Příprava bezelektrodoých lamp (EDLs) v laboratoři**
- 2) Fotochemické aparatury v mikrovlnném poli (vsádkový vs. průtokový fotoreaktor)**
- 3) Hg-EDL, S-EDL aplikované na fotochemické reakce**
- 4) Fotokatalýza v mikrovlnném poli s pokrytými EDLs**

# Poděkování

1) **Leona Vlková, Milan Hájek, Stanislav Relich,  
Hana Žabová**

– **Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.**



2) **Doc. Petr Klán**

– **Masarykova Universita, PŘF,  
Katedra organické chemie, Brno**



3) **Grantová agentura ČR (GAČR 104/06/0992)**

– **finanční podpora**



**Klán P., Círka V. (A. Loupy Ed.)**

**19. kapitola**

***Microwaves in Photochemistry (Mikrovlny ve fotochemii)***

**str. 860-897**

