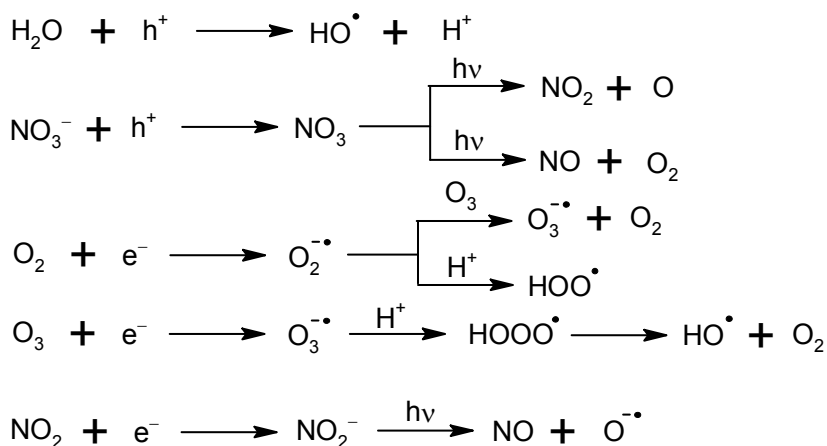
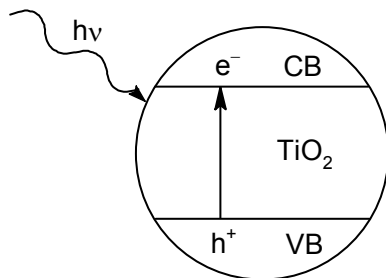
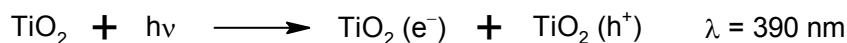


Atmosférické reakcie na povrchu TiO₂
(Atmospheric reactions on TiO₂ surface)



Oxid titaničitý (TiO₂) patrí medzi najvyužívanejšie oxidy kovov v súčasnosti. Aplikácie tohto vo vode a organických rozpúšťadlách nerozpustného oxidu sú veľmi široké. Od využitia v potravinárstve ako pigmentu (E171) cez plnivo v papierenskom priemysle až po využitie vo fotočlánkoch a pri remediácii pôd a vôd sa TiO₂ uplatňuje v stovkách ton ročne. TiO₂ patrí medzi polovodiče so šírkou zakázaného pásu približne 3,2 eV, čo zodpovedá vlnovej dĺžke približne 390 nm. V prírode sa vyskytuje v troch hlavných štruktúrnych modifikáciách, anatas, rutil a brooklit. Medzi jeho komerčne dostupné materiály patrí najmä Degussa P25 TiO₂. Častice TiO₂ sa dostávajú do atmosféry najmä v odviatom minerálnom prachu z hornín, kedy tvoria prachové častice (PM) rôznych frakcií.

Po ožiarení polovodiča typu TiO₂ vlnovou dĺžkou 390 nm (viditeľná oblasť spektra) dochádza k prechodu elektrónu (e⁻) z valenčného pásu (VB) do pásu vodivostného (CB). Vo valenčnom páse tak vzniká diera (h⁺). Diera má oxidačné a elektrón redukčné vlastnosti. Dĺžka života týchto dvoch elementov je pri polovodičoch len niekoľko desiatok nanosekúnd. Diera môže napríklad oxidovať vodu za vzniku hydroxylového radikálu (HO[•]) a protónu vodíka. Rovnako vie oxidovať dusičnanový anión na nitrátový radikál. Ten poskytuje po ožiarení oxid dusičitý a atomárny kyslík, alebo oxid dusnatý a molekulu kyslíka. Vzniknutý elektrón zas najčastejšie redukuje prítomnú molekulu kyslíka za vzniku superoxidového radikálového aniónu. Tento môže odovzdať elektrón ozónu za vzniku ozonidového radikálového aniónu. Rovnako však môže prebiehať

reakcia s protónom vodíka za vzniku hydroperoxylového radikálu. Ozonidový radikálový anión môže vzniknúť aj priamou redukciou ozónu. Ten po reakcii s protónom vodíka poskytuje hydridotrioxidový radikál. Ten sa rapídne rozkladá na HO[•] radikál a molekulu kyslíka. Oxid dusnatý môže byť rovnako redukovaný elektrónom za vzniku dusitanového aniónu. Ten sa fotolyticky štiepi za vzniku oxidu dusnatého a radikálového aniónu atomárneho kyslíka. Tento najčastejšie reaguje s protónom vodíka za vzniku HO[•] radikálu alebo so siričitanovým aniónom za vzniku síranového aniónu pri súčasnom uvoľnení elektrónu.

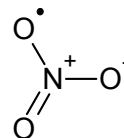
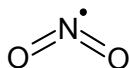
Poznámka:

Krátke časy života páru elektrón diera sa dajú zvýšiť kombináciou rôznych polovodičov s odlišnými šírkami zakázaného pásu. V praxi sa využívajú napríklad kombinácie s ZnO (3,2 eV), WO₃ (2,8 eV), CdS (2,4 eV), ZnS (3,6 eV), CdSe (1,7 eV), či CdTe (1,4 eV).

Tak ako aj nitrátový radikál, tak aj oxid dusnatý a oxid dusičitý sa vždy vyskytujú v radikálovej forme. V publikáciách je však ich označenie za radikály zaužívané vynechávať.

Na obrázku sú uvedené štruktúrne vzorce oxidu dusnatého, oxidu dusičitého a nitrátového radikálu. Pri oxide dusnatom ako aj pri oxide dusičitom sa radikálové centrum nachádza na dusíku. Nitrátový radikál na rozdiel od nich má radikálové centrum umiestnené na atóme kyslíka. Ich správny zápis by mal teda vyzerat' nasledovne:

Oxid dusnatý	[•] NO
Oxid dusičitý	[•] NO ₂
Nitrátový radikál	NO ₃ [•]



Chen H., Nanayakkara C.E., Grassian V.H.: Titanium dioxide photocatalysis in atmospheric chemistry. Chem Rev, 112, 2012, s. 5919-5948.

Ozawa K., Emori M., Yamamoto S., Yukawa R., Yamamoto S., Hobara R., Fujikawa K., Sakama H., Matsuda I.: Electron-Hole Recombination Time at TiO₂ Single-Crystal Surfaces: Influence of Surface Band Bending. J Phys Chem Lett, 5, 2014, s. 1953-1957.