

# Výzkumné centrum NANOPIN

„Výzkumné centrum pro nanopovrchové inženýrství "NANOPIN" bylo založeno v roce 2005 jako Centrum aplikovaného výzkumu IM (Projekt č. IM0577) v rámci Programu výzkumu a vývoje Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR. Centrum tvoří pět institucí: Advanced Technology Group (ATG), Ústav anorganické chemie Akademie věd České republiky (ÚACH), Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského Akademie věd České republiky (ÚFCH JH), Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (VŠCHT) a Technická univerzita Liberec (TUL).“

To říkají internetové stránky centra [1]. Mezi další partnery centra patří firmy Advanced Materials – JTJ, s.r.o.; RSM Chemacryl Sokolov, a.s.; Fagor Electrodomésticos S. Coop.; Precheza Přerov, a.s. a US Spa Dolní Dobrouč, s.r.o.

NANOPIN se zabývá především studiem fotokatalytických vlastností nanokrystalického oxidu titaničitého. Potenciál budoucích průmyslových aplikací je hlavně v oblastech samočisticích úprav povrchů, fotokatalytického čištění a desinfekce vzduchu, vody či kontaminované zeminy a využití sluneční energie.

## Fotokatalytický $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  se nejčastěji vyskytuje v krystalické formě zvané *rutil*. Ten je dobře známý, průmyslově vyráběný již dlouhá léta a tvoří například hlavní složku nátěrů bílé barvy. Teprve v poslední době se zájem obrací k jiné krystalické formě oxidu titaničitého zvané *anatas*. Ten má velmi zajímavé vlastnosti, které slibují řadu užitečných aplikací i v oblasti běžného života.

Jde především o fotokatalytickou aktivitu. Je-li povrch anatasu, který má vlastnosti polovodiče, vystaven záření o vlnové délce kratší než 390 nm, tedy záření ultrafialovému, dochází k uvolňování elektronů v krystalové mřížce. Objevují se volné záporné elektrony a na jejich místech díry, které se chovají jako částice s kladným nábojem.

Pokud je povrch v kontaktu s vodou, vodní párou či kyslíkem, bohatě stačí i obyčejný vzduch, vznikají na něm radikály jako  $\text{OH}^-$  nebo  $\text{O}_2^-$ . Tyto látky jsou velice reaktivní a mají zničující účinek na veškeré organické látky (nebezpečné bakterie nevyjímaje), které postupně rozloží až na elementární sloučeniny jako oxid uhličitý nebo vodu.

Druhou významnou vlastností anatasu je, že silně hydrofilní. Tedy obvykle je hydrofobní jako jiné oxidy kovů, vodní pára se na něm vysráží ve formě drobných oddělených kapiček. Avšak opět, když povrch vystavíme UV záření, stane velice silně hydrofilním. Voda vytvoří velmi tenký průhledný film a další voda pak snadno stéká pryč.

Díky těmto dvěma vlastnostem mají vrstvy s nanočásticemi anatasu na světle samočisticí a desinfekční schopnosti. Na površích pokrytých takovouto vrstvou dochází působením ultrafialového záření, které je součástí nejen přímého slunečního svitu, ale v menší míře i denního světla v interiérech, k rozkladu usazených organických sloučenin a mikroorganismů, ale také plyných škodlivin obsažených v okolním ovzduší. Ani anorganické nečistoty však nejsou v bezpečí, na očištěném, vysoce hydrofilním povrchu neulpívají a mohou z něj být snadno odstraněny, např. deštěm.

Potenciál průmyslových aplikací je jistě ohromný a zahrnuje kromě samočisticích a hygienických povrchových úprav fasád budov, střech, okenních skel, vozovek a chodníků, keramických obkladů, nátěrů, plastových a textilních povrchů i neorosující se zpětná zrcátka nebo brýle, velmi sterilní lékařské nástroje, čističky vody a vzduchu, dekontaminaci zamořené zeminy, odstraňování ropných skvrn aj.

## Výzkum v centru

Výzkumné centrum se zabývá přípravou různých fotoaktivních nanokrystalických materiálů, především pak těch obsahujících oxid titaničitý, studiem fyzikálních a chemických vlastností těchto materiálů a zkoumáním především fotokatalytických procesů.

Šest hlavních problémů, na kterých NANOPIN pracuje jsou:

1. syntéza různých forem fotoaktivních nanokrystalických materiálů, zejména na bázi oxidu titaničitého
2. příprava fotokatalyzátorových vrstev na bázi nanokrystalického oxidu titaničitého na různých podložních materiálech
3. studium vztahů mezi strukturou a fotoaktivitou různých forem nanokrystalického oxidu titaničitého
4. vývoj standardních metod pro testování samočisticích schopností a desinfekčních účinků fotokatalytických povrchů
5. konstrukce, testování a optimalizaci různých typů laboratorních fotoreaktorů pro čištění vody a vzduchu
6. zkoumání kinetiky a mechanismu fotokatalytických degradačních reakcí

## Syntéza vysoce fotoaktivních nanočástic

NANOPIN různými syntetickými postupy připravuje fotokatalyzátory na bázi oxidu titaničitého s různou morfologií (mikrotyčinky, mikrokuličky, amorfni sraženina). Preparáty jsou materiálově charakterizovány metodami elektronové mikroskopie a rentgenové difraktometrie, stanovuje se specifická plocha povrchu, pórovitost. Experimentuje se s fyzikálními podmínkami při výrobě, s dopováním různými látkami.

Byl vypracován postup přípravy aerogelu  $\text{TiO}_2$  s povrchem až  $1086 \text{ m}^2/\text{g}$ . Je založen na srážení vodného roztoku  $\text{TiOSO}_4$  amoniakem. Podařilo se připravit fotokatalyzátor se zvýšenou citlivostí na viditelné světlo. Byl objeven synergický efekt při současném dopování dusíkem a fluorem. Zkoumá se i závislost fotokatalytické aktivity na velikosti částic  $\text{TiO}_2$ .

Radikály, které narušují organické molekuly, vznikají i při tzv. reduktivní fotokorozi extrémně malých částic oxidu železitého, jejíž mechanismus zatím není dostatečně prozkoumán. Podmínkou je přítomnosti komplexotvorných látek. Naproti tomu při fotokatalýze na  $\text{TiO}_2$  působí tyto látky inhibičně. Nabízí se proto využít kombinaci obou látek.

## Příprava fotokatalyzátorových vrstev

K přípravě vrstev je používána jednak chemická metoda sol-gel a jednak technika plazmové depozice. K plazmové depozici  $\text{TiO}_2$  vrstev je využívána řada různých výbojových technik (např. barierový pochodňový výboj, planární magnetron, impulzní nebo vysokofrekvenční výboj).

Vrstvy vytvořené metodou sol – gel vykazují nejhladší povrch s velmi malými částicemi uniformní velikosti a tvaru. Plazmově deponované vrstvy vykazují méně homogenní uspořádání a nárůst velikosti částic s rostoucí teplotou depozice a předpětí na substrátu. Při velkých předpětích získávají urychlené ionty vysokou energii a vytvářejí velmi kompaktní vrstvu s vysokým vnitřním pnutím bez zdatelné růstové struktury. Při snižování předpětí dochází ke snižování energie iontů a vytváří se typická sloupcová struktura.

Opět se hledají takové podmínky při přípravě, aby vrstva měla právě požadované vlastnosti, zkouší se dopování příměsími. Zkouší se depozice na povrchy různých vlastností a tvarů včetně speciálních

textilií. Vrstvy nanokrystalického oxidu titaničitého lze připravit i z roztoků opakovanou sedimentací z vodné suspenze výchozího práškového materiálu.

## **Studium vztahů mezi strukturou a fotoaktivitou**

Hledají se příčinné souvislosti mezi materiálovými charakteristikami a fotoaktivitou nanokrystalického oxidu titaničitého, dalším úkolem je objasnit podstatu fotokatalyticky indukované superhydrofilicity.

Velmi malé polovodičové částice anatasu vykazují tzv. „quantum size effect“, tj. závislost fyzikálně chemických vlastností na velikosti částic. Bylo pozorováno, že vodné roztoky velmi malých částic oxidu titaničitého podléhají procesu stárnutí, během nějž dochází k pozvolnému nárůstu střední velikosti částic, tedy k úbytku jejich specifického povrchu a s tím spojeným změnám některých vlastností, v důsledku růstu střední velikosti částic doprovázeném snižováním jejich specifického povrchu. Příkladem je objev, že v průběhu stárnutí koloidního roztoku dochází ke zvyšování fotoaktivity.

Zkoumají se i různými způsoby připravené vrstvy nanokrystalického oxidu titaničitého, jejich závislost na materiálových vlastnostech jako je chemické složení vrstvy, její poróznost, povrchové hydroxylové skupiny, adsorbované molekuly vody a na parametrech ozařování jako je doba, intenzita a spektrální charakteristika zdroje.

## **Vývoj standardních metod testování fotoaktivity**

Fotoaktiva fotokatalyzátorů je z aplikačního hlediska jejich nejvýznamnější charakteristikou. Přesná definice fotoaktivity je však obtížná, neboť jako taková není základní fyzikálně chemickou vlastností. Mezi odborníky se stále diskutuje, které modelové reakce by byly pro charakterizaci fotoaktivity nejvhodnější a jaké reakční podmínky by se měly zvolit jako standardní. Jelikož je technicky obtížné změřit intenzitu záření absorbovanou fotokatalyzátorem ve formě suspenzí či tenkých vrstev obtížné. Fotoaktivita se proto vztahuje k standardnímu fotokatalyzátoru a charakterizuje se poměrem příslušných počátečních reakčních rychlostí.

Snahou výzkumného centra NANOPIN je přispět k pokroku v oblasti testování fotoaktivity. NANOPIN se jednak účastní a jednak i iniciuje mezinárodní diskuse o schválených a navržených standardních ISO metodách. Současně pokračuje i ve vývoji vlastních testovacích metod experimentálně náročnějších, ale vědecky fundovanějších.

Centrum NANOPIN se dále ve spolupráci s Masarykovou univerzitou v Brně podílí na vývoji zařízení pro testování fotoindukovaných samočisticích vlastností povrchů. Výsledkem této spolupráce jsou dvě testovací zařízení: Advex SEE System a Advex PhotoCat System zkonstruovaná společností Advex Instruments s.r.o. ([www.advex-instruments.cz](http://www.advex-instruments.cz)).

## **Konstrukce fotoreaktorů**

Na pracovištích jednotlivých řešitelů grantu se konstruují různé typy laboratorních fotoreaktorů pro modelové čištění vody, vzduchu a půdy. Ve spolupráci s již zmíněnou firmou firmu US SPA Dolní Dobrouč se pracuje na vývoji technologie desinfekce a čištění vody v malých masážních bazénech.

Dalšími úkoly jsou fotoreaktor pro studium fotokatalytických degradačních reakcí v plynné fázi a hledání způsobů, jak dosáhnout velké průtokové rychlosti, která by potenciálně dovolila efektivně čistit velké objemy vzduchu, a fotoreaktor na dekontaminaci zeminy zamořené látkami typu dioxinů a polychlorovaných bifenyly. V něm bude půda smíšená s fotokatalyzátorem promíchávána zařízením navrženým tak, aby současně docházelo k obracení zeminy za současného rozrušování slepených hrudek. Takto promíchávaná zemina bude ozařována umělým světelným zdrojem nebo slunečním svitem.

Uvažuje se i o formách fotokatalyzátoru s hustotou nižší než hustota vody, aby mohl být po dokončení dekontaminace od půdních částic snadno oddělen a opakovaně používán.

## **Zkoumání kinetiky a mechanismu fotokatalytických degradačních reakcí**

NANOPIN ve spolupráci se zahraničními kolegy věnuje značnou pozornost kinetickým a mechanistickým studiím oxidativní degradace organických škodlivin. Většina organických sloučenin je degradována až na neškodné anorganické produkty jako je oxid uhličitý a voda. Mechanismus však je obvykle složitý a mohl by zahrnovat i nebezpečné meziproducty, například ty s obsahem chlóru, případně dokonce zdraví škodlivější než byla původní likvidovaná látka. Větší důraz se klade na dosud méně prozkoumané procesy v plynné fázi.

Velmi cenným výsledkem byl objev synergického efektu u kombinované fotokatalytické soustavy obsahující vedle oxidu titaničitého i železitou sůl, malý přídavek železité soli umožňuje citelně snížit koncentraci oxidu titaničitého, aniž by došlo k poklesu reakční rychlosti fotodegradace. Tato zjištění mohou být prakticky využita při vývoji pokročilých fotokatalytických degradačních postupů, které budou nejen vysoce efektivní, ale díky nízké koncentraci obou fotokatalyzátorů též šetrné k životnímu prostředí.

## **Zdroje:**

[1] [http://www.nanopin.cz/cz/cz\\_page01c.html](http://www.nanopin.cz/cz/cz_page01c.html)

[2] Pulišová P., Boháček J., Šubrt J., Szatmáry L., Bezdička P., Večerníková E., Balek, V.: Thermal behaviour of titanium dioxide nanoparticles prepared by precipitation from aqueous solutions, *J. Therm. Anal. Cal.*, 101, 607-613 (2010)

## **Patenty centra NANOPIN:**

### **Způsob výroby fotokatalyticky aktivního oxidu titaničitého**

Patent č. 299788, Datum zveřejnění: 10.10.2007, Datum publikace: 26.11.2008  
Přihlašovatel/Majitel: ČTC AP A.s., Přerov; ÚACH AV ČR, v.v.i. Řež u Prahy; ÚFCH JH AV ČR, v.v.i., Praha 8; ATG Praha; Původci: V. Štengl, J. Šubrt, F. Prusek, P. Hynčica, V. Kokaisl, H. Vyňuchalová, F. Peterka, J. Jirkovský

### **Způsob výroby nanovláken fotokatalyticky aktivního oxidu titaničitého**

Patent č. 297774, Datum zveřejnění: 03.01.2007, Datum publikace: 28.3.2007  
Přihlašovatel/Majitel: České technologické centrum pro anorganické pigmenty, a.s., Přerov; Ústav anorganické chemie AV ČR, Řež u Prahy, CZ; Původci: F. Prusek, P. Hynčica, V. Kokaisl, H. Vyňuchalová, V. Štengl, J. Šubrt

### **Zařízení pro atmosférickou úpravu povrchu práškového nebo granulovaného materiálu**

Užitný vzor, Číslo zápisu: 16639, Datum zápisu: 26.6.2006  
Přihlašovatel/Majitel: P. Špatenka Prof. RNDr. CSc., České Budějovice, CZ, Původci: P.

Špatenka Prof. RNDr. CSc., České Budějovice, CZ, Jan Hladík Ing., Hořiněves, CZ, Jan Píchal Doc. RNDr. CSc., Praha, CZ

**Zařízení pro nízkotlakou plazmovou úpravu povrchu práškových nebo granulovaných materiálů**

Užitný vzor, Číslo zápisu: 15563, Datum zápisu: 20.6.2005

Původce/Majitel: Petr Špatenka Prof. RNDr. CSc., České Budějovice, CZ