

# Fotokatalytické povrchy, které čistí účinkem světla

---

Josef Krýsa

Ústav anorganické technologie



**UCT PRAGUE**

a

**Technopark Kralupy**



**Vysoká škola chemicko technologická v Praze**

**Fotokatalytické materiály a technologie**

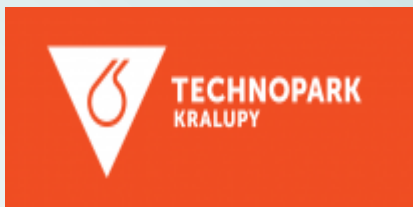


**VŠCHT PRAHA**





# Technopark Kralupy VŠCHT Praha



- vědecko-technický park se zaměřením na inovace ve stavební chemii a v souvisejících materiálových oborech
- součást VŠCHT Praha - od roku 2015
- <https://www.technopark-kralupy.cz/>

# Obsah

---

- 1. Fotokatalýza, polovodič, světlo**
- 2. Princip fotokatalýzy, TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátor**
- 3. Fotokatalytický jev, oblasti aplikace**
- 4. Samočistící povrchy**
- 5. Čištění vody a vzduchu**
- 6. Závěry**

# Fotokatalýza

Wikipedie - <https://cs.wikipedia.org/wiki/Fotokatalýza>

---

- *Fotokatalýza* je proces chemického rozkladu látek za přítomnosti **fotokatalyzátoru** a **světelného záření**
- Využití fotokatalýzy se dělí na dvě základní oblasti:
  - *samočištění* – díky fotokatalýze si povrch udržuje původní vzhled a barvu
  - *čištění okolního média* – znečištěného vzduchu či vody
- *Fotokatalýza* – homogenní (v kapalně fázi), heterogenní
- Katalyzátor – urychluje průběh chemické reakce, ale nespotřebává se
- *Fotokatalýza* – „katalytický“ proces, převod světelné energie na chemickou
- **Fotokatalyzátor** – polovodičový materiál

# Polovodič

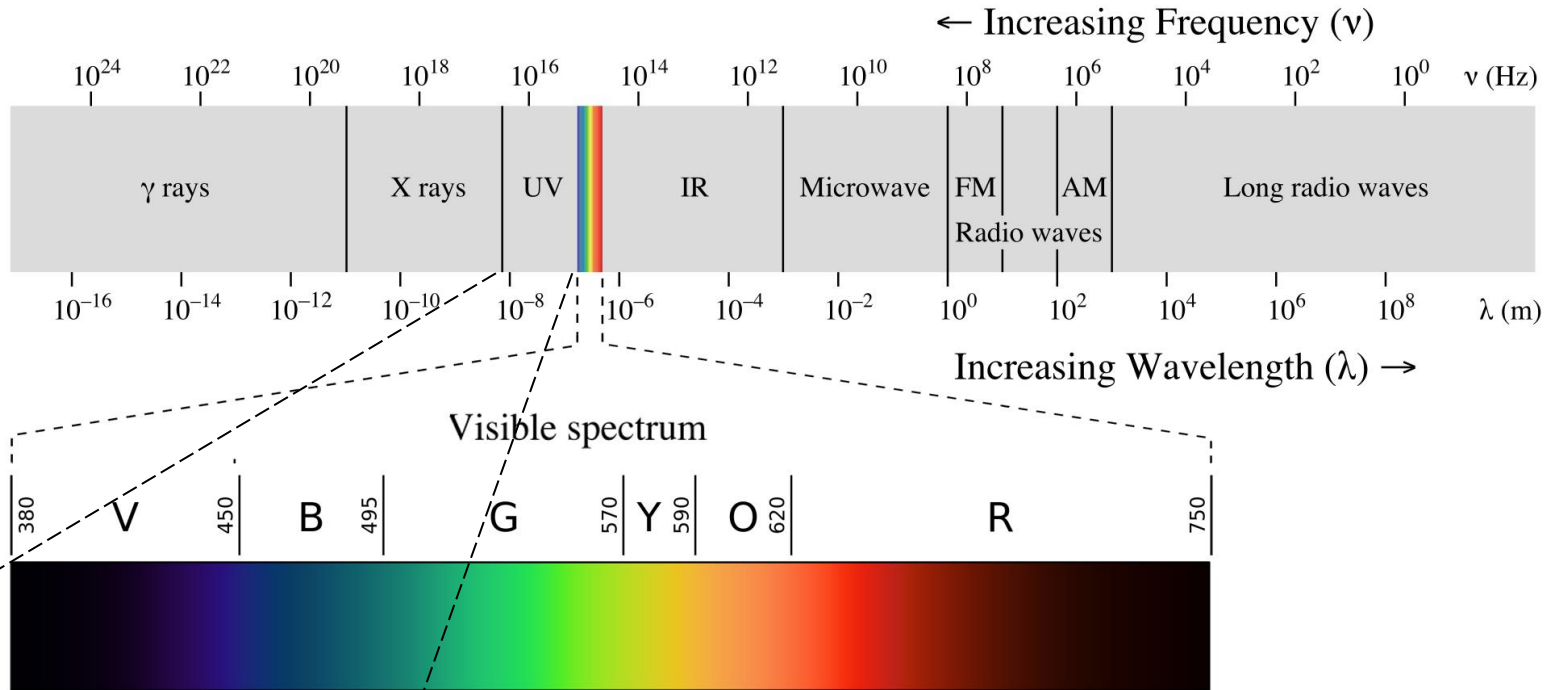
Wikipedie - <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polovodič>

---

- **Polovodič** je pevná látka, jejíž elektrická vodivost závisí na vnějších nebo vnitřních podmínkách,
  - Změna vnějších podmínek znamená dodání některého z druhů energie – nejčastěji tepelné, elektrické nebo světelné,
  - Změna vnitřních podmínek představuje příměs jiného prvku v polovodiči.
- 
- Polovodič s vodivostí typu n – příměs prvku s větším počtem valenčních elektronů (donor) - **elektrony** jsou dominantní nosiče náboje - **Si (As)**
  - Polovodič s vodivostí typu p - příměs prvku s menším počtem elektronů (akceptor) - **díry** (místa kde chybí  $e^-$ ) jsou dominantní nosiče náboje - **Si (B)**

# Povaha světla

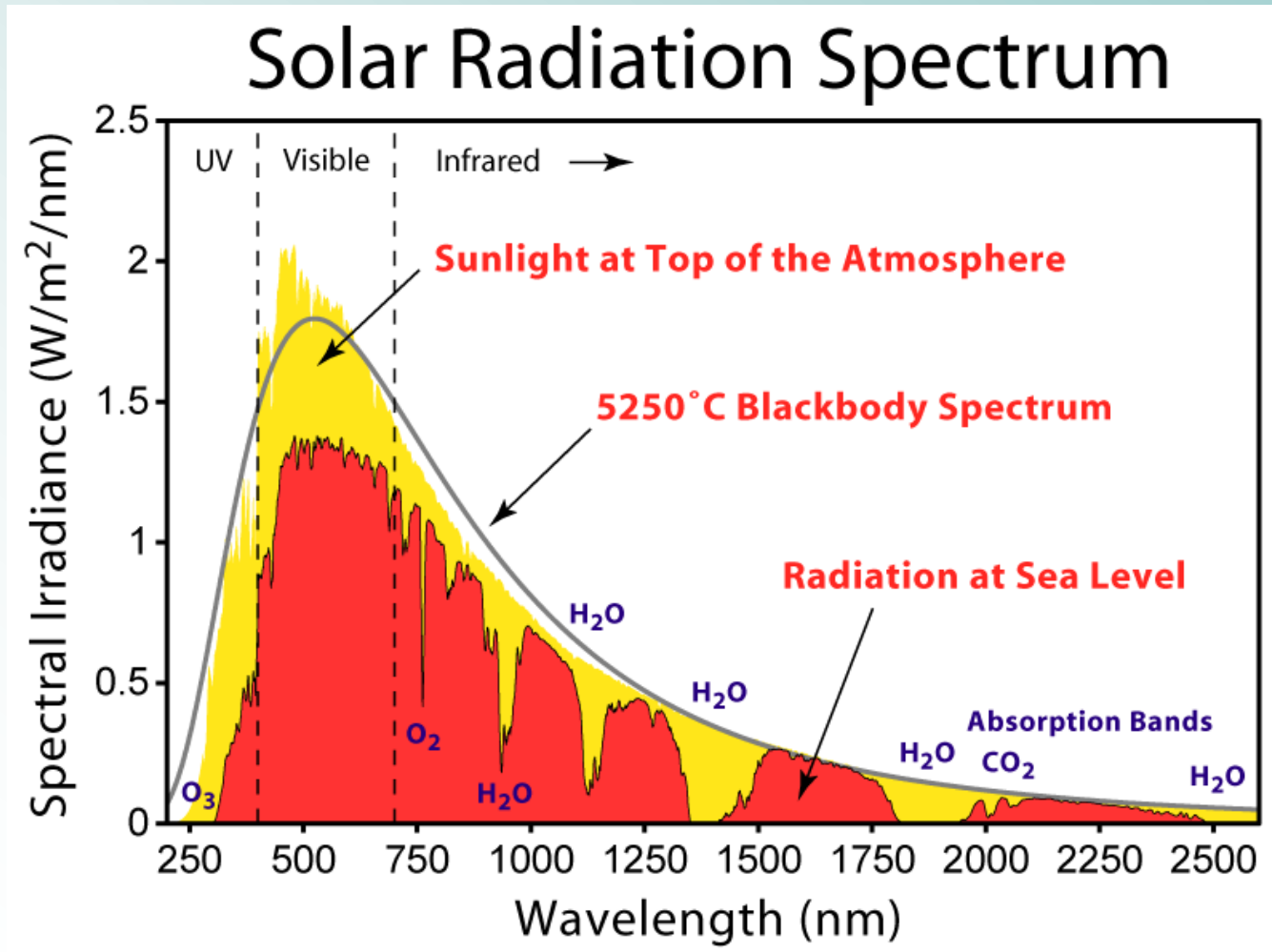
Světlo je elektromagnetické záření viditelné okem



<b>Blízké</b>	400–200 nm
<b>Daleké</b>	200–10 nm
<b>Extrémní nebo „hluboké“</b>	121–10 nm

<b>Blízké ultrafialové záření (UV)</b>		
<b>UVC</b>	<b>UVB</b>	<b>UVA</b>
200-280 nm	280-315 nm	315-400 nm

# Spektrum slunečního záření



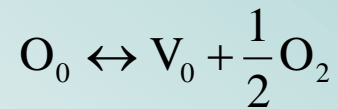


# n-polovodič jako heterogenní fotokatalyzátor

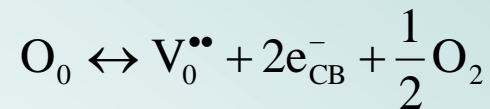
- Oxidické polovodiče ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ) mají  $E_g > 1,5 \text{ eV}$

- tak málo nosičů náboje, že jsou v čistém stavu elektrickými izolanty

- Kyslíkové vakance – donory  $e^-$



- vakance  $\text{V}_0$  se chová jako donor elektronů a ionizuje se ve dvou krocích

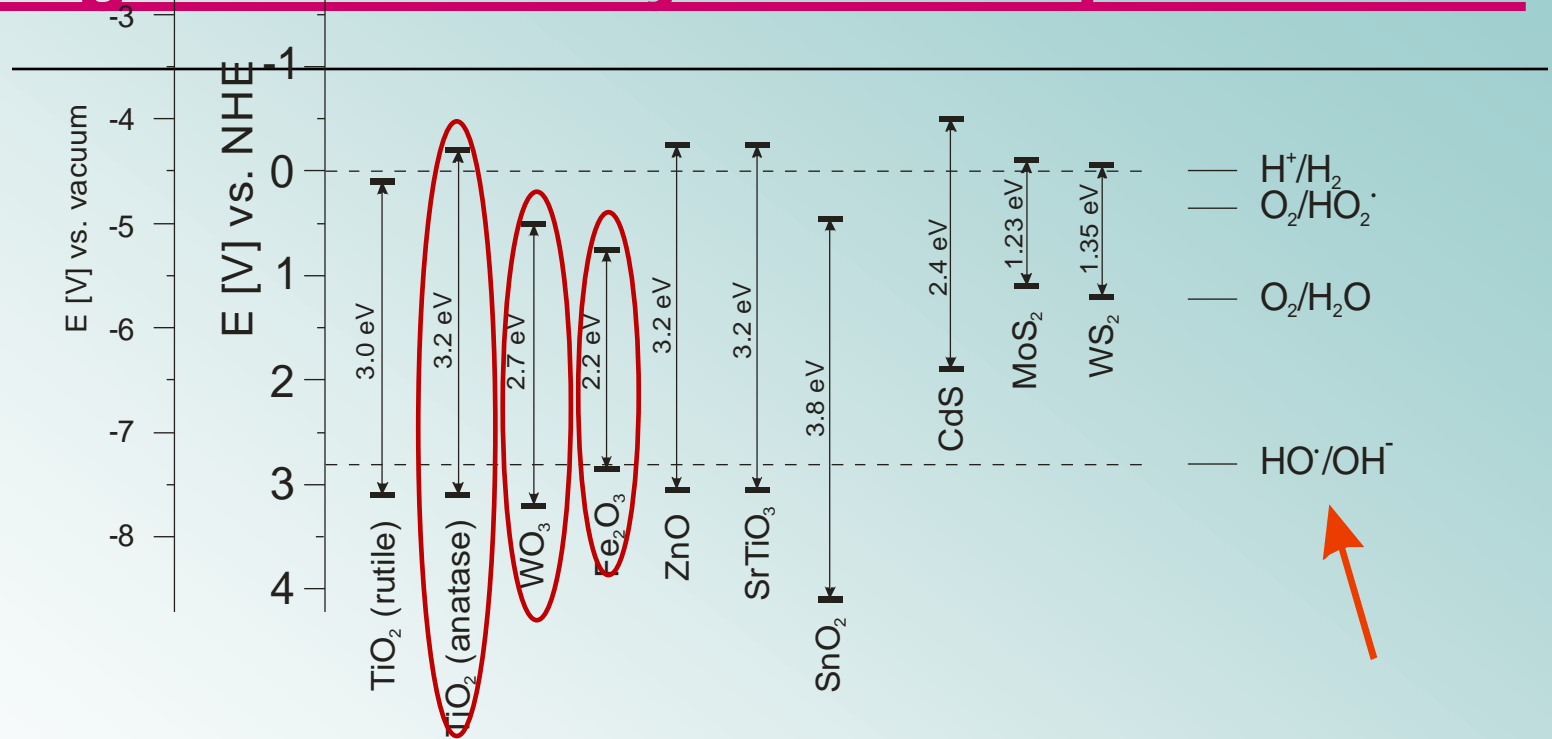


- Oxid s kyslíkovými vakancemi je n-polovodič

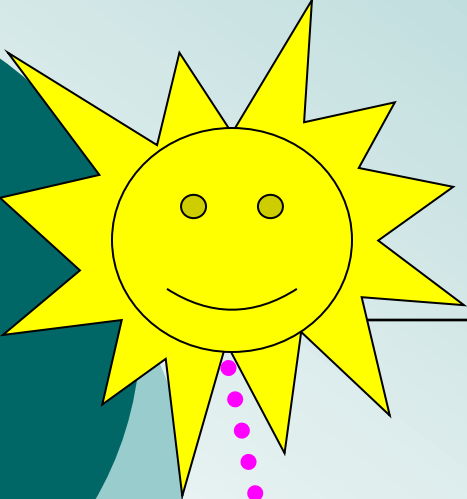


Polovodičová částice

# Energetické hladiny VB a CB polovodiče

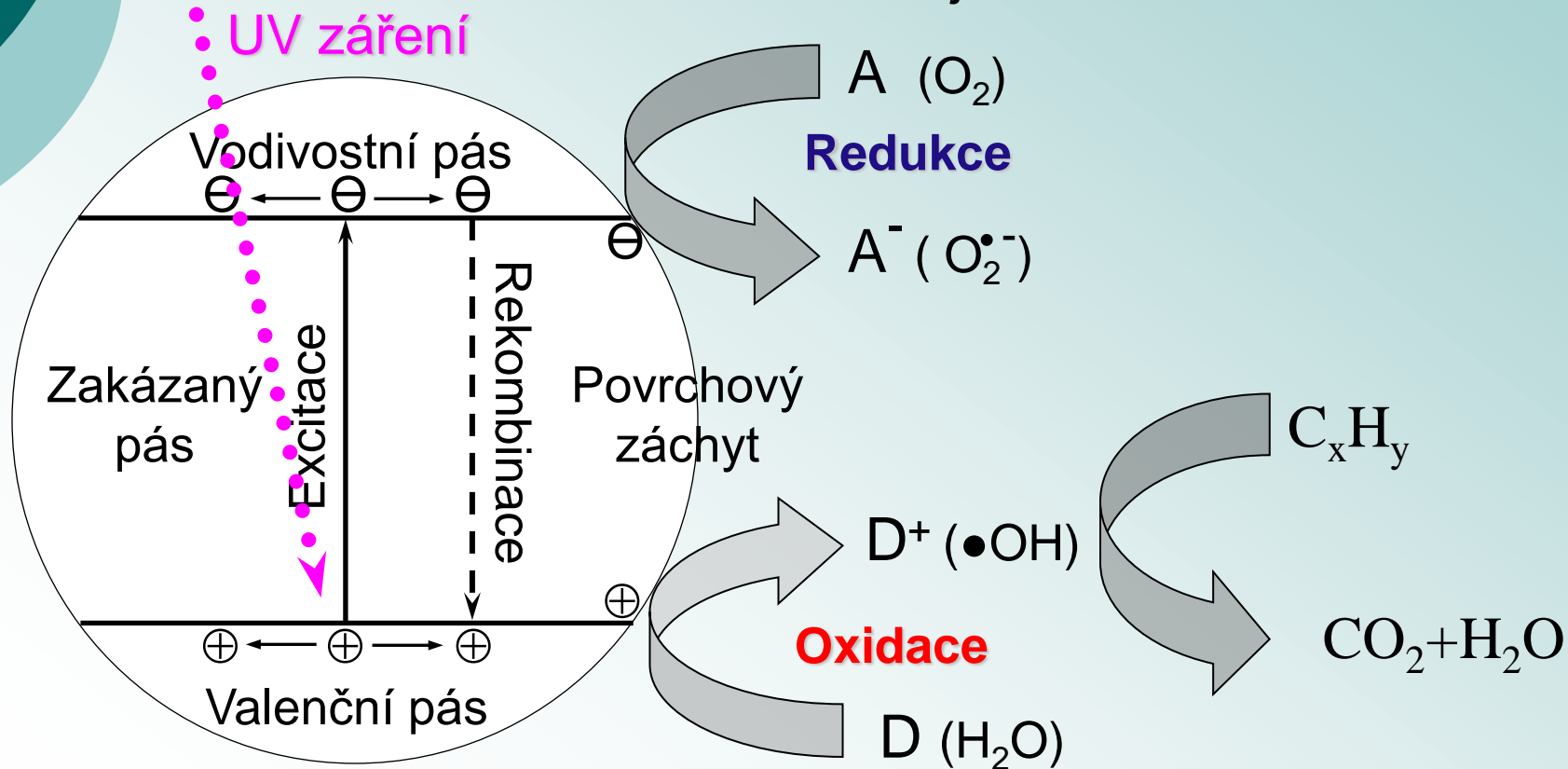


- Pozice VB a CB definuje redoxní vlastnosti polovodiče:
  - rozdíl, t. j.  $E_g$  – definuje podíl absorbovaného světla
  - VB pozitivnější než HO<sup>·</sup>/OH<sup>-</sup> - umožňuje oxidativní fotokatalýzu
  - CB negativnější než H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> - umožňuje fotokatalytický rozklad vody (produkce H<sub>2</sub>)



# Princip heterogenní fotokatalýzy

- ozařování fotokatalyzátoru fotony UV záření
- vznik nositelů náboje  $h^+$  a  $e^-$

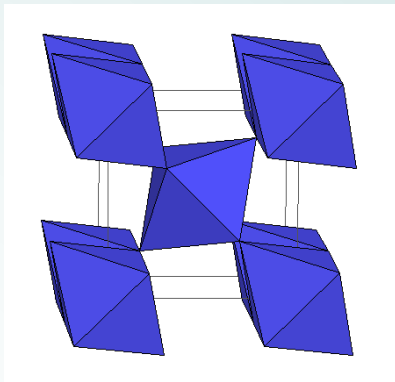


Polovodičová částice

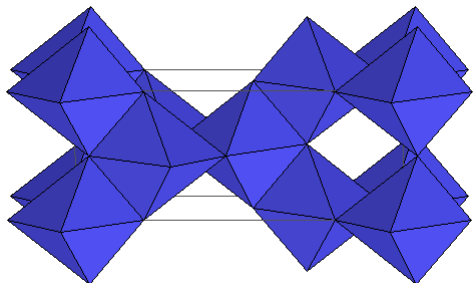
# Oxid titaničitý jako fotokatalyzátor

## Krystalové modifikace

### Rutil



### Anatas



## Vlastnosti



- chemická stabilita
- nízká cena
- zdravotní a ekologická nezávadnost
- absorpce záření
  - $\lambda < 388$  nm (anatas)
  - $\lambda < 413$  nm (rutil)
  - asi 5 % sluneční energie
- vysoká fotokatalytická aktivita
- rekombinace  $h^+$  a  $e^-$  - nízký kvantový výtěžek (1–10 %)



# Formy TiO<sub>2</sub>

- **suspence částic** – velikost krystalů, částic (aglomerátů), krystalová struktura, měrný povrch
- **vrstvy** - na vhodném nosiči (sklo, keramika, kovy)

**částicové**

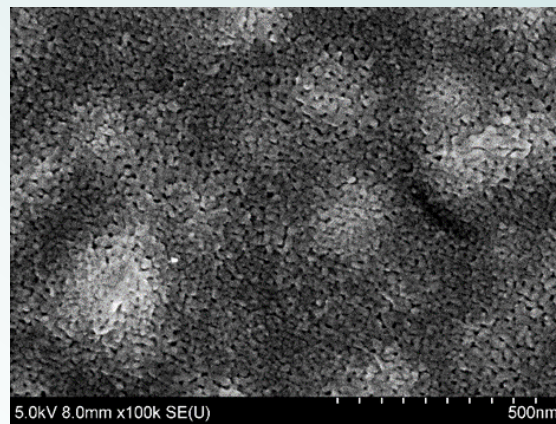
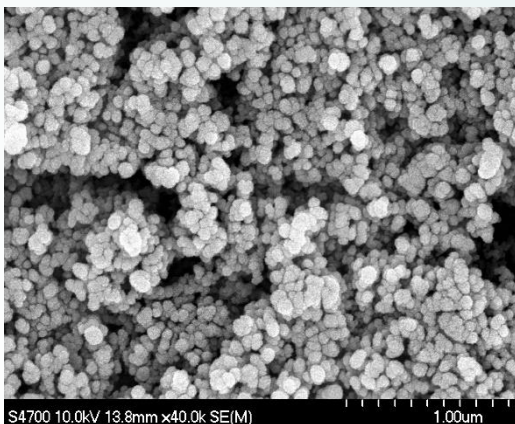
P25 (Evonik)

**transparentní**

sol gel

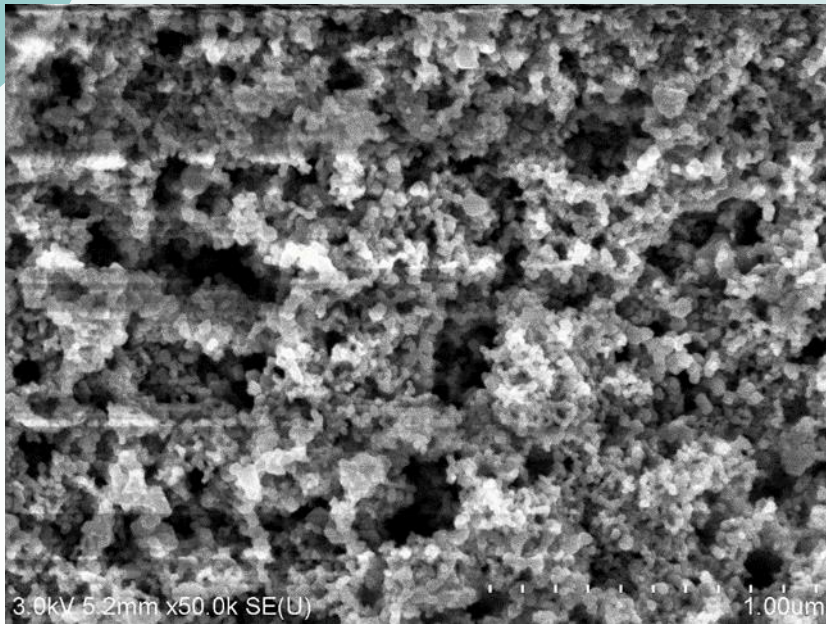
**kompaktní**

tepelná oxidace Ti



# Nanostrukturované vrstvy $\text{TiO}_2$

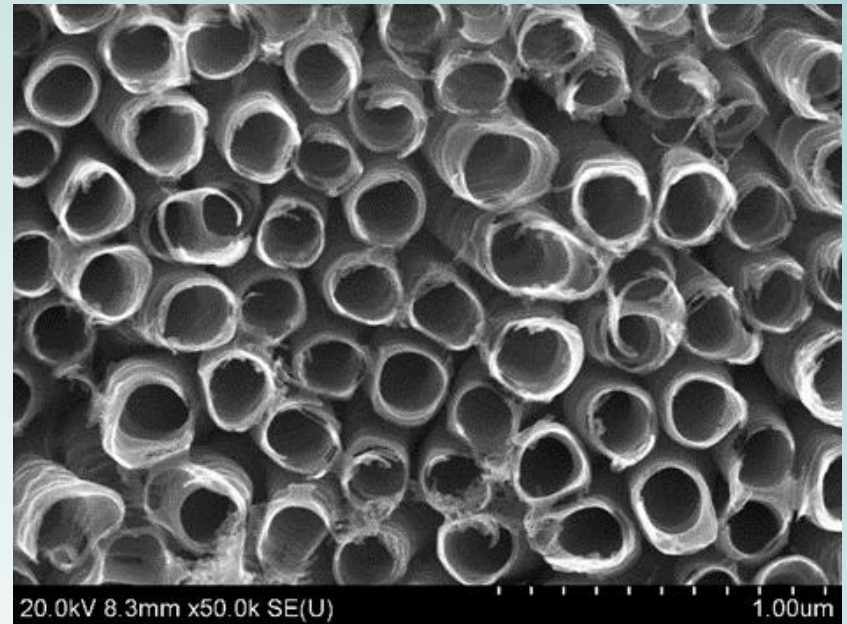
$\text{TiO}_2$  částice v  $\text{SiO}_2$  pojivu  
Sprejové nanášení suspence



1 μm

Tloušťka  $\approx 5 \mu\text{m}$

Nanotrubičky  $\text{TiO}_2$   
Anodická oxidace Ti folie v elektrolytu  
obsahující fluoridy



průměr  $\approx 180 \text{ nm}$

# Fotoaktivita $\text{TiO}_2$ - důsledek UV ozařování

---

➤ schopnost vytvořit vysoce smáčivý povrch



➤ schopnost oxidovat (odbourávat) organické polutanty

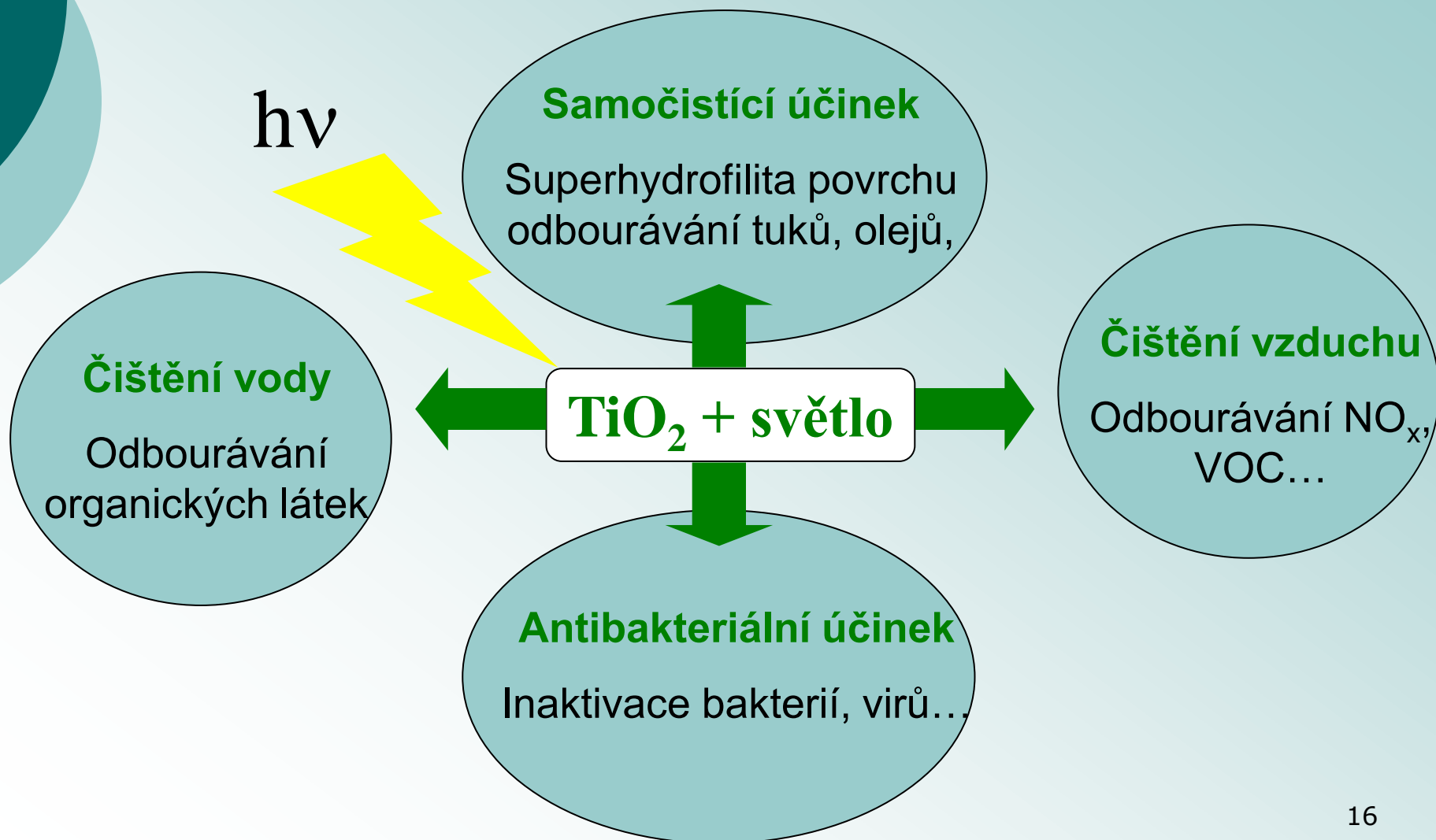
▪ ve vodě (aromáty, chlorované uhlovodíky, pesticidy)

▪ ve vzduchu (zapáchající látky, těkavá rozpouštědla)

▪ ve formě tenkého filmu (kyselina stearová, olejová, metyl stearát)

➤ schopnost inaktivovat mikroorganismy

# Základní oblasti aplikace fotokatalýzy





# Aplikace fotokatalýzy – čištění životního prostředí

---

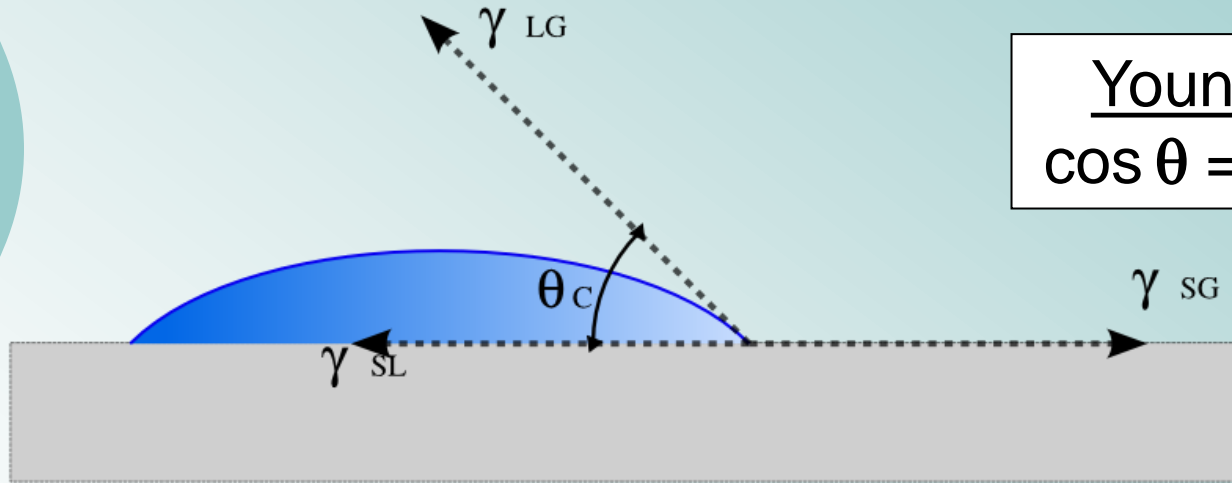
- tenké TiO<sub>2</sub> povlaky na vhodných substrátech
- oxidativní rozklad organických polutantů (pevné, přítomné ve vodě nebo vzduchu) na anorganické látky (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O atd.)

- **Typické fotokatalyticky aktivní (samo)čistící povrchy**

- sklo
- keramika (dlaždice), střešní tašky
- nátěry
- beton, cementové stěrky
- textil
- kovy

# Samočistící účinek

## Povrchová smáčivost



Youngova rovnice  
 $\cos \theta = (\gamma_{SG} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LG}$

## Samočistící povrchy

- $\theta > 90^\circ$  - hydrofobní
- $\theta < 90^\circ$  - hydrofilní
- $\theta < 10^\circ$  - superhydrofilní

- superhydrofobní
- superhydrofilní (fotokatalytické)

# Samočisticí schopnost fotokatalytického povrchu

---

- založena na kombinaci **fotokatalytického** jevu a **superhydrofilního** povrchu
- superhydrofilní povrch: dochází k adsorpci vody na kyslíkové vakance za vzniku hydrofilních –OH skupin



- přednostní adsorpce vody místo hydrofobních látek

# Samočistící povrchy

## Self-Cleaning Glass

Pilkington **Activ™** Clear



**Beton + částice  $\text{TiO}_2$**

**Kostel Boha Milosrdného otce**



[https://cs.wikipedia.org/wiki/Kostel\\_Boha\\_Milosrdného\\_otce](https://cs.wikipedia.org/wiki/Kostel_Boha_Milosrdného_otce)

<https://www.patent-glazing.com/self-cleaning-glass.html>



# Samočistící účinek

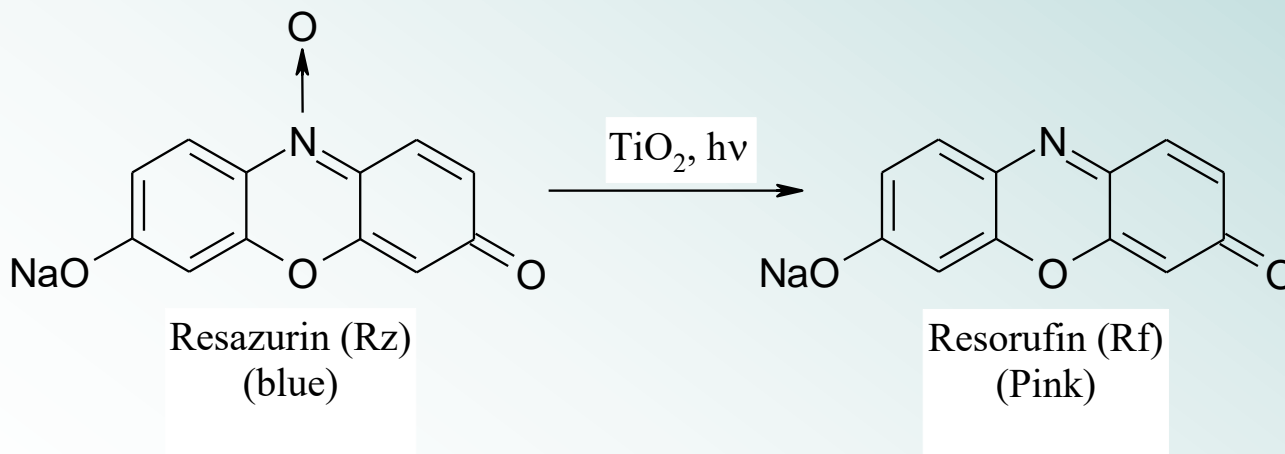
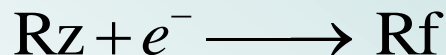
## Rychlé stanovení fotoaktivity povrchů

### System **Resazurin/Resorufin**

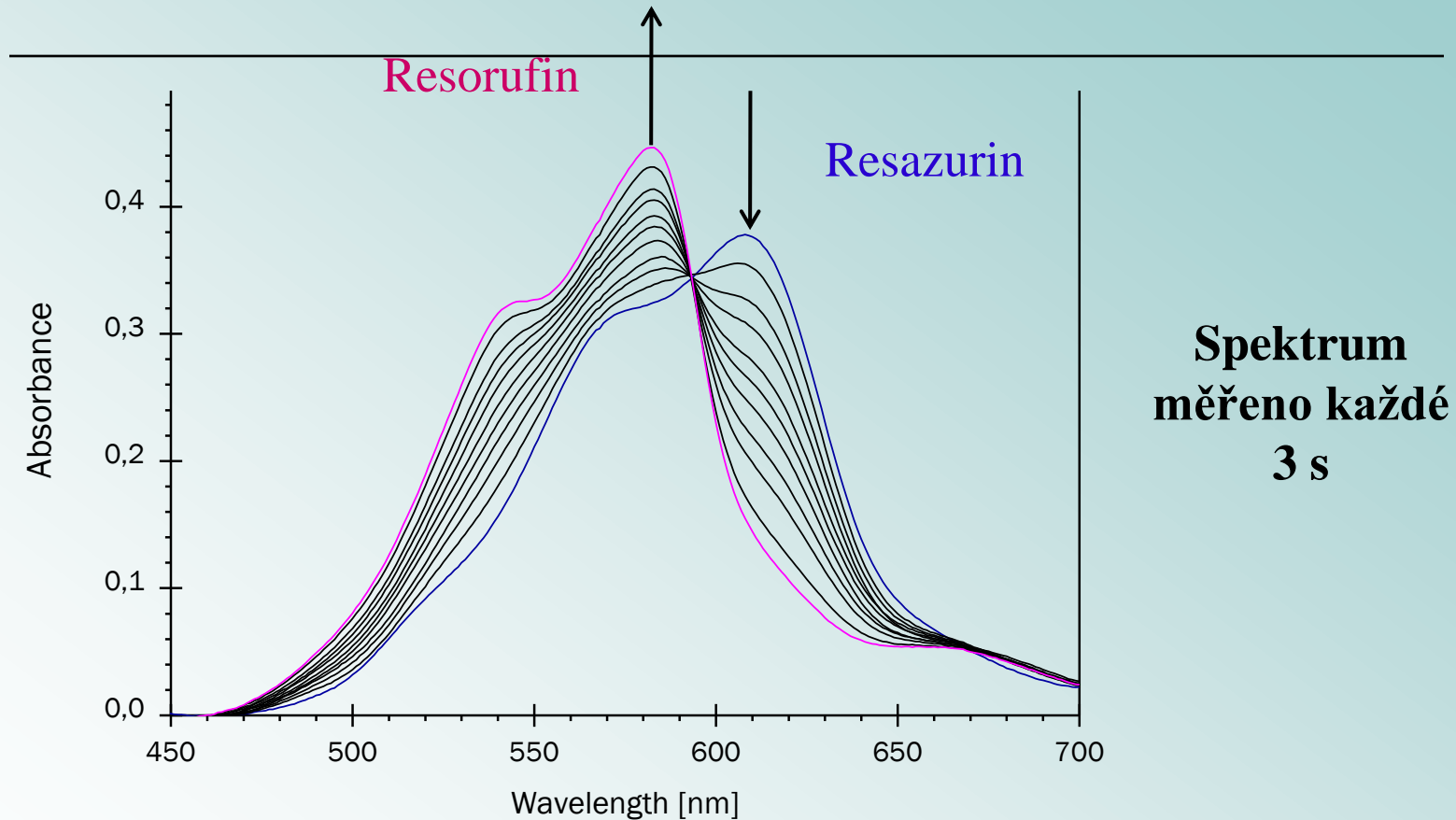
➤ Složení:

Voda, glycerol, redoxní barvivo – **Resazurin** (Rz), hydroxycelulosa

➤ **Reakce fotogenerovaných  $h^+$  a  $e^-$  na povrchu  $TiO_2$  vrstvy**

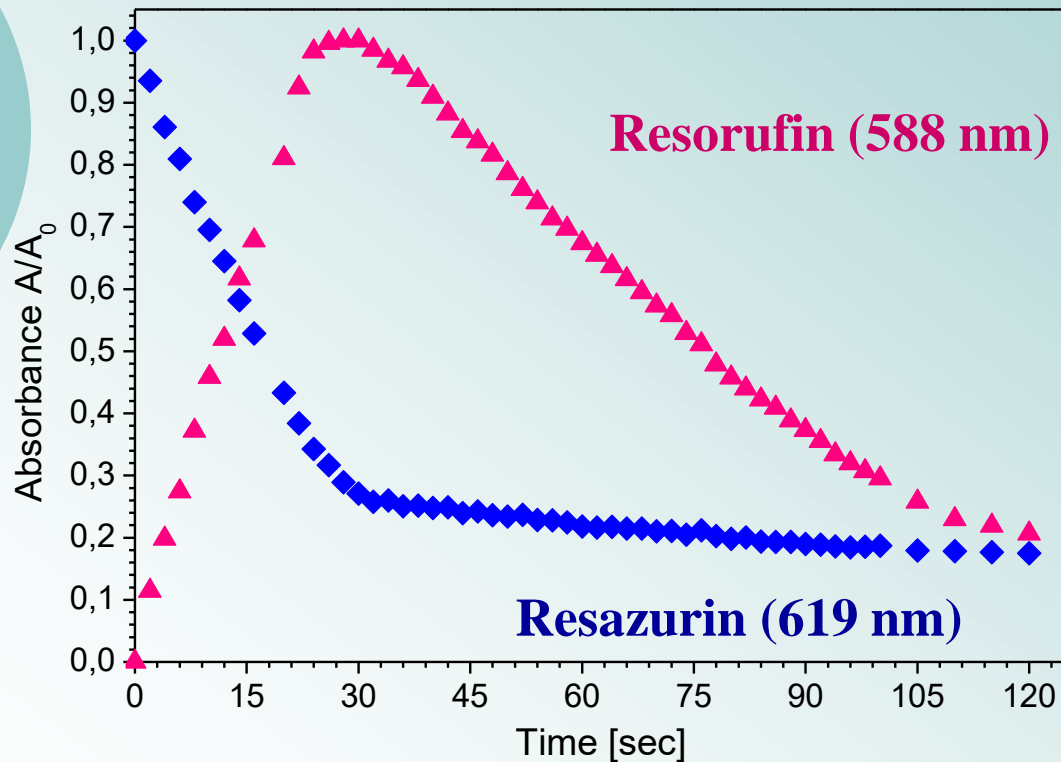


# Absorpční spektrum $\text{TiO}_2$ vrstvy s Rz inkoustem



aplikace UV/VIS spektroskopie – stanovení jak reaktantu (**Rz**) tak produktu (**Rf**)

# Časová závislost množství Resazurinu a Resorufinu na povrchu $\text{TiO}_2$ - vyjádření fotoaktivity



➤  $A(619 \text{ nm}) = f(t)$

➤ počáteční směrnice -  $A \text{ s}^{-1}$

# Standartní test fotoaktivity- ISO 21066:2018

---

Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Qualitative and semiquantitative assessment of the photocatalytic activities of surfaces by the reduction of resazurin in a deposited ink film

## **Princip**

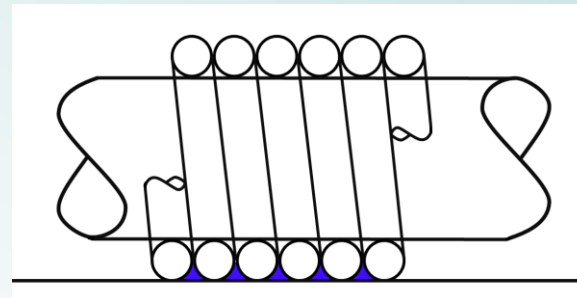
- Nanesení inkoustu obsahující barvivo na fotokatalyticky aktivní povrch
- Exposice UV světlem dochází ke změně barvy vrstvy inkoustu.
- Ta je měřena v pravidelných časových intervalech pomocí digitálního fotoaparátu nebo ručního skeneru
- Výhodou je vysoká rychlost změny barvy povrchu

# Nanášení inkoustu

- Tyč s navinutým drátkem (k-bar).

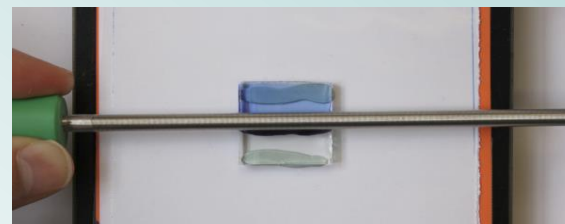
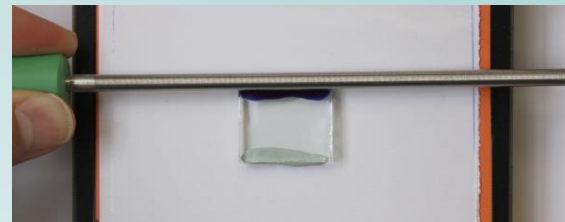
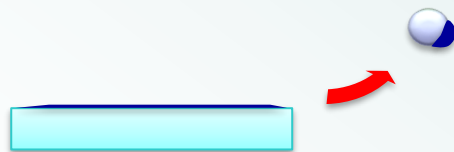
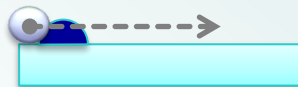
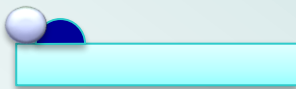
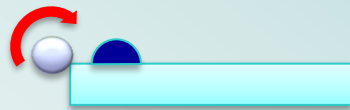


- Tloušťka filmu závisí na průměru navinutého drátu. 0.031 mm odpovídá tloušťce cca 24  $\mu\text{m}$  mokrého filmu inkoustu



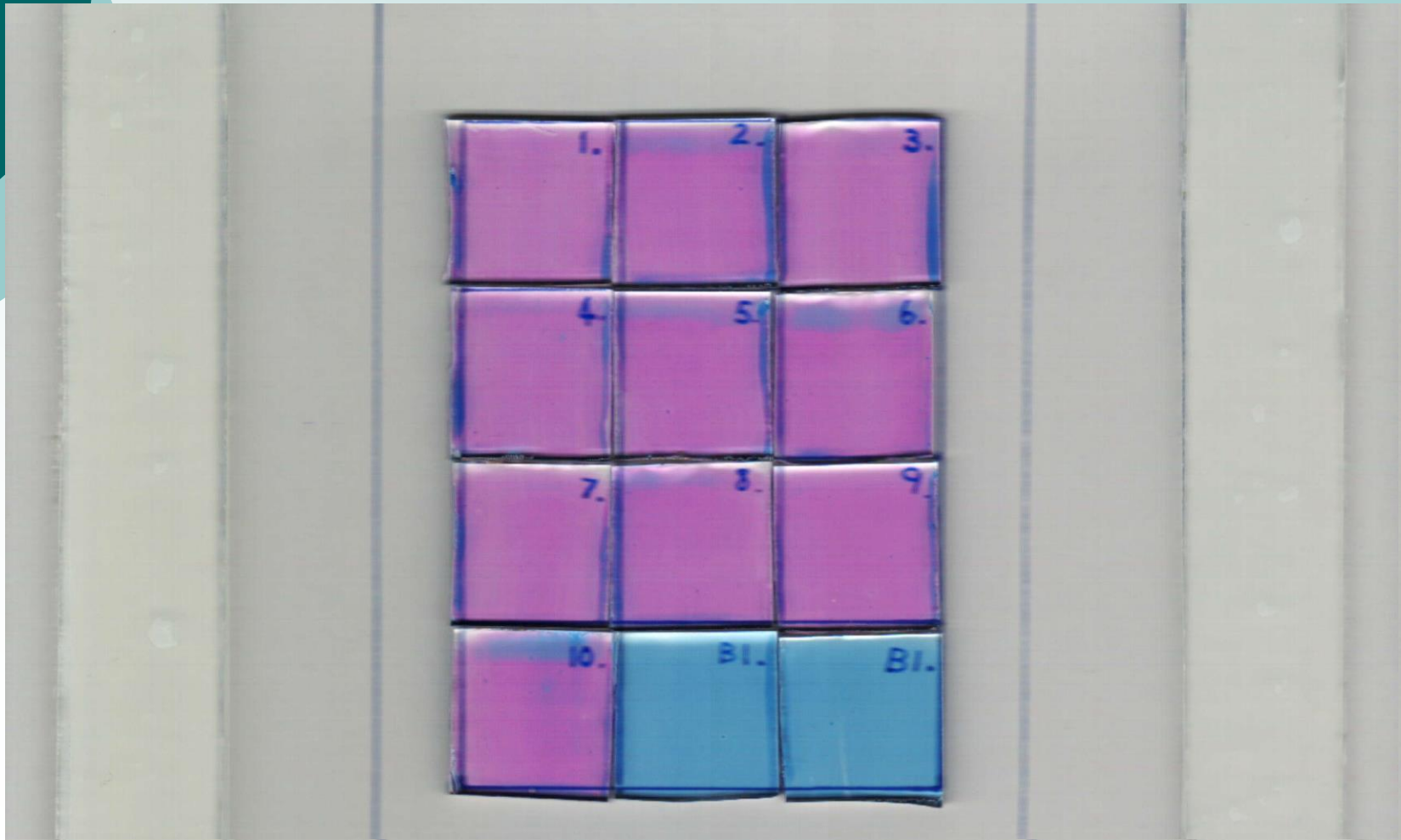


# Nanášení inkoustu



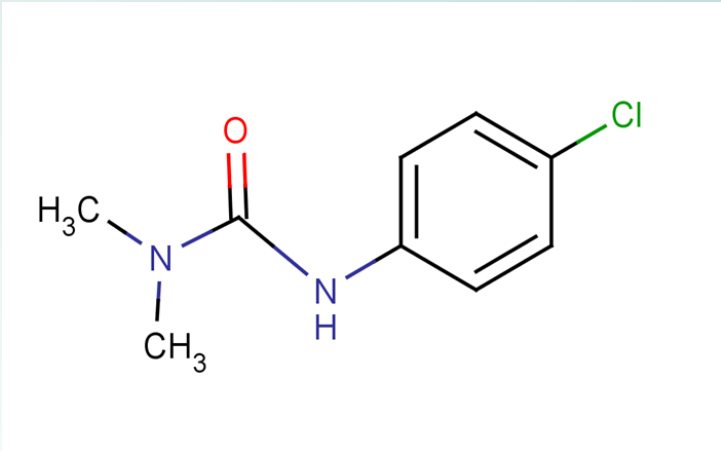
# Změna barvy sady vzorků v závislosti na době UV ozařování

---



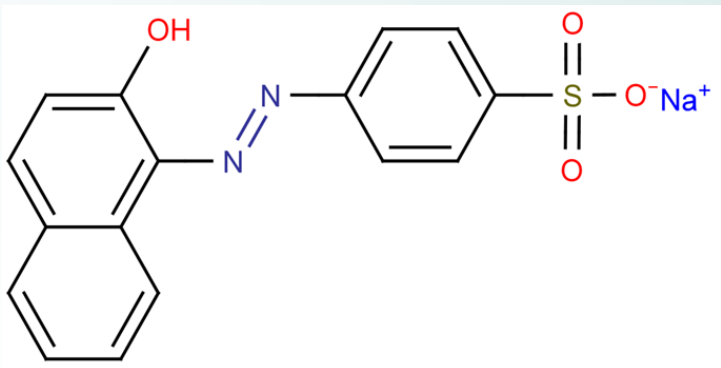
# Fotokatalytické čištění vody

odbourávání barviv a pesticidů jako typických polutantů



pesticidy

*monuron*



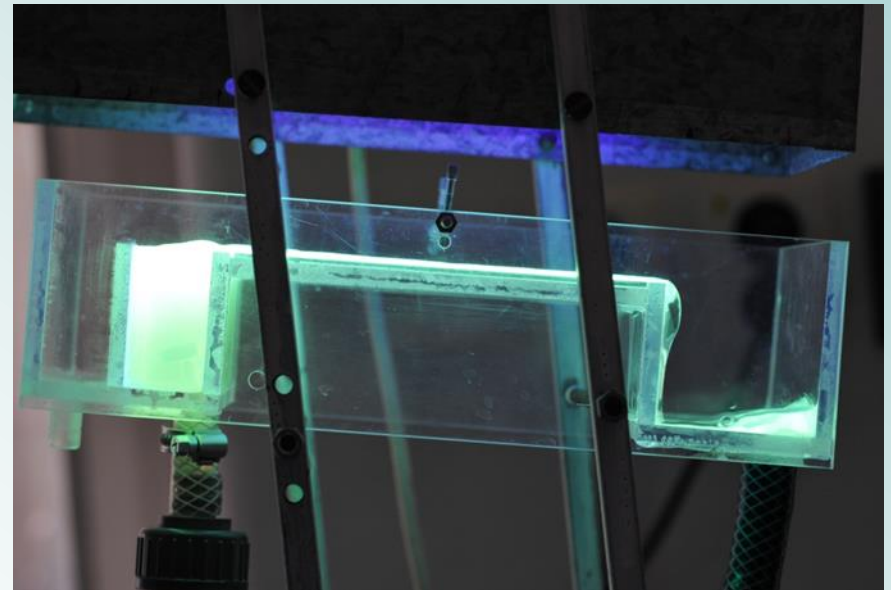
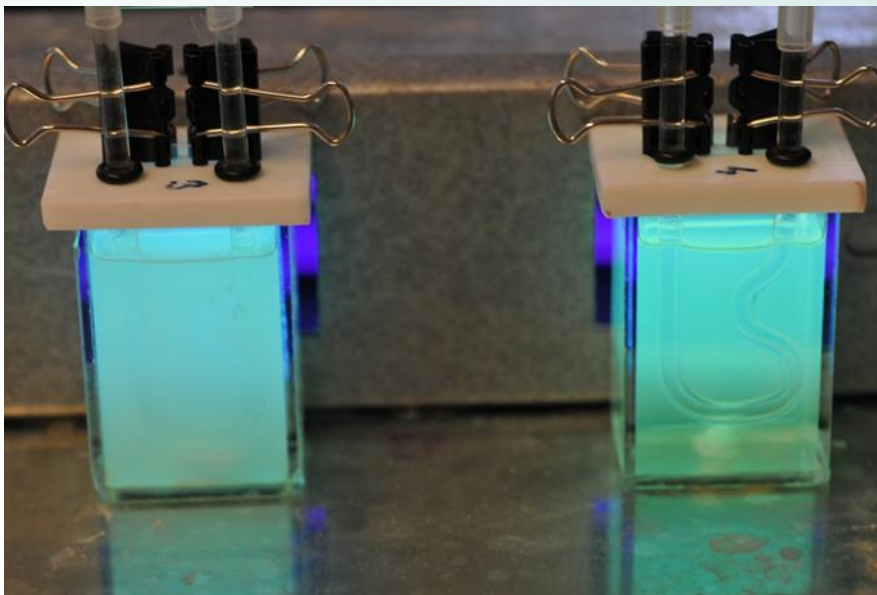
barviva

*acid orange 7*

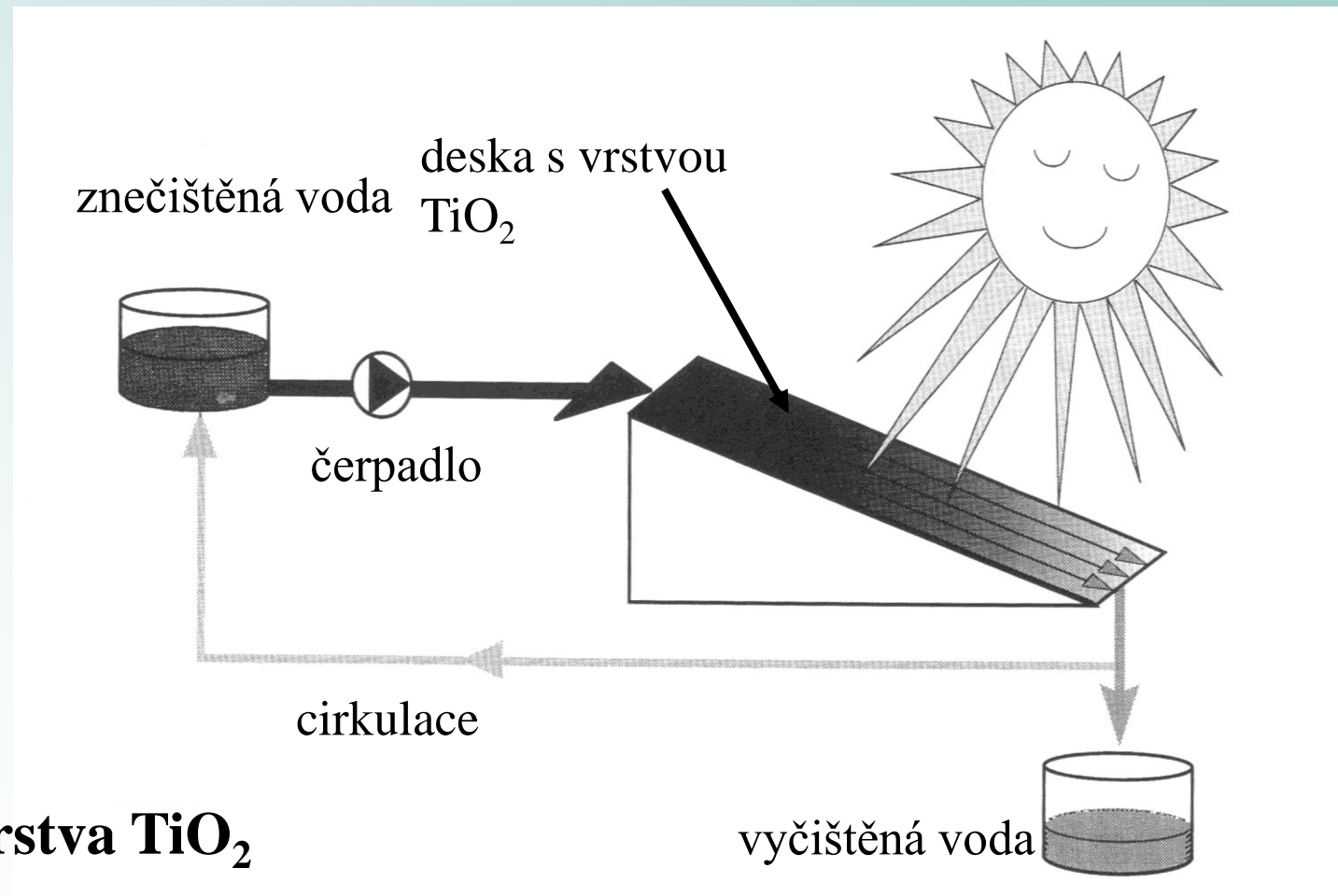
# Fotokatalytické čištění vody

## Fotoreaktory

- **míchaný - suspenze  $\text{TiO}_2$** 
  - + vysoký povrch fotokatalyzátoru
  - nutnost oddělení částic  $\text{TiO}_2$  od vyčištěné vody
- **$\text{TiO}_2$  nanesené na pevné podložce – sklo, keramika, (desky, trubky)**
  - + není nutnost oddělení fotokatalyzátoru
  - rychlost může být limitována přestupem hmoty



# Deskový fotoreaktor s filmovým tokem



➤ vrstva TiO<sub>2</sub>

➤ průtok 1 – 6,5 dm<sup>3</sup>/h, tloušťka filmu ≈ 0,1 mm

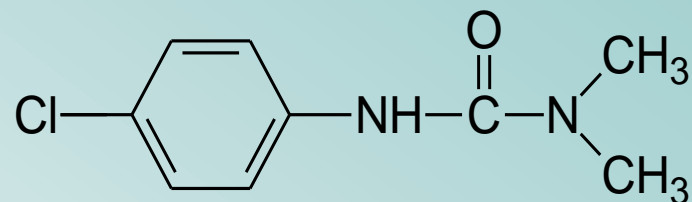
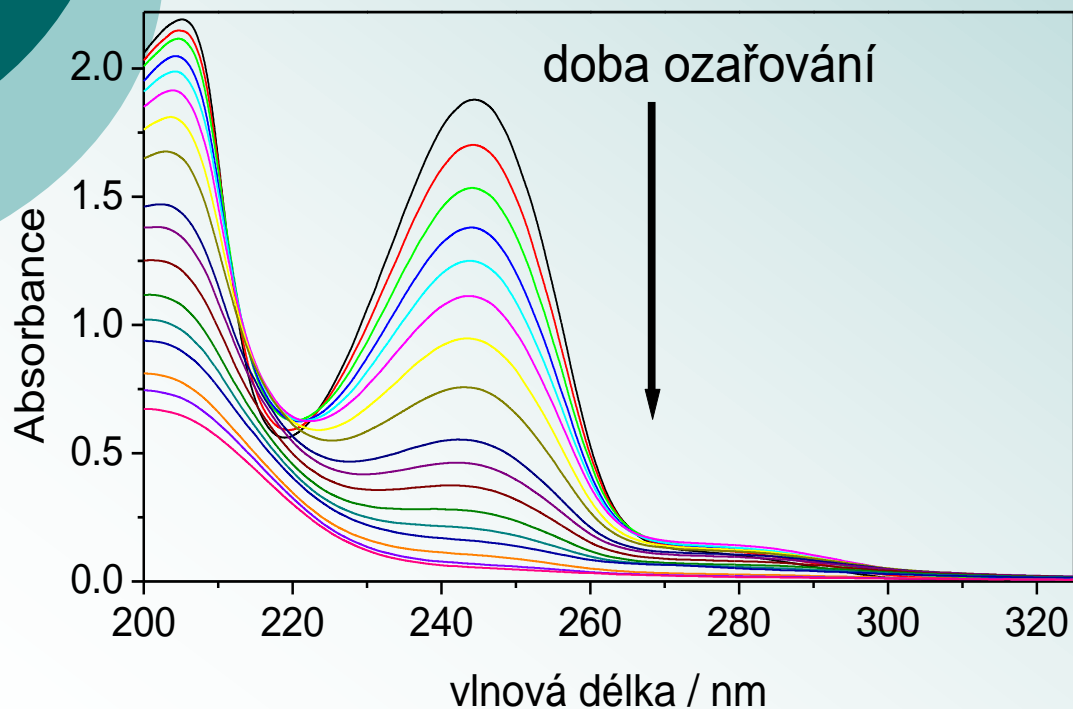
➤ ozařovaná plocha – 72 dm<sup>2</sup>, ozařovaný objem 0,072 dm<sup>3</sup>



# Fotokatalytické čištění vody

## Degradace herbicidu monuronu

➤ UV spektrum reakční směsi během ozařování roztoku **monuronu**



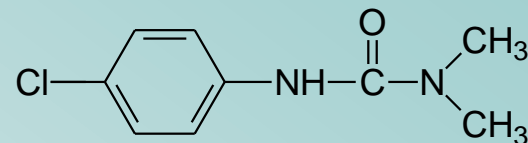
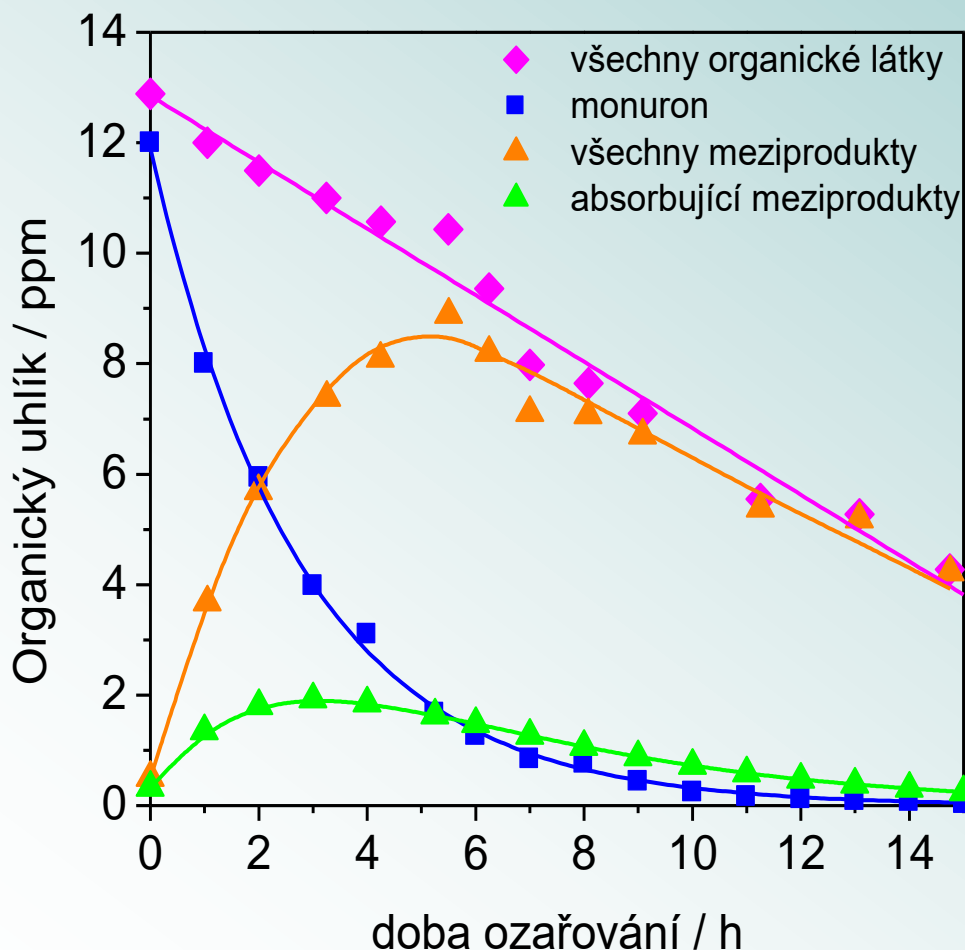
➤ Trvalý pokles absorbance



Pokles koncentrace monuronu a absorbujících meziproductů

# Fotokatalytické čištění vody

## Typický průběh degradace – herbicid monuron



➤ výchozí polutant

➤ exponenciální pokles

➤ suma org. látek

➤ lineární pokles

➤ mineralizace -  
kinetika 0. řádu

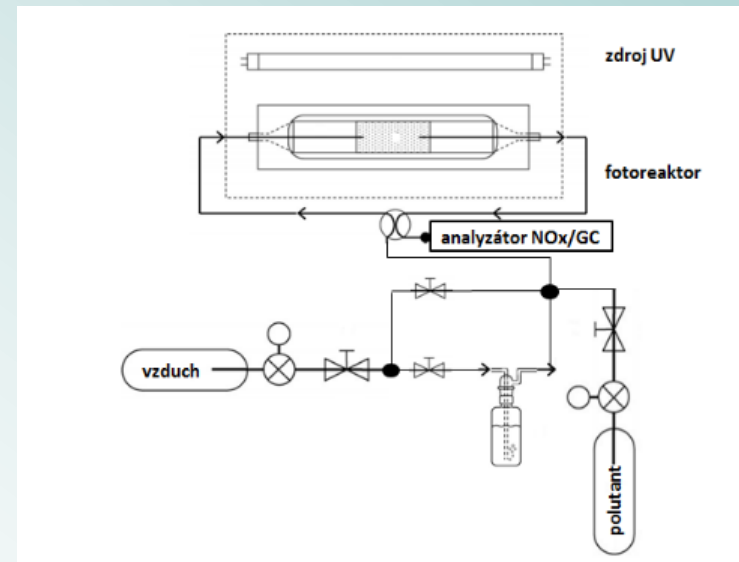
# Fotokatalytické čištění vzduchu

## Normy pro stanovení aktivity materiálů

metoda	ISO 22197-1	ISO 22197-2	ISO 22197-3	ISO 22197-4
Polutant	<b>NO</b>	<b>acetaldehyd</b>	<b>toluen</b>	<b>formaldehyd</b>
počáteční koncentrace (ppm)	1	5	5	1
celkový průtok (dm <sup>3</sup> /min)	3	1	0.5	3
doba testu (hours)	5	3	3	3
analýza	chemiluminiscenční anal.	GC	GC	GC

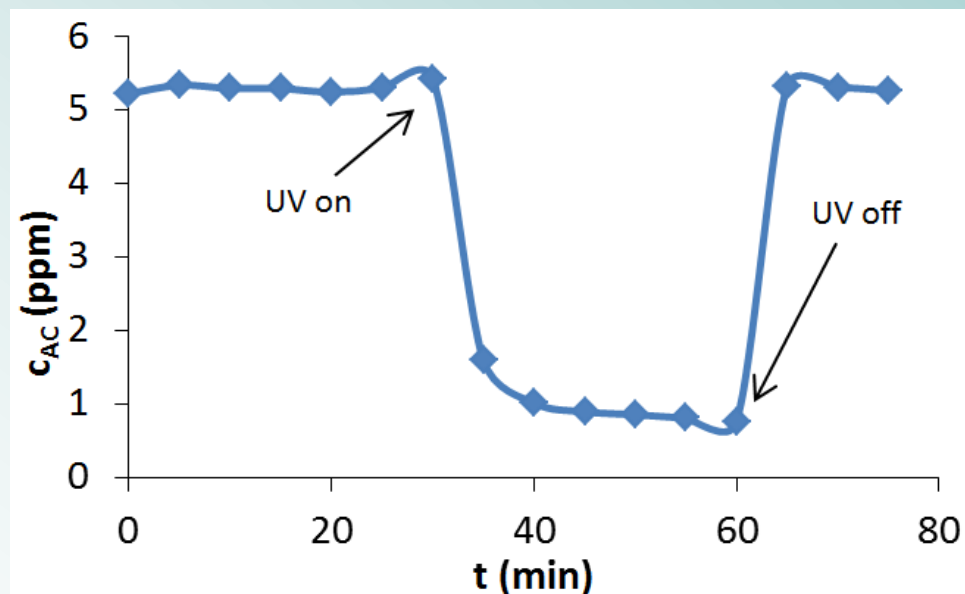
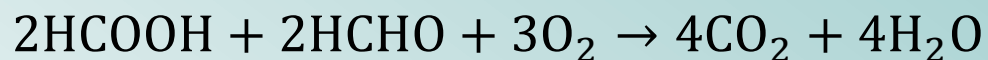
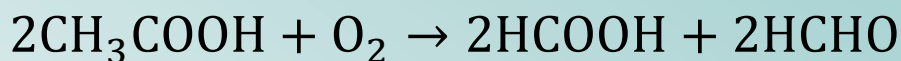
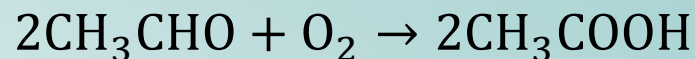
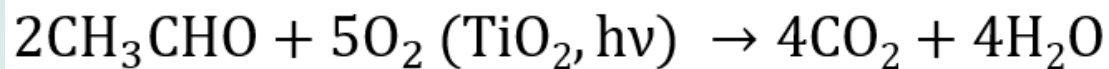
společné parametry:

- geometrie fotoreaktoru
- UV zdroj BL (365 nm) popř. BLB (351 nm)
- intenzita UV záření 1 mW/cm<sup>2</sup>
- vlhkost testovacího plynu RH 50%

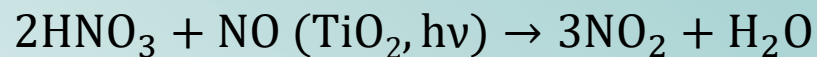
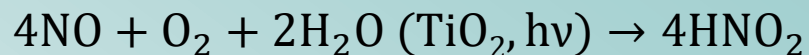
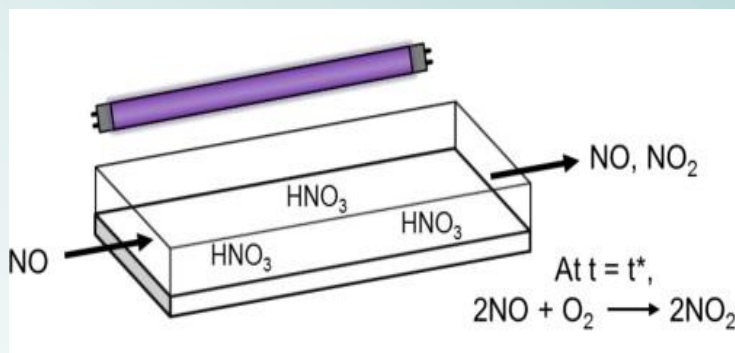


# Fotokatalytické čištění vzduchu

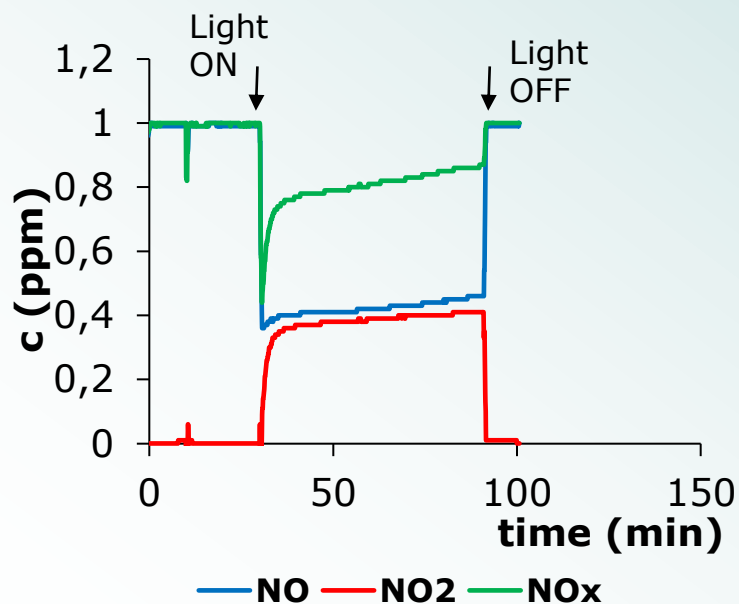
## Odstraňování acetaldehydu - ISO 22197-2



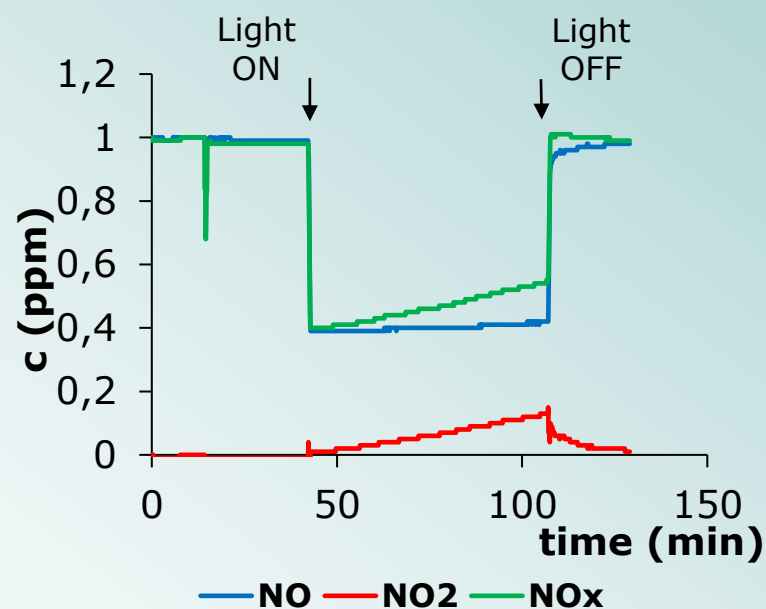
# Odstraňování NO<sub>x</sub>- ISO 22197-1



TiO<sub>2</sub> P25

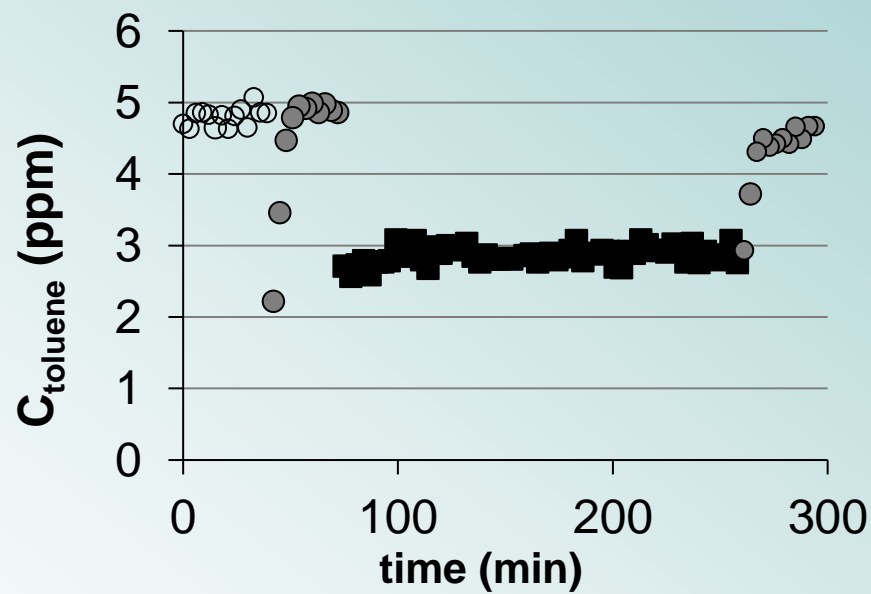
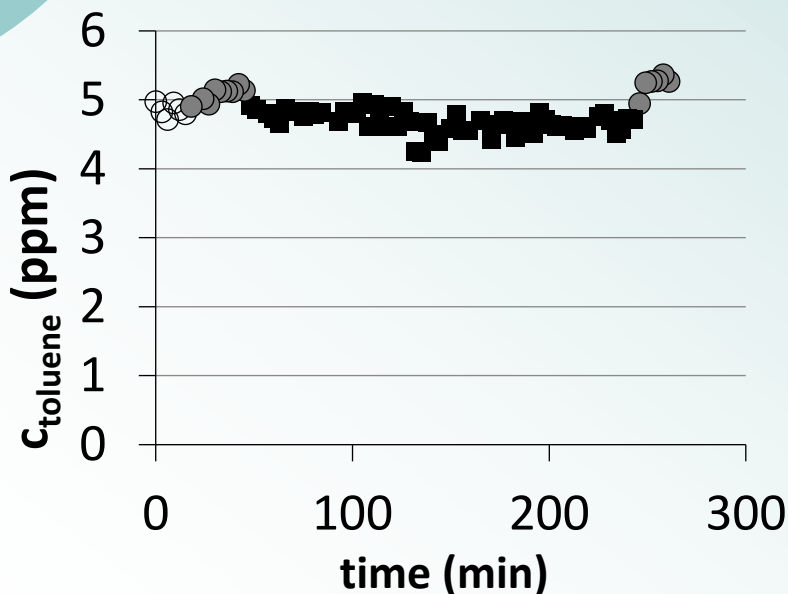
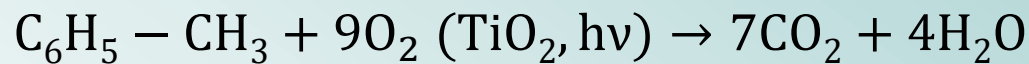
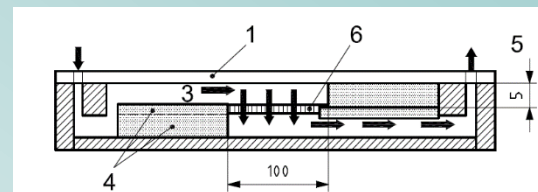
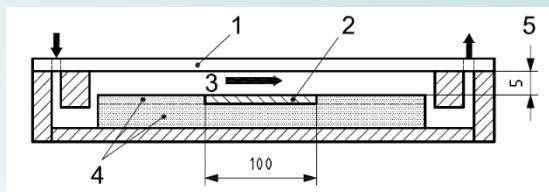


AC0/TiO<sub>2</sub> 0.7





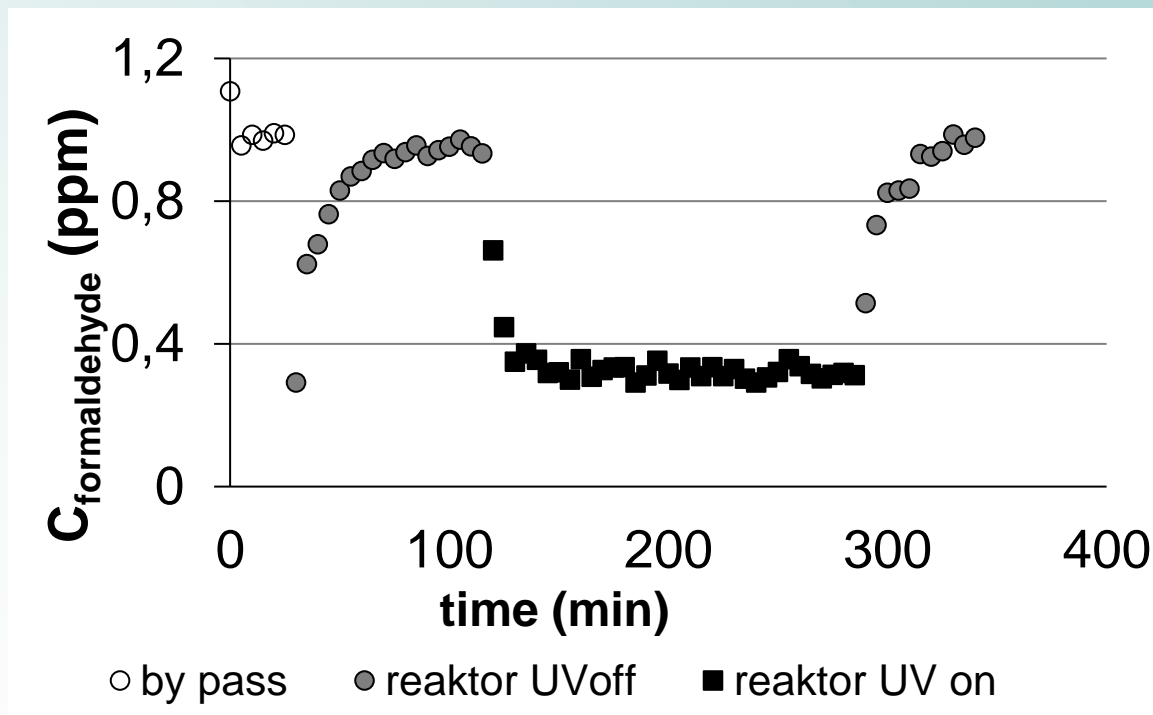
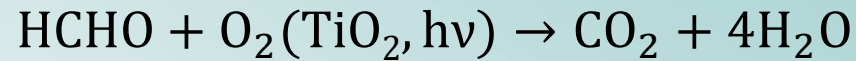
# Odstraňování toluenu - ISO 22197-3



○ by pass ● reactor UV off ■ UV on

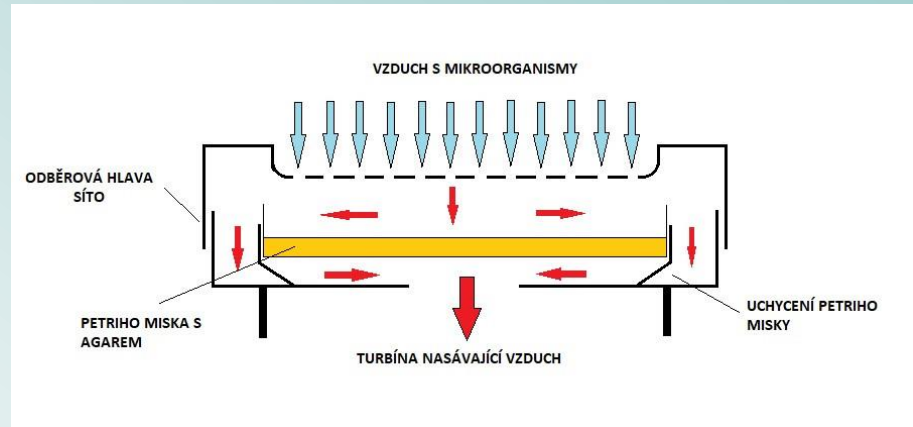
○ by pass ● reactor UV off ■ reactor UV on

# Odbourávání formaldehydu (ISO 22197-4)



# Fotokatalytická inaktivace mikroorganismů

## Aeroskopické měření



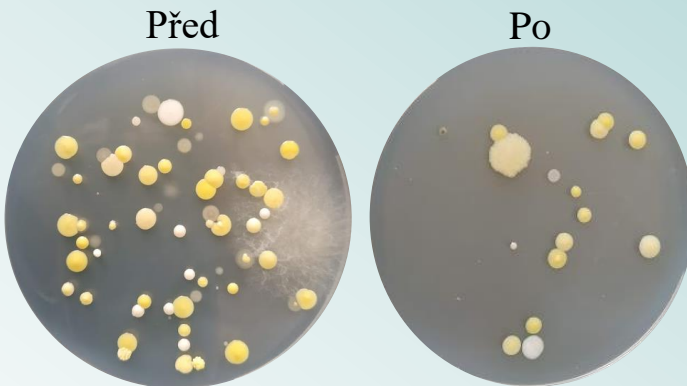
- Zařízení sloužící pro zjištění mikrobiální kontaminace v interiéru
- Selektivní půdy pro bakterie a plísně
- Odběr vzorku, kultivace (1 týden), stanovení počtu kolonií

# Fotokatalytická inaktivace mikroorganismů

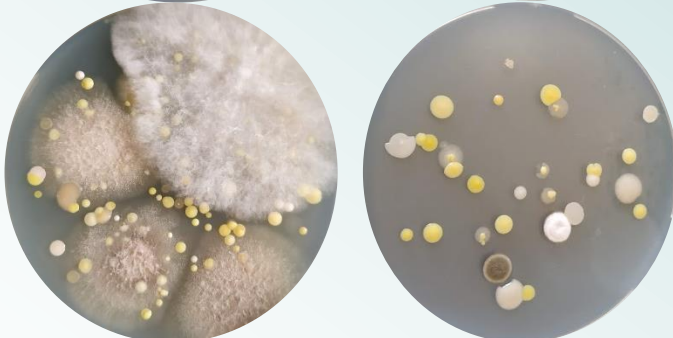
## Bakterie

Lokace 1

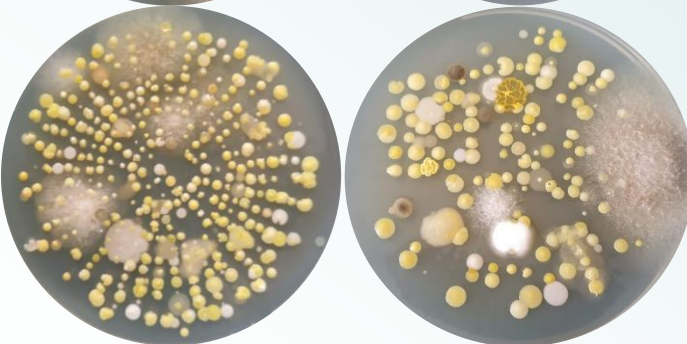
50 L



200 L

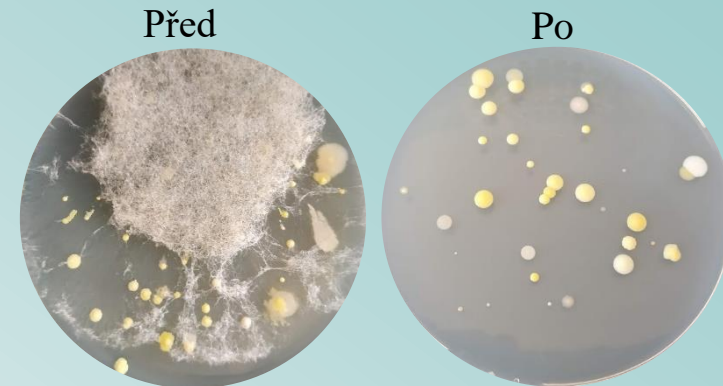


1000 L

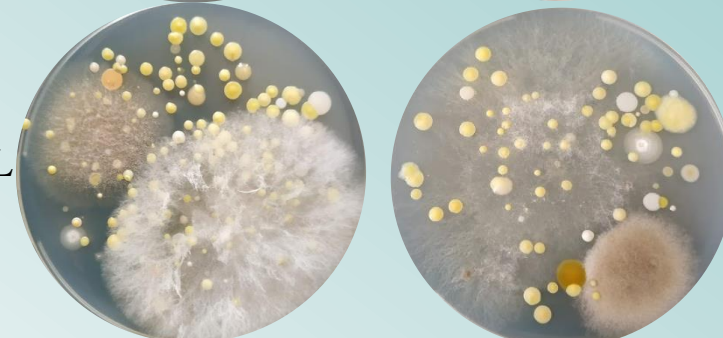


Lokace 2

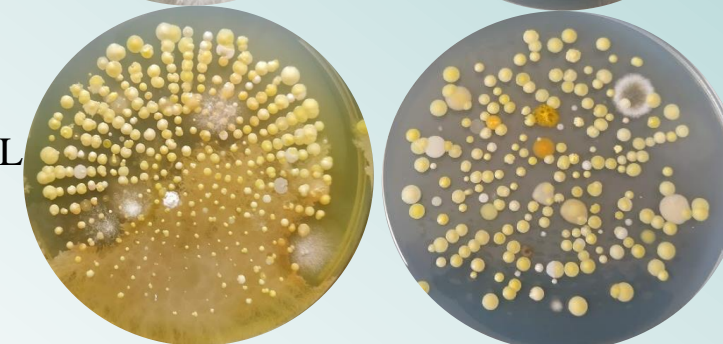
50 L



200 L



1000 L





# Fotokatalytická inaktivace mikroorganismů

## Plísně

Lokace 1

Před

Po

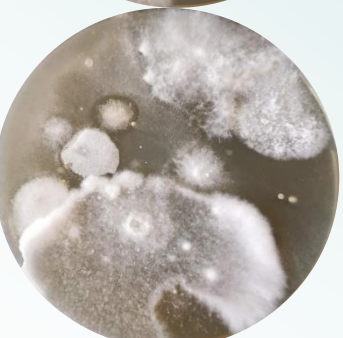
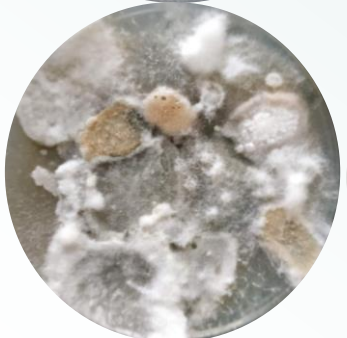
50 L



200 L



1000 L

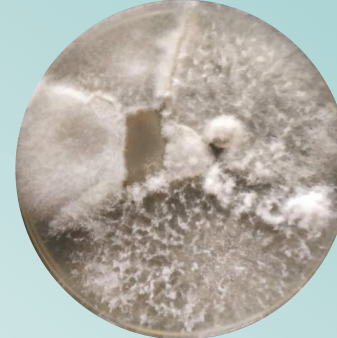


Lokace 2

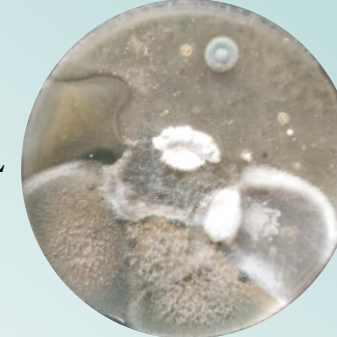
Před

Po

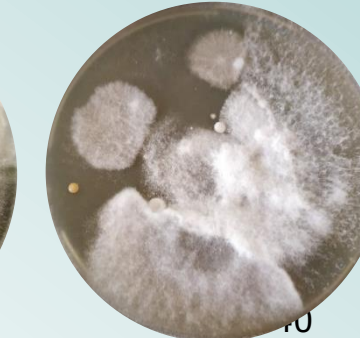
50 L



200 L



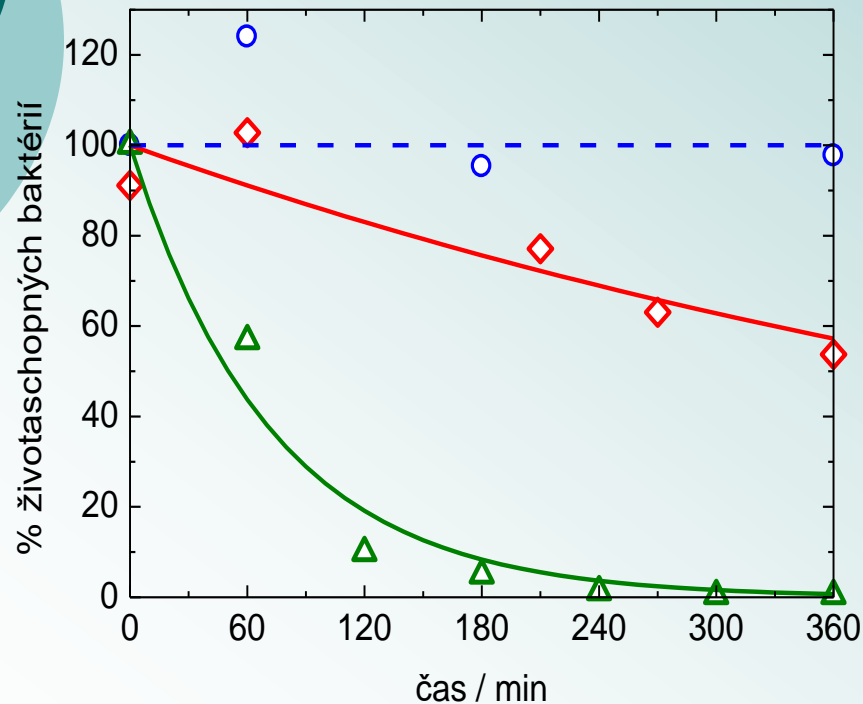
1000 L





# Fotokatalytická inaktivace mikroorganismů

## Inaktivace *Escherichia coli* v deskovém fotoreaktoru



(---○---) bez UV a TiO<sub>2</sub>

(—◇—) s UV bez TiO<sub>2</sub>

(—△—) s UV i TiO<sub>2</sub>

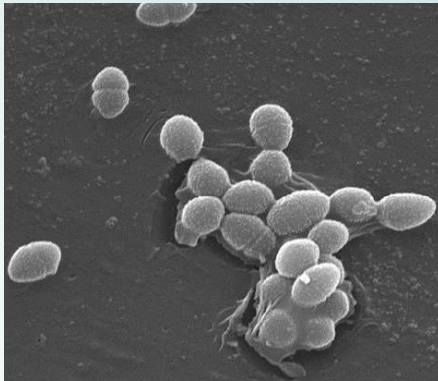


- patrný vliv samotného UV
- účinek  $\bullet\text{OH}$  radikálů - porušení buněčné stěny

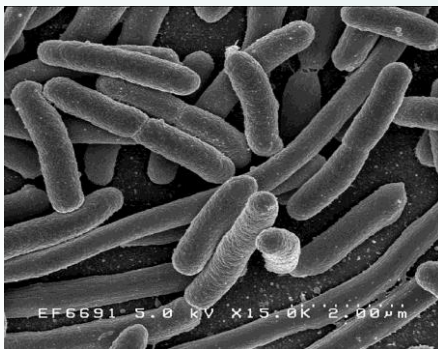
# Fotokatalytická inaktivace

## Vliv typu buněčné stěny

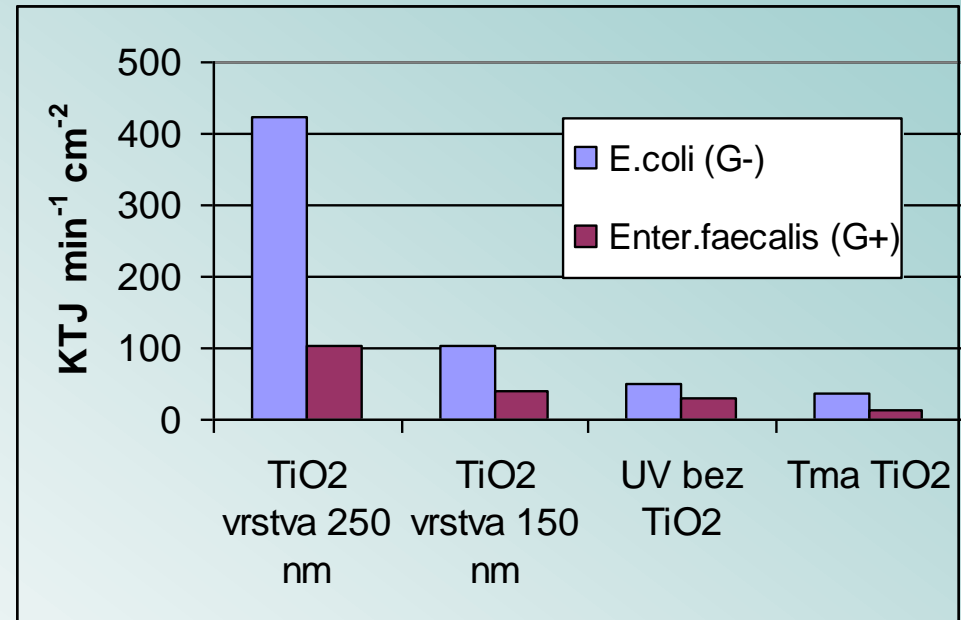
*Escherichia coli* (G<sup>-</sup>)



*Enterococcus faecalis* (G<sup>+</sup>)



## Rychlost inaktivace



G<sup>-</sup> *Escherichia coli*

- vyšší rychlost inaktivace
- pozitivní vliv kladně nabitého povrchu TiO<sub>2</sub>

# Shrnutí

---

- Nejčastěji využívaný fotokatalyzátor -  $\text{TiO}_2$
- Nutnost přítomnosti UV světla (slunce)
- Aplikace - čištění vzduchu a samočistitelné povrchy
- Snadno dostupné standartizované testy fotoaktivity
- Další fotokatalyzátory pro energetické aplikace - konverzi solární energie na chemickou jsou ve stádiu výzkumu
  - fotoelektrochemické procesy (světlem asistovaný rozklad vody, redukce  $\text{CO}_2$ , atd. )
  - n-polovodiče  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  ,  $\text{BiVO}_4$
  - p-polovodiče  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuFeO}_2$

**Děkuji za pozornost**