

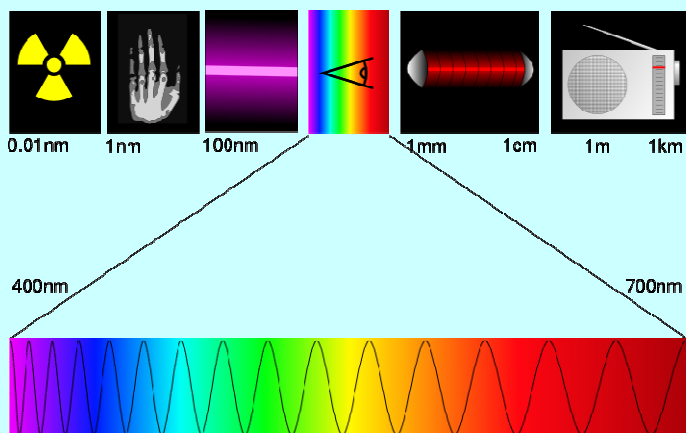
Letní škola ÚFCH JH AV ČR - NANO 2008

Heterogenní fotokatalýza na oxidu titaničitém

- Heterogenní (z řeckého *έτερος* - různý a *γένος* - druh)
 - různorodý; složený z více fází, na jejichž rozhraní se chemické a fyzikální vlastnosti mění skokem
- Katalýza (z řeckého *καταλύτης* - rozložit, zničit)
 - katalyzátor je látka, která vstupuje do chemické reakce, urychluje její průběh a přitom z ní vystupuje nezměněna
- Fotochemie (z řeckého *φως* - světlo)
 - studuje interakce mezi atomy nebo malými molekulami a světlem
 - fotochemické reakce jsou aktivovány absorpcí světla, které jim dodá potřebnou aktivační energii

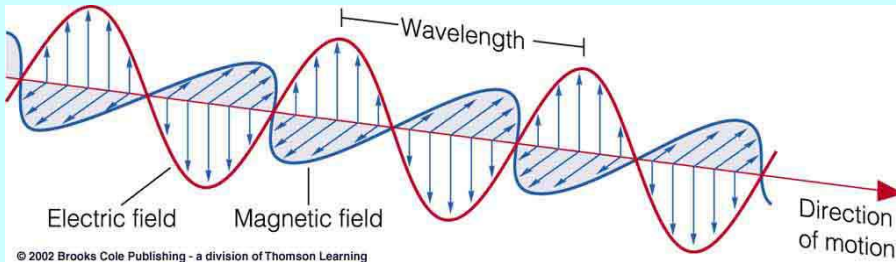
Povaha světla

- Světlo je elektromagnetické záření viditelné okem



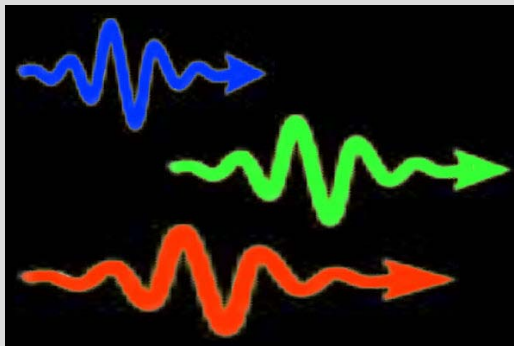
Vlnové vlastnosti světla

- Tři základní vlastnosti světla jako elektromagnetického vlnění
 - intenzita (amplituda)
 - barva (frekvence resp. vlnová délka)
 - polarizace (směr oscilací)



Duální povaha světla

- Šíření světla
 - dříve se spíše soudilo, že se světlo šíří jako vlnění
 - dnes se domníváme, že o světlu je nejvhodnější uvažovat jako o kmitajících dávkách energie



Vývoj názorů na povahu světla



Eukleidés (325-260 př. n. l.)

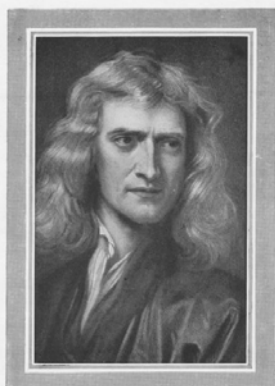
- řecký matematik, položil základy geometrie, ukázal, že světelný paprsek se šíří po přímce, objevil zákony lomu a odrazu světla



Christiaan Huygens (1629-1695)

- významný holandský matematik, fyzik a astronom, popsal vlnové vlastnosti světla a zavedl pojem éter

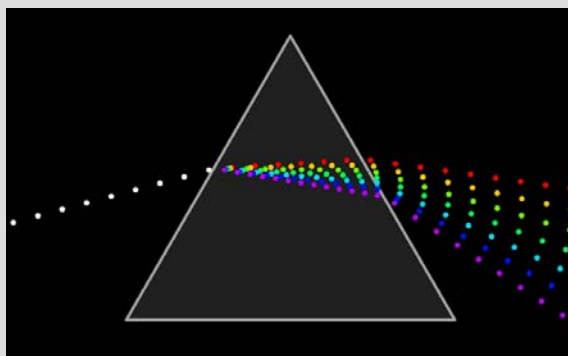
Vývoj názorů na povahu světla



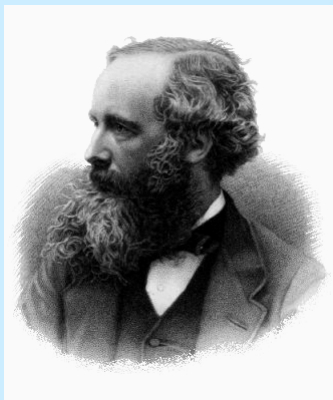
Sir Isaac Newton

Isaac Newton (1642-1727)

- anglický vědec, zakladatel moderní fyziky, kromě teorie pohybu a gravitace se zabýval též optikou, studoval rozklad bílého světla hranolem na barevné spektrum, předpokládal, že světlo má částicovou povahu



Vývoj názorů na povahu světla



James Clerk Maxwell (1831-1879)

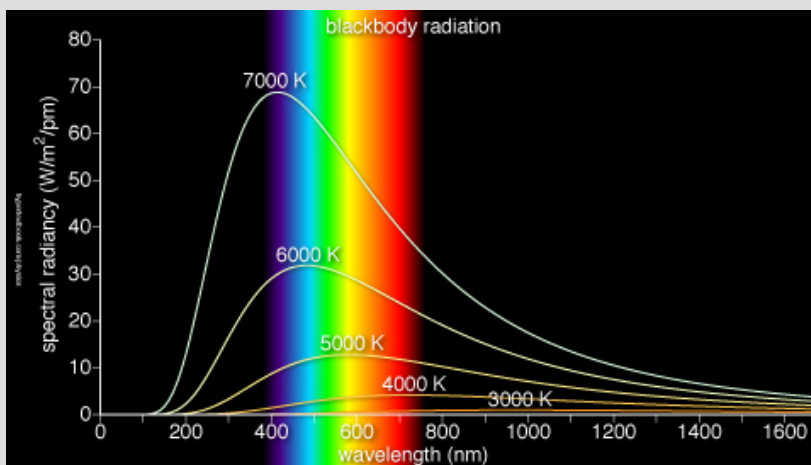
- anglický fyzik, zjistil, že světlo je elektromagnetické vlnění, odvodil teorii elektromagnetického pole, tzv. Maxwellovy rovnice



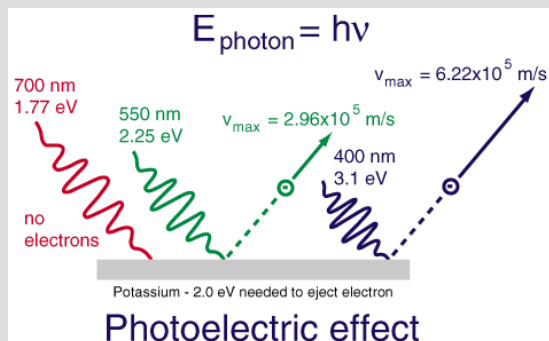
Max Planck (1858-1947)

- německý fyzik, jeden ze zakladatelů kvantové teorie, v roce 1918 získal Nobelovu cenu za fyziku za teoretický popis záření černého tělesa

Záření černého tělesa



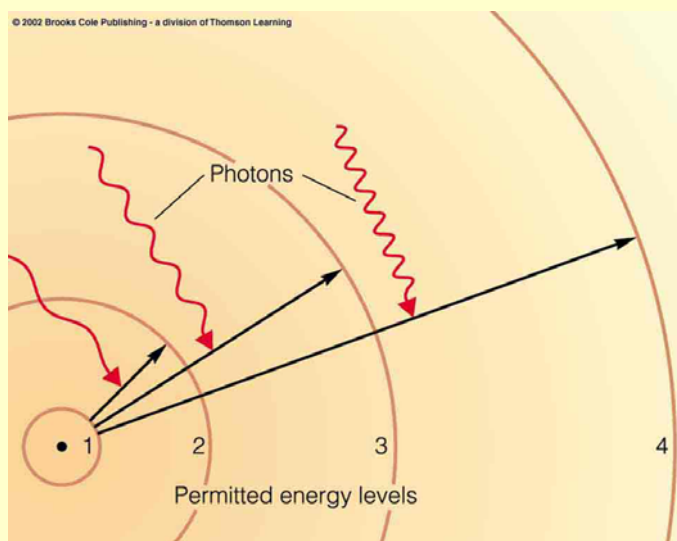
Vývoj názorů na povahu světla



Albert Einstein (1879-1955)

- německý teoretický fyzik, jeden z nejvýznamnějších vědců všech dob, vedle speciální a obecné teorie relativity patří k jeho objevům objasnění Brownova pohybu, myšlenka kvantování elektromagnetického pole a vysvětlení fotoefektu, za něj obdržel v roce 1921 Nobelovu cenu za fyziku

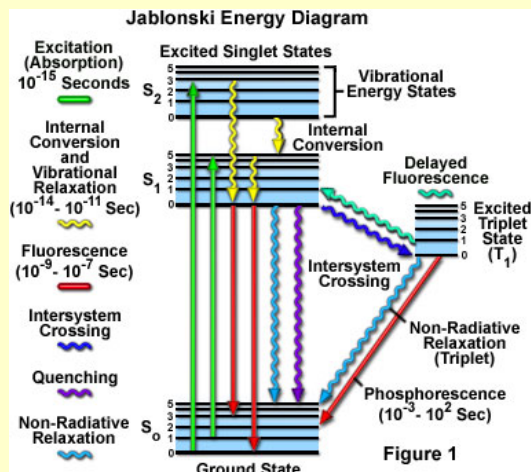
Absorpce světla atomem



Základy fotofyziky a fotochemie



Alexander Jablonski
(1898-1980)



Aleksander Jabłoński (1898 – 1980)

- polský fyzik, jeden ze zakladatelů molekulární fotofyziky

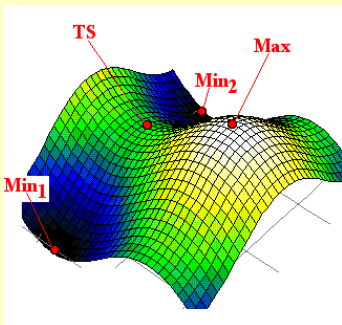
Fotochemické a fotofyzikální děje

$AB^* \rightarrow A + B$	Fotodisociace
$AB^* \rightarrow AB^+ + e^-$	Ionizace
$AB^* \rightarrow BA$	Fotoizomerace
$AB^* + C \rightarrow AC + B$ nebo ABC	Fotochemické reakce
$AB^* + DE \rightarrow AB + DE^*$	Přenos energie
$AB^* \rightarrow AB^\dagger$	Mezisystémový přechod
$AB^* \rightarrow AB + h\nu$	Luminiscence
$AB^* + M \rightarrow AB + M$	Zhášení

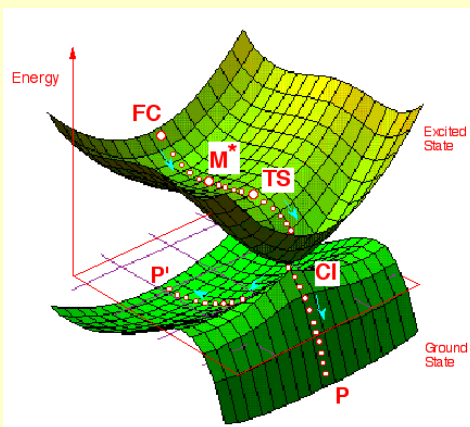
Základní zákony fotochemie

- První zákon fotochemie
(Christian von Grotthus a John Draper)
 - fotochemickou reakci látky může vyvolat pouze světlo jí absorbované
- Druhý zákon fotochemie
(Johannes Stark a Albert Einstein)
 - fotochemická přeměna jedné molekuly vyžaduje absorpci jednoho fotonu (kvantový princip 1:1)
- Kvantový výtěžek
 - počet přeměněných molekul / počet pohlcených fotonů

Energetické hyperplochy víceatomových molekul

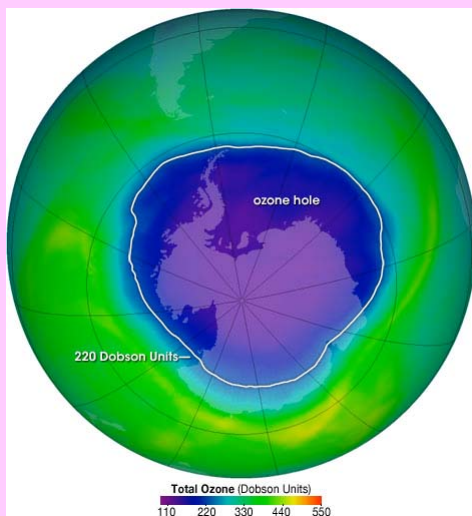


Termální reakce



Fotochemické reakce

Ozónová díra nad Antarktidou



<http://www.nasa.gov>

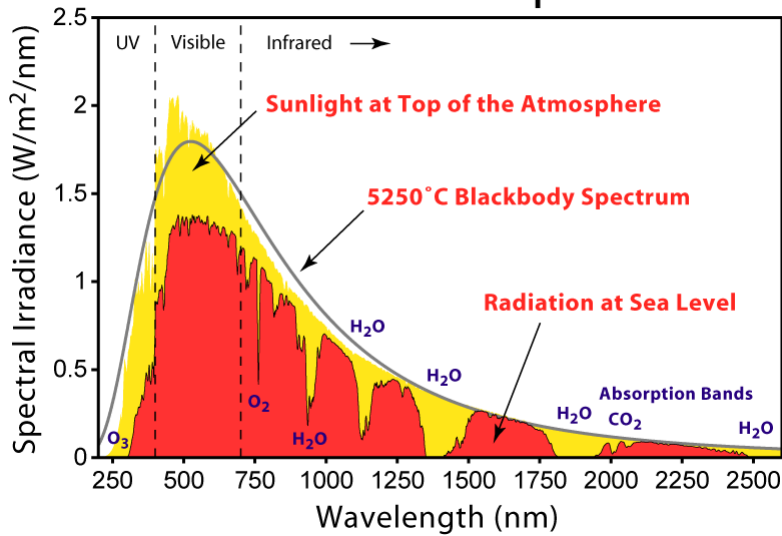


Destrukce ozónu ve stratosféře

1. Pohlcením fotonu ultrafialového záření se molekula kyslíku O_2 rozštěpí na dva samostatné kyslíkové atomy O .
2. Kyslíkové atomy O se slučují s molekulami kyslíku O_2 na molekuly ozónu O_3 .
3. Pohlcením fotonu ultrafialového záření molekulou freonu se z ní odštěpí atom chlóru, který reaguje s ozónem za vzniku molekulárního kyslíku O_2 a molekuly oxidu chlornatého ClO .
4. Oxid chlornatý je nestabilní sloučenina a rozpadá se na atomární kyslík O a chlór Cl . Atom chlóru do reakce na začátku vstupuje, na konci z ní vystupuje a celkově se nespoteblovává. Působí tedy jako katalyzátor rozkladu ozónu.

V. Cílek: Vesmír 73, 37, 1994/1

Solar Radiation Spectrum



Přiměřené slunění je zdravé!



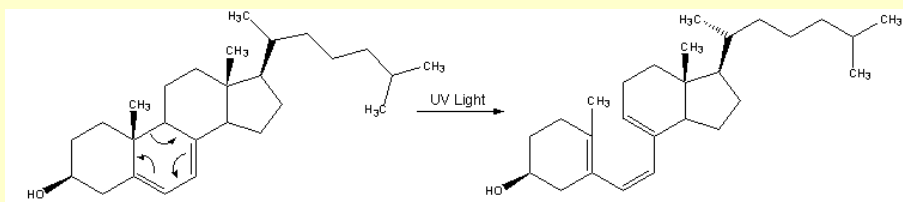
Pramato: Sun Bathing



Gwendolyn Gutwein: Sun Bathing in Color

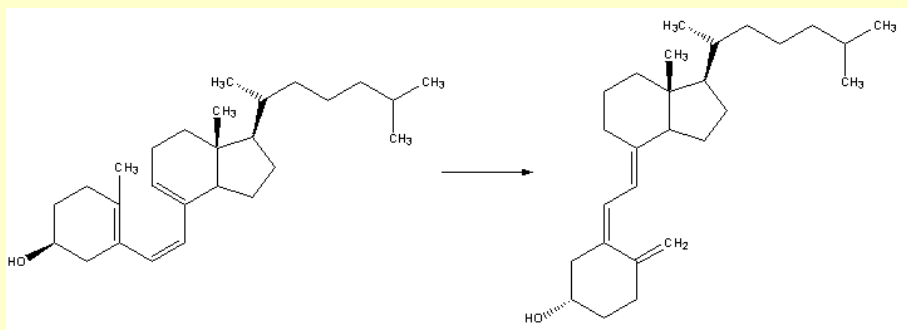
Fotochemická syntéza vitamínu D

- Vitamín D** (antirachitický vitamín) je souhrnné označení pro **kalciferoly**, prekuzory steroidního hormonu **kalcitriolu**, který významně ovlivňuje **metabolismus vápníku a fosforu**.
- Působením slunečního **ultrafialové záření** dochází v kůži k **fotochemické reakci**, při níž se otevře jedno z jader provitaminu **7-dehydrocholesterolu** za vzniku **provitaminu D₃**.



Fotochemická syntéza vitamínu D

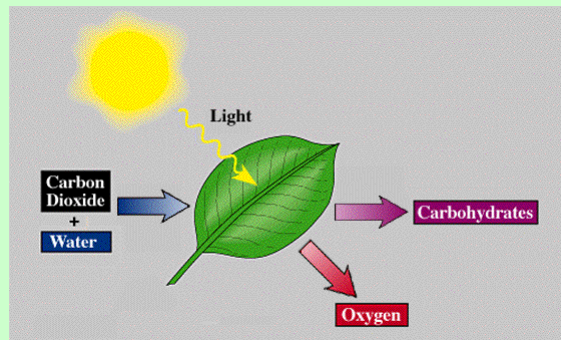
- Provitamín D3** se spontánně přemění na svůj izomer, **cholecalciferol**.



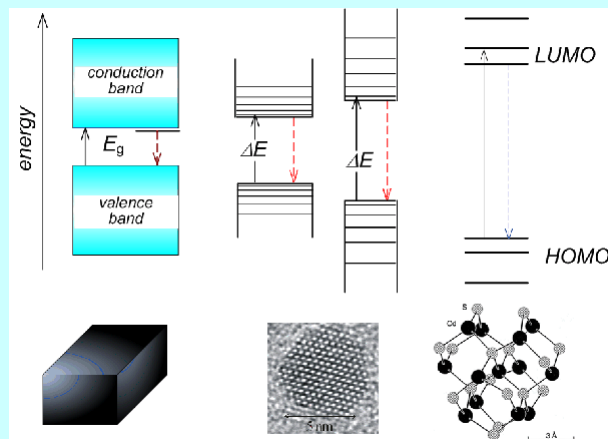
- Výtěžek** této fotoreakce pokrývá, v závislosti na zeměpisné šířce a ročním období, až **80 % denní potřeby**. Zbytek se doplňuje z potravin. Nejvíce kalciferolu je obsaženo v rybím tuku, játrech, vaječném žloutku a mléce.

Fotosyntéza zelených rostlin

- Nejdůležitější fotochemická reakce

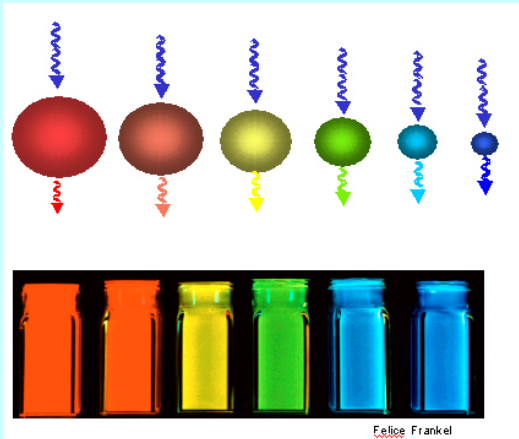


Absorpce světla polovodičem



Kvantové tečky

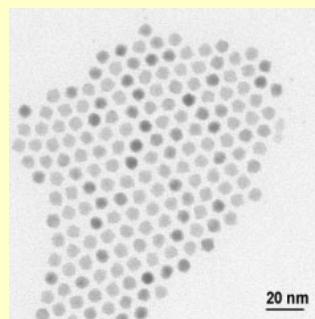
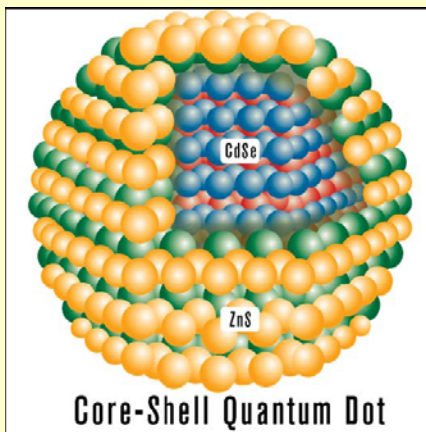
- Fyzikálně chemické vlastnosti závisí na velikosti polovodičových částic



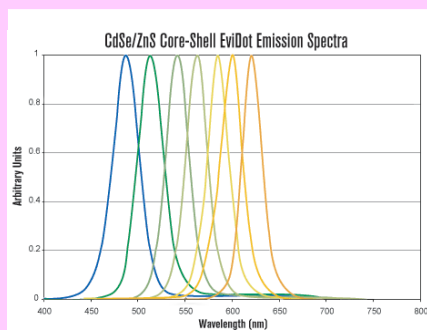
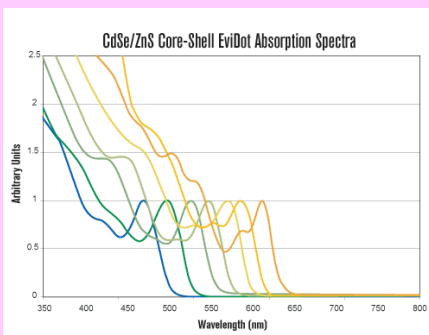
- nanokrystaly pohlcují a zpětně vyzařují světlo různých barev
- barva závisí na velikosti nanokrystalu
- koloidní roztoky těchto tzv. kvantových teček různé velikosti fluoreskují různé barvy

<http://www.nanotech-now.com/2003-Awards/>

Komerční výroba kvantových teček

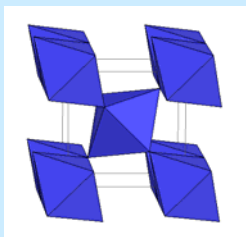


Volitelná barva kvantových teček



Krystalové modifikace oxidu titaničitého

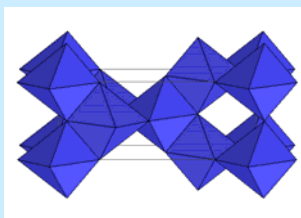
Rutil



čtverečný



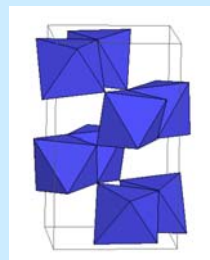
Anatas



čtverečný

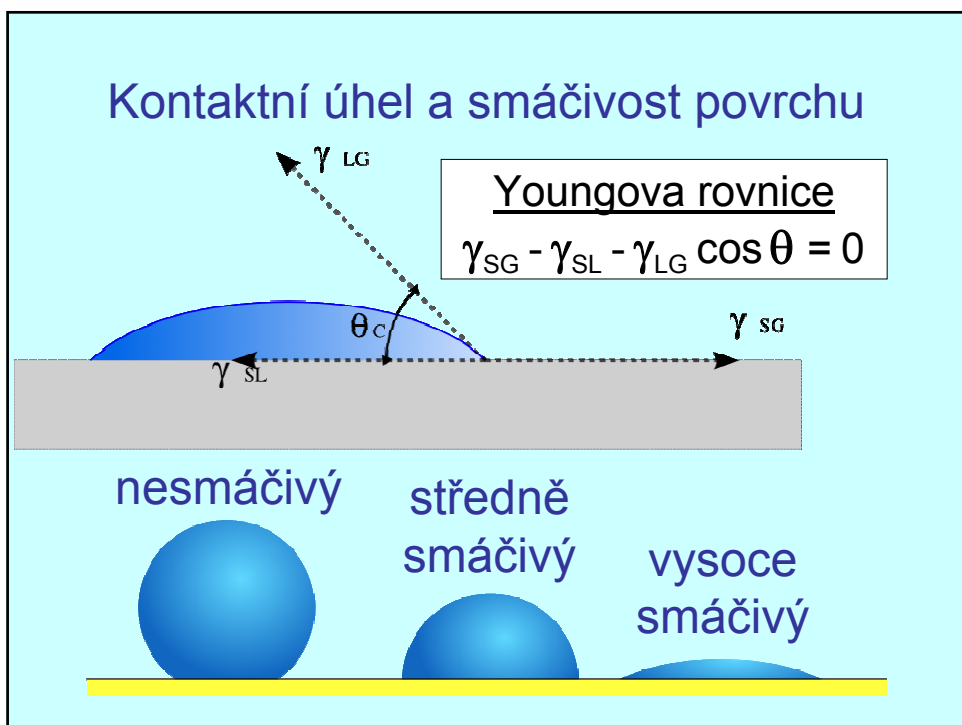
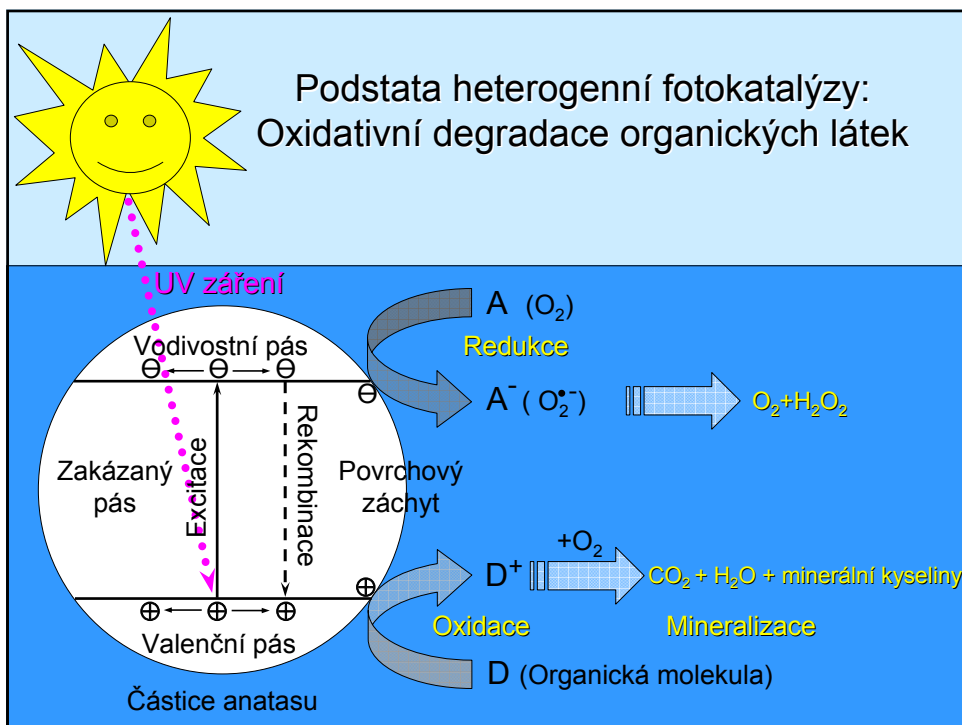


Brookit



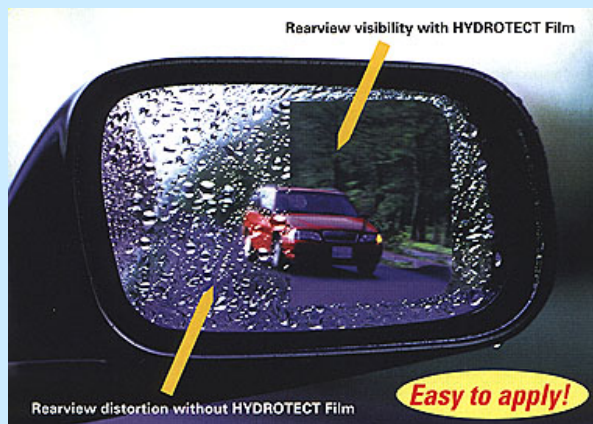
kosočtverečný



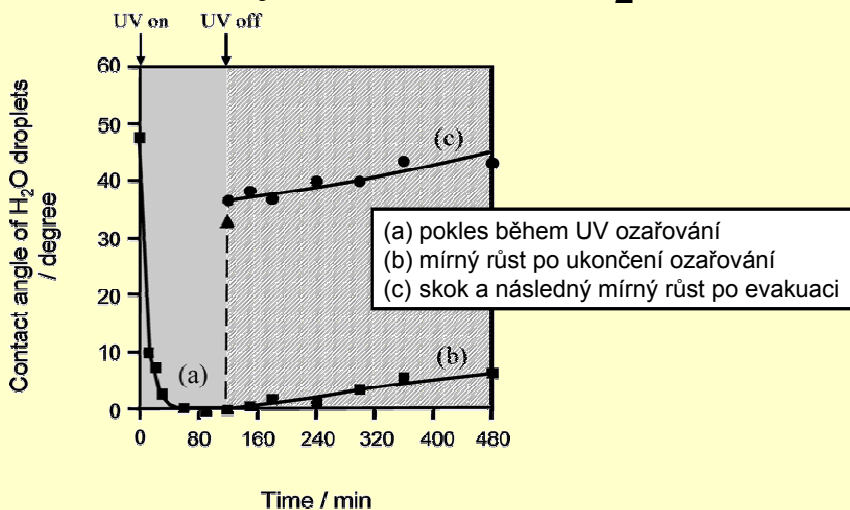


Vlastnosti vysoce smáčivých povrchů

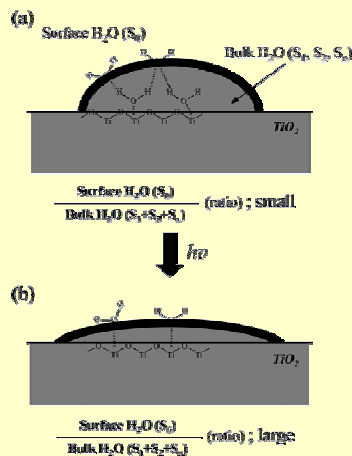
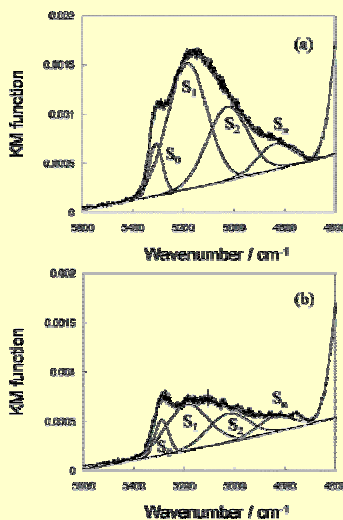
- Superhydrofilní sklo se neorošuje



Závislost kontaktního úhlu kapky vody na vrstvě TiO_2

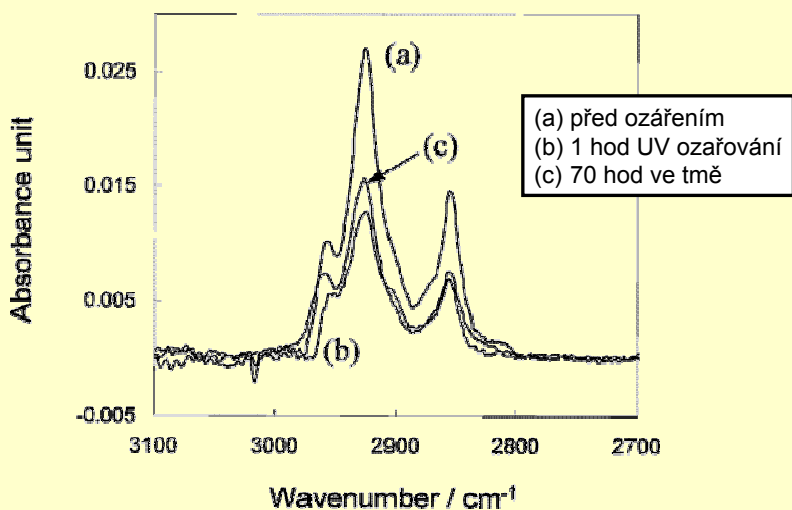


Infračervená spektra vody adsorbované na vrstvě TiO_2 (a) před a (b) po UV ozařování



Masato Takeuchi et al: *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 15422-15428

Infračervená spektra methylenových skupin uhlovodíků adsorbovaných na vrstvě TiO_2



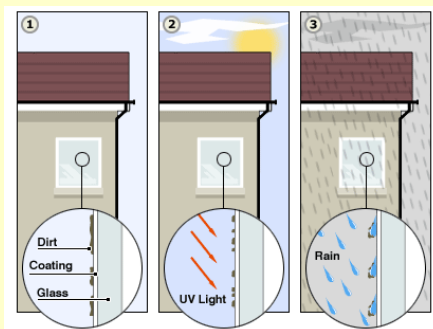
Masato Takeuchi et al: *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 15422-15428

Aplikace heterogenní fotokatalýzy

- Samočisticí a neorosující se sklo
- Samočisticí a desinfekční povrchové úpravy keramických obkladů
- Samočisticí barvy a stavební hmoty
- Čištění a desinfekce vody
- Čištění a desinfekce vzduchu

Komerční využití heterogenní fotokatalýzy

- Samočisticí sklo



„Kostel na předměstí Říma nabízí řešení otázky smogu“



Samočisticí a desinfekční schopnosti vrstev nanokrystalického anatasu

- Působením ultrafialového slunečního záření dochází k oxidativní mineralizaci usazených organických sloučenin a mikroorganismů a též plynných škodlivin obsažených v okolním ovzduší
- Anorganické prachové částice na očištěném, vysoce smáčivém povrchu neulpívají a jsou z něj snadno spláchnuty deštěm
- Lze očekávat, že díky povrchovým úpravám na bázi nanokrystalického oxidu titaničitého se vize čistého a zdravého města bez špíny, choroboplodných zárodků a škodlivých emisí může stát skutečností

Děkuji Vám za Vaši pozornost



Výzkumné centrum pro nanopovrchové inženýrství (**NANOPIN**)

- Advanced Technology Group, s. r. o. - Praha
 - František Peterka (koordinátor)
 - Aplikace a komercializace fotokatalýzy
- Technická univerzita v Liberci
 - Petr Špatenka a spol.
 - Plazmová depozice
- Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
 - Josef Krýsa a spol.
 - Fotokatalytické čištění vody a vzduchu
- Ústav anorganické chemie AV ČR, Řež u Prahy
 - Jan Šubrt a spol.
 - Syntéza nových fotokatalyzátorů
- Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR, Praha
 - Jaromír Jirkovský a spol.
 - Studium kinetiky a mechanismu fotokatalytické degradace organických škodlivin
 - Metodika testování fotoaktivity