

Oxidace NO, acetaldehydu

Degradace kyseliny olejové

Degradace 4-chlórfenolu

Proč tyto reakce?

➔ **ISO standardy** pro testování fotokatalytického chování

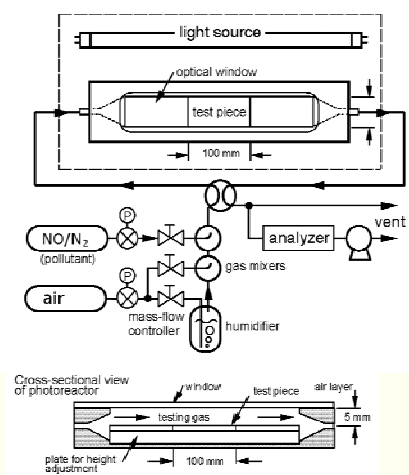
➔ **Praktický význam**

NO, acetaldehyd: polutant vzduchu

Kyselina olejová: modelové znečištění povrchů – self-cleaning surfaces

4-chlórfenol: polutant vody

Fotokatalytická oxidace NO

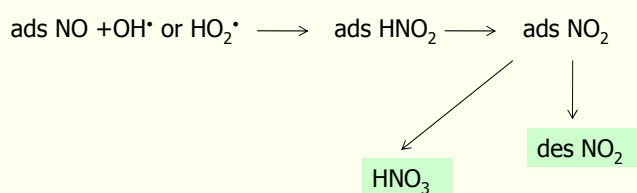


Testovací podmínky

Tok plynu ve fotoreaktoru: Celková rychlost toku 3 L/min
 Reaktanty: 1 ppm NO ve vzduchu, relativní vlhkost 50 %
 Intenzita světla (365 nm): 1 mW/cm²

ISO standard pro testování fotokatalytické aktivity v plynné fázi

Mechanismus fotooxidace NO

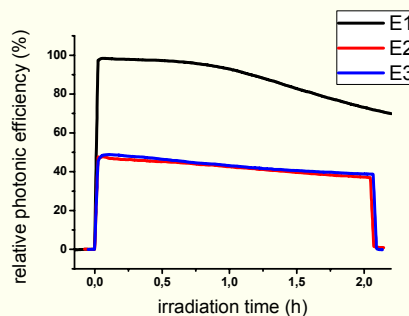
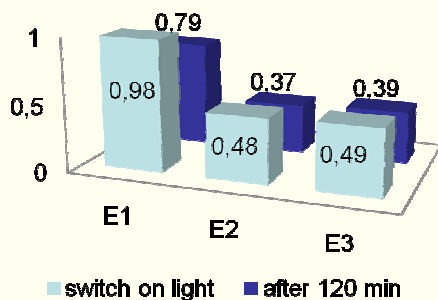


Sledování vlivu procesních parametrů na relativní fotonickou účinnost

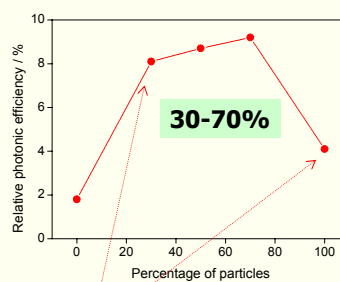
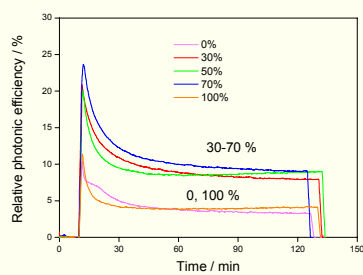
Test	Lineární rychlost (cm/min)	Suchý vzduch (ml/min)	Vlhký vzduch (ml/min)	NO (ml/min)	Vzdálenost mezi oknem a vzorkem (mm)
E1	614	600	600	28.12	4
E2	1228	1200	1200	56.24	4
E3	614	1500	1500	70.3	10

$$\xi = \frac{hcN_A \Delta n_{\text{NO}}}{\phi A \lambda}$$

$$\xi_{\text{rel.}} = \frac{\xi}{\xi_{\text{max.th.}}}$$



Fotokatalytická oxidace NO na vrstvách připravených metodou B&M



30% vs. 100%

51

Proč účinné při oxidaci vysoce zředěného NO ve vzduchu

► „confinement effect“

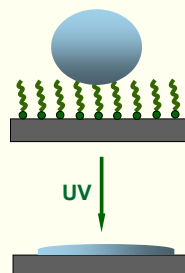
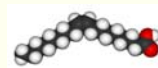
► Lokální vzrůst parciálního tlaku NO uvnitř nanometrických pórů/kavit v blízkosti fotokatalytických center, makroskopický parciální tlak NO vně struktury zůstává nezměněn

➔ **vzrůst rychlosti oxidace**

52

Testovací podmínky

- **Nanesení kyseliny olejové**
dip-coating: 5%, 10% roztoky v heptanu, sušení při 70°C
- **Měření kontaktního úhlu pro vodu**
365 nm, 1.5 mW/cm²
Stupeň degradace kyseliny olejové ~ pokles kontaktního úhlu



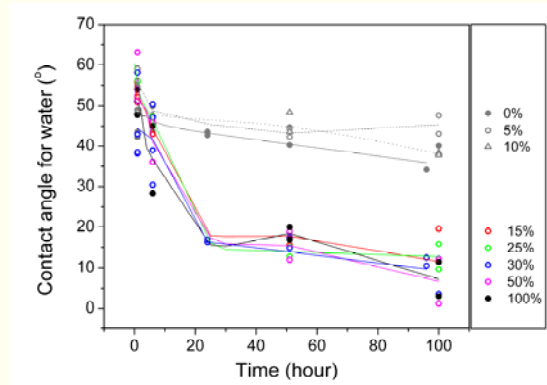
- ▶ Reakce karboxylové kyseliny s fotogenerovanou dírou vede k dekarboxylaci

Snadná adice O₂ na alkylové radikály poskytuje alkylperoxydové radikály → **aldehydy, primární alkoholy, aceton**

- ▶ Atak na dvojnou vazbu – oxidována na vicinální dioly, následuje další oxidace na karboxylové skupiny

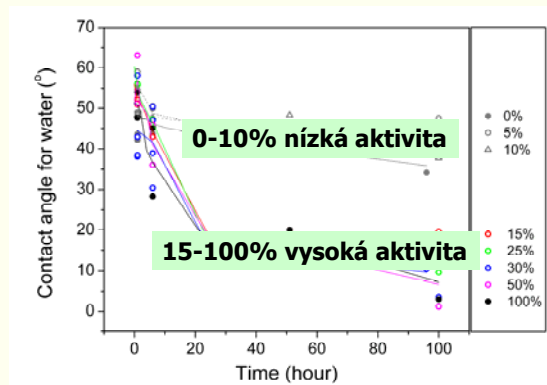
V. Roméas, P. Pichat, Ch. Guillard, T. Chopin, New J. Chem. 23 (1999) 365-373
H.-M. Hung, P. Ariya, J. Phys. Chem. A 111 (2007) 620

Kontaktní úhel pro vodu ~ stupeň degradace vs. čas



55

Kontaktní úhel pro vodu ~ stupeň degradace vs. čas

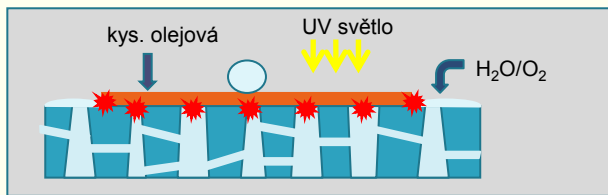


56

Proč účinné při dekompozici kapalných/tuhých vrstev organických nečistot na povrchu

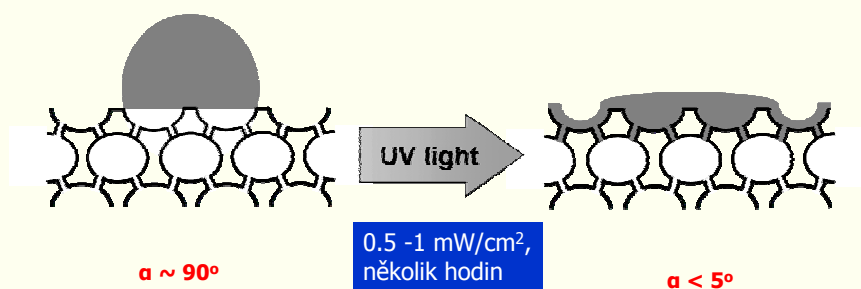
- ▶ rychlost určujícím krokem je **transport O_2/H_2O** ne vlastní fotokatalytická reakce
- ▶ rozvinutá 3D-porozita zajišťuje dostatečný přístup O_2/H_2O K fotokatalytickým centřům

➔ **vzrůst degrační rychlosti**



57

Fotoindukovaná superhydrofilicita



Filmy po kalcinaci při 500
– 700°C
hydrofobní

Přechod do **superhydrofilního stavu**
značně stabilní
po 17 hodinách ve tmě : $\alpha \sim 15^\circ$

58

► **Oxidace adsorbovaných organických nečistot na povrchu**

Nihon Itagarasu K.K. (patent 1986)

► **Hydrofilní konverze povrchu TiO₂ vyvolaná rekonstrukcí povrchových hydroxylových skupin**

Fujishima, Hashimoto, Watanabe, Miyauchi, TOTO et al (od 1997)

Hydrofilní konverze TiO₂, ZnO, SnO₂, WO₃, V₂O₅
Fotokatalytická oxidační aktivita TiO₂, ZnO, SrTiO₃, (SnO₂)

► **Teplotní změny povrchu TiO₂**

Anpo (2005)

Snížení povrchového napětí vody zahřátím na 55 °C
Částečné odtržení uhlovodíků fotokatalytickou reakcí

Kvantitativní analýza ► **princiální chyba**

Hlavní důvod: volná energie kohoze vody klesá velmi málo s teplotou
- 86% vydrží do 100 °C!

Vynecháno: topografie povrchu
aditiva, zvláště SiO₂

Pozorované superhydrofilní chování **mnohem silnější** než u běžných vrstev TiO₂

Díky synergickému efektu

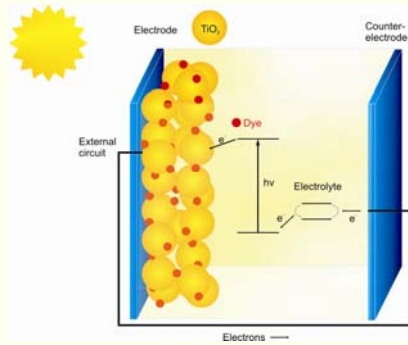
- osvětlením vyvolané změny povrchových vlastností
- topografie povrchu – 3D-mesoporozita

Vysoká krystalinita zajišťuje

- rychlé a úplné odstranění všech hydrofobních nečistot díky vysoké fotokatalytické aktivitě
- snadnou rekonstrukci povrchových hydroxylových skupin

Přechod do superhydrofilního stavu je drasticky zesílen trojrozměrnou poróznou vrstev.

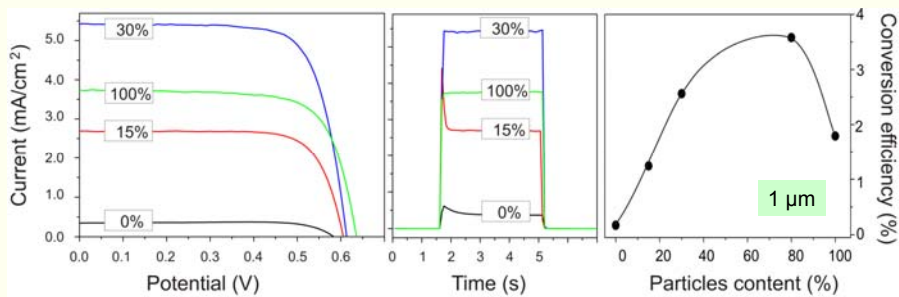
DSSC ("Grätzelova cela")



- Maximální celková účinnost: 11 %
- 10 μ m vrstva TiO_2 z 15-20 nm částic a pojiva.
- Nejlepší publikovaná účinnost pro sol-gel filmy: 4 % (1 μ m vrstva)

O'Regan, B., Grätzel, M., *Nature* **1991**, 353, 737.

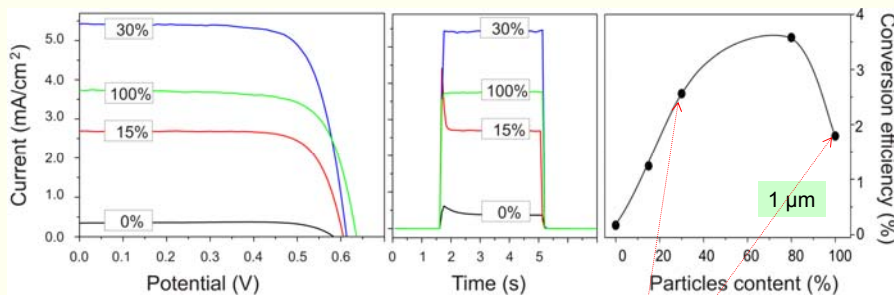
- Organické barvivo D205
- I^-/I_3^- netěkavý elektrolyt



Maximální účinnost: **6.0 %** (80 % částic, 2.7 μ m)

Fotovoltaické chování

- Organické barvivo D205
- I_3^- netěkavý elektrolyt



30%: rychlá viskozní sintrace amorfního TiO_2
následovaná krystalizací umožňuje efektivní spojení
částic – mechanicky stabilní vrstvy

100%: 300 °C nestačí na sintraci částic
difuzí v pevné fázi – křehké vrstvy

30% vs. 100%

Závěry: Uspořádané vrstvy TiO_2 s řízenou krystalinitou

- 1 Pomocí metody „cihly a malty“ lze z nanočástic TiO_2 připravit uspořádané vysoce krystalické mesoporézní filmy za poměrně mírných podmínek
- 2 Velmi přizpůsobivá – depozici můžeme opakovat několikrát – lineární vzrůst tloušťky filmu, plochy povrchu a objemu pórů bez významnější změny charakteru porozity, různé způsoby nanášení (dip-, spray-, spin-coating).
- 3 Výrazná synergie v interakcích krystalické a amorfní složky
- 4 Vysoká fotokatalytická aktivita, pozoruhodná účinnost v solárních člancích
Analogické nelineární chování
- 5 Strategie „cihly a malty“ je velmi obecná – lze kombinovat různé typy komponentů – aktivní/pasivní malty

Transparentní vodivé filmy s 3-D mesoporositou

65

Význam TCOs

TCO – tenké neporézní filmy ITO, ATO, FTO, SnO₂, ZnO, CdO

- Dotykové panelové displeje
- OLEDs
- Solární články

3D vodivé struktury – jiné typy optoelektronických zařízení

Imobilizované molekuly/funkční vrstvy

- Biochemické sensory
- Supramolekulární přechody pro konverzi energie
- Imobilizace redox aktivních proteinových molekul na elektrodách -
-bioanalytická zařízení, biosensory, např. Hb/SnO₂ – **NO informace o funkcích lidského těla**

3D elektrodové architektury = vodivé nosiče funkčních molekul =
= **podstatně účinnější přenos elektronů** = zvýšená účinnost zařízení

66