

# BEZELEKTRODOVÉ LAMPY VE FOTOCEMII A FOTOKATALÝZE

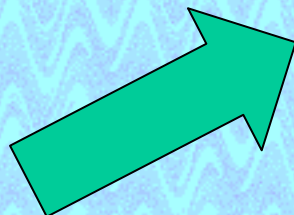


**Dr. Ing. Vladimír Církva**

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



**Mikrovlnná trouba**



**Zářivka**



# FOTOCHEMIE v mikrovlnném poli

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



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

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



$\lambda \approx 12,2 \text{ cm}$

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

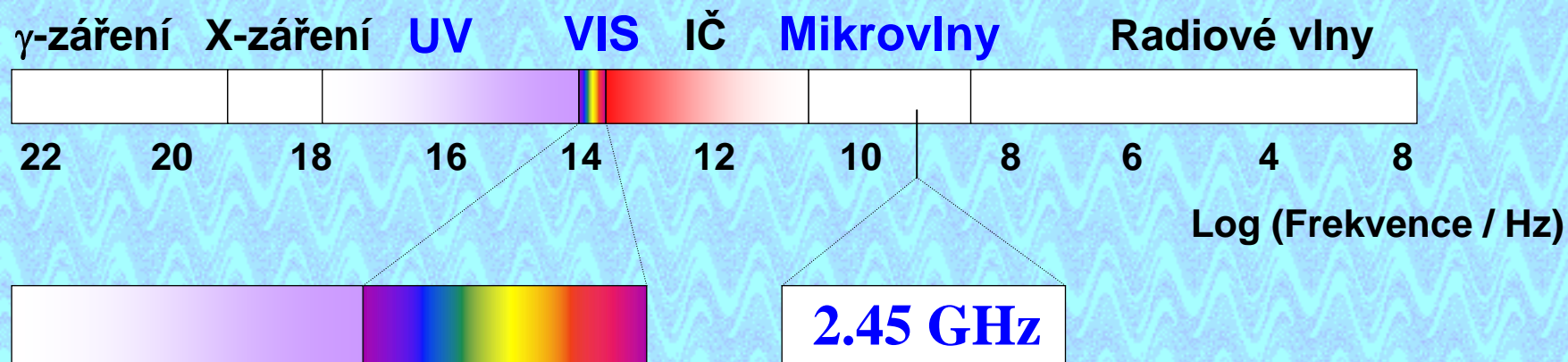
Vazebné disociační energie [kJ/mol]

C-H 413

O-H 366

C-C 348

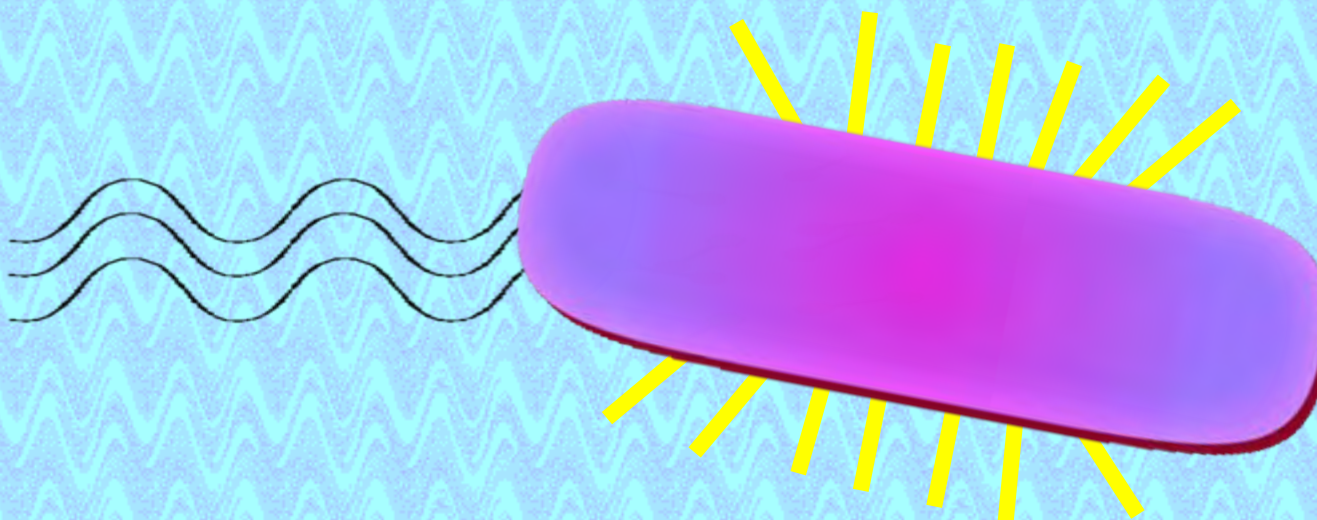
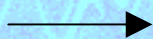
O-O 145



# Bezelektroodové lampy

*angl.:* Electrodeless discharge lamps (EDLs)

**mikrovlny**



**UV/Vis**

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





# Mechanismus UV/Vis výboje u Hg-EDL

mikrovlnné  
záření  
(MW)



**EDL**

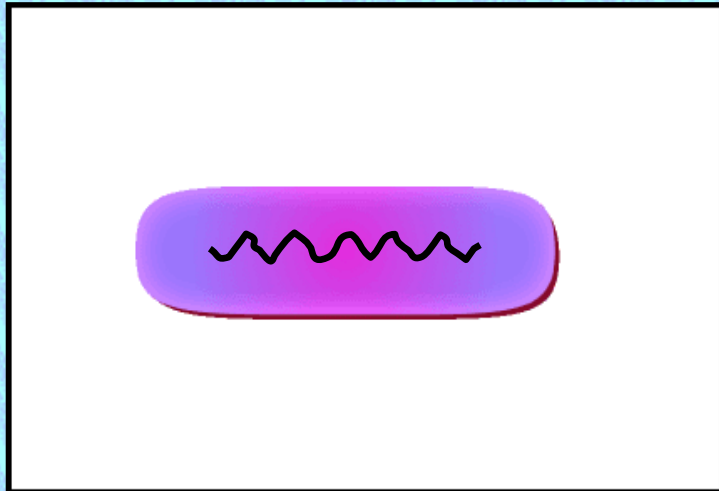


UV/Vis



# Bezelektrodové lampy se spirálovou anténou

Stanislav Relich



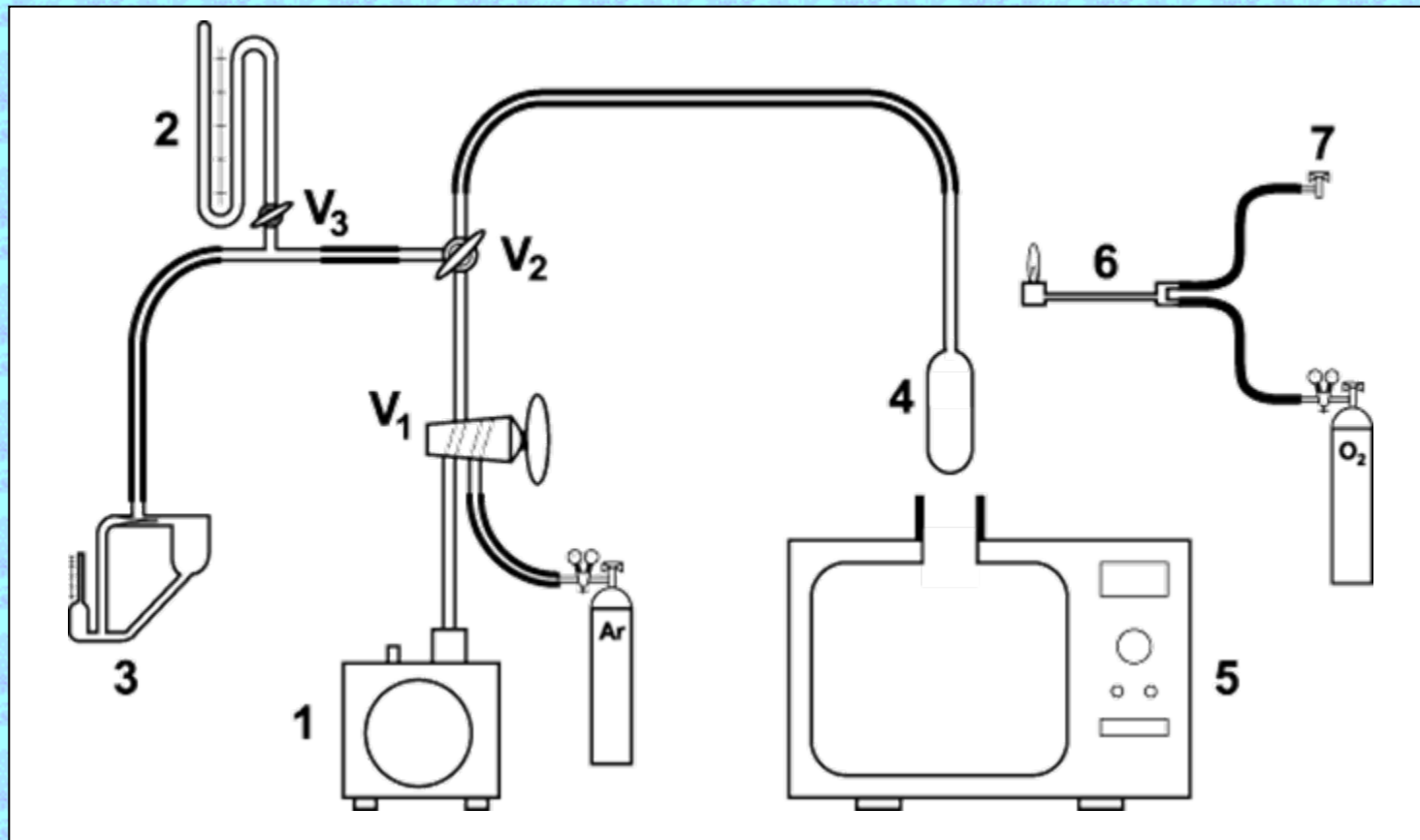
♦ spirálová anténa: délka =  $\frac{1}{4} \lambda_{\text{MW}} = \frac{1}{4} 12.2 \text{ cm} = 3 \text{ cm}$

termoemise

spirálka 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

# 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

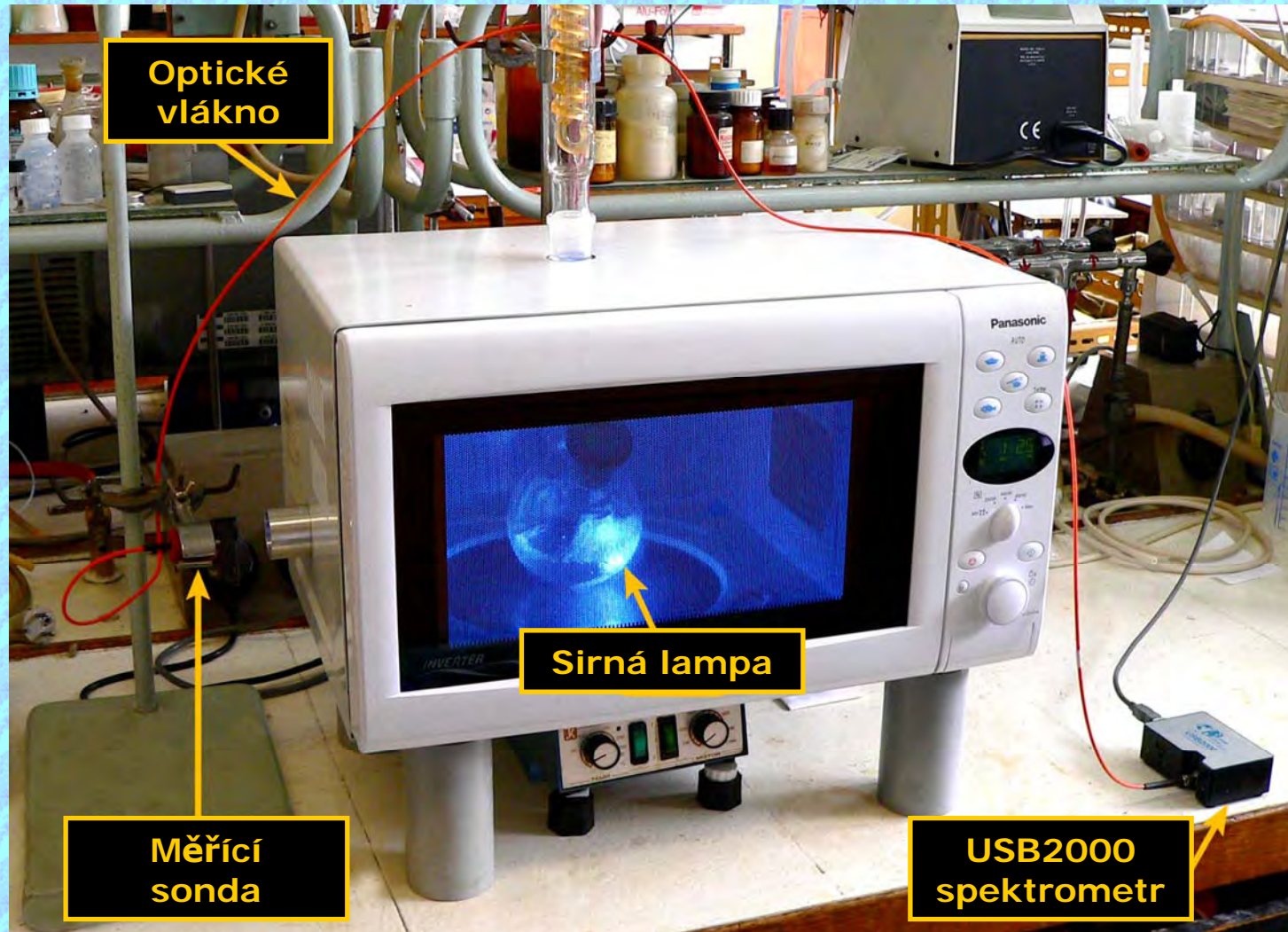
## b) Fotochemická měření → *cis-trans* fotoisomerace stilbenů

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



# Měření spekter lamp

(USB2000 spektrometr, OOIrad software)

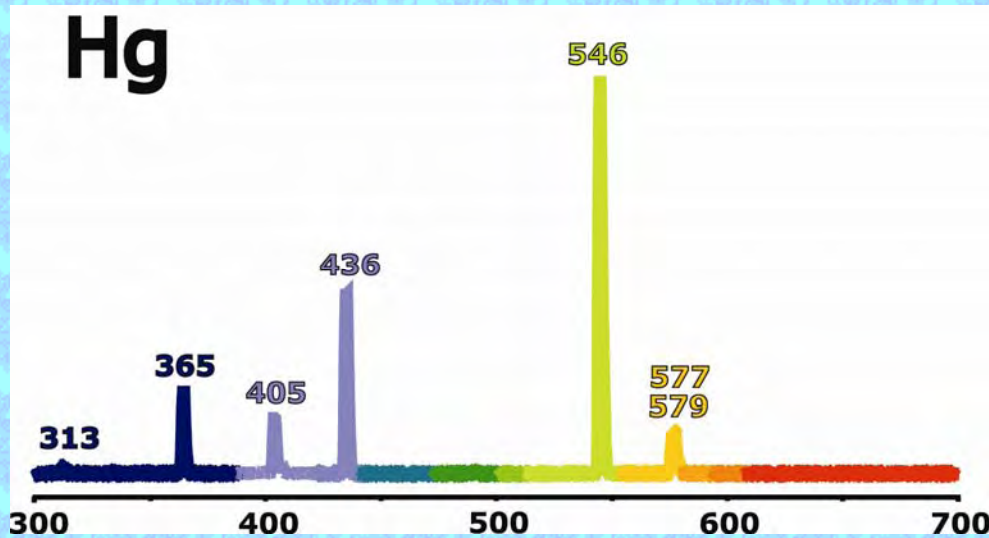


# Spektra Hg- a S-lamp v Pyrexu

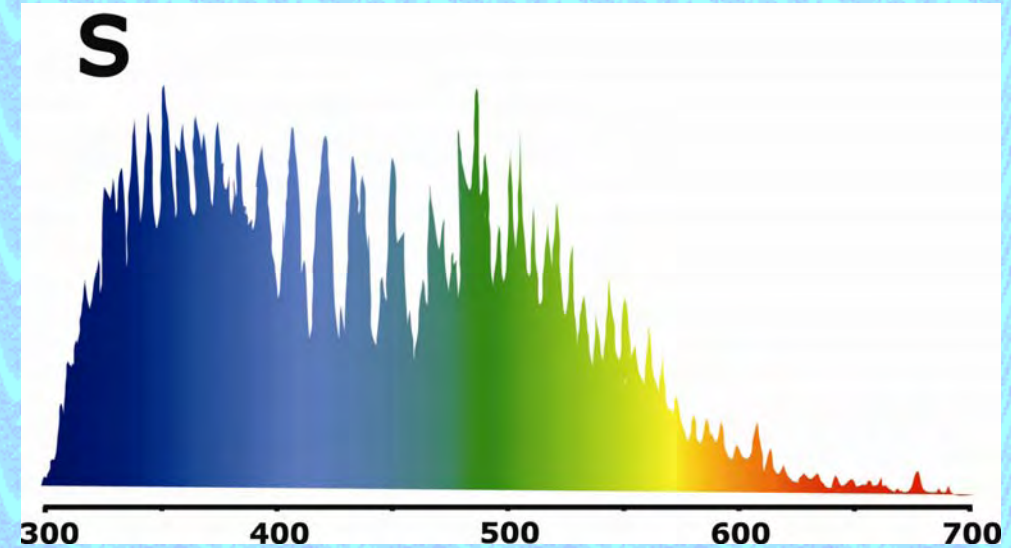
Čárové emisní spektrum

Pásové emisní spektrum

Hg



S



[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]



# Ohodnocení vyrobených lamp

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

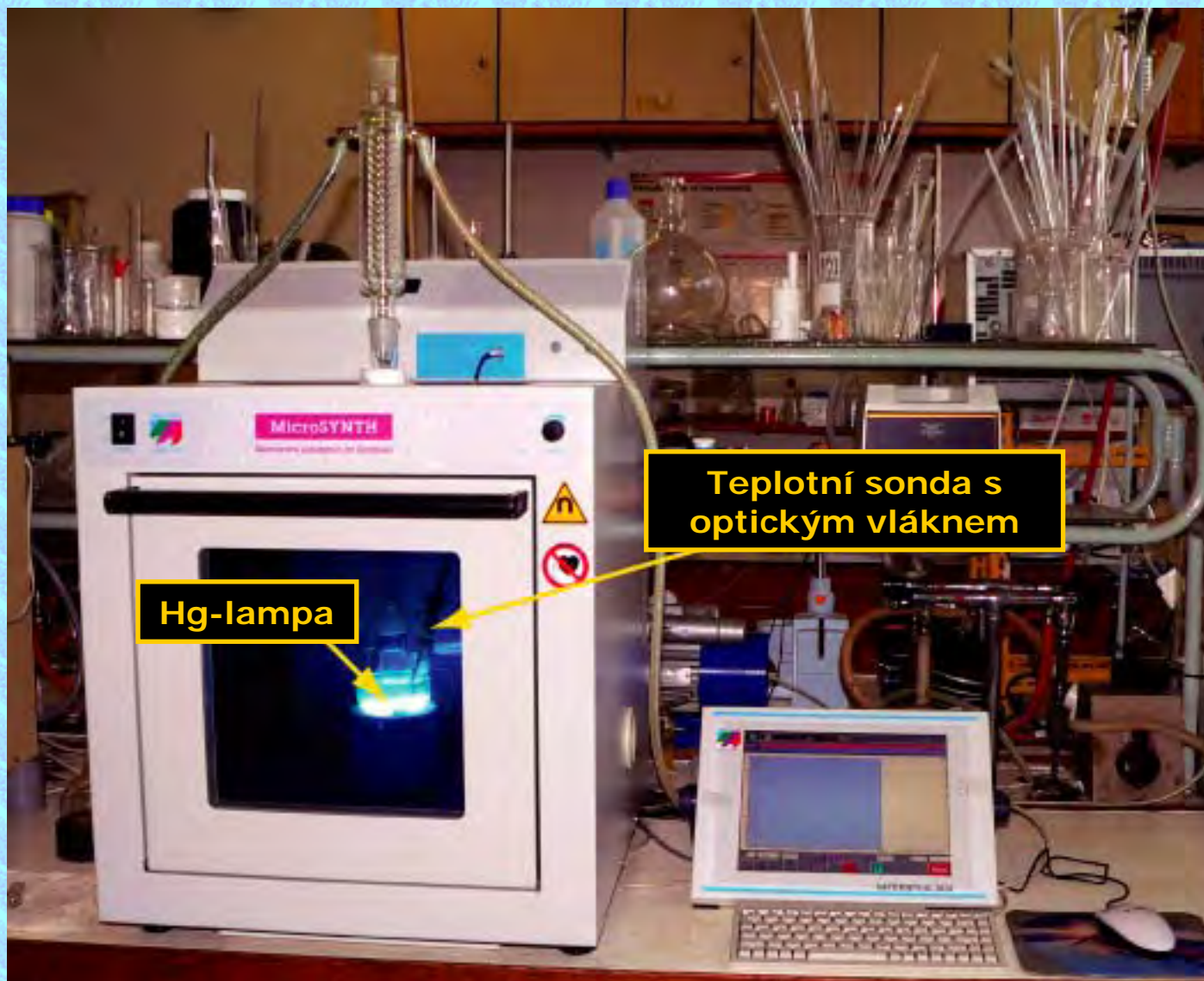
## a) Fyzikální měření → emisní spektra

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

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

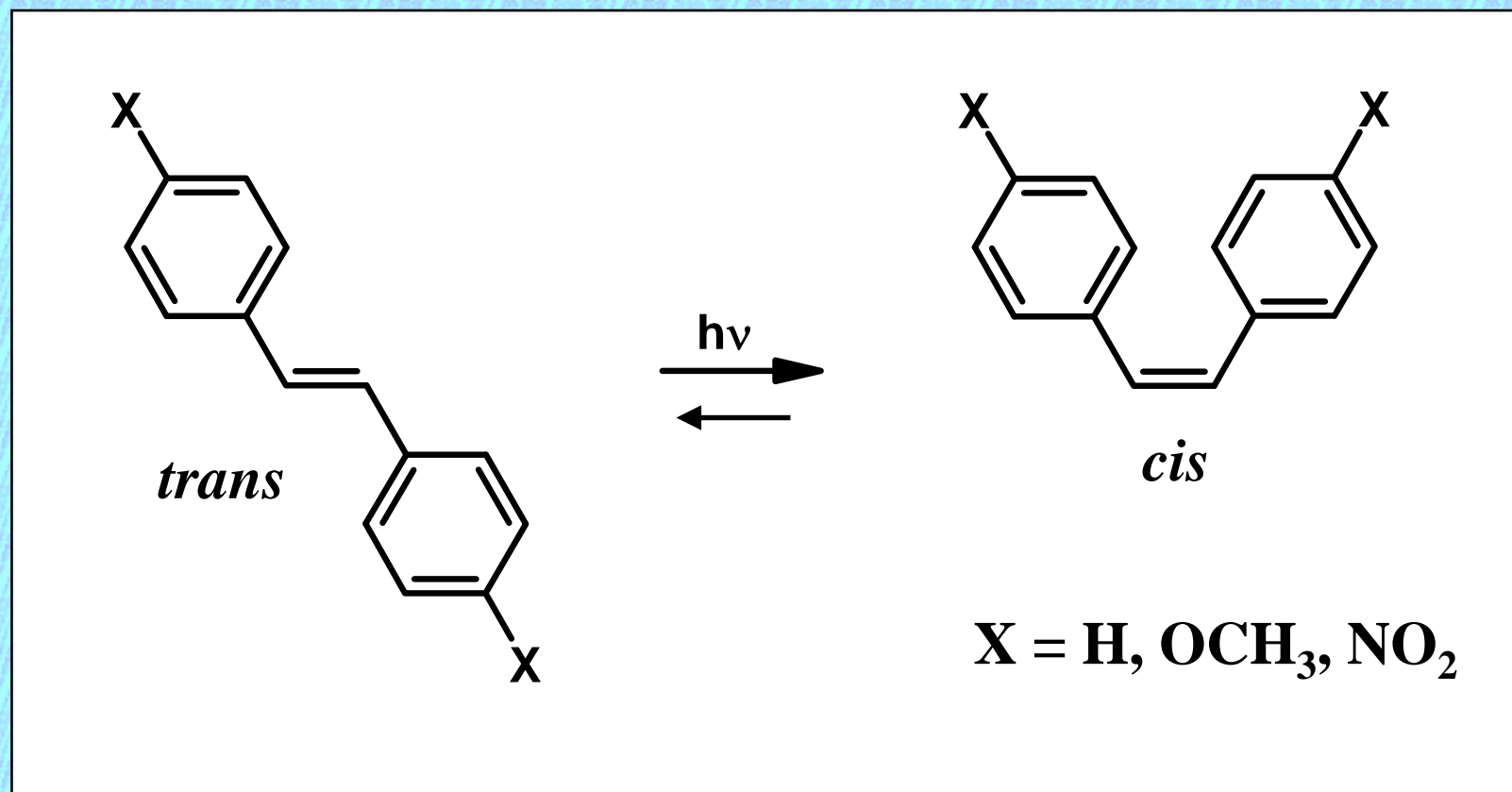
- ◆ NMR trubice (0.5 ml)
- ◆ 0.1 M roztok stilbenů

# Testování bezelektrodových lampiček (MicroSYNTH, Milestone)





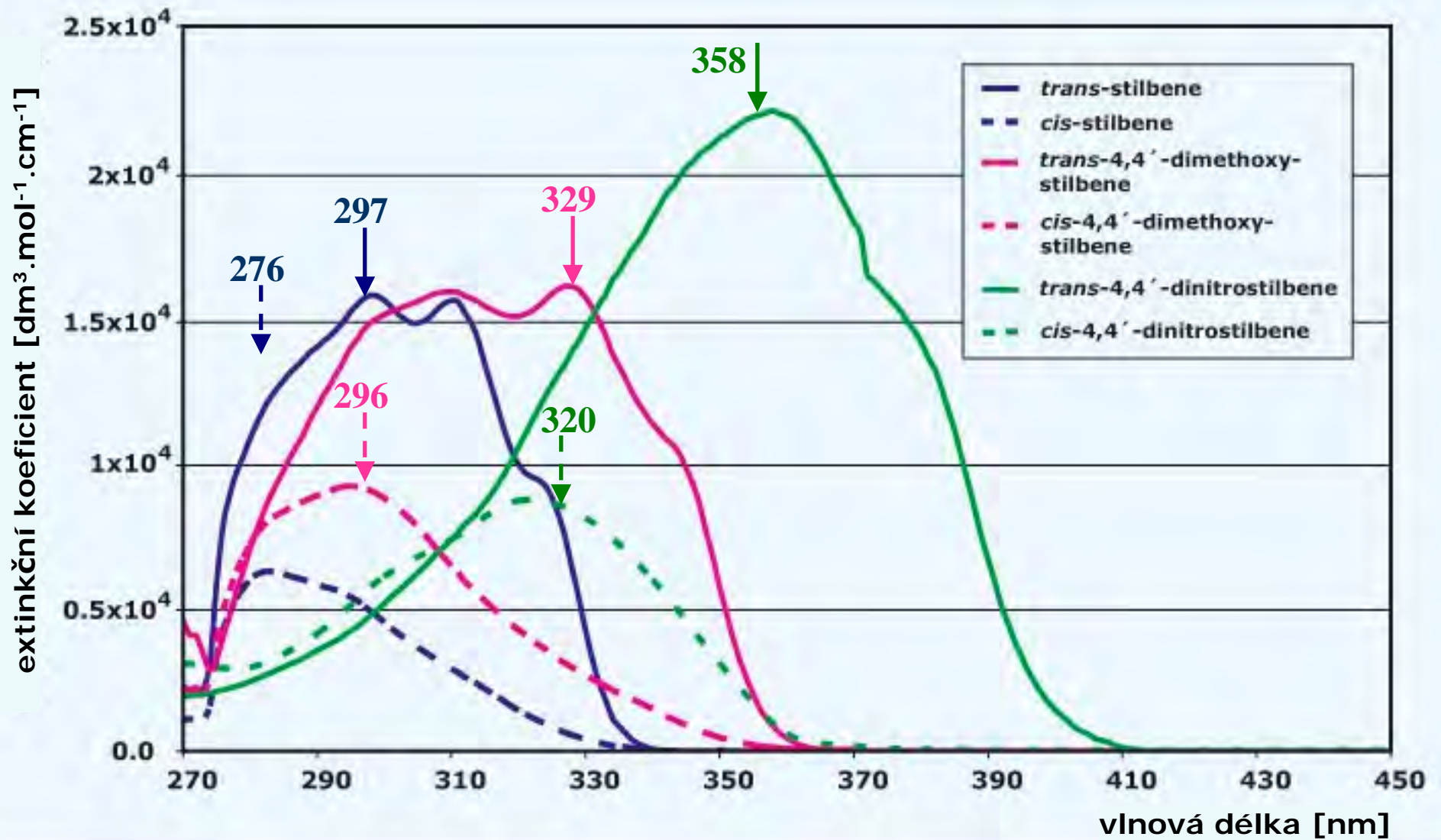
## *cis-trans* Fotoisomerace stilbenů



**fotostacionární stav**

$$\frac{[trans]}{[cis]} = \frac{\epsilon_{cis} \Phi_{cis \rightarrow trans}}{\epsilon_{trans} \Phi_{trans \rightarrow cis}}$$

# Absorpční spektra stilbenů





# **Aplikace EDLs na procesy**

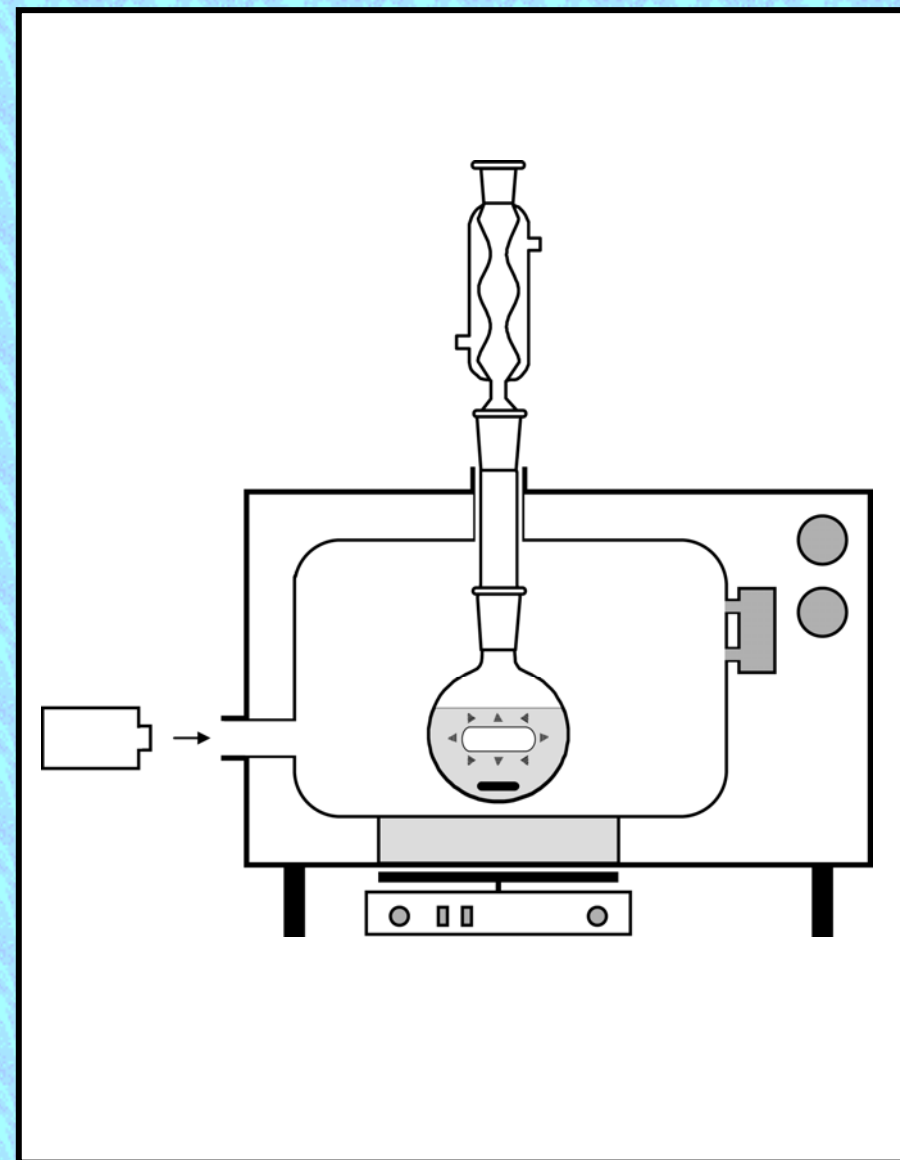
**1) druh fotochemického reaktoru**

**2) mikrovlnná fotochemie (Stanislav Relich)**

**3) mikrovlnná fotokatalýza (Hana Žabová)**

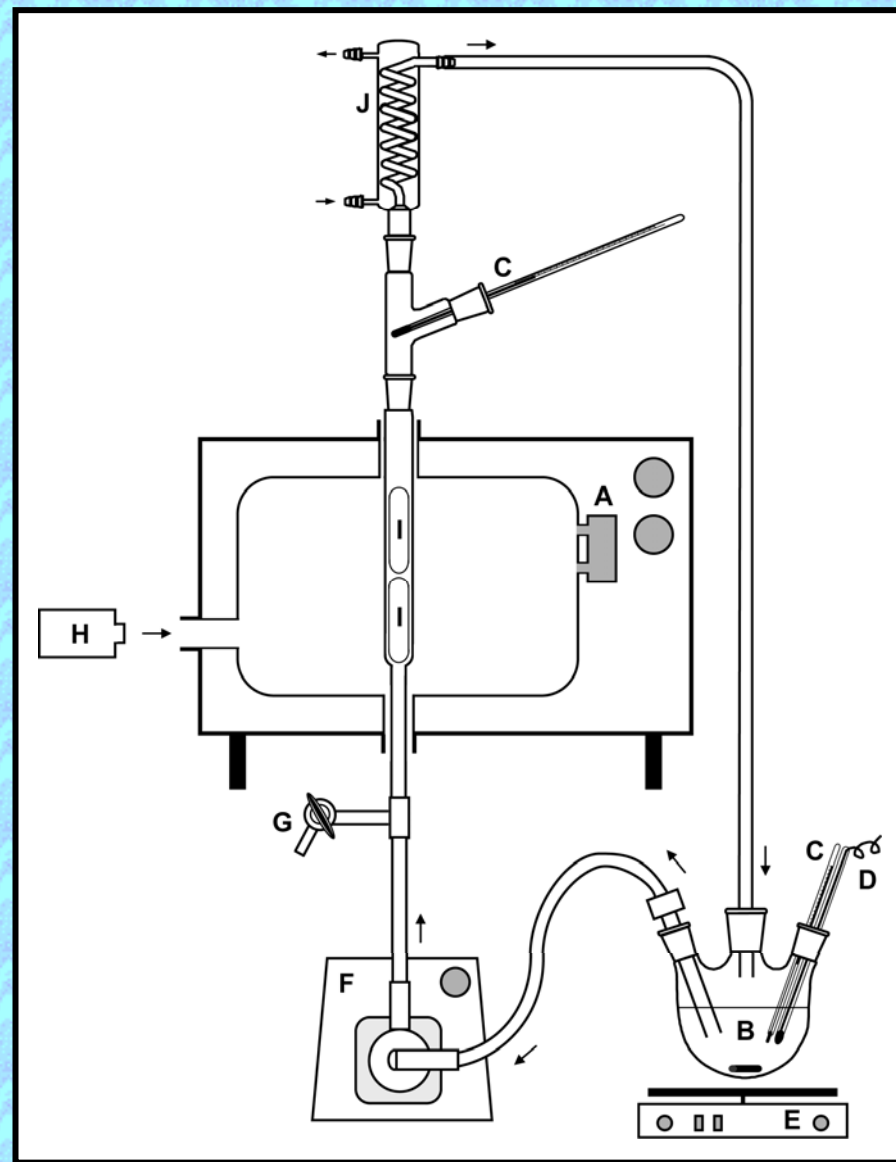
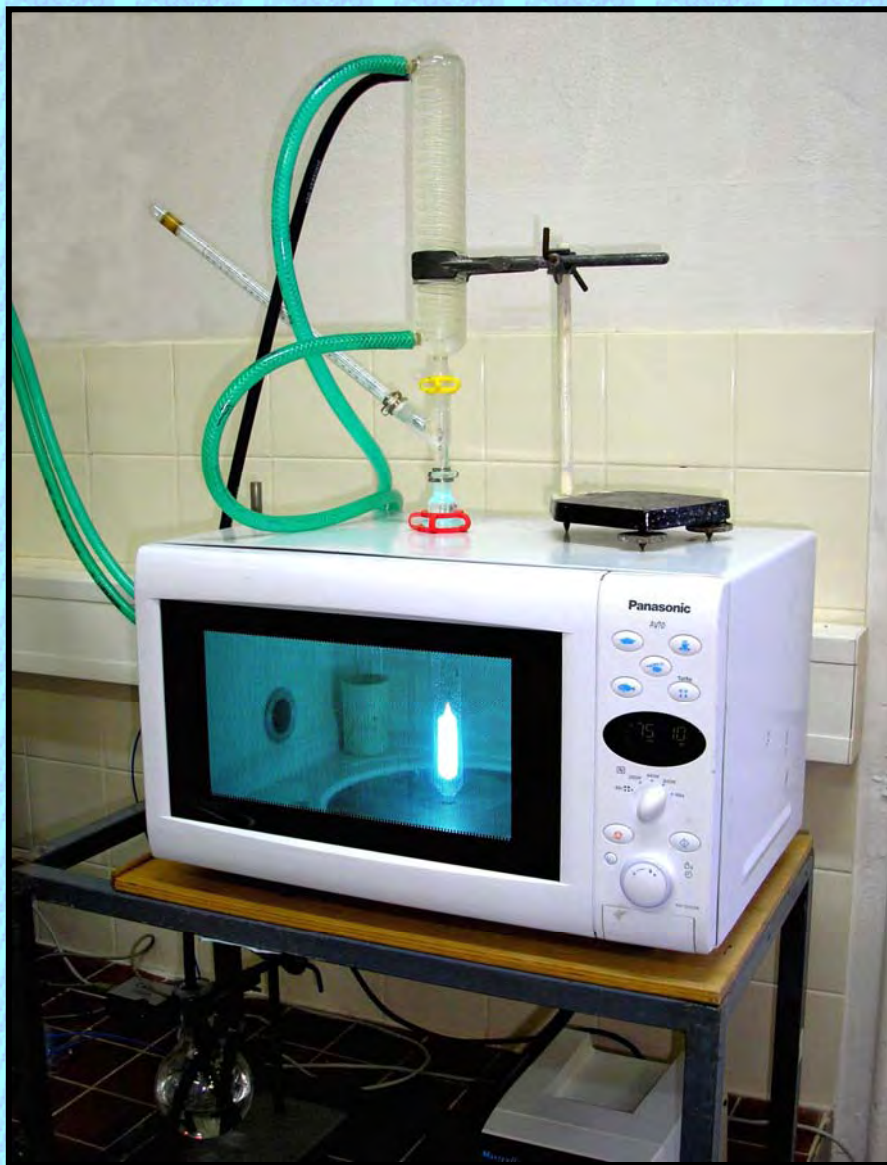
**4) EDLs při MW sušení knih (Milan Hájek)**

# Vsádkový mikrovlnný fotoreaktor





# Kontinuální mikrovlnný fotoreaktor



# **Aplikace EDLs na procesy**

**1) druh fotochemického reaktoru**

**2) mikrovlnná fotochemie (Stanislav Relich)**

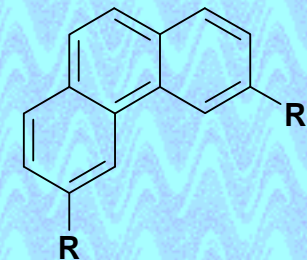
**3) mikrovlnná fotokatalýza (Hana Žabová)**

**4) EDLs při MW sušení knih (Milan Hájek)**



# Mikrovlnná fotochemie (Stanislav Relich)

- a) ohodnocení vyrobených Hg- a S-EDLs  
(fyzikální a fotochemická měření)
- b) fotohydrolýza kys. mono-chloroctové na kys. hydroxyoctovou  
v různých mikrovlnných fotoreaktorech
- c) cis/trans fotoisomerace derivátů stilbenu a vliv substituentu na
  - 1) teplotní závislost fotostacionárního stavu
  - 2) relativní rychlost fotoisomerace
  - 3) fotocyklizaci (deriváty fenanthrenu)



# **Aplikace EDLs na procesy**

**1) druh fotochemického reaktoru**

**2) mikrovlnná fotochemie (Stanislav Relich)**

**3) mikrovlnná fotokatalýza (Hana Žabová)**

**4) EDLs při MW sušení knih (Milan Hájek)**



# Mikrovlnná fotokatalýza (Hana Žabová)

- a) **příprava tenkých vrstev  $\text{TiO}_2$  (sol-gel metoda) i s dopanty (Ag, V, Zr, Fe, Co, Ni, Mn, Cr) na Hg-EDLs**
- b) **charakterizace tenkých vrstev (XRD, Raman, XPS, SEM, AFM, UV/Vis )**
- c) **měření fotoaktivity tenkých vrstev na odbourávání Rhodaminu B**
- d) **mikrovlnná fotokatalýza kys. mono-chloroctové a studium jednotlivých parametrů**



# **Aplikace EDLs na procesy**

**1) druh fotochemického reaktoru**

**2) mikrovlnná fotochemie (Stanislav Relich)**

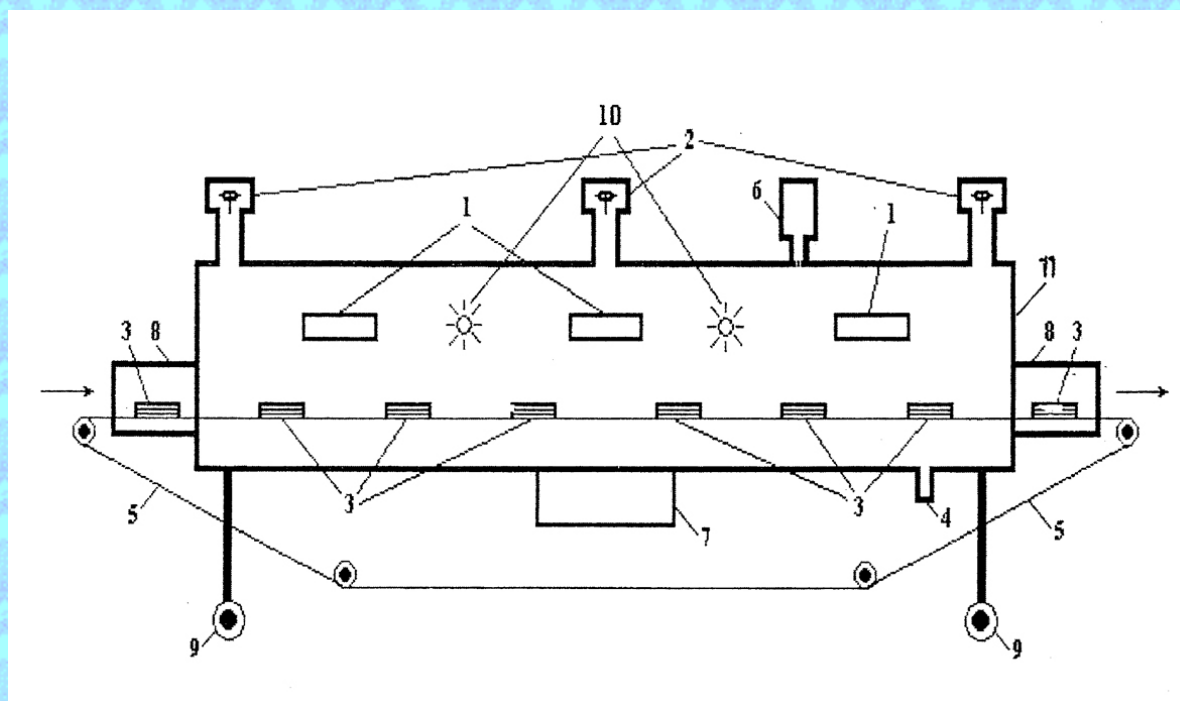
**3) mikrovlnná fotokatalýza (Hana Žabová)**

**4) EDLs při MW sušení knih (Milan Hájek)**



# EDLs při MW sušení knih (Milan Hájek)

dezinfekce prostoru sušičky intenzivním UV zářením



*Hájek M., Církva V., Drahoš J., Ďurovič M., Paulusová H., Weberová L.: Zařízení pro vysoušení knižního a podobného papírového materiálu. PUV 2006, CZ16916U (2006-11-15).*

# Výhody a nevýhody EDL

- **současné UV/Vis a MW ozařování vzorku**
- **jednoduchost experimentálního uspořádání (možnost použít komerční MW trouby, bezdrátové použití EDL)**
- **nízká cena EDL (snadná příprava v laboratoři)**
- **modifikace emisního spektra EDL vhodnou volbou materiálu (Hg, S)**
- **efektivita EDL „uvnitř“ vzorku**
- **možnost pracovat při vyšších teplotách**
- **technické obtíže při provádění foto-experimentů při nižších teplotách**
- **intenzita EDL silně závisí na daných experimentálních podmínkách:**
  - a) **bod varu rozpouštědla**
  - b) **polarita rozpouštědla**
  - c) **transmitance rozpouštědla**
  - d) **výkon a typ MW zařízení**
  - e) **druh a intenzita chlazení**

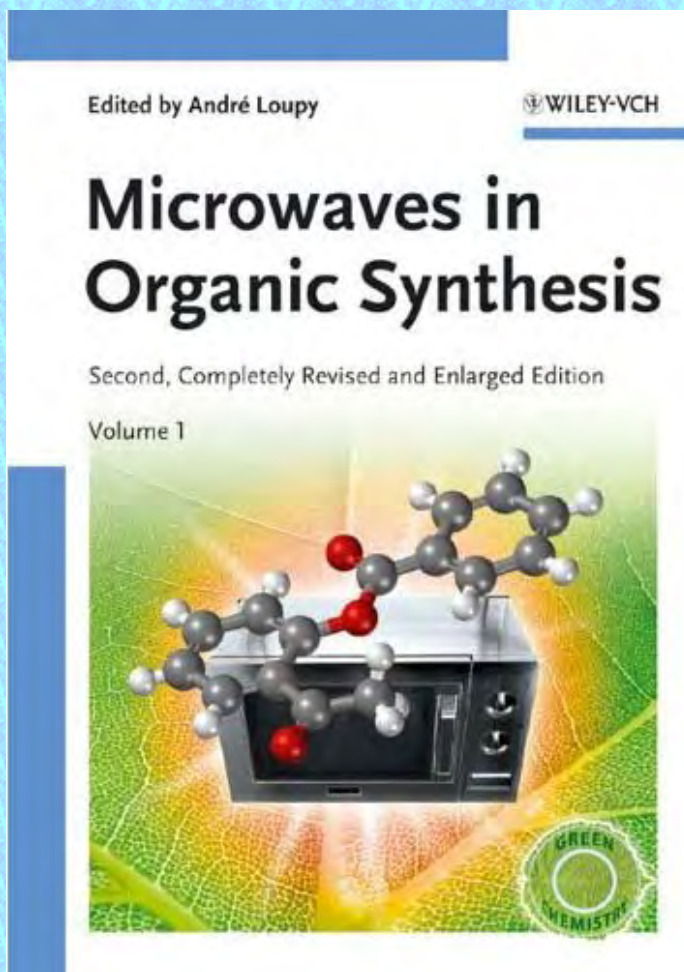


**Klán P., Círka V. (A. Loupy Ed.)**

**19. kapitola**

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

**str. 860-897**







# KLASICKÝ SYSTÉM

1 - UV lampa

2 - chladící voda

3 - míchadlo

4 - chlazení UV lampy

5 - vnější plášť  
fotoreaktoru

6 - ozařovaný roztok

