

---

# Fotokatalytická redukce oxidu uhličitého v přítomnosti fotokatalyzátorů na bázi $\text{TiO}_2$

Kamila Kočí



# Obsah

---

## □ Heterogenní fotokatalýza

- základní principy fotokatalýzy
- fotokatalytická redukce  $\text{CO}_2$  v přítomnosti fotokatalyzátoru  $\text{TiO}_2$

## □ Faktory ovlivňující fotokatalytickou redukci

- vliv teploty, tlaku a objemu reakční směsi
- vliv velikosti částic fotokatalyzátoru  $\text{TiO}_2$
- vliv dopování stříbrem na aktivitu  $\text{TiO}_2$
- vliv dopování cerem na aktivitu  $\text{TiO}_2$
- vliv dopování zlatem na aktivitu  $\text{TiO}_2$
- vliv kompozitu kaolinit/ $\text{TiO}_2$
- vliv heteropřechodu  $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$

## □ Shrnutí



# Fotokatalytické reakce

---

**Fotokatalýza** - chemická reakce vyvolaná absorpcí světla pevným materiálem neboli "**fotokatalyzátorem**", který zůstává během reakce beze změny.

**Fotokatalyzátory** - polovodičové materiály - vodivostní a valenční pásmo oddělené oblastí zakázaného pásu.

**Valenční pás (VB)** - na energetické hladině  $E_V$ , je plně obsazen elektrony.

**Vodivostní pás (CB)** s vyšší energií  $E_C$  – zpravidla neobsazený.

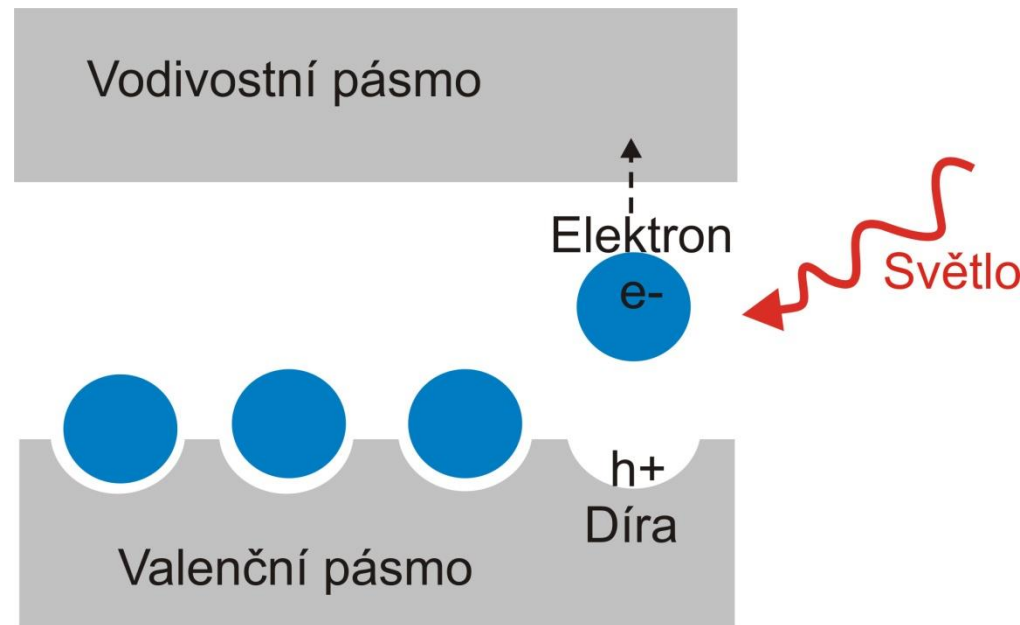
**Zakázaný pás (BG)** - oblast zakázané energie  $E_g$  – nenachází se žádné elektronové vlnové stavy.



# Princip fotokatalýzy

Pokud fotokatalyzátor absorbuje ultrafialové záření (UV) ze slunce nebo z jiného světelného zdroje (UV lampy), produkuje páry elektron - díra.

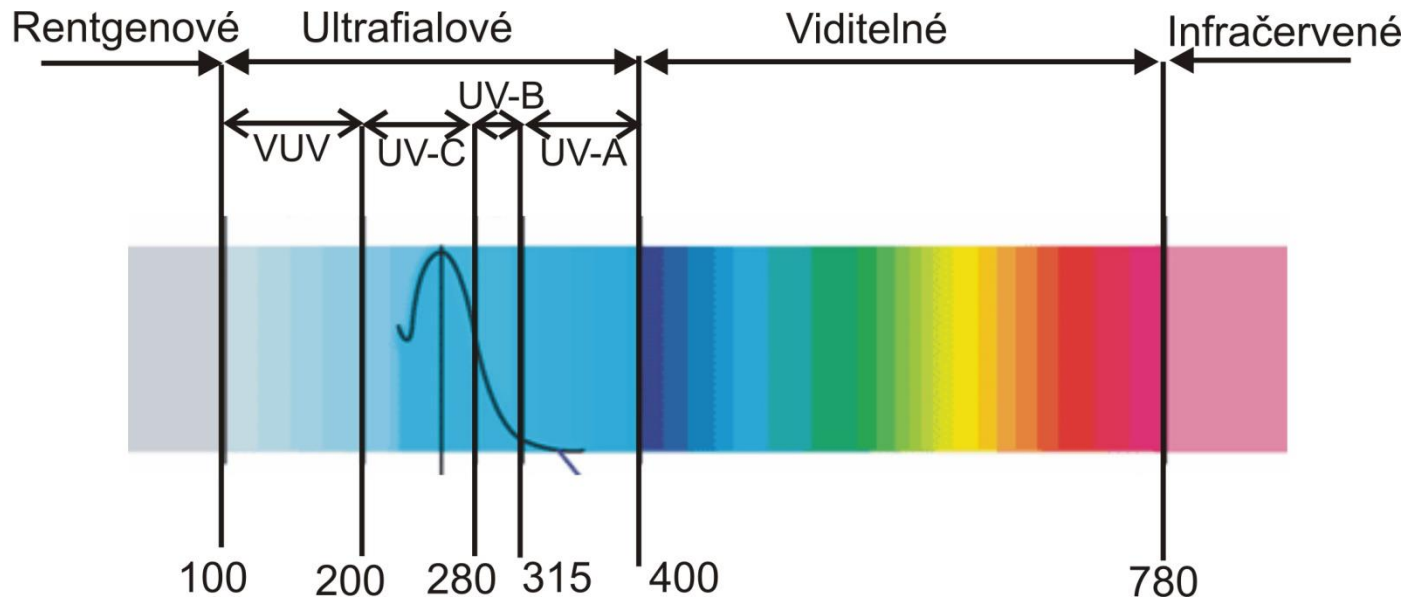
- Elektron z valenčního pásma excitován po ozáření světlem.
- Přebytečná energie excitovaného elektronu přenesse elektron do vodivostního pásma.
- Vytvoření páru negativní elektron ( $e^-$ ) a pozitivní díra ( $h^+$ ) = **fotoexcitační stav** polovodičů.



# Princip fotokatalýzy

Energetický rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásem je znám jako „zakázaný pás“. Vlnová délka použitého světla pro fotoexcitaci je dána vztahem:

$$h \cdot c \ (4,1356 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s} \cdot 3 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}) / \text{energie zakázaného pásu} = \text{vlnová délka}$$
$$1240 \text{ eV} \cdot \text{nm} / 3.2 \text{ eV} (\text{TiO}_2) = 388 \text{ nm}$$



# Fotokatalyzátory

Nejvhodnějšími fotokatalyzátory - polovodiče s velkým zakázaným pásmem - mají dostatečně negativní potenciál ve vodivostním pásmu a dostatečně pozitivní potenciál ve valenčním pásmu. Nevýhodou širokého zakázaného pásmu je požadavek vysoké vstupní energie.

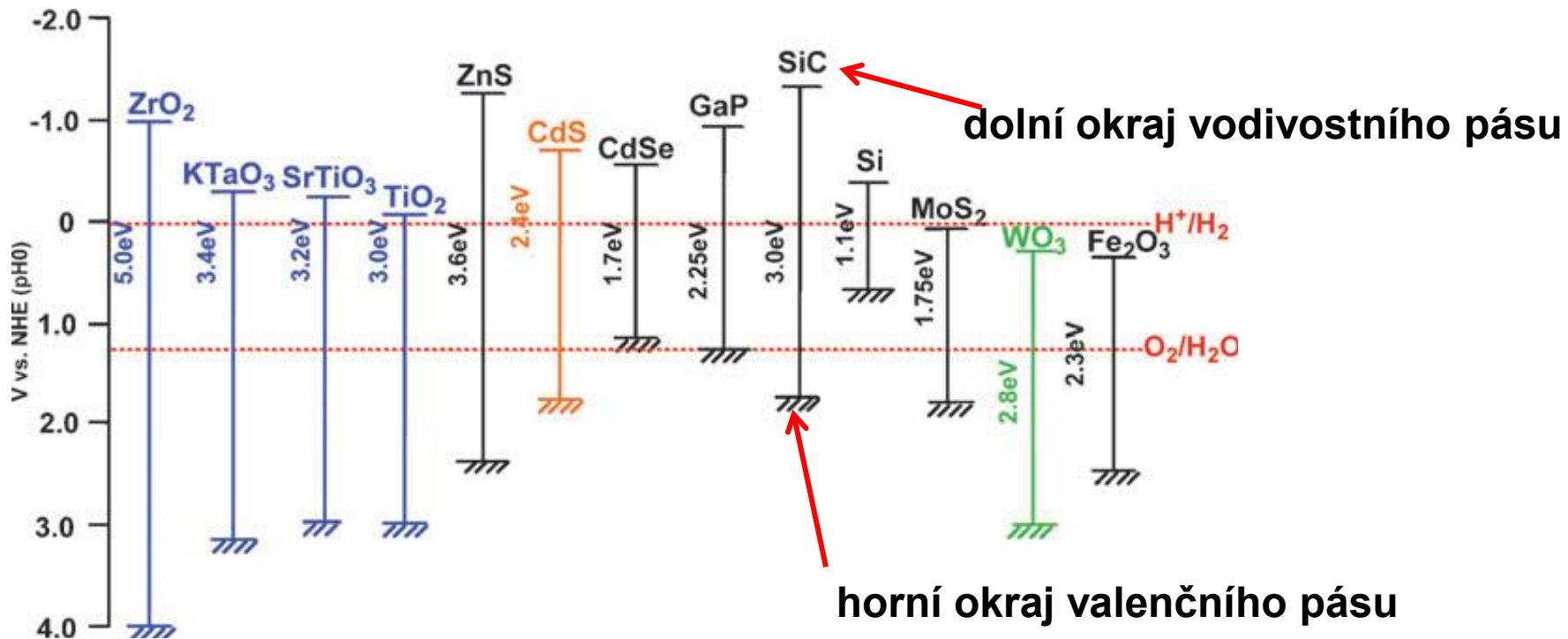


Diagram znázorňující polohu energetických hladin pásmu pro různé polovodiče [4]

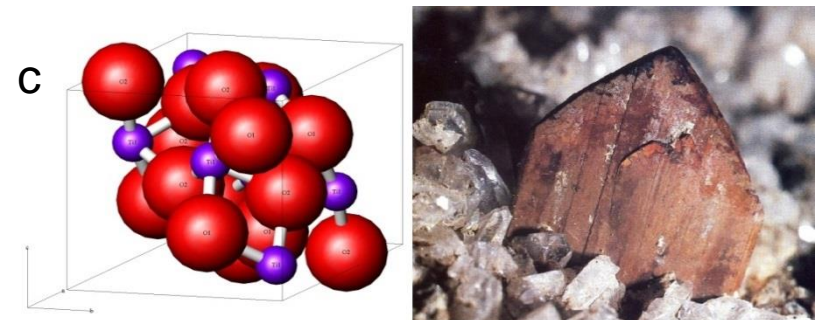
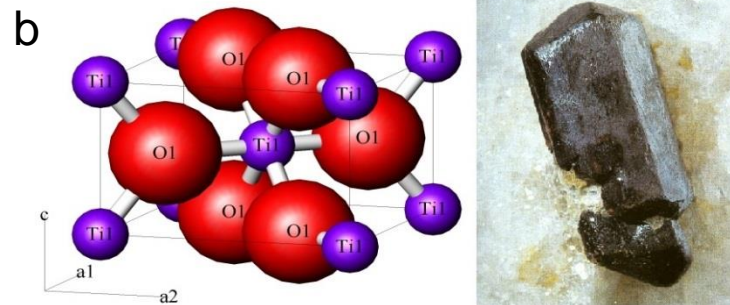
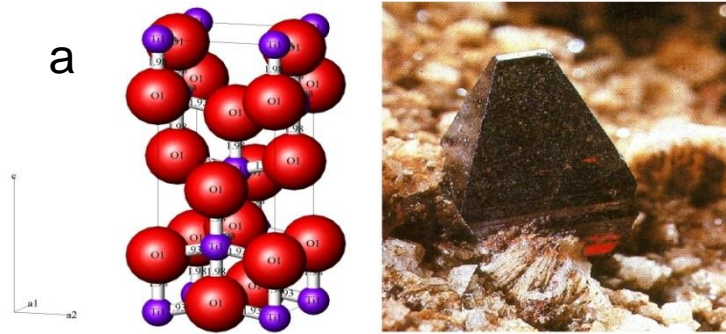
[4] Bhatkhande, D.S., Pangarkar, V.G., Beenackers, A.A.C.M. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 102 - 116.



# Fotokatalyzátor $\text{TiO}_2$

## Proč $\text{TiO}_2$ ?

- Krystalové formy: anatas, rutil, brookit
- Inertní
- Chemicky stabilní
- Komerčně dostupný
- Netoxický
- Vhodné optické a elektronové vlastnosti



Struktura a krystal anatasu (a), rutilu (b) a brookitu (c) [5]

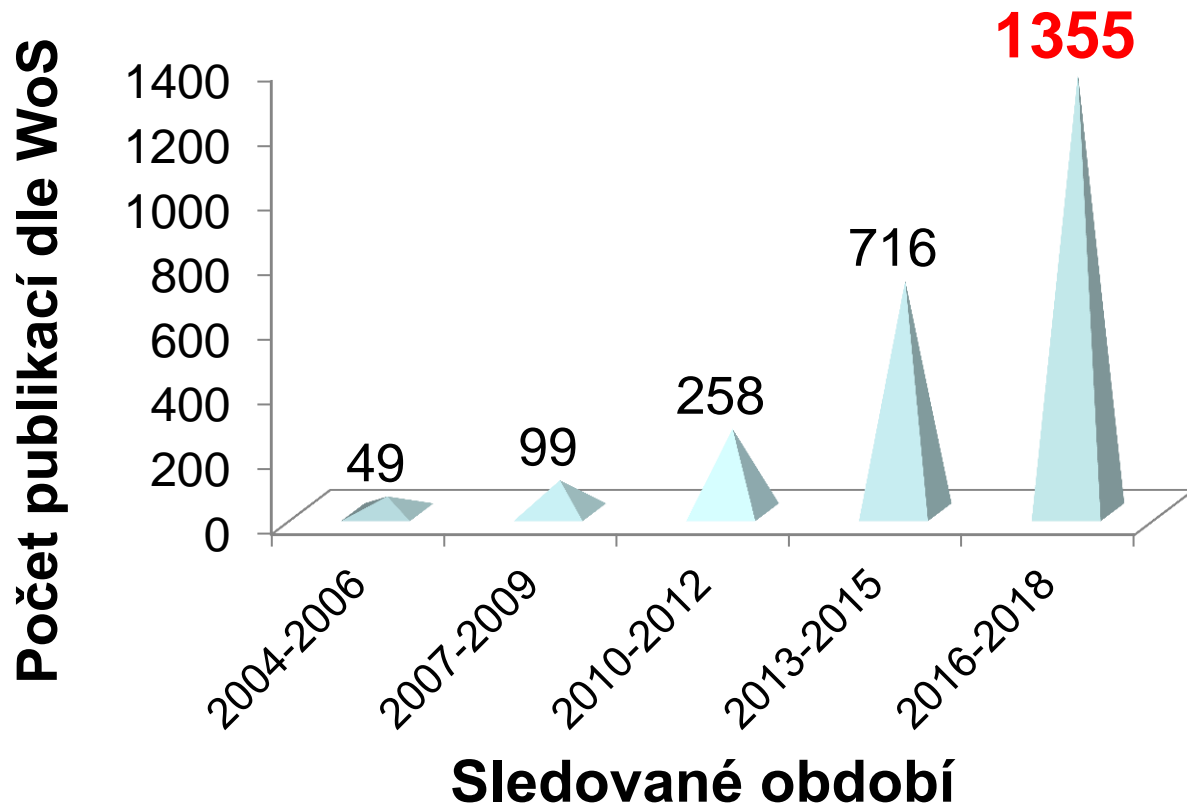
[5] Hydroxidy, Oxidy. Mineralogie.

[http://mineralogie.sci.muni.cz/kap\\_7\\_5\\_oxidy/kap\\_7\\_5\\_oxidy.htm](http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_5_oxidy/kap_7_5_oxidy.htm)



# Fotokatalytická redukce CO<sub>2</sub>

- ❑ Velká výzva
- ❑ Výrazný vzrůst zájmu v posledních 3 letech
- ❑ Avšak stále v oblasti základního výzkumu





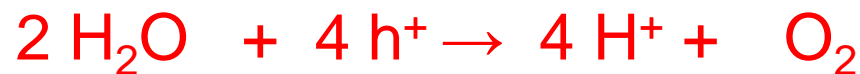
# Fotokatalytická redukce CO<sub>2</sub>

---

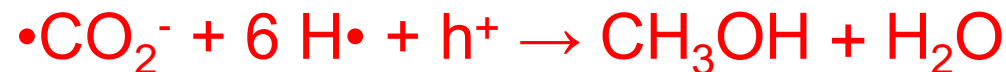
Absorpce fotonů → excitace elektronů



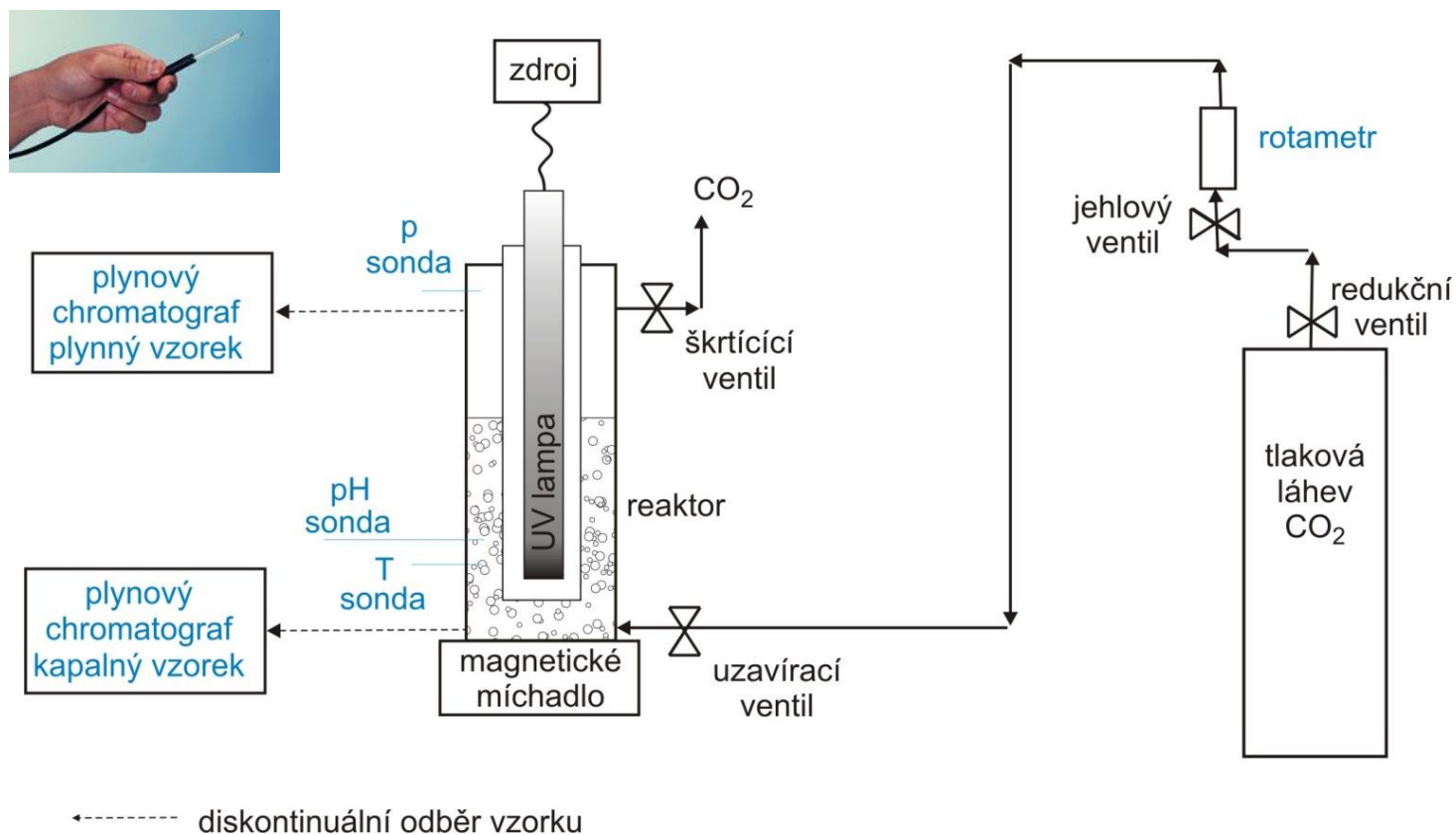
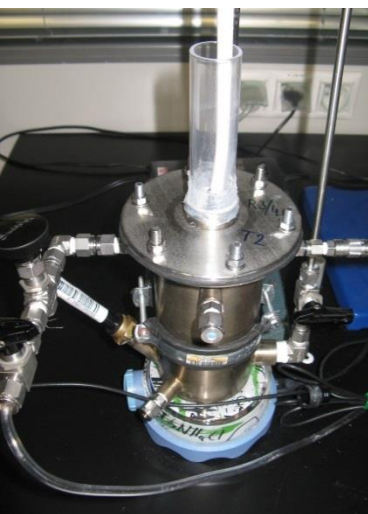
Vznik radikálů •H a •CO<sub>2</sub><sup>-</sup>



Příklady možných produktů fotoredukce CO<sub>2</sub>



# Experimentální aparatura pro fotokatalytickou redukci CO<sub>2</sub>



## Experimentální podmínky:

8 W Hg lampa ( $\lambda = 254$  nm, popř. 365 nm), CO<sub>2</sub> (99,998%), 0,2 M NaOH, koncentrace fotokatalyzátoru 1 g/l, sycení asi 0,5 hodiny (průtok 65 ml/min), pokles pH z 12,5 na 7,0.

# Vliv teploty, tlaku a objemu kapaln  fáze na fotokatalytickou redukci CO<sub>2</sub>

---

## Teplota

Dvě srovnávací měření:

- teplota reaktoru na výslednou teplotu 309 K, sycen  CO<sub>2</sub> a zapnut  lampy
- bez teploty – sycen  CO<sub>2</sub> při teplotě 299 K a zapnut  lampy



vzrůst teploty o 10 K neovlivn je fotokatalytickou redukci CO<sub>2</sub>

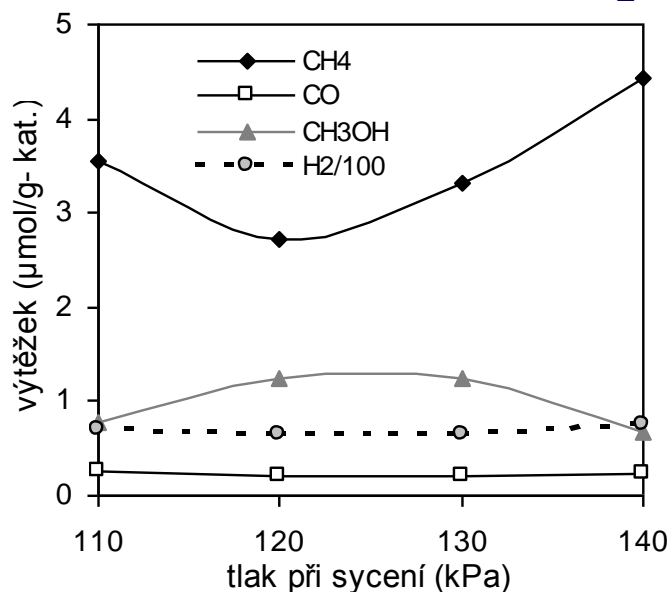


Pro dal  měření zvolen postup bez teploty reakční směsi.

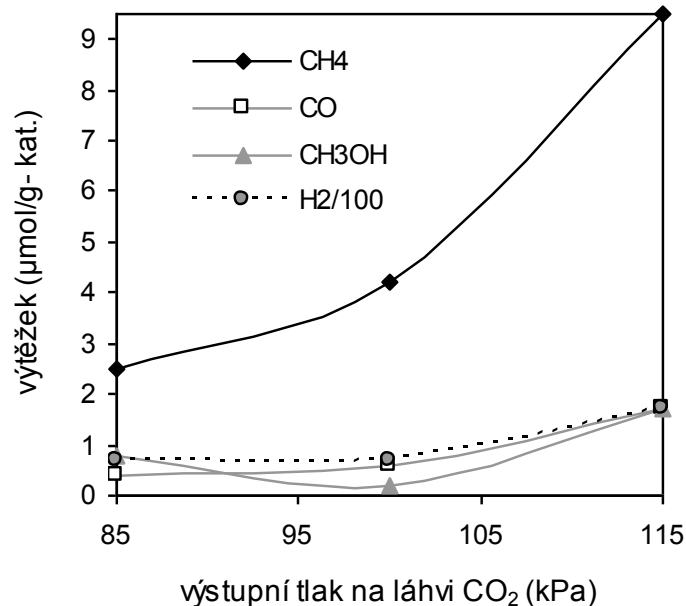
# Vliv teploty, tlaku a objemu kapalné fáze na fotokatalytickou redukci CO<sub>2</sub>

## Tlak

### Vliv tlaku při sycení CO<sub>2</sub>



### Vliv výstupního tlaku na tlakové láhvi

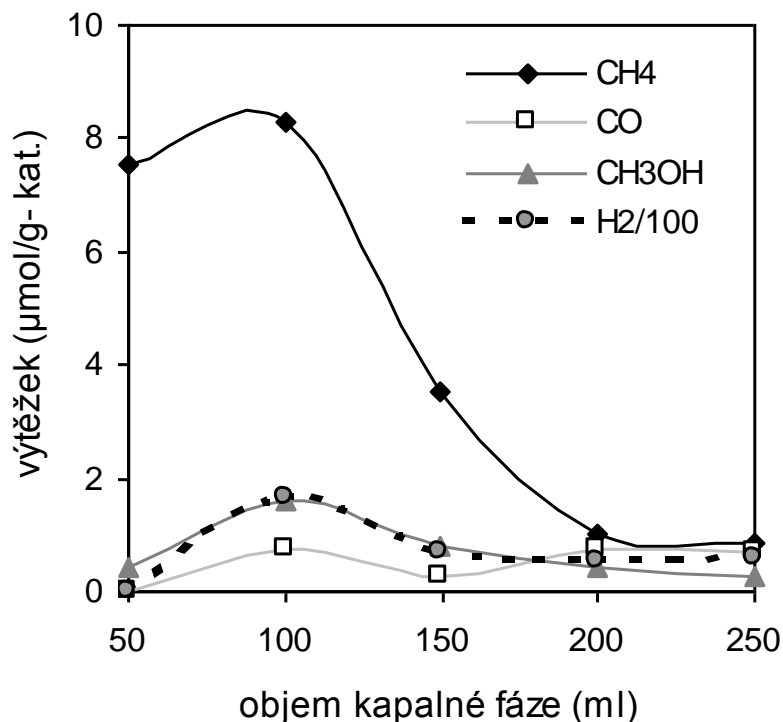


Optimální tlak v reaktoru při sycení zvolen 110 kPa a výstupní tlak na redukčním ventilu nastaven na 115 kPa.

# Vliv teploty, tlaku a objemu kapalné fáze na fotokatalytickou redukci CO<sub>2</sub>

## Objem kapalné fáze

### Vliv velikosti objemu kapalné fáze



□ podmínka dokonalého míchání → vhodně zvolený objem kapalné fáze

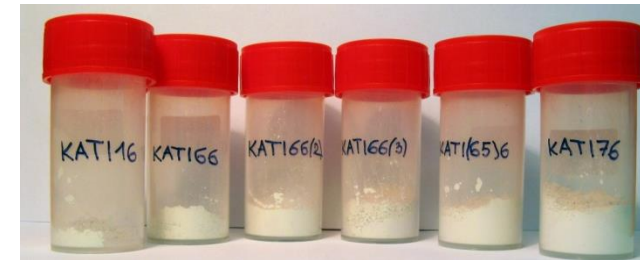


**Optimální objem**

**kapalné fáze byl 100 ml.**

# Testované fotokatalyzátory

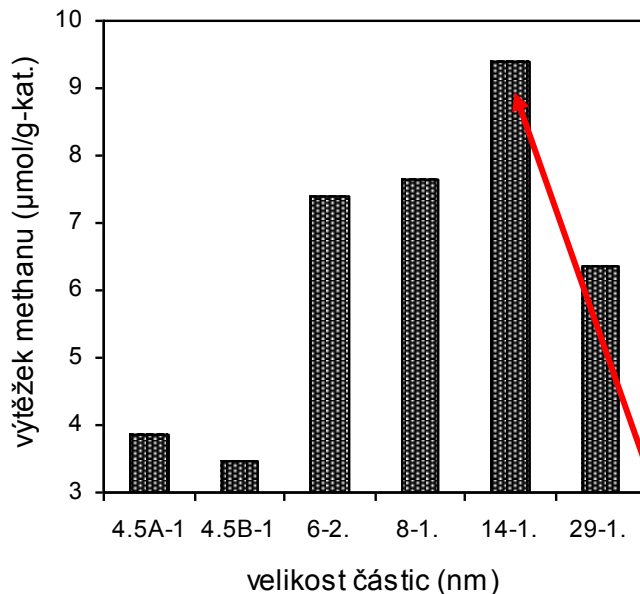
- ❑ **TiO<sub>2</sub> s různou velikostí částic**  
(4,5; 6; 8; 14 a 29 nm)
- ❑ **Ag-TiO<sub>2</sub> s různým množstvím stříbra**  
(0,7; 2,4; 3,4 a 5,2 hm.% Ag)
- ❑ **Ce-TiO<sub>2</sub> s různým obsahem ceru**  
(0,28; 3; 5 a 10 mol.% Ce)
- ❑ **TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> dopované zlatem**
- ❑ **Kompozit kaolinit/TiO<sub>2</sub> různou kalcinační teplotou**  
(600, 650 and 700 °C)
- ❑ **Kompozit TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> s různým hmotnostním poměrem**  
(0,3/1, 0,5/1, 1/1, 2/1)



Fotokatalyzátory byly připraveny a charakterizovány na ÚCHP AV ČR,  
IET VŠB-TUO a CNT VŠB-TUO.

# Vliv velikosti částic TiO<sub>2</sub> na fotokatalytickou redukci CO<sub>2</sub>

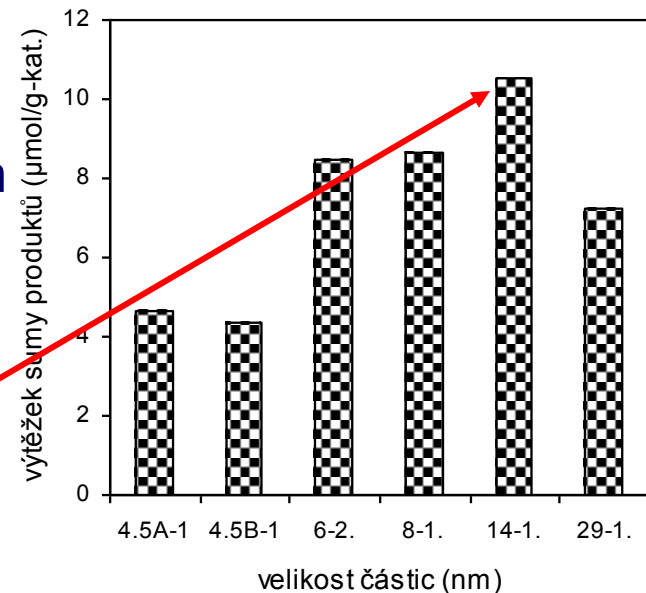
Porovnání vlivu velikosti primárních částic na výtěžky obou hlavních produktů.



- Velikost částic katalyzátoru ovlivňuje výtěžek obou hlavních produktů.

- Optimální velikost krystalitů pro fotokatalytickou redukci CO<sub>2</sub> byla

14 nm.



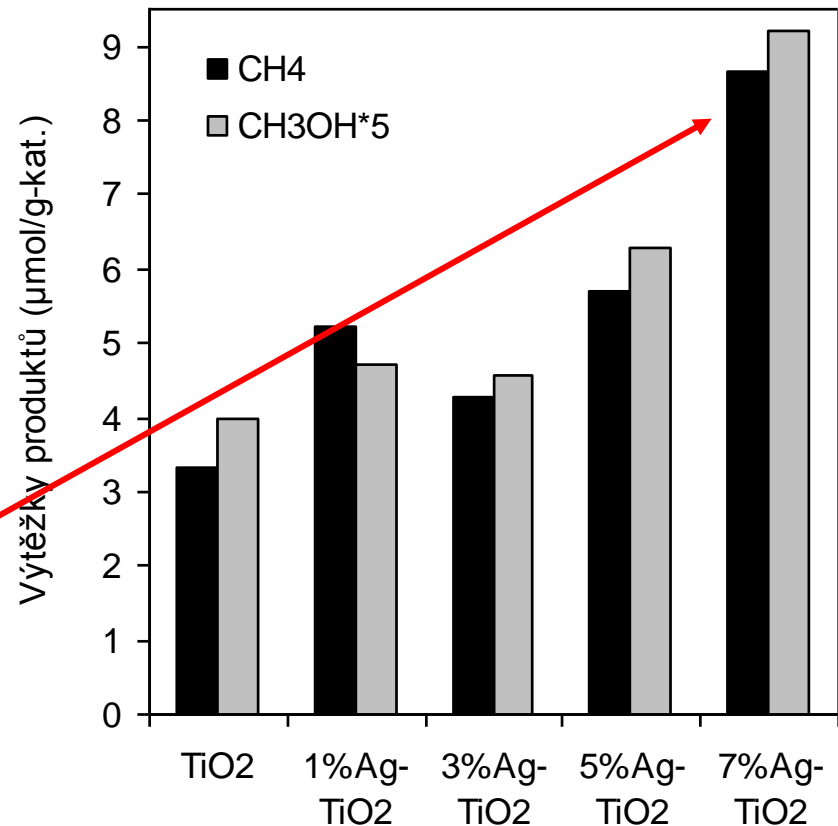


# Vliv dopování stříbrem na aktivitu $\text{TiO}_2$ při fotokatalytické redukci $\text{CO}_2$

**Vliv stříbra na výtěžky dvou hlavních produktů po 24 hodinách ozařování.**

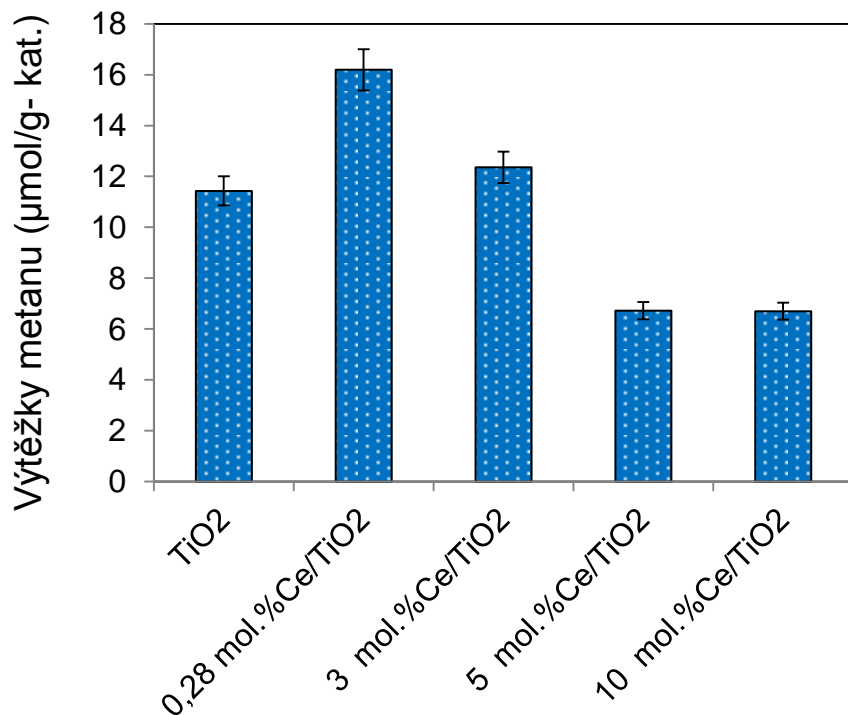
- ❑ Aktivita  $\text{Ag-TiO}_2$  katalyzátorů stoupá se stoupajícím množstvím  $\text{Ag}$ .
- ❑ Výtěžky obou hlavních produktů jsou nejvyšší při použití katalyzátoru

**7 %  $\text{Ag-TiO}_2$**

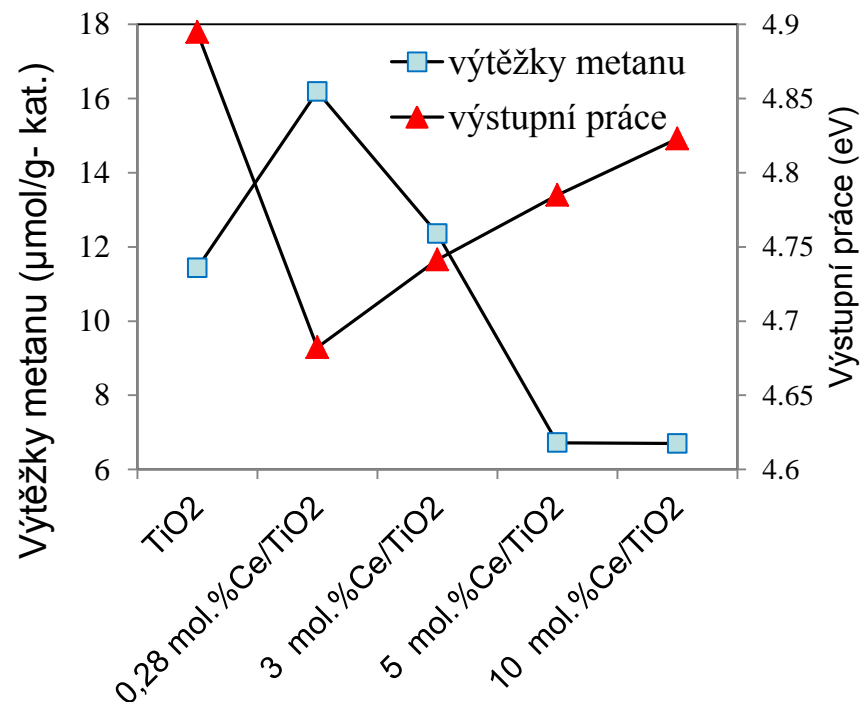


# Vliv dopování cerem na aktivitu $\text{TiO}_2$ při fotokatalytické redukci $\text{CO}_2$

Výtěžky metanu a vodíku po 18 hod. ozařování



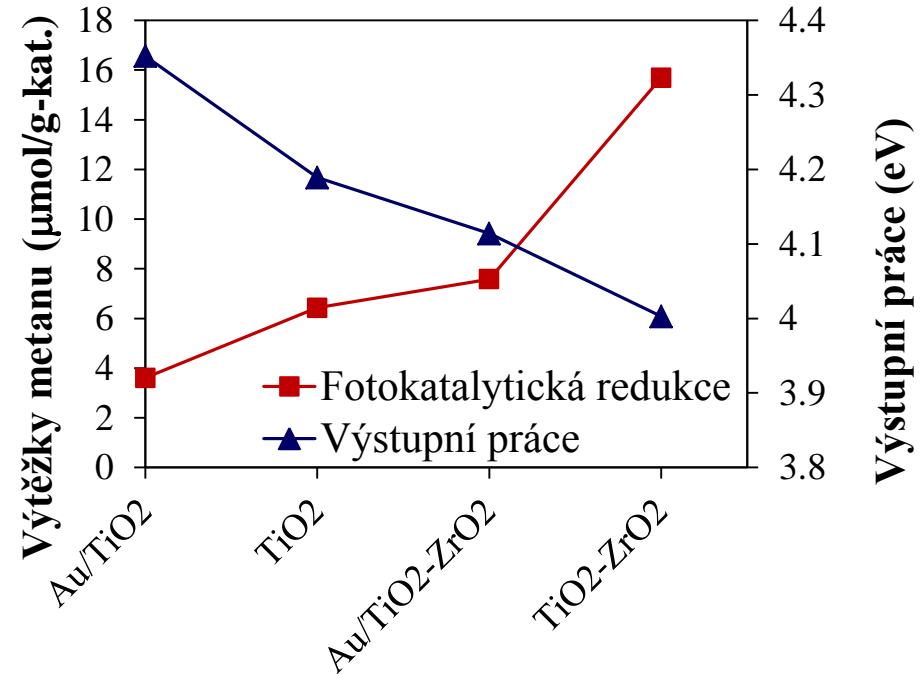
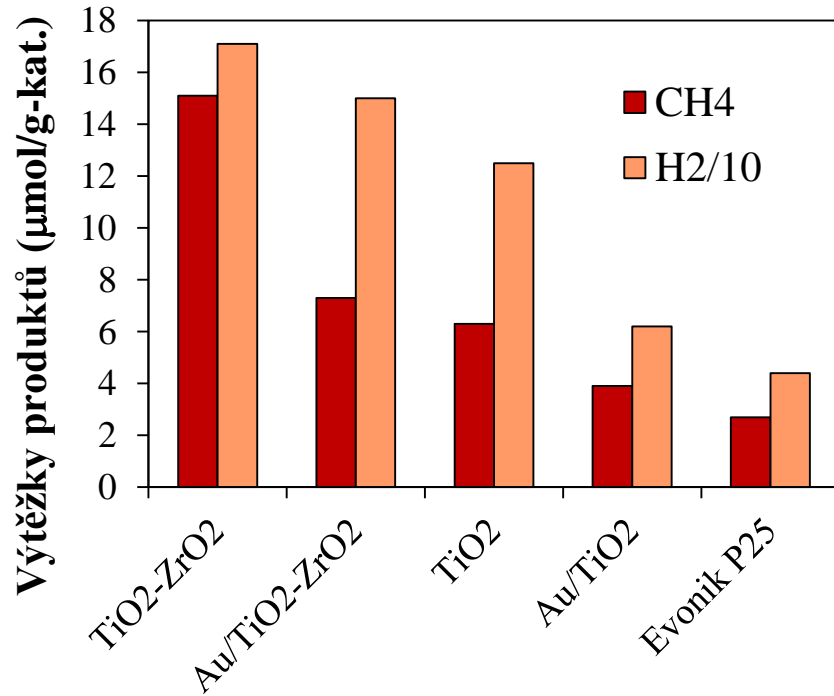
Korelace mezi množstvím ceru, výstupní prací a výtěžky produktů.



L. Matějová, K. Kočí, M. Reli, L. Čapek, A. Hospodková, P. Peikertová, Z. Matěj, L. Obalová, A. Wach, P. Kustrowski, A. Kotarba: Preparation, characterization and photocatalytic properties of ceriumdoped  $\text{TiO}_2$ : On the effect of Ce loading on the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental* 152-153 (2014) 172-183.



# Vliv dopování zlata na aktivitu $\text{TiO}_2$ a $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ při fotokatalytické redukci $\text{CO}_2$

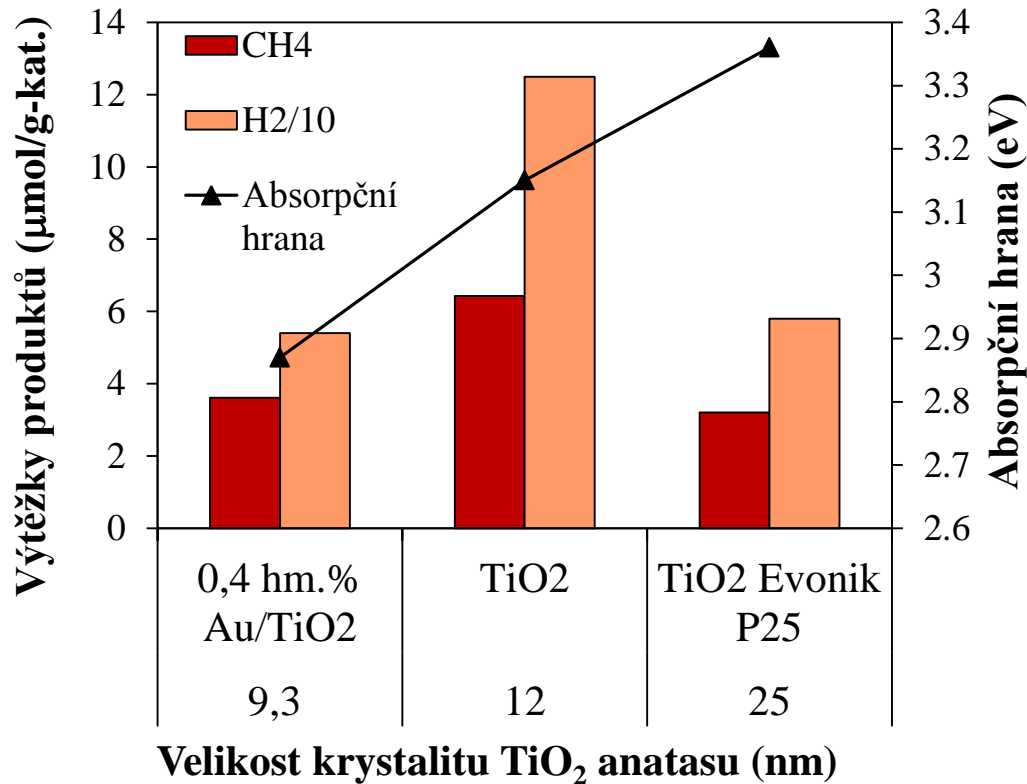


- pokles aktivity  $\text{Au/TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  a  $\text{Au/TiO}_2$  - přítomnost příliš velkých částic Au – blokování povrchu fotokatalyzátoru – snížení absorpce světla – působí jako rekombinační centra.

L. Matějová, K. Kočí, M. Reli, L. Čapek, V. Matějka O. Šolcová, L. Obalová, On sol-gel derived Au-enriched  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  photocatalysts and their investigation in photocatalytic reduction of carbon dioxide, *Applied Surface Science* 285P (2013) 688-695.



# Vliv dopování zlata na aktivitu $\text{TiO}_2$ a $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ při fotokatalytické redukci $\text{CO}_2$



- výtěžky metanu a vodíku rostou s rostoucí velikostí krystalitu anatasu z 9,3 do 12 nm.

- další nárůst velikosti krystalitu - prudký pokles výtěžků

Korelace mezi adsorpční hranou, velikostí krystalitů anatasu a výtěžky produktů fotokatalytické redukce  $\text{CO}_2$ .



# Vliv kompozitu kaolinitu na aktivitu $\text{TiO}_2$ při fotokatalytické redukci $\text{CO}_2$

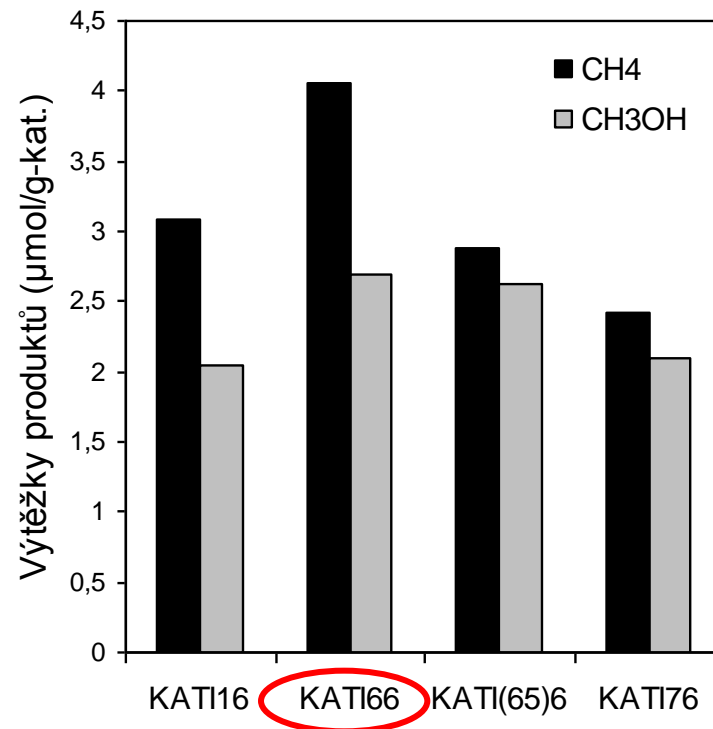
## Kompozit kaolinit/ $\text{TiO}_2$

Vliv teploty kalcinace (600 °C, 650 °C, 700 °C a sušený) na výtěžky dvou hlavních produktů po 24 hodinách ozařování.

- ❑ Kalcinační teplota katalyzátorů ovlivňovala velikost primárních částic.

	$L_c$ (nm)
KATI16	< 18*
KATI66	18
KATI(65)6	27
KATI76	34

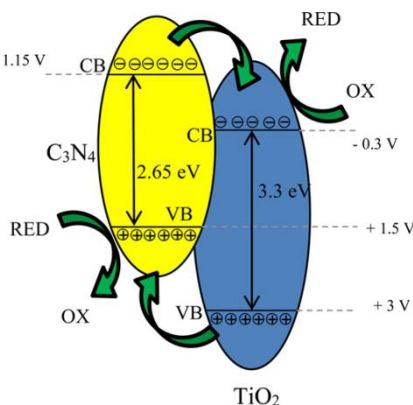
- ❑ Výtěžky obou hlavních produktů jsou nejvyšší při použití katalyzátoru **kalcinovaném při 600 °C.**



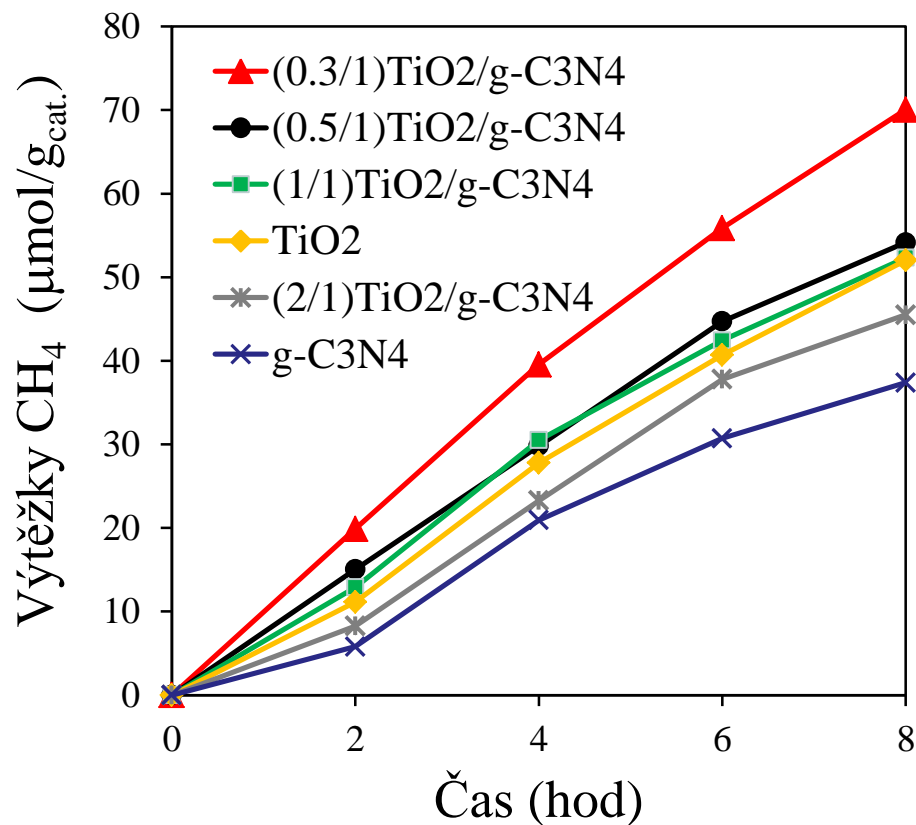
# Vliv heteropřechodu s g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na aktivitu TiO<sub>2</sub> při fotokatalytické redukci CO<sub>2</sub>

Fotokatalytická aktivita TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> byla ovlivněna:

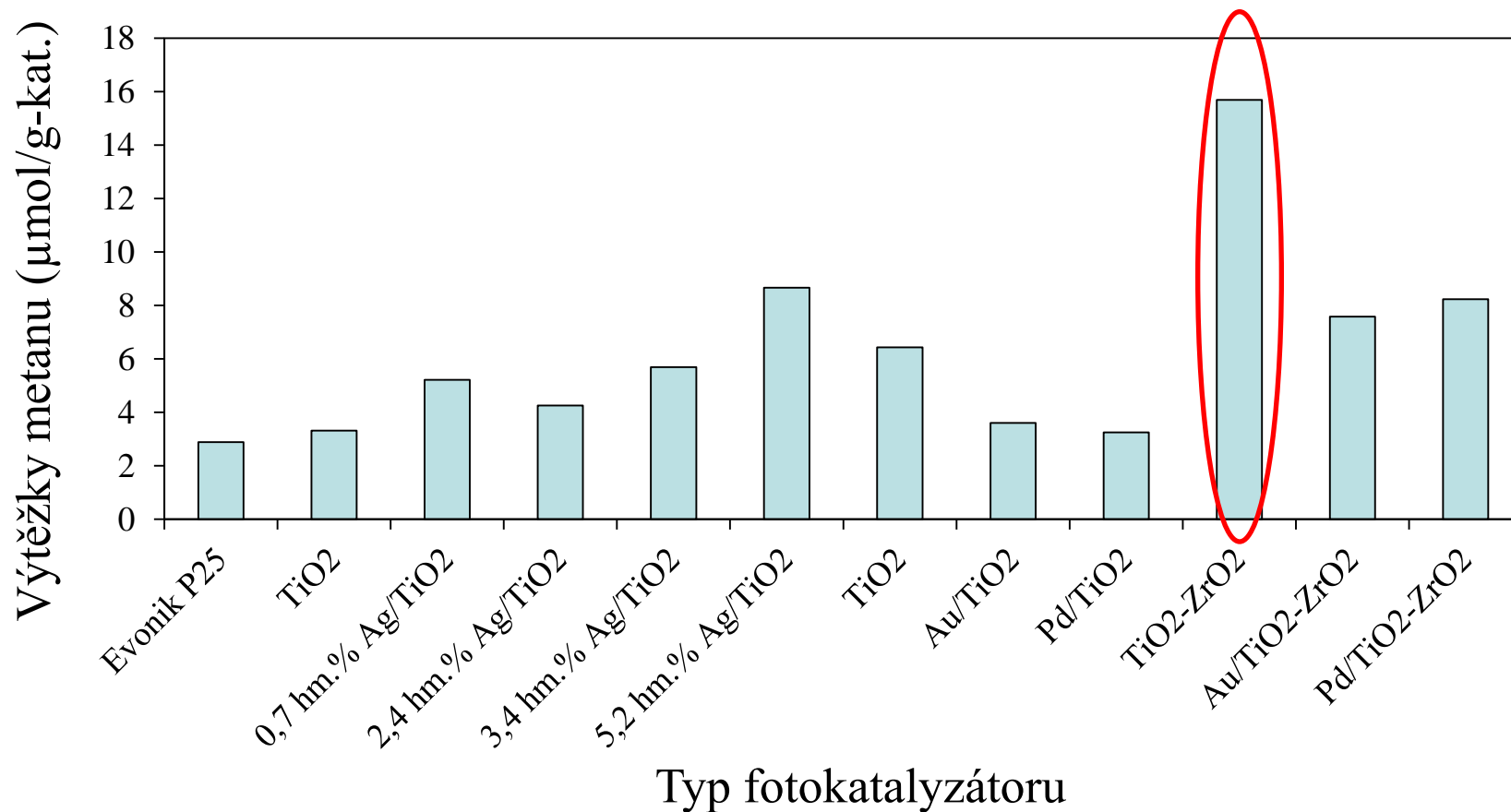
- ❑ velikostí specifického povrchu,
- ❑ velikostí zakázaného pásu,
- ❑ velikostí krystalitů,
- ❑ účinnou separací nosičů nábojů – díky vytvoření heteropřechodu mezi TiO<sub>2</sub>/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.



Vliv poměrů TiO<sub>2</sub> a g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> na výtěžek metanu.



# Porovnání aktivity vybraných fotokatalyzátorů při fotokatalytické redukci CO<sub>2</sub>

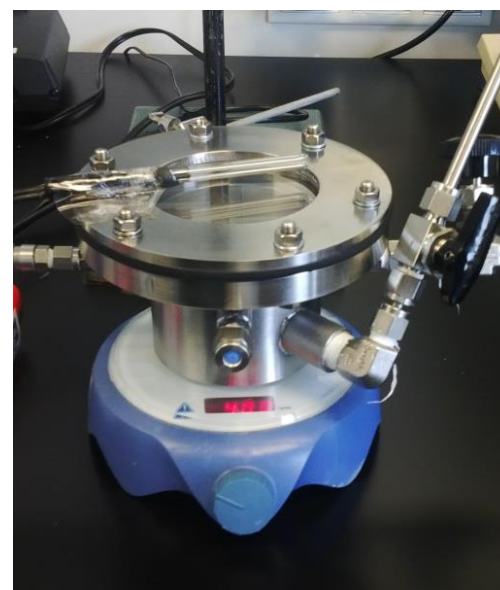
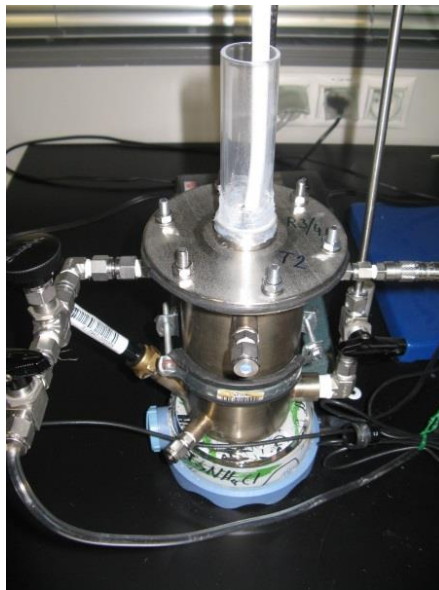
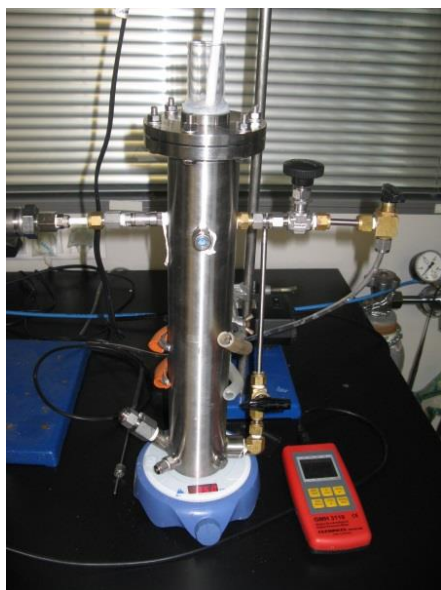


Výtěžky metanu (po 24 hod ozařování) v přítomnosti různých typů fotokatalyzátorů (UV lampa,  $\lambda = 254$  nm).



## Klíčové faktory:

**1. Konstrukce fotoreaktoru** - dobrá interakce mezi třemi fázemi (pevná látka, kapalina, plyn) a světlem pro systémy plyn-kapalina a mezi dvěma fázemi (pevné látky, plyny) a světlem pro plynné systémy, zásadní je distribuce záření uvnitř fotoreaktoru.



K. Kočí, M. Reli, O. Kozák, Z. Lacný, D. Plachá, P. Praus, L. Obalová, Influence of reactor geometry on the yield of CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction. **Catalysis Today** 176 (2011) 212-214.

## Klíčové faktory:

**2. Optimalizace provozních podmínek** - koncentrace  $\text{CO}_2$ , teplota, tlak, reakční doba, intenzity světla, pH.

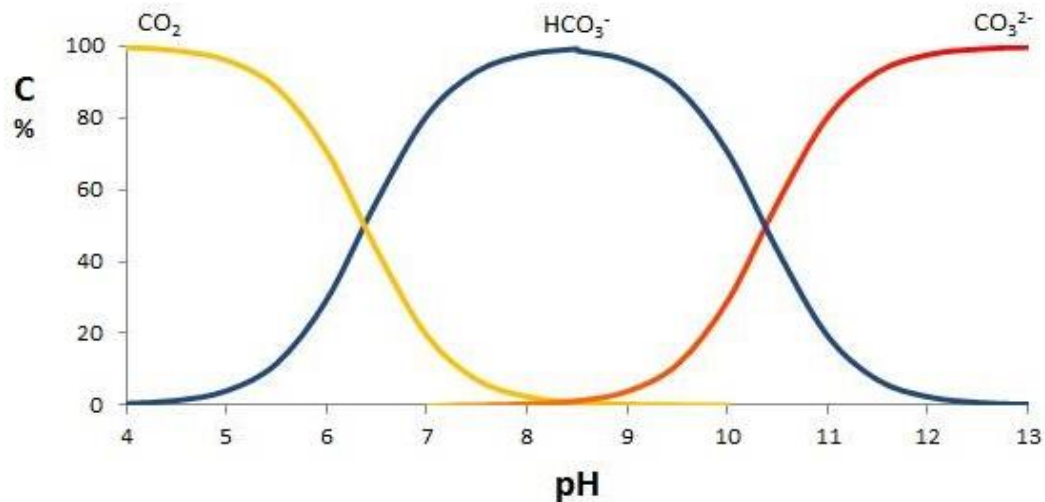


K. Kočí, L. Obalová, D. Plachá, Z. Lacný, Effects of temperature, pressure and volume of reacting phase on photocatalysis exemplified by  $\text{CO}_2$  photoreduction on suspended nanocrystalline  $\text{TiO}_2$ . *Collect. Czechoslovak Chem. Communi.* 73 (2008) 1192-1204.

## Klíčové faktory:

**3. Volba redukčního činidla** – rozpustnost oxidu uhličitého ve vodě je velmi nízká ale z ekonomického hlediska voda – jak v plynné tak v kapalně fázi

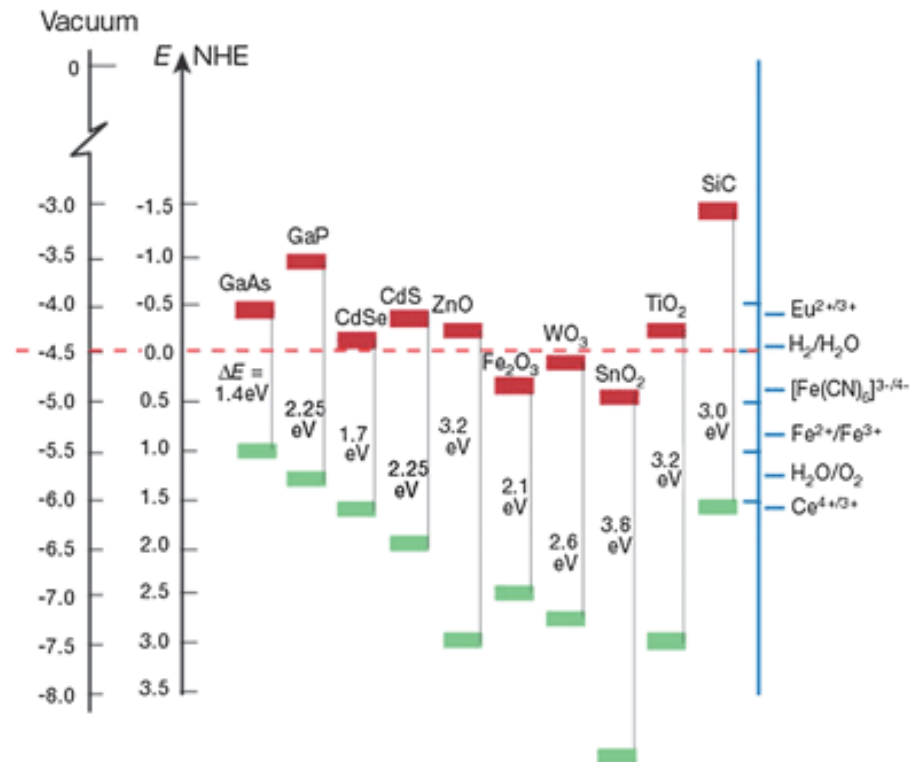
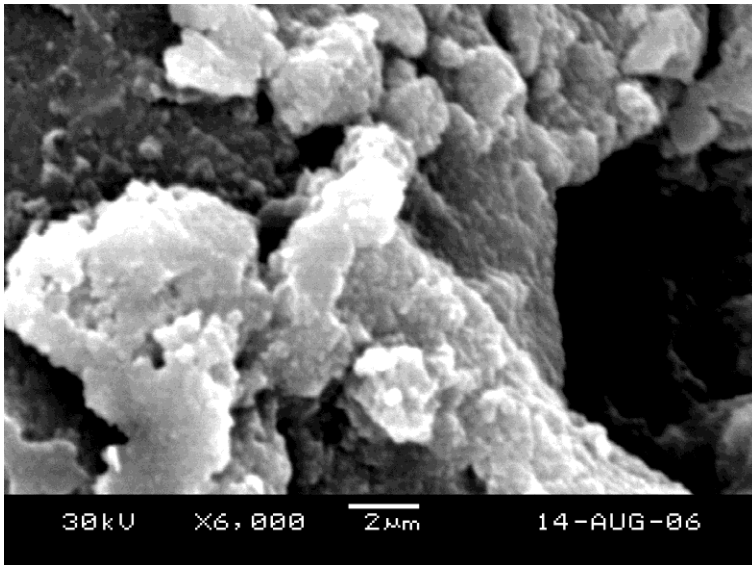
Procentuální podíl forem uhlíku  
v závislosti na pH



M. Reli, M. Šihor, K. Kočí, P. Praus, O. Kozák, L. Obalová, Influence of reaction medium on CO<sub>2</sub> photocatalytic reduction yields over ZnS-MMT. *GeoScience Engineering* Vol. LVIII No. 1 (2012) 34-42.

## Klíčové faktory:

**4. Volba polovodičového fotokatalyzátoru** – velikost zakázaného pásu, poloha valenčního a vodivostního pásu, struktura fotokatalyzátoru, dopování



K. Kočí, L. Matějová, L. Obalová, L. Čapek, J. C.S. Wu, Preparation, characterization and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> prepared by using pressurized fluids in CO<sub>2</sub> reduction and N<sub>2</sub>O decomposition. *Journal of Sol-Gel Science Technology*, 76 (2015) 621-629.



V oblasti **Fotokatalytické redukce CO<sub>2</sub>** mezinárodní spolupráce:

- **Taiwan** – National Taiwan University – Bilaterální projekt (2014-2016) – prof. J.C.S. Wu
- **Argentina** – National University in Littoral – výměnné stáže - Dr. M. Ballari
- **Slovinsko** – University of Nova Gorica – výměnné stáže – prof. U.L. Štangar
- **Polsko** – Jagiellonian University of Krakow – charakterizace materiálů – společné publikace – prof. P. Kustrowski



← prof. Ing. Lucie Obalová, Ph.D.

prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D. - UPa →

Ing. Lenka Matějová, Ph.D.

Ing. Martin Reli, Ph.D.

← Ing. Ivana Troppová, Ph.D.

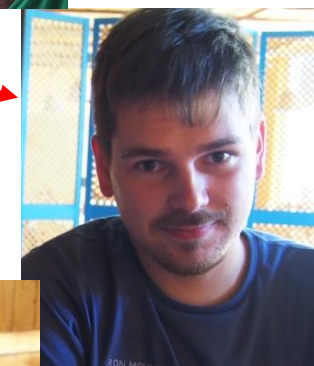
← Ing. Kateřina Zatloukalová, Ph.D.

Ing. Marcel Šihor, Ph.D.

Ing. Jaroslav Lang, Ph.D.

Ing. Nela Ambrožová

← Ing. Miroslava Edelmannová →



---

# Děkuji za pozornost

Práce vznikla za finančního přispění Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I“, projekt LO1208 „TEWEP“ a projektu LO1404 „TUCENET“ a projektů Grantové agentury ČR č. 14-35327J a č. 14-23274S.