

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2019

Bc. Adéla Puškáčová

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Vliv použitého katalyzátoru na účinnost  
heterogenní fotokatalýzy

Bc. Adéla Puškáčová

Diplomová práce

2019

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2018/2019

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Adéla Puškáčová**  
Osobní číslo: **C17462**  
Studijní program: **N2807 Chemické a procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**  
Název tématu: **Vliv použitého katalyzátoru na účinnost heterogenní fotokatalýzy**  
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši zaměřenou na heterogenní fotokatalýzu. Pozornost zaměřte především na faktory ovlivňující účinnosti katalyzátorů a jejich testování.
2. Na základě literární rešerše vyberte vhodné modelové laboratorní uspořádání heterogenní fotokatalýzy a otestujte vliv vytipovaných katalyzátorů na účinnost heterogenní fotokatalýzy. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte a proveďte jejich diskusi.
3. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění.

Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**  
Seznam odborné literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jiří Palarčík, Ph.D.**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství  
Konzultant diplomové práce: **Ing. Marek Smolný**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství  
Datum zadání diplomové práce: **8. února 2019**  
Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2019**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.  
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 8. února 2019

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 10. 6. 2019

Adéla Puškáčová

Diplomová práce vznikla za podpory projektu Modernizace praktické výuky a zkvalitnění praktických dovedností v technicky zaměřených studijních programech, reg. číslo CZ.02.2.67/0.0/0.0/16\_016/0002458 operačního programu Výzkum, vývoj a vzdělávání. Tento projekt je spolufinancován Evropskou unií.



EVROPSKÁ UNIE  
Evropské strukturální a investiční fondy  
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



## **Poděkování**

Tímto bych ráda poděkovala Ing. Jiřímu Palarčíkovi, Ph.D., a Ing. Markovi Smolnému za odborné vedení, trpělivost, cenné připomínky a čas, které mi věnovali při vypracování této diplomové práce. Zvláštní poděkování patří mé rodině a blízkým, kteří mi byli po celou dobu studia morální oporou.

## ANOTACE

Tato diplomová se zabývá testováním fotokatalyzátorů. Literární rešerše pojednává o heterogenní fotokatalýze a katalyzátorech, pozornost je ale zaměřena zejména na faktory, které fotokatalýzu ovlivňují, a na metody, kterými se katalyzátory testují. Cílem experimentální části bylo zjistit vliv různých katalyzátorů na účinnost tohoto procesu. Byly zvoleny tři metody, díky kterým poté bylo možné porovnat účinnosti čtyř katalyzátorů  $\text{TiO}_2$ . Nejúčinnějším katalyzátorem pro oblast navážek  $0,05\text{--}0,25\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  byl  $\text{TiO}_2$  P25 a pro  $0,5\text{--}2\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  P90. Optimální navážky pro proces trvající 90 minut se pohybovaly v rozmezí  $0,05\text{--}1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . U disperzí použitých katalyzátorů byla také stanovena velikost částic a zeta potenciál.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Fotokatalýza, oxid titaničitý, acid oranž, dimethylsulfoxid, methylenová modř, UV záření

## TITLE

The influence of selected photocatalyzator on heterogenous photocatalysis efficiency

## ANNOTATION

This diploma thesis deals with photocatalysts testing. Literature search discusses heterogenous photocatalysis and photocatalysts, but it is primarily focused on factors, which influences photocatalysis, and on methods of photocatalysts testing. The aim of the experimental section was to determine the effect of different photocatalysts to photocatalytic efficiency. Three methods were chosen to compare and evaluate photocatalytic efficiencies of four  $\text{TiO}_2$  photocatalysts. The most efficient photocatalyst for the region of its amounts  $0,05\text{--}0,25\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  was  $\text{TiO}_2$  P25, and  $\text{TiO}_2$  P90 for  $0,5\text{--}2\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  region. Optimal concentrations for the 90 minute process varied from  $0,05$  to  $1\text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . The basic evaluation of chosen photocatalysts characteristics, their particle size and zeta potential, was also performed.

## KEYWORDS

Photocatalysis, titanium dioxide, acid orange, dimethylsulphoxide, methylene blue, UV radiation



## Obsah

Úvod práce .....	15
Teoretická část .....	17
1 Fotokatalýza.....	17
1.1 Historie a princip fotokatalýzy .....	17
1.1.1 Reaktivní sloučeniny kyslíku .....	19
1.2 Aplikace fotokatalýzy v ochraně životního prostředí.....	20
1.3 Další příklady aplikace fotokatalýzy .....	23
2 Fotokatalyzátory.....	24
2.1 Oxid titaničitý .....	24
2.2 Oxid zinečnatý .....	25
2.3 Organické fotokatalyzátory .....	25
3 Faktory ovlivňující účinnost fotokatalýzy .....	26
3.1 Fotokatalyzátor .....	26
3.1.1 Množství.....	26
3.1.2 Velikost částic.....	27
3.1.3 Zeta potenciál .....	27
3.1.4 Krystalická struktura .....	28
3.2 Koncentrace polutantů a jejich charakter.....	29
3.3 Přítomnost anorganických iontů.....	30
3.4 Přítomnost oxidačních činidel.....	30
3.4.1 Přítomnost rozpuštěného kyslíku .....	30
3.4.2 Přítomnost jiných oxidačních činidel .....	31
3.5 Přítomnost dopantů .....	31
3.6 pH roztoku.....	32
3.7 Teplota .....	34

3.8	Světelná intenzita a čas záření .....	34
3.9	Vlnová délka .....	35
4	Metody používané pro testování účinnosti fotokatalyzátorů.....	36
4.1	Normované metody .....	36
4.1.1	Ostatní normované metody.....	39
4.2	Další metody.....	40
5	Experimentální část .....	43
5.1	Metoda používající methylenovou modř.....	44
5.2	Metoda používající modelové azobarvivo acid oranž II.....	44
5.3	Metoda používající dimethylsulfoxid .....	45
5.4	Stanovení velikosti částic .....	46
5.5	Stanovení Zeta potenciálu.....	46
6	Výsledky a diskuze .....	47
6.1	Fotodegradace methylenové modři.....	47
6.2	Fotodegradace acid oranže II .....	48
6.3	Fotodegradace dimethylsulfoxidu .....	53
6.3.1	Porovnání průběhu fotokatalýzy při různých koncentracích dimethylsulfoxidu .....	62
6.4	Porovnání účinností jednotlivých katalyzátorů.....	63
6.4.1	Vyhodnocení testů s acid oranží II .....	63
6.4.2	Vyhodnocení testů s dimethylsulfoxidem .....	64
6.5	Stanovení zeta potenciálu a velikosti částic.....	65
	Závěr.....	67
	Zdroje .....	68
	Údaje pro knihovnickou databázi .....	74

# Seznam obrázků

Obrázek 1: Mechanismus fotokatalýzy (upraveno) .....	18
Obrázek 2: a) CPC reaktor s práškovým TiO <sub>2</sub> b) CFFP reaktor s filmem TiO <sub>2</sub> (upraveno) .....	22
Obrázek 3: Krystalová struktura oxidu titaničitého: anatas (a), rutil (b) a brookit (c) .....	24
Obrázek 4: Účinnost degradace (X) barviva acid červeň 14 při různých koncentracích TiO <sub>2</sub> a neutrálním pH (upraveno) .....	26
Obrázek 5: Elektrická dvojrstva a zeta potenciál (volně překresleno).....	28
<i>Obrázek 6: Účinnost degradace (X) barviva acid červeň 14 při různých hodnotách pH (upraveno).....</i>	<i>34</i>
Obrázek 7: Závislost kvantového výtěžku $\Phi_0$ na vlnové délce $\lambda$ (upraveno).....	35
Obrázek 8: Molekulární struktura methylenové modři.....	37
Obrázek 9: Struktura acid oranže II .....	41
Obrázek 10: Uspořádání experimentů: a) Heterogenní fotokatalýza, b) Adsorpce na katalyzátor .....	44
Obrázek 11: Kalibrační křivka methylenové modři.....	47
Obrázek 12: Změna koncentrace methylenové modři při působení UV záření .....	47
Obrázek 13: Kalibrační křivka acid oranže II .....	48
Obrázek 14: Ověření stability roztoku acid oranže II pouze za působení UV záření .....	49
Obrázek 15: Adsorpce acid oranže II při různých navážkách TiO <sub>2</sub> P25.....	49
Obrázek 16: Úbytek koncentrace AO II fotodegradací při různých navážkách TiO <sub>2</sub> P25 .....	50
Obrázek 17: Adsorpce AO II při různých navážkách TiO <sub>2</sub> P90 .....	50
Obrázek 18: Fotodegradace AO II při různých navážkách TiO <sub>2</sub> P90 .....	51
Obrázek 19: Adsorpce AO II při různých navážkách TiO <sub>2</sub> UV-100 .....	51
Obrázek 20: Fotodegradace AO II při různých navážkách TiO <sub>2</sub> UV-100.....	52
Obrázek 21: Adsorpce AO II při různých navážkách TiO <sub>2</sub> AV-01.....	52
Obrázek 22: Fotodegradace AO II při různých navážkách TiO <sub>2</sub> AV-01.....	53
Obrázek 23: Ověření stability DMSO při jeho počáteční koncentraci 10 a 20 mg·l <sup>-1</sup> .....	53
Obrázek 24: Vznikající sírany při fotokatalýze 10 mg·l <sup>-1</sup> DMSO pomocí 1 g·l <sup>-1</sup> TiO <sub>2</sub> P25 .....	54
Obrázek 25: Adsorpce DMSO o c <sub>0</sub> = 10 mg·l <sup>-1</sup> při různých navážkách TiO <sub>2</sub> P25 .....	55
Obrázek 26: Úbytek DMSO (c <sub>0</sub> = 10 mg·l <sup>-1</sup> ) fotokatalýzou při různých navážkách TiO <sub>2</sub> P25 ....	55
Obrázek 27: Adsorpce DMSO o c <sub>0</sub> = 20 mg·l <sup>-1</sup> při různých navážkách TiO <sub>2</sub> P25 .....	56

Obrázek 28: Úbytek DMSO ( $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) fotokatalýzou při různých navážkách $\text{TiO}_2$ P25 ....	56
Obrázek 29: Adsorpce DMSO o $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při různých navážkách $\text{TiO}_2$ P90 .....	57
Obrázek 30: Úbytek DMSO ( $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) fotokatalýzou při různých navážkách $\text{TiO}_2$ P90 ....	57
Obrázek 31: Adsorpce DMSO o $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při různých navážkách $\text{TiO}_2$ P90 .....	58
Obrázek 32: Úbytek DMSO ( $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) fotokatalýzou při různých navážkách $\text{TiO}_2$ P90 ....	58
Obrázek 33: Adsorpce DMSO o různé počáteční koncentraci při navážce $\text{TiO}_2$ UV-100 $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ...	59
Obrázek 34: Úbytek DMSO o různé počáteční koncentraci při navážce $\text{TiO}_2$ UV-100 $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ...	59
Obrázek 35: Adsorpce DMSO o $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při různých navážkách $\text{TiO}_2$ AV-01 .....	60
Obrázek 36: Úbytek DMSO o $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při různých navážkách $\text{TiO}_2$ AV-01 .....	60
Obrázek 37: Adsorpce DMSO o $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při různých navážkách $\text{TiO}_2$ AV-01 .....	61
Obrázek 38: Úbytek DMSO o $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při různých navážkách $\text{TiO}_2$ AV-01 .....	61
Obrázek 39: Porovnání účinnosti při různé $c_0$ DMSO a navážce $\text{TiO}_2$ $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ .....	62
Obrázek 40: Porovnání účinností fotokatalytické degradace při různých navážkách katalyzátorů .....	63

## Seznam tabulek

Tabulka 1: Oxidačně-redukční potenciály (při 25 °C) reaktivních sloučenin běžně přítomných či generovaných při heterogenní fotokatalýze ve vodném prostředí <sup>16</sup> .....	20
Tabulka 2: Vliv pH na fotokatalytickou degradaci různých polutantů .....	33
Tabulka 3: Účinnosti fotodegradace AO II .....	63
Tabulka 4: Účinnost fotodegradace DMSO .....	64
Tabulka 5: Zeta potenciál a velikost částic katalyzátoru TiO <sub>2</sub> AEROXIDE® P25 .....	66

## Seznam schémat

Schéma 1: Reakce indikátorového inkoustu, doprovázená barevnou změnou .....	40
Schéma 2: Hlavní cesty fotokatalytické degradace barviva acid oranž 7 <sup>64</sup> .....	42

# Seznam zkratek

ACN	Acetonitril
AO II	Acid oranž II
AO7	Acid oranž 7
AOPs	Advanced oxidation processes; pokročilé oxidační procesy
BET	Druh adsorpční izotermy, kterou odvodili Braunauer, Emmett a Teller. Používá se pro popis fyzikální adsorpce a lze ji použít pro stanovení měrného povrchu částic.
CB	Conduction band; vodivostní pás
CFFP	Cascade falling-film photoreactor; kaskádový fotoreaktor se stékajícím filmem
CPC	Compound parabolic collectors; složený parabolický kolektor
ČOV	Čistírna odpadních vod
DAD	Diod array detector; detektor s diodovým polem
DMSO	Dimethylsulfoxid
HPLC	High-performance liquid chromatography; vysokoúčinná kapalinová chromatografie
CHSK <sub>Cr</sub>	Chemická spotřeba kyslíku, stanovená dichromanovou metodou (mg·l <sup>-1</sup> )
IC	Iontová chromatografie
IR	Infračervené záření
KTJ	Kolonii tvořící jednotka při použití metody stanovení ČSN EN ISO 9308-1, viz Vyhláška č. 252/2004 Sb.
MB	Methylene blue; methylenová modř
MSA	Kyselina methansulfonová
MSI	Methansulfonát

pzc	Point of zero charge; izoelektrický bod
ROS	Reactive oxygen species; reaktivní sloučeniny kyslíku
SC	Semiconductor; Polovodič
VB	Valence band; valenční pás
Vis	Viditelné záření
QY	Quantum yield; kvantový výtěžek

## Úvod práce

V současnosti dochází ke zvyšování koncentrací celé škály polutantů v životním prostředí i ke vzniku zcela nových typů kontaminantů, které dříve nebyly problémem – v posledních letech se věnuje pozornost tzv. mikropolutantům, což jsou látky, které jsou sice přítomny v životním prostředí ve velmi malém množství (typicky  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$  až  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ), přesto však představují určité riziko (např. díky synergickému efektu). Mezi tyto látky můžeme zařadit endokrinní disruptory, jako jsou léčiva, prostředky osobní péče, hormony, těžké kovy i průmyslové chemikálie, které obvykle putují z výroby, domácností, nebo nemocnic na čistírnu odpadních vod (ČOV), kde komplikují čistírenský proces (mohou být také vázány v čistírenském kalu, který se tak stává nevhodným pro zemědělskou aplikaci), nejsou navíc dostatečně vyčištěny a putují tak dále do životního prostředí, ať už v nezměněné formě, nebo ve formě svých metabolitů. ČOV jsou tak jedním z hlavních zdrojů tohoto typu polutantů. Do životního prostředí se však mohou dostávat i přímo, například pesticidy se dostávají do vod splachy z polí, poslední dobou je diskutovaným tématem i opalovací krém, který se dostává do vod přímo a ovlivňuje zde mořskou biotu<sup>1</sup> a důležité je také zmínit, že celosvětově je zhruba 90 % odpadní vody vypouštěno do životního prostředí přímo<sup>2</sup>. Kromě povrchových vod, kde mohou tyto kontaminanty ovlivňovat místní ekosystémy, mohou pronikat také do vod podzemních, a dokonce do vod pitných. To může prohloubit současný problém, kdy zhruba jedna pětina světové populace nemá přístup k bezpečnému zdroji vody<sup>3</sup>. Důsledkem tohoto stavu jsou také vzrůstající nároky legislativy, ale i společnosti jako takové, na vypouštěné emise a čistotu vod.

Z těchto důvodů současný výzkum usiluje o nalezení účinných technologií, které ideálně poslouží k vylepšení stávajících účinností ČOV a tím k odstranění těchto polutantů ještě před vstupem do životního prostředí, nebo které mohou být využity při úpravách vody na vodu pitnou. Mezi takové technologie můžeme zařadit membránové procesy (nanofiltraci, ultrafiltraci, reverzní osmózu), adsorpci (nejčastěji s použitím aktivního uhlí), nebo pokročilé oxidační procesy (Fentonovu oxidaci, elektrochemickou degradaci, ozonizaci, nebo fotokatalýzu).



Fotokatalýza je jednou z perspektivních metod čištění vod. Její účinnost ovlivňuje celá řada faktorů, je proto komplikované až nemožné mezi sebou výsledky výzkumů zaměřených na fotokatalytickou aktivitu různých materiálů porovnávat. Existuje několik ISO norem, které lze pro testování fotokatalytické aktivity použít, mají však svá úskalí, a tak se používají i další postupy, které však nejsou normovány a jsou tak různě pozměňovány.

# Teoretická část

## 1 Fotokatalýza

### 1.1 Historie a princip fotokatalýzy

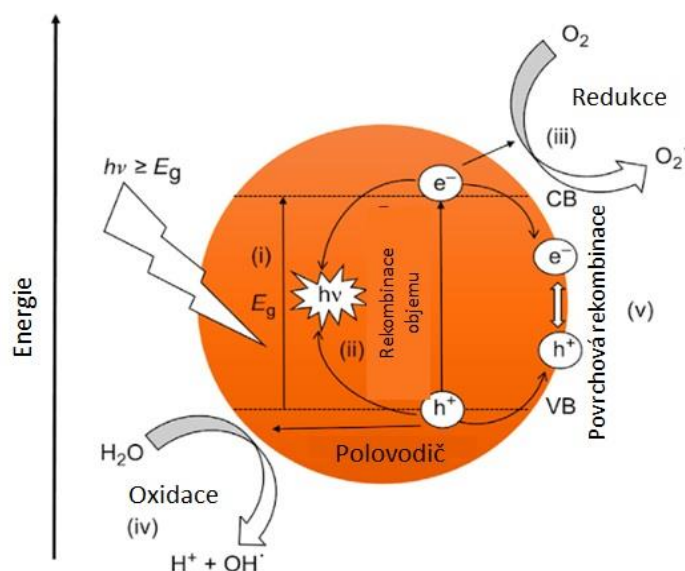
Pojem *fotokatalýza* poprvé použil Bala a kol. v roce 1921, ovšem zde byl jeho význam spojen s reakcí urychlenou světlem. Pro označení, kdy kombinace světla a pevného katalyzátoru ovlivnila reakci, byl tento výraz poprvé použit v roce 1964 v článku napsaném Doerfflerem a Hauffem. Opravdový počátek výzkumu fotokatalýzy lze však datovat až od roku 1972, kdy Fujishima a Honda publikovali článek o fotokatalytickém rozkladu vody pomocí  $\text{TiO}_2$  elektrod. Ten se stal základním pilířem výzkumu heterogenní fotokatalýzy.<sup>4</sup>

IUPAC definuje fotokatalyzátor jako látku, která je schopná chemické transformace reaktantů díky absorpci světla, opakovaně s nimi tvoří přechodné chemické interakce a chemicky se regeneruje po každém cyklu takovýchto interakcí. Fotokatalýzu pak definuje jako změnu rychlosti chemické reakce či její iniciaci za účasti světla (fotonů) v přítomnosti látky (katalyzátoru), která absorbuje světlo a která se účastní chemické transformace reaktantů.<sup>5,6</sup>

Fotokatalytický proces můžeme rozdělit na následující kroky:

- Difúze reaktantu k povrchu fotokatalyzátoru přes mezní vrstvu
- Difúze reaktantů do pórů fotokatalyzátoru
- Fotoadsorpce reaktantů na povrchu těchto pórů
- Fotoreakce
- Fotodesorpce produktů z pórů
- Difúze produktů z pórů ven
- Difúze produktů pryč od katalyzátoru přes mezní vrstvu<sup>4</sup>

Fotokatalytická reakce, kterou znázorňuje *Obrázek 1*, bývá iniciována absorpcí fotonu o dostatečné energii, která musí být stejná nebo větší, než je energie zakázaného pásu fotokatalyzátoru. Po absorpci fotonu dochází k excitaci elektronů z valenčního (VB) do vodivostního pásu (CB), vytvoření páru elektron-díra a následně k jejich separaci a transportu, přičemž tento excitovaný elektron ( $e^-$ ) je dobrým redukčním činidlem a tzv. díra ( $h^+$ ), tedy elektronová vakance, je silným oxidačním činidlem.<sup>7-9</sup>



*Obrázek 1: Mechanismus fotokatalýzy<sup>8</sup> (upraveno)*

Jak znázorňuje *rovnice 1*, může docházet také ke kompetičnímu ději, kdy rekombinace elektron a elektron-díra odčerpávají energii dodávanou fotonem. Příčinou těchto rekombinací jsou elektrostatické interakce. Tato rekombinace je považována za jeden z hlavních faktorů limitujících účinnost fotokatalýzy.<sup>8,10,11</sup>



Fotokatalýzu můžeme rozdělit na homogenní a heterogenní. Jestliže jsou reaktant a fotokatalyzátor ve stejném skupenství, jedná se o homogenní fotokatalýzu. Příkladem takových katalyzátorů mohou být koordinační sloučeniny, barviva a přírodní pigmenty. V případě heterogenní fotokatalýzy jsou reaktant a fotokatalyzátor v rozdílné fázi. Příkladem takového katalyzátoru jsou chalkogenidy přechodných kovů.<sup>7</sup>

### 1.1.1 Reaktivní sloučeniny kyslíku

Z hlediska environmentální chemie můžeme fotokatalýzu zařadit mezi tzv. pokročilé oxidační procesy (AOPs), které se využívají k čištění vody a jsou založeny na reakcích s vysoce reaktivními  $\cdot\text{OH}$  radikály.<sup>12,13</sup> Fotokatalytické procesy vedou ke sledu reakcí (rovnice 2–12), které produkují reaktivní sloučeniny kyslíku (ROS), jako jsou například  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{O}_2^-$ , ale i  $\cdot\text{O}^-$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\cdot\text{O}_3^-$ , atd. Tvorba ROS je ve fotokatalýze významným aspektem.<sup>7–9</sup> ROS se vyskytují pouze na povrchu nebo v těsné blízkosti fotokatalyzátoru.<sup>14</sup> Během fotokatalytického procesu volné  $e^-$ ,  $h^+$  a ROS reagují s adsorbovanými nečistotami na povrchu, ať už se jedná o anorganické či organické sloučeniny, nebo i biologický materiál (bakterie, viry, apod.), a těmito reakcemi dochází k jejich dekompozici. Účinnost fotokatalytických reakcí závisí zejména na schopnosti katalyzátoru generovat  $e^-$  a  $h^+$  s dlouhou dobou existence, což vede ke tvorbě volných radikálů.<sup>9</sup>



Molekuly kyslíku mohou být redukovány elektrony vodivostního pásu za vzniku superoxidového radikálu či peroxyradikálů, které mohou dále reagovat následovně (dle rovnic 5–9):



Poměr těchto různých reakcí bude záviset také na pH roztoku, ve kterém probíhají. Peroxid vodíku zde může mít dvě funkce: může zachytávat elektrony z fotokatalyzátoru, a tak zvyšovat účinnost procesu; v souvislosti s tímto záchytem se vytvoří  $\cdot\text{OH}$  radikál, který účinnost ještě zvýší. Hydroxylové radikály vytvořené tímto způsobem nejsou povrchově vázané a mohou mít tedy odlišnou reaktivitu než ty, které se vytvořily reakcí s pozitivně

nabitou dírou. Jak však vystihují rovnice 10–12, mohou tyto volné  $\cdot\text{OH}$  být také atakovány organickými radikály, které vznikají reakcí organického substrátu s dírami valenčního pásu za vzniku peroxyradikálů:



Tyto organoperoxidové radikály mohou dále reagovat se superoxidovým radikálem či s hydroperoxylovým radikálem za tvorby tetraoxidů ( $\text{ROOOO}^{\cdot}$ ).

Z výše uvedeného je zřejmé, že ROS mají značné oxidační schopnosti a mohou tak rozkládat řadu polutantů. Jak vyplývá z *Tabulky 1*, nejreaktivnější z nich je hydroxylový radikál.<sup>7,8,11,15</sup>

*Tabulka 1: Oxidačně-redukční potenciály (při 25 °C) reaktivních sloučenin běžně přítomných či generovaných při heterogenní fotokatalýze ve vodném prostředí<sup>16</sup>*

Činidlo	Reakce	Oxidačně-redukční potenciál $E^{\circ}$ (V)
$\cdot\text{OH}$	$\text{OH}^{\cdot} + \text{H}^+ + e^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
$\text{O}^1$	$\text{O}^1 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,42
$\text{O}_3$	$\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,78
$\text{O}_2$ , rozpuštěný	$\text{O}_{2(\text{g})} + 4 \text{H}^+ + 4 e^- \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1,22
	$\text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	0,68

## 1.2 Aplikace fotokatalýzy v ochraně životního prostředí

ROS jsou schopny oxidovat či úplně mineralizovat přítomné organické sloučeniny (až na  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  a anorganické kyseliny), ale jsou také schopné oxidovat anorganické sloučeniny ( $\text{NO}_x$  na  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_x$  a  $\text{H}_2\text{S}$  na  $\text{SO}_4^{2-}$ , atd.) a narušit buněčnou stěnu mikroorganismů, což vede k jejich inaktivaci a mineralizaci organického materiálu v nich obsaženém. Možná je také fotoredukce – příkladem její aplikace je zachycení  $\text{CO}_2$  a jeho transformace na uhlovodíky, či znovuzískávání ušlechtilých kovů. Výhody fotokatalýzy, mezi které patří práce při okolní teplotě a tlaku, vysoká stabilita a poměrně nízké náklady, kompletní

mineralizace a možnost využití slunečního světla jako zdroje energie, umožňují řadu environmentálně příznivých aplikací.<sup>17</sup>

Hlavní aplikace fotokatalýzy lze shrnout následovně:

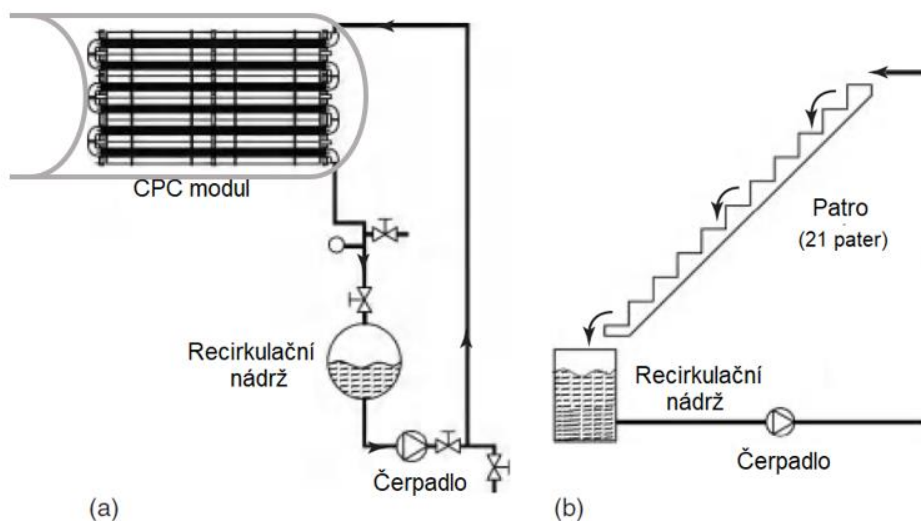
- Čištění vzduchu – chemické a biologické čištění venkovního vzduchu i vzduchu uvnitř budov, čištění odpadních plynů, eliminace pachů, nebo eliminace ethylenu během skladování ovoce a zeleniny, aj.
- Čištění vody – detoxikace odpadních vod pro biologické čištění, odbarvování vody, úprava vody vhodné pro zemědělské či průmyslové použití, pro lidskou spotřebu atd.
- Aktivní povrchy – samočisticí, samosterilizující a samodegradující materiály (kovy, keramika a krytiny, nátěry, papír, beton a cement, sklo, textilie, plasty atd.).
- Zelená chemie – fotokatalyzované reakce umožňující čistší a levnější syntézní cesty produkce chemikálií.
- Konverze energie – generace H<sub>2</sub> z vody a fotoredukce CO<sub>2</sub>.<sup>17</sup>

Vzhledem k růstu lidské populace ve světě a se zpřísňujícími se legislativními požadavky existuje vysoká poptávka po implementaci efektivních, ekonomicky a environmentálně příznivých technologií čištění a úpravy vod. Heterogenní fotokatalýza, ať už samostatně nebo v kombinaci s jinými procesy, je jednou z vhodných metod, jak těchto požadavků dosáhnout.<sup>17</sup> U pitné vody je významným parametrem obsah mikroorganismů (např. dle vyhlášky č. 252/2004 Sb. jsou mezní hodnoty pro *Clostridium perfringens* a koliformní bakterie 0 KTJ/100 ml, a nejvyššími mezními hodnotami pro intestinální enterokoky, *E. Coli* a *Pseudomonas aeruginosa* 0 KTJ/250 ml)<sup>18</sup>, k jehož dosažení lze využít fotokatalytickou desinfekci. U odpadních vod jsou jedním z problémů organické sloučeniny a tzv. mikropolutanty, mezi které můžeme zařadit např. léčiva, pesticidy a produkty osobní péče. Průmyslové odpadní vody mohou navíc obsahovat vysoké koncentrace kovů nebo organických látek. Většina polutantů, jako jsou chlorovaná i nechlorovaná rozpouštědla, insekticidy, pesticidy, barviva, surfaktanty, kontaminanty ze skupiny léčiv a prostředků osobní péče, a další, může být fotokatalýzou mineralizována.<sup>17</sup>

Pro reakce v kapalně fázi jsou nejčastěji používány suspenze TiO<sub>2</sub> v kontinuálních solárních reaktorech s tzv. CPC (compound parabolic concentrator) moduly.<sup>17</sup>

Jedná se o statický systém s parabolickým reflexním povrchem umístěným za reakční trubici, což umožňuje odraz nepřímého světla na trubici, a tak účinnější sběr přímého i nepřímého slunečního záření. Cena tohoto reaktoru je navíc poměrně nízká.<sup>11</sup> Tyto trubkové kolektory, které jsou tou částí systému, na kterou dopadá sluneční světlo, jsou připojeny k promíchávané nádrži. Mezi touto nádrží a CPC modulem dochází ke kontinuální recirkulaci pomocí čerpadla<sup>11,17</sup>

Navzdory tomu, že se většina výzkumných prací zaměřených na čištění vod zabývá práškovým  $\text{TiO}_2$ , potřeba katalyzátor separovat a regenerovat (sedimentací, filtrací) je významnou nevýhodou. Proto se věnuje značná snaha použití imobilizovaného  $\text{TiO}_2$  na různých fotoinertních nosičích a designu reaktorů, které vykážou dobrou účinnost i přes úbytek plochy povrchu katalyzátoru a limitace přenosu hmoty v imobilizovaných systémech. Toto splňují např. CFFP reaktory, tedy kaskádové reaktory se stékajícím filmem, jejich účinnost je navíc podobná jako u CPC reaktorů. Obě varianty těchto reaktorů jsou zobrazeny na *Obrázku 2*.<sup>17,19</sup> Slibnými alternativami jsou také hybridní membránové fotokatalytické reaktory či regenerovatelné magnetické fotokatalyzátory.<sup>17</sup>



Obrázek 2: a) CPC reaktor s práškovým  $\text{TiO}_2$  b) CFFP reaktor s filmem  $\text{TiO}_2$ <sup>16</sup> (upraveno)

Podstatnou nevýhodou použití fotokatalýzy s  $\text{TiO}_2$ , stejně jako u ostatních AOPs, jsou relativně vysoké provozní náklady ve srovnání s konvenčním biologickým čištěním, a částečně také pomalá kinetika ve srovnání s homogenní foto-Fentonovou reakcí. V důsledku toho je použitelnost heterogenní fotokatalýzy pro úpravu a čištění vody v současnosti zaměřena na čištění nebiodegradabilních odpadních vod (i jako předčišťovací

krok před biologickým čištěním) nebo kombinaci s jinými fyzikálními či chemickými operacemi, které mohou zvýšit účinnost fotokatalýzy (např. membránové reaktory, biologické čištění či fyzikální adsorpce).<sup>17</sup>

### 1.3 Další příklady aplikace fotokatalýzy

Dalším příkladem možného využití fotokatalýzy může být čištění odpadní vody používané pro desinfekci rýže. Desinfekční roztoky používané na rýžové slupky (sloužící k zastavení šíření nemocí rostlin) obsahují vysoce koncentrované agrochemikálie. Tyto odpadní vody bývaly dříve obvykle likvidovány vyléváním na zem, čímž docházelo ke znečištění půdy. Množství takové odpadní vody jen v Japonsku činilo cca 500 000 t/rok. V rozvojových zemích může být tento problém ještě závažnější. Hashimoto a kol. vynalezli podložku ze skelné vaty s velkou plochou povrchu s nanesenými vysoce fotoaktivními TiO<sub>2</sub> nanočásticemi. Na tyto podložky, rozložené na zemi na velké ploše, byla nalévána voda. Odpadní vody byly jednoduše vyčištěny od agrochemikálií pod pouhým slunečním světlem během několika dní.<sup>20</sup>

Fotokatalýza může být dále využita například při čištění vody v hydroponických systémech. Velká část hydroponických instalací je totiž uspořádána jako tzv. run-to-waste systém (tedy jako opak recirkulace). Roztok nutrientů obsahuje vysoce koncentrované sloučeniny dusíku a fosforu a odpadní vody se tak stávají environmentálním problémem. Proto je žádoucí recyklace roztoku nutrientů, ale bohužel se v roztoku akumulují také organické kontaminanty, které následně inhibují růst rostlin. Hashimoto a kol. konstruovali recyklační systém pro hydroponické pěstování rajčat s použitím TiO<sub>2</sub> fotokatalyzátoru a slunečního světla. Odpadní voda z hydroponické rajčatové kultury s plochou osevu cca 80 m<sup>2</sup> byla přivedena do mělké nádoby o ploše 4 m<sup>2</sup> a hloubce 10 cm, ve které byly porézní keramické desky pokryté nanočásticemi TiO<sub>2</sub>. Organické kontaminanty obsažené v odpadních vodách byly jednoduše rozloženy za slunečního světla, až na NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, a K<sup>+</sup>, protože ty byly přítomny ve svém nejvyšším oxidačním stupni. Systém tak zároveň šetří nutrienty.<sup>20</sup>



## 2 Fotokatalyzátory

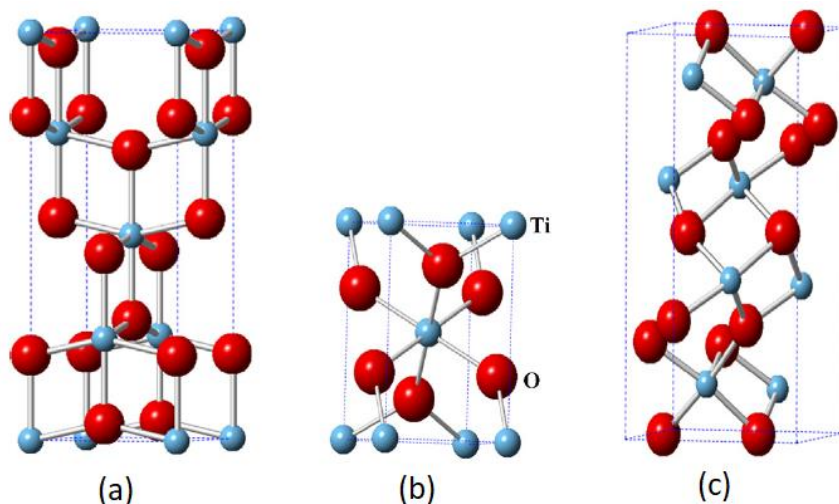
Ideální fotokatalyzátor by měl být chemicky a biologicky inertní, fotokatalyticky stabilní, jednoduchý pro výrobu i použití, aktivní za slunečního záření, účinný, levný, a neškodný pro živočichy i životní prostředí.<sup>4</sup> Fotokatalyzátory je možné rozdělit do dvou skupin:

- a) polovodiče, jako jsou oxidy kovů a sulfidy
- b) organické sloučeniny a organokovové komplexy se silnou absorpcí v UV-A/Vis oblasti.

Nejčastěji používanými fotokatalyzátory v heterogenní fotokatalýze jsou polovodiče.<sup>6</sup> V souvislosti s fotokatalýzou byla zkoumána řada materiálů, jako CdS, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, ZnS a podobně, avšak nejlepší výsledky vykazoval TiO<sub>2</sub>.<sup>7</sup>

### 2.1 Oxid titaničitý

Díky tomu, že je oxid titaničitý v porovnání s většinou dalších fotokatalyzátorů netoxický (dokonce se používá v potravinářství), ekonomicky dostupný, má vysoký oxidačně-redukční potenciál, je termicky i chemicky stabilní, je dnes nejpoužívanějším fotokatalyzátorem. Třemi polymorfy oxidu titaničitého jsou anatas a rutil s tetragonální krystalickou mřížkou a brookit s orthorombickou (kosočtverečnou) mřížkou. Tyto tři formy TiO<sub>2</sub> jsou zobrazeny na *Obrázku 3*.



*Obrázek 3: Krystalová struktura oxidu titaničitého: anatas (a), rutil (b) a brookit (c)*<sup>9</sup>

Anatas a brookit se při teplotách přesahujících 600 °C exotermicky nevratně přemění na rutil. Zakázaný pás anatasu, rutilu a brookitu je 3,2, 3,0 a 3,4 eV. To omezuje použití TiO<sub>2</sub> na UV oblast ( $\lambda \leq 387,5$  nm pro anatas) elektromagnetického spektra,<sup>9</sup> což znamená

využití pouze zhruba 5–8 % slunečního světla.<sup>5,17,21</sup> Proto je snaha vyvinout takový oxid titaničitý, který by fungoval ve viditelné oblasti spektra. U nanočástic oxidu titaničitého o velikosti 5–10 nm byl pozorován zakázaný pás zúžený na 0,2 eV.<sup>9</sup> Z těchto tří forem je nejsložitější laboratorně připravit brookit.<sup>22</sup> Díky vyšší pohyblivosti  $e^-/h^+$  párů a dokonalejší povrchové hydroxylové hustotě je anatas fotokatalyticky nejaktivnějším polymorfem  $TiO_2$ .<sup>5,9,17</sup> Co se týče amorfního  $TiO_2$ , mnoho studií ukázalo, že je podstatně méně aktivní, než zmiňované polymorfy.<sup>17,23</sup> Hydrogenací anatasu při vysokém tlaku (20 bar) a teplotě 200 °C po delší dobu lze získat  $TiO_2$  s lepší odezvou na viditelnou oblast spektra, tzv. černý anatas.<sup>17</sup>

## 2.2 Oxid zinečnatý

ZnO je díky pomalejšímu přenosu  $e^-$  k molekule kyslíku obecně méně účinný než  $TiO_2$ , ale je levnější a použitelný pro operace větších rozměrů. Navíc je netoxický a jeho mechanismus účinku je podobný, jako u  $TiO_2$ .<sup>24–27</sup> V některých případech, například u studie, kterou provedli Arami, Nikazar a Shafaei, kteří zkoumali fotodegradaci kyseliny tereftalové, může být ZnO dokonce účinnější.<sup>26</sup> Zakázaný pás ZnO je 3,17 eV, takže absorbuje více slunečního světla než  $TiO_2$  a v oblasti použití slunečního záření je tak vhodnější.<sup>27,28</sup> Zároveň absorbuje v širší oblasti UV spektra (jak v UV-A, tak v UV-B, zatímco  $TiO_2$  absorbuje pouze v UV-A oblasti) a navíc má nižší index lomu.<sup>29</sup> Jeho použití ve vodných roztocích je však omezeno vysokou nestabilitou a fotokorozí.<sup>17</sup>

## 2.3 Organické fotokatalyzátory

Takovými katalyzátory mohou být například barviva, porfyriny a ftalocyaniny, stejně jako komplexy přechodných kovů. Použití fotoaktivních organických sloučenin jakožto fotokatalyzátorů je alternativou především při použití viditelné složky spektra, což je jejich hlavní výhoda.<sup>6</sup>

### 3 Faktory ovlivňující účinnost fotokatalýzy

Fotokatalytická aktivita je ovlivňována několika fyzikálními parametry, a to hmotností fotokatalyzátoru, vlnovou délkou, počáteční koncentrací (resp. tlakem) reaktantů, teplotou a vlastnostmi světelného zdroje.

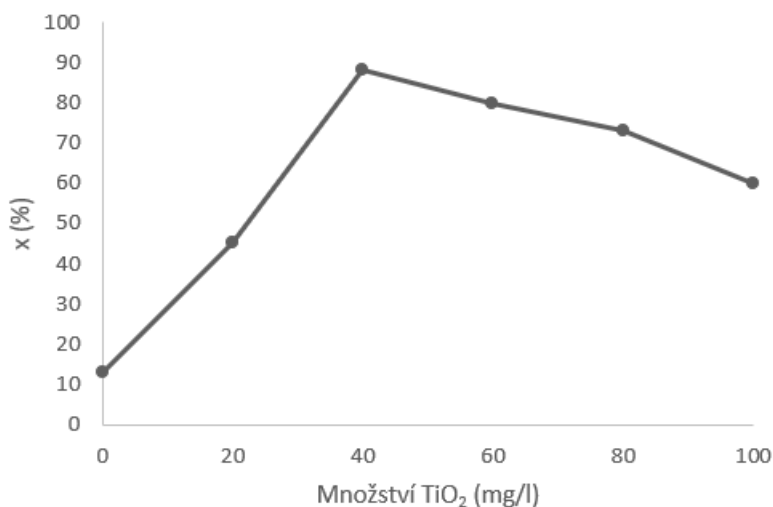
#### 3.1 Fotokatalyzátor

##### 3.1.1 Množství

Aktivita či reakční rychlost  $r$  je úměrná hmotnosti fotokatalyzátoru  $m$  (resp. celkovému počtu aktivních míst  $n_t$  na povrchu fotokatalyzátoru), a to do doby, než dojde k ustálení způsobenému úplnou absorpcí fotonů fotokatalyzátorem. Tuto závislost vyjadřuje rovnice 13:

$$n_t = m \cdot S_{\text{BET}} \cdot d_s \quad (13)$$

Kde  $S_{\text{BET}}$  je specifický povrch BET a  $d_s$  je hustota aktivních míst na povrchu (pro  $\text{TiO}_2$  se její maximum odhaduje na  $\leq 5 \cdot 10^{18} \cdot \text{m}^{-2}$ ).<sup>30</sup> Účinnost fotodegradace tak pochopitelně roste se zvyšujícím se množstvím fotokatalyzátoru, avšak při určitém limitním množství katalyzátoru je roztok může zakalit natolik, že začne bránit pronikání UV záření potřebnému k reakci, a dochází k poklesu účinnosti. To potvrzují také experimenty, které provedl Daneshvar a kol. s azobarvivem acid červeň 14 a  $\text{TiO}_2$ . Jak vyplývá z Obrázku 4, účinnost fotodegradace tohoto barviva při neutrálním pH stoupala do koncentrace  $40 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$ , avšak při vyšších koncentracích  $\text{TiO}_2$  účinnost již klesala.<sup>25,31</sup> S tím souvisí také agregace a aglomerace částic, které ovlivňují absorpci světla i aktivitu částic fotokatalyzátoru.<sup>32</sup>



Obrázek 4: Účinnost degradace (X) barviva acid červeň 14 při různých koncentracích  $\text{TiO}_2$  a neutrálním  $\text{pH}^{16}$  (upraveno)

Agregace může snížit fotokatalytické vlastnosti omezením povrchu částic a tvorby ROS. Významnou roli však hraje velikost a struktura agregátu.<sup>33</sup> Z výše uvedeného vyplývá, že je vždy potřeba stanovit optimální množství fotokatalyzátoru  $m_{opt}$ , při kterém dochází k maximální absorpci fotonů a tedy nejvyšší účinnosti.<sup>30</sup> Kromě množství fotokatalyzátoru jsou významnými faktory také velikost částic, krystalová struktura a plocha jejich povrchu.<sup>23,31</sup> Je proto vyvíjena snaha o zvětšení plochy povrchu použitím velmi jemných částic. Velký zájem se proto věnuje také nanomateriálům.<sup>31</sup>

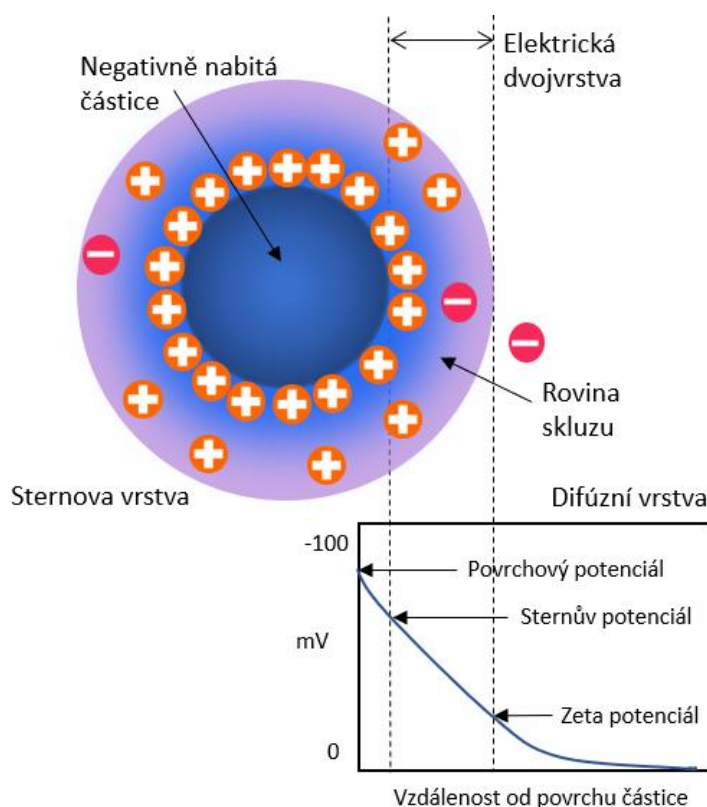
### 3.1.2 Velikost částic

Obecně lze předpokládat, že s klesající velikostí částic se zvyšuje jejich měrný povrch, což zvyšuje počet aktivních míst schopných reagovat s adsorbovanými molekulami. Navzdory tomu však fotokatalytická aktivita nevzrůstá monotónně s klesající velikostí částic – může totiž docházet k rekombinacím, které působí proti zvyšující se aktivitě katalyzátoru.<sup>29</sup> Xu a kol. zkoumali vliv velikosti částic na fotodegradaci methylenové modři. Použili 6 různých velikostí anatasu (49,0  $\mu\text{m}$ , 11,6  $\mu\text{m}$ , 6,1  $\mu\text{m}$ , 3,0  $\mu\text{m}$ , 2,4  $\mu\text{m}$  a 30 nm), přičemž s klesající velikostí částic se zvětšoval měrný povrch částic stanovený metodou BET. Fotokatalytická aktivita stoupala spolu s klesající velikostí částic.<sup>23</sup> Dodd a kol. zkoumali vliv velikosti částic ZnO (od 28 do 57 nm) na účinnost fotokatalýzy. Optimální velikost, při které byla fotokatalytická aktivita nejvyšší, byla 33 nm.<sup>29</sup>

### 3.1.3 Zeta potenciál

Jak je zobrazeno na *Obrázku 5*, elektrická dvojrstva vzniká v těsné blízkosti povrchově nabitě částice, která je ve styku s elektrolytem. Zatímco ionty opačných nábojů jsou přitahovány k povrchu částice, ionty shodných nábojů jsou od něj naopak odpuzovány, což vede ke vzniku elektrické dvojrstvy. Tu lze rozdělit na vnitřní a vnější vrstvu. Vnější vrstvu lze dále rozdělit na tzv. Sternovu vrstvu, kterou tvoří ionty vázané k vnitřní vrstvě zejména adsorpčními silami a která těsně přiléhá povrchu částice, a difúzní vrstvu, kterou tvoří ionty vázané elektrostatickými silami. Ačkoli předpokládáme, že vrstva rozpouštědla je k částici vázána (Sternova vrstva), v určité vzdálenosti od povrchu částice se kapalina vůči pevné fázi začíná pohybovat. Tato vzdálenost se nazývá rovina skluzu. Potenciál roviny skluzu se nazývá elektrokinetický, nebo také  $\zeta$  (zeta) potenciál.<sup>34,35</sup> Ten u  $\text{TiO}_2$  klesá lineárně s pH roztoku.<sup>36</sup>

$\zeta$ -potenciál může sloužit k charakterizaci stability koloidní soustavy, používá se například v souvislosti s koagulací a flokulací. Důležitým faktorem, který ovlivňuje  $\zeta$ -potenciál, je pH. Jestliže budeme mít částici s negativním  $\zeta$ -potenciálem a přidáme k její suspenzi zásaditou látku, poté vykáže částice větší negativní náboj. Naopak, pokud přidáme kyselinu, bude vzrůstat její pozitivní náboj. Během tohoto procesu dochází ke změně z negativního na nulový náboj (kdy je počet pozitivních nábojů vyrovnán počtem negativních). Tento bod nazýváme izoelektrický bod (pzc).<sup>37</sup> O jeho souvislosti s pH bude dále pojednáno v kapitole 3.6.



Obrázek 5: Elektrická dvojevrstva a zeta potenciál (volně překresleno<sup>32</sup>)

### 3.1.4 Krystalická struktura

Fotokatalytická aktivita amorfního  $\text{TiO}_2$  je zanedbatelná, kdežto u anatasu o stejné velikosti částic je znatelná.<sup>17,23</sup> Vliv krystalické struktury na fotokatalytický proces zkoumali např. Tanaka, Capule a Hisanaga za použití 12 druhů  $\text{TiO}_2$  katalyzátorů pro rozklad trichlorethylenu a dichloroctové kyseliny. Všechny použité  $\text{TiO}_2$  byly buď rutil, anatas, nebo jejich směs, přičemž nejlepší výsledky vykazovaly ty katalyzátory, které obsahovaly pouze anatas a naopak, nejhorší výsledky měl čistý rutil. U obou látek míra degradace stoupala spolu se zvyšující se velikostí krystalů.<sup>23,38</sup>

### 3.2 Koncentrace polutantů a jejich charakter

Vzhledem k tomu, že většina reakcí se odehrává na povrchu fotokatalyzátoru, při procesu hraje důležitou roli afinita rozpuštěné látky vůči katalyzátoru. Rychlost degradace je závislá na pokrytí povrchu substrátem a také na jeho reaktivitě vůči primárním oxidačním činidlům. Při dané koncentraci substrátu se může rychlost degradace výrazně lišit díky rozdílům v adsorpční rovnovážné konstantě.<sup>11</sup> Kinetika heterogenní fotokatalýzy se často popisuje Langmuir-Hinshelwoodovým mechanismem, kde je reakční rychlost  $r$ , jakožto vyjádření aktivity, úměrná skutečné rychlostní konstantě  $k$  a povrchovému pokrytí  $\theta_A$  (pro reaktant A), pro které platí:

$$\theta_A = \frac{(K_A \cdot C_A)}{(1 + K_A \cdot C_A)} \quad (14)$$

a tedy:

$$r = k \cdot \theta_A = k \cdot \frac{(K_A \cdot C_A)}{(1 + K_A \cdot C_A)} \quad (15)$$

kde  $K_A$  je adsorpční rovnovážná konstanta a  $C_A$  rovnovážná koncentrace reaktantu A v kapalně fázi, popř. jeho parciální tlak v plynné fázi.<sup>15</sup> Kombinací obou rovnic dostaneme následující výraz:

$$r = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k \cdot K_A \cdot C_A}{1 + K_A \cdot C_A} \quad (16)$$

Z této rovnice vyplývá, že rychlost degradace zpočátku lineárně stoupá se stoupající koncentrací rozpuštěné látky. Když se však povrch katalyzátoru rozpuštěnou látkou nasytí, rychlost degradace se stane na koncentraci rozpuštěné látky nezávislá, jelikož je jeho kapacita plně využita. Když začne roztok absorbovat dopadající světlo, účinnost bude se stoupající koncentrací rozpuštěné látky klesat. Fotokatalytická účinnost by proto měla být kvantifikována ve smyslu kvantového výtěžku (viz kapitola 3.8) či rychlosti degradace při daných podmínkách. Čím více látek se adsorbuje na povrch katalyzátoru, tím méně fotonů může dosáhnout povrchu katalyzátoru, a tak se tvoří méně  $\cdot\text{OH}$ , což má za následek menší procento degradace. Obecně tak lze říci, že při konstantním množství katalyzátoru se stoupající koncentrací polutantů klesá účinnost fotokatalýzy.<sup>11,15,31</sup> Jednou z limitací

Langmuir-Hinshelwoodova kinetického modelu však je, že neumožňuje definovat vztah mezi  $r$  a světelným tokem,  $\Phi$ , jestliže není známá závislost  $K_A$  na  $\Phi$ . Proto byly v posledních letech vytvořeny alternativní kinetické modely, jako je například „Direct-indirect“ model.<sup>39</sup>

### 3.3 Přítomnost anorganických iontů

Řada anorganických iontů může ovlivnit míru fotokatalytické degradace polutantů, jelikož tyto ionty mohou být adsorbovány na povrch fotokatalyzátoru. Byla provedena celá řada studií týkající se vlivu anorganických iontů na fotokatalytickou degradaci. Zatímco ionty vápníku, hořčíku a zinku mají na fotodegradaci malý vliv, což souvisí s faktem, že jsou v maximálním oxidačním stavu, jiné kationty (např. mědi, železa) mohou snižovat účinnost fotodegradace organických látek. Anorganické anionty, jako jsou  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , a  $\text{Cl}^-$ , jsou známé tím, že inhibují povrchovou aktivitu fotokatalyzátoru. Ten je v sobě může obsahovat jakožto nečistoty, které reagují s  $\text{h}^+$  i  $\cdot\text{OH}$  radikály. Mechanismus reakcí, kterých se účastní, probíhá podle rovnic 17–18:



Inhibiční efekt  $\text{Cl}^-$  iontů nastává díky preferenční adsorpci, což má za následek snížení počtu dostupných  $\text{OH}^-$  na povrchu fotokatalyzátoru. Přítomnost solí snižuje koloidální stabilitu, zvyšuje transport hmoty a snižuje kontakt mezi povrchem polutantu a fotokatalyzátoru.<sup>31</sup> Může docházet ke konkurenčním reakcím o aktivní místa fotokatalyzátoru mezi těmito ionty a organickým polutantem, nebo ionty mohou bránit difúzi organických molekul na aktivní místa fotokatalyzátoru.<sup>40</sup> Nečistoty na povrchu katalyzátoru lze omezit předčištěním vody například iontovou výměnou. Většina studií se však soustředí na modelové sloučeniny, takže neodpovídají dějům v reálných vodách, ve kterých je přítomna řada iontů.<sup>31</sup>

### 3.4 Přítomnost oxidačních činidel

#### 3.4.1 Přítomnost rozpuštěného kyslíku

Podstatným parametrem je přítomnost rozpuštěného kyslíku. Rozpuštěný kyslík je při fotokatalytické reakci běžně využíván jako elektron akceptor, aby bylo zajištěno dostatečné množství tzv. zametačů elektronů (electron scavengers) k zachycení excitovaných  $e^-$  vodivostního pásu a zamezení rekombinace. Rozpuštěný kyslík umožňuje stabilizaci

radikálových meziproductů, mineralizaci a přímé fotokatalytické reakce. Jeho přítomnost ale neovlivňuje adsorpci na katalyzátor. Fotodegradace se vzrůstající koncentrací rozpuštěného  $O_2$  stoupá, protože se tvoří volné kyslíkové radikály. Jeho přísun do systému by měl být regulován, jelikož jeho nedostatek může mít na průběh fotokatalýzy negativní vliv.<sup>31,41</sup>

### 3.4.2 Přítomnost jiných oxidačních činidel

Oxidační činidla mohou ovlivnit fotokatalytickou degradaci, záleží však na konkrétním typu fotokatalyzátoru, vlnové délce a intenzitě zdroje záření. Výzkumy ukázaly, že například přidavek  $H_2O_2$  či  $S_2O_8^{2-}$  může fotokatalýzu urychlit. Vznikají z nich radikálové meziproducty ( $\cdot OH$  a  $SO_4\cdot^-$ ), které mohou mít duální funkci: jsou to silné oxidanty, a navíc působí jako zametače elektronů, a tak inhibují rekombinaci  $e^-/h^+$  na povrchu fotokatalyzátoru. Nadbytek  $H_2O_2$  však může průběh fotokatalýzy zeslabit. Vysoce reaktivní  $\cdot OH$  radikály a  $h^+$  valenčního pásu mohou s peroxidem vodíku reagovat. Navíc může být  $H_2O_2$  adsorbován na fotokatalyzátor, modifikovat jeho povrch a následně tak snížit fotokatalytickou aktivitu.<sup>41</sup>

### 3.5 Přítomnost dopantů

Jak již bylo řečeno, jedním z hlavních problémů použití  $TiO_2$  jako fotokatalyzátoru je nízká foto-quantová účinnost, která vzniká rychlou rekombinací  $e^-/h^+$ . Navíc není  $TiO_2$  díky svému širokému zakázanému pásu při viditelných zdrojích světla příliš aktivní. K využití jeho potenciálu jsou zkoumány různé techniky, jako jsou povrchové modifikace či modifikace zakázaného pásu. Dopanty, např. přechodné kovy, jsou ke katalyzátoru přidávány, aby zlepšily odezvu a snížily  $e^-/h^+$  rekombinace. Hlavním cílem dopování je způsobit bathochromní posun, tedy absorpci více posunutou do viditelné oblasti spektra.<sup>31</sup> Dopování přechodnými kovy však může být občas pro fotokatalýzu škodlivé. Bouras a kol. zkoumali fotokatalytickou degradaci barviva Basic Blue 41 pod UV zářením a zjistili, že v přítomnosti čistého  $TiO_2$  probíhá výhodněji než v přítomnosti  $TiO_2$  dopovaného železem. Degradace klesala se stoupající koncentrací dopantu z 80 % až na cca 1 %. Klesající trend v účinnosti byl pozorován také pro  $Cr-TiO_2$  a  $Co-TiO_2$ .<sup>41</sup> Chio a kol. zjistili, že dopování  $TiO_2$  ionty  $Fe^{3+}$ ,  $Mo^{5+}$ ,  $Ru^{3+}$ ,  $Re^{5+}$ ,  $V^{4+}$  a  $Rh^{3+}$  vedla ke zvýšení fotodegradace chloroformu, zatímco doping  $Co^{3+}$  a  $Al^{3+}$  měl opačný efekt. Dopování  $ZnO$  kobaltem způsobuje hyperchromní posun v absorpci  $ZnO$ , což lze připsat zúžení zakázaného pásu. Fotokatalytická aktivita  $ZnO$



dopovaného ionty  $Mn^{2+}$  se v jedné studii, probíhající v oblasti viditelného spektra, zvýšila téměř 50x.<sup>21</sup>

### 3.6 pH roztoku

Vliv pH je dalším významným faktorem ovlivňujícím účinnost fotokatalýzy. Změna pH roztoku mění povrchový náboj částic fotokatalyzátoru a posouvá potenciály fotokatalytických reakcí. To má za následek pozměnění míry adsorpce polutantu, a tím také rychlosti reakce. V kyselém prostředí je povrch  $TiO_2$  protonován, v zásaditém deprotonován, a to podle reakcí 19–20:

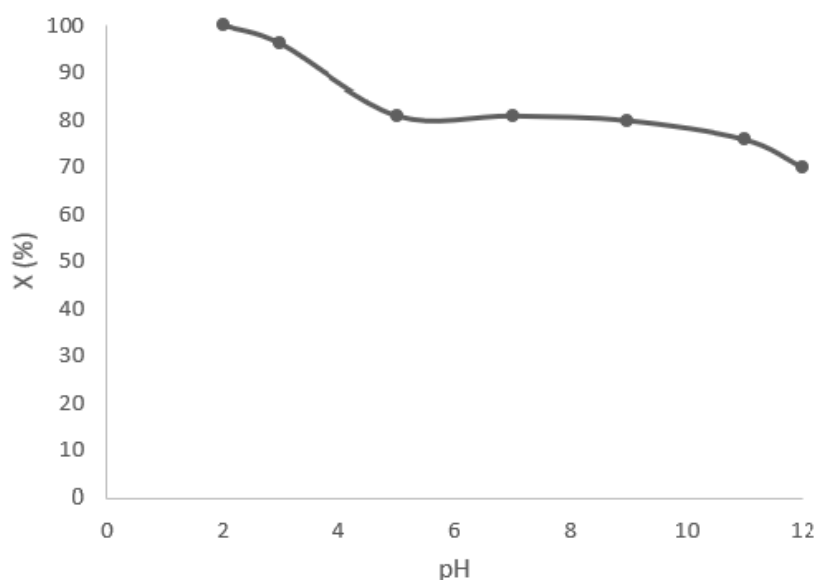


To ovlivňuje adsorpci polutantu na povrch fotokatalyzátoru. Adsorpce je minimální tehdy, když se pH roztoku nachází v pzc.<sup>31</sup> Pzc pro  $TiO_2$  ve vodě nastává zhruba při  $pH = 6$ .<sup>40</sup> Povrch fotokatalyzátoru je pozitivně nabitý (a má tedy pozitivní  $\zeta$ -potenciál), je-li  $pH < pzc$ , zatímco při  $pH > pzc$  je jeho náboj (i  $\zeta$ -potenciál) negativní. Uvádí se, že  $TiO_2$  má vyšší oxidační aktivitu při nízkém pH, avšak přebytek  $H^+$  může zpomalit rychlost reakce.<sup>31,36,41</sup> Díky pozitivnímu povrchovému náboji se  $TiO_2$  chová jako silná Lewisova kyselina a záporně nabitý polutant se chová jako silná Lewisova báze, takže se snadno adsorbuje na pozitivně nabitý povrch katalyzátoru. To usnadňuje adsorpci v kyselém prostředí, zatímco alkalické podmínky mají opačný efekt, nejspíše díky kompetitivní adsorpci hydroxylových skupin a molekuly polutantu, a také díky Coloumbickým repulzím.<sup>31,41</sup> Při zkoumání efektu pH na fotokatalytickou degradaci je tak třeba brát v úvahu, že průmyslové odpadní vody nemusí být neutrální, což může mít na průběh fotokatalýzy vliv.<sup>41</sup> Tabulka 2 shrnuje několik studií, ve kterých byl zkoumán vliv pH na fotokatalýzu nejrůznějších polutantů. Je z ní patrné, že obecně je vhodnější kyselá oblast pH, ale vždy záleží na charakteru konkrétního polutantu.

Tabulka 2: Vliv pH na fotokatalytickou degradaci různých polutantů

Typ polutantu	Světelný zdroj	Fotokatalyzátor	Zkoumaný rozsah pH	Optimální pH
<b>Fast green FCF</b> <sup>41,42</sup>	UV (střednětlaká Hg lampa)	TiO <sub>2</sub> Hombikat UV-100, Degussa P25	3,0–11,0	4,4
<b>Patent blue VF</b> <sup>41,42</sup>	UV (střednětlaká Hg lampa)	TiO <sub>2</sub> Hombikat UV-100, Degussa P25	3,0–11,0	11,0
<b>Kyselina salicylová</b> <sup>41,43</sup>	UV (Germicidní lampa, $\lambda = 253.7 \pm 0.8$ nm)	TiO <sub>2</sub> film	1,0–11,0	2,3
<b>Oranž G</b> <sup>41,44</sup>	Vis; a) Oblouková Xe lampa, $\lambda > 400$ nm; b) sluneční světlo	N-TiO <sub>2</sub> Degussa P25	1,5–6,5	a) 2,0 b) 2,0
<b>Methyloranž</b> <sup>41,45</sup>	UV (vysokotlaká Hg lampa, $\lambda_{max} = 365$ nm)	Pt-TiO <sub>2</sub> /zeolit	2,5–11	2,5
<b>Acid červeň B</b> <sup>41,46</sup>	UV (UV lampa, $\lambda = 253.7$ nm)	B <sub>1,6</sub> Ce <sub>1,0</sub> -TiO <sub>2</sub>	1,5–7,0	1,5
<b>4-Chlorfenol</b> <sup>41,47</sup>	Vis (xenonová lampa)	N-TiO <sub>2</sub> (připravený sol-gel metodou)	2,5–5,0	3,0
<b>Oranž II</b> <sup>41,48</sup>	Solární (Hanau suntest lampa s filtrem IR a UV záření)	Zn-TiO <sub>2</sub> Degussa P25	3,0–10,0	3,0
<b>Acid yellow 17</b> <sup>49</sup>	UV	TiO <sub>2</sub> připravený chemickou depozicí z plynné fáze	3,0–11,0	3,0
<b>Methylenová modř</b> <sup>50</sup>	UV (rtuťová lampa, $\lambda = 350$ nm)	a) SnO <sub>2</sub> ; b) ZnO <sub>2</sub> ; c) TiO <sub>2</sub> ; d) In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,0–8,0	a)–d) 8,0

Také výzkum, který provedl Daneshvar a kol., potvrzuje, že nejlepší fotodegradace barviva acid červeň 14 bylo dosaženo v kyselé oblasti, jak vyplývá z *Obrázku 6*. Při hodnotě pH = 2 dosahuje degradace tohoto barviva účinnosti 100 %, avšak rozdíl při neutrálním pH činí pouhých 19 %, což autoři studie považují stále za výhodné, vzhledem k tomu, že se jedná o přirozené pH a není tak potřebné přidávat další činidlo k regulaci pH.<sup>25,31</sup>



*Obrázek 6: Účinnost degradace (X) barviva acid červeň 14 při různých hodnotách pH<sup>25</sup> (upraveno)*

### 3.7 Teplota

Stoupající reakční teplota obecně vede k vzrůstu fotokatalytické aktivity, ale reakční teplota >80 °C podporuje rekombinace a snižuje možnost adsorpce organických sloučenin na povrch katalyzátoru. Reakční teplota pod 80 °C je pro adsorpci naopak příznivá, zatímco další snížení teploty k 0 °C vede ke zvýšení aktivační energie. Proto je pro efektivní fotokatalýzu vhodná teplota mezi 20–80 °C.<sup>31</sup>

### 3.8 Světelná intenzita a čas záření

Při nízkých světelných intenzitách (0–20 mW·cm<sup>-2</sup>) bude rychlost fotodegradace lineárně stoupat se stoupající světelnou intenzitou (reakce prvního řádu), zatímco při středních intenzitách (25 mW·cm<sup>-2</sup>) bude závislá na odmocnině intenzity. Při vysokých intenzitách na ní nezávisí. Je to proto, že při nízkých intenzitách převažují reakce zahrnující tvorbu párů elektron-díra a rekombinace  $e^-/h^+$  jsou bezvýznamné a naopak, když světelná intenzita vzrůstá, vzrůstají rekombinace, které konkurují separaci párů  $e^-/h^+$ , a tak snižují účinnost. Fotodegradace navíc pochopitelně stoupá s prodlužujícím se časem záření.<sup>31</sup>

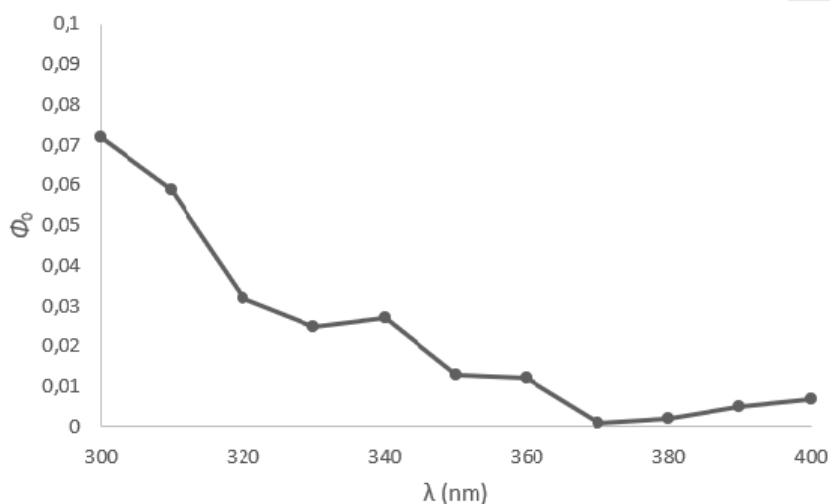
Se světelnou intenzitou souvisí tzv. kvantový výtěžek (QY), který lze vypočítat z rovnice 21. Je definován jako poměr reakční rychlosti  $r$  (v konvertovaných molekulách za sekundu) a dopadající světelná intenzita  $\Phi$  (v UV fotonech za sekundu) skutečně absorbovaná částicemi.

$$QY = \frac{r}{\Phi} \quad (21)$$

Jedná se rozměr spojený s reakční rychlostí, a tak i s konkrétní koncentrací či parciálním tlakem. Maximální hodnoty QY tak lze obdržet za následujících podmínek: optimální hodnota katalyzátoru, optimální obsah reaktantů a optimální teplota.<sup>30</sup>

### 3.9 Vlnová délka

Reakční rychlost  $r$  je dále závislá také na vlnové délce  $\lambda$ .<sup>30</sup> Zdá se, že fotony s energií vyšší, než je energie zakázaného pásu  $TiO_2$ , nejsou rovnoměrně účinné. V blízkosti zakázaného pásu účinnost solárních článků stoupá se snižující se vlnovou délkou. Stejný vztah platí také pro částice  $TiO_2$ , což potvrdil i výzkum, který provedli Stafford, Gray a Kamat, kteří zkoumali fotokatalytickou degradaci 4-chlorfenolu při různých vlnových délkách za použití  $TiO_2$ . Kvantové výtěžky, jejichž závislost na  $\lambda$  je zaznamenána na Obrázku 7, se lišily od 0,003 (při 380 nm) do 0,07 (při 300 nm). Taková proměnlivost svědčí o tom, že při porovnávání kvantových výtěžků různých degradačních studií je potřeba věnovat pozornost také vlnové délce.<sup>51</sup>



Obrázek 7: Závislost kvantového výtěžku  $\Phi_0$  na vlnové délce  $\lambda$ <sup>49</sup>(upraveno)

## 4 Metody používané pro testování účinnosti fotokatalyzátorů

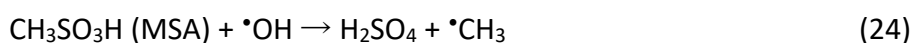
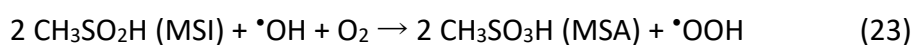
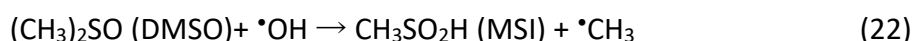
### 4.1 Normované metody

Veškeré tyto normy se týkají pouze polovodičových fotokatalyzátorů, které jsou naneseny na pevném nosiči nebo jsou ve formě filmů, navíc jsou definovány pouze pro testování se zdrojem UV záření a neberou tak v potaz katalyzátory, které jsou aktivní také ve viditelné oblasti spektra.<sup>52–54</sup> Vzhledem k tomu, že ale neexistuje žádná norma či obecně používaná metoda pro ostatní pevné katalyzátory a zdroje viditelného záření, běžně se tyto normy v nejrůznějších modifikacích používají, i když pro takové podmínky nejsou určeny.<sup>55–57</sup>

#### **Metoda pro čištění vody polovodičovými fotokatalytickými materiály měřením schopnosti tvořit aktivní kyslík**

Jedná se o ISO normu 10676: 2010, která slouží ke stanovení účinnosti čištění vody. Do modelové vody o známé koncentraci polutantu (konkrétně 10 mg·l<sup>-1</sup> dimethylsulfoxidu, dále jen DMSO) je vložen fotokatalyzátor, na který je svíceno zdrojem UV-A záření ( $\lambda = 300\text{--}400$  nm). Dále musí být použito chlazení. Celý tento proces ISO norma popisuje pro průtokový otevřený systém.<sup>54</sup>

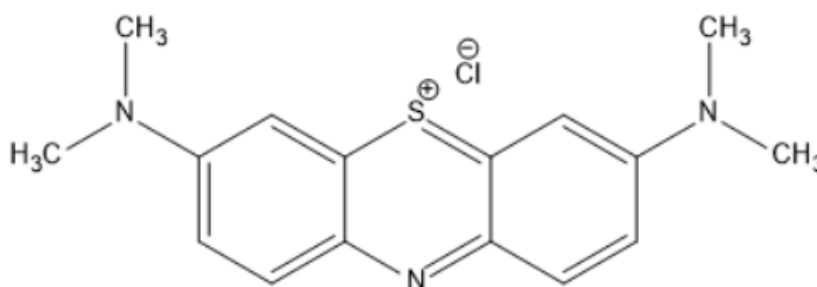
Dimethylsulfoxid je bezbarvá, vysoce hygroskopická, termálně i chemicky stabilní sloučenina, a také zametač elektronů. Je hojně používán jako organické rozpouštědlo jak v laboratorní praxi, tak i v průmyslu.<sup>54,58</sup> Přes jeho široké použití však není typickým a dobře prostudovaným polutantem, na rozdíl od methylenové modři, acid oranže 7, fenolu, 4-chlorfenolu nebo kyseliny dichloroctové. DMSO je však výhodný proto, že rychle reaguje s hydroxylovými radikály. Těmito reakcemi dochází ke vzniku methansulfonátu (MSI) a z něj kyseliny methansulfonové (MSA), která je následně velmi rychle oxidována na kyselinu sulfonovou a na konec až na kyselinu sírovou. Celý proces lze shrnout následujícími rovnicemi 22–24:



Přechodné se může reakcí DMSO s hydroxylovými radikály vytvořit také formaldehyd.<sup>52,54</sup> Čištění vody se určí poklesem koncentrace DMSO a vznikem MSA. Posuzuje se také adsorpce DMSO na částice fotokatalyzátoru, která probíhá bez UV záření.<sup>54</sup> Výhodou je, že se při tomto testu generuje omezené množství meziproduktů, které tak mohou být snadno monitorovány. Výrazná adsorpce některých polutantů je nepravděpodobná, na rozdíl od některých testů s barvivy, např. methylenovou modří nebo acid oranží 7. Nevýhodou této normy je, že je analýza vyžadující HPLC a iontovou chromatografii poměrně zdlouhavá a nákladná, navíc norma stanoví, aby testy probíhaly 5 hodin. Dále stanoví, aby byla zjišťována kromě úbytku DMSO také generace MSA, ačkoli je nepravděpodobné, že by došlo k fotoadsorpci významného množství DMSO. To opět zvyšuje čas i náklady na provedení této metody.<sup>52,54</sup> Tuto normu použili k porovnání dvou katalyzátorů TiO<sub>2</sub> (Degussa P25 a Hombikat UV-100) Abellán a kol.<sup>55</sup>

#### Určení fotokatalytické aktivity povrchů ve vodném prostředí degradací methylenové modří

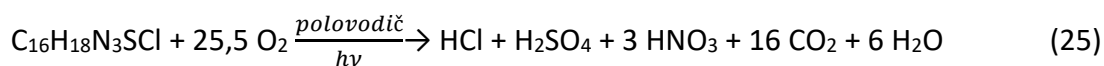
Methylenová modř (dle IUPAC 3,7-bis(dimethylamino)-fenothiazin-5-ium-chlorid), jejíž molekulární struktura je nakreslena na *Obrázku 8*, je thiazinové barvivo, běžně používané v textilním i papírnickém průmyslu. Je netoxická a dobře rozpustná ve vodě (cca 50 g·l<sup>-1</sup>) a běžně se používá jako modelový polutant.<sup>59</sup>



*Obrázek 8: Molekulární struktura methylenové modří*

Toto použití definuje ISO norma 10678: 2010. Principem je degradace methylenové modří (MB) ve vodném roztoku při kontaktu s povrchem materiálu, který je potenciálním fotokatalyzátorem, a to za přítomnosti UV záření při vlnových délkách, které nezpůsobí přímou fotolýzu barviva (tj. 320 nm ≤ λ ≤ 400 nm). Výsledkem je odbarvení roztoku, které se sleduje v pravidelných časových intervalech spektrofotometricky.<sup>53</sup>

Celková mineralizace MB<sup>+</sup> polovodičovou fotokatalýzou probíhá podle reakce 25:



Nedoporučuje se však používat zdroj viditelného světla místo UV zdroje, jelikož by mohlo dojít k reakcím 26–27, které mohou způsobit odbarvení:



Kde MB\* je excitovaný stav barviva, dodávající elektron polovodiči (SC) a produkující oxidovaný radikál barviva (MB·<sup>+</sup>), který je nestabilní a může se tak následně rozkládat na odbarvené produkty.<sup>52,59</sup> Takto může docházet k značnému nefotokatalytickému příspěvku odbarvování.<sup>50,52,55</sup> Yan a kol. potvrzují, že také díky tomu, že je dekompoziční mechanismus závislý na vlnové délce, není methylenová modř pro testování fotokatalytické aktivity nejvhodnější.<sup>60</sup> Další nevýhodou metody je, že nedefinuje počáteční pH, což má za následek rozdílnou míru adsorpce i degradace MB.<sup>52,59</sup> Vzhledem k tomu, že se MB často může adsorbovat i bez vlivu záření na materiály, které nemusí být fotokatalyticky aktivní, mohou být testy používající MB zkresleny.<sup>61</sup> Mills uvádí, že tento ISO standard má také špatnou reprodukovatelnost, která se prokázala při testování napříč 4 různými německými laboratořemi. Výhodou této metody je její jednoduchost a snadná proveditelnost.<sup>52,59</sup>

MB jako modelový polutant použili například Talebian a Nilforoushan při porovnání fotokatalytické aktivity TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub> a In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bylo použito UV-C záření se rtuťovou lampou (λ = 350 nm). Testy byly provedeny při různém pH, fotokatalytická aktivita stoupala vždy následovně: SnO<sub>2</sub><ZnO<TiO<sub>2</sub><In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>50</sup>

## **Metoda pro testování antibakteriální aktivity polovodičových fotokatalytických materiálů**

Tuto metodu popisuje ISO norma 27447: 2009 a je zaměřena výhradně na stanovení antibakteriální aktivity fotokatalytických keramických materiálů či materiálů, které jsou generovány potažením nebo smícháním s fotokatalyzátory. V případě, že se jedná o propustné materiály nebo materiály s drsným povrchem, je doporučeno použít jiné metody testování. V testu je možné aplikovat dva přístupy:

- a) Metoda filmové adheze – je používána pro hodnocení materiálů s rovnými povrchy, které jsou potaženy fotokatalytickou vrstvou. Používají se bakterie *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli*.
- b) Metoda skleněné adheze – je používána pro hodnocení fotokatalytických vlastností textilií. Z bakterií se používají *Staphylococcus aureus* a *Klebsiella pneumoniae*.

## **Metoda pro testování samočištění polovodičových fotokatalytických materiálů – měření kontaktního úhlu vody**

Jedná se o normu ISO 27448: 2009, při níž je použit organický materiál (kyselina olejová), a sleduje se změna smáčivosti polovodičového substrátu, která je měřena jako kontaktní úhel vodní kapky. Když je kontaktní úhel pod 5°, měření může skončit a zaznamená se hodnota kontaktního úhlu a čas potřebný k jeho dosažení. Tento test je jednoduchý a efektivní.<sup>52</sup>

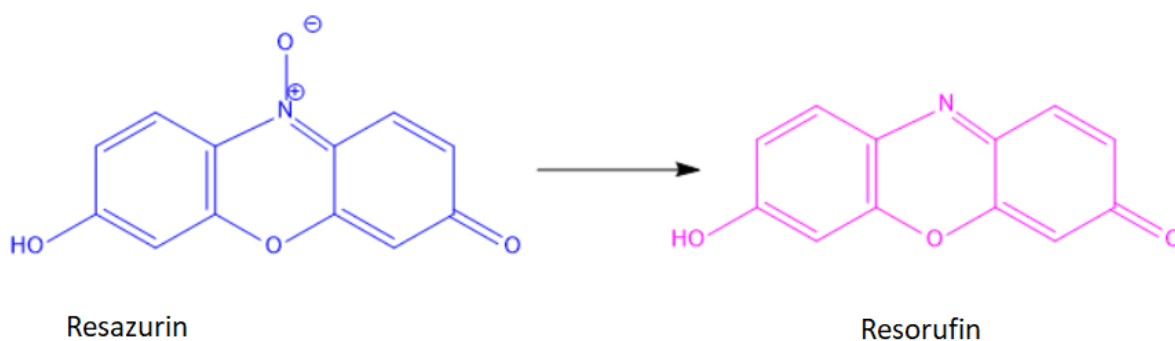
### **4.1.1 Ostatní normované metody**

Zde můžeme zařadit metody pro čištění vzduchu polovodičovými fotokatalytickými materiály. Existují tři druhy těchto ISO metod pro čištění vzduchu, lišící se polutantem obsaženým ve vzduchu. Konkrétně jde o ISO 22197-1: 2007 pro oxid dusnatý, ISO 222197-2: 2011 pro acetaldehyd a ISO 22197-3: 2011 pro toluen. Normy pro další druhy polutantů, např. pro formaldehyd a methylmerkaptan, jsou ve fázi vydávání.<sup>52</sup>



## 4.2 Další metody

Kromě výše popsaných ISO metod mohou být fotokatalyzátory testovány i jinými způsoby, například použitím inkoustů či degradací azobarviv. Ačkoli mohou být tyto metody snadněji proveditelné a méně nákladné<sup>52,62</sup>, nejsou normovány a tedy nejsou definovány přesné podmínky jejich provedení. Pro tenké filmy fotokatalyzátorů a většinu samočisticích materiálů se běžně používají testy využívající indikátorové inkousty. V nich je oxidované redoxní barvivo (nejčastěji methylenová modř, 2,6-dichloroindofenol či resazurin) smícháno s polymerem (např. hydroxycelulóza), donorem elektronů (např. glycerol) a rozpouštědlem. Při fotokatalýze přechází nevratně oxidovaná forma barviva na redukovanou, přičemž dochází také k barevné změně. Příkladem může být reakce, kterou zobrazuje *Schéma 1*. Dochází k redukci resazurinu na resorufin, která se projevuje barevnou změnou indikátorového inkoustu z modré barvy na růžovou.<sup>63</sup>

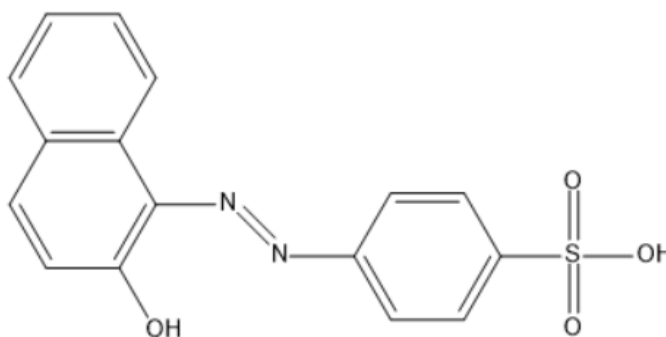


*Schéma 1: Reakce indikátorového inkoustu, doprovázená barevnou změnou*

Barviva představují jednu z největších skupin organických sloučenin reprezentujících zvyšující se environmentální znečištění. Zhruba 1–20 % celkové produkce barviv uniká během barvicích procesů a je vypouštěno textilními odpadními proudy. Kromě vizuální stránky tak mohou mít barviva vliv i na eutrofizaci vod a mohou také být původcem nebezpečných meziproduktů. Azobarviva představují zhruba 50–70 % barviv dostupných na trhu, některá z nich jsou významnými environmentálními polutanty – některá azobarviva či jejich prekurzory jsou špatně biodegradovatelné nebo mohou být možnými lidskými karcinogeny, protože tvoří toxické aromatické aminy.<sup>64,65</sup> Z těchto důvodů byla azobarviva vybrána jako nejrelevantnější skupina barviv, která se běžně používá při testování fotokatalyzátorů.<sup>64,65</sup>

#### 4.2.1.1 Acid oranž

Acid oranž II, neboli 4-((2-Hydroxy-1-nafthyl)azo)benzenesulfonová kyselina (molekulová hmotnost  $328,342 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), je svou molekulární strukturou zobrazena na *Obrázku 9*.<sup>66</sup> Toto monoazobarvivo má široké spektrum využití, zejména v textilním průmyslu, pro barvení papíru či biologických produktů, ale může sloužit také jako indikátor. Ztráty barviva produkují velké množství odpadních vod, obecně s vysokým obsahem  $\text{CHSK}_{\text{Cr}}$ , barevnosti a vysokým obsahem solí, a je těžce biodegradovatelné. Jeho vypouštění bývá navíc přerušované, takže se kvalita i množství vypouštěné vody s časem značně mění, což také způsobuje problémy.<sup>67</sup>



*Obrázek 9: Struktura acid oranže II*

Přestože existuje řada článků<sup>56,68,69</sup>, kde byla použita AO II k výzkumu fotokatalytické aktivity nejrůznějších katalyzátorů, výzkumy, které by srovnávaly fotokatalytickou aktivitu několika různých fotokatalyzátorů touto metodou, jsou spíše výjimkou. Takové srovnání provedli Peng a kol., kteří použili AO II při srovnání  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  nano-nano heterostrukturovaného fotokatalyzátoru s  $\text{TiO}_2$  Degussa P25, nejdříve při UV-vis záření (použita byla xenonová lampa), poté při viditelném záření (použita byla stejná lampa s UV filtrem). Připravený heterostrukturní katalyzátor  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  vykázal výrazně lepší fotokatalytickou aktivitu než komerčně dostupný  $\text{TiO}_2$  P25, a to při obou druzích záření.<sup>70</sup>

Dalším často používaným barvivem pro testy fotokatalytické aktivity je acid oranž 7 (AO 7), neboli 4-[(2-hydroxynafthalen-1-yl)diazenyl]benzenesulfonát sodný, s molekulovou hmotností  $350,324 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .<sup>71</sup> Stejně jako AO II se jedná o špatně biodegradovatelné syntetické monoazobarvivo, které je hojně používáno v textilním průmyslu.<sup>72</sup> Hlavní fotodegradační cesty AO7 včetně meziproduktů zobrazuje *Schéma 2*.

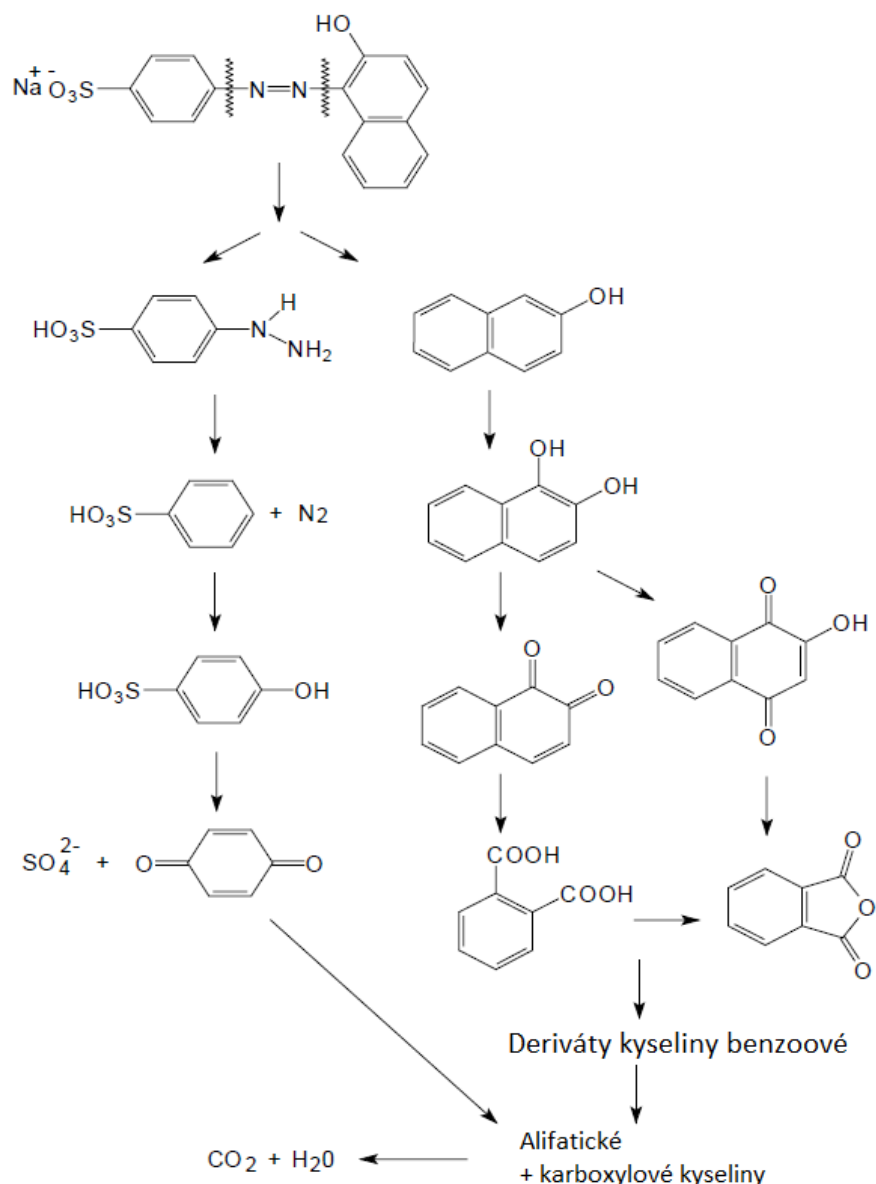


Schéma 2: Hlavní cesty fotokatalytické degradace barviva acid oranž 7<sup>64</sup>

Hlavní meziprodukty, které analyzovali různí autoři, zahrnovaly kyselinu benzensulfonovou, 2-naftol a 2-hydroxy-1,4-naftochinon. Celkem bylo indentifikováno až 22 dalších meziproduktů, např. kyselina ftalová, a alifatické kyseliny, např. kyselina fumarová, jantarová, maleinová, malonová, octová a mravenčí.

Kromě AO7 bývají také používány acid oranž 5, acid oranž 20 (*para* isomer AO7), či acid oranž 52 (neboli methylořanž).<sup>64</sup> Některé studie používající AO7 pracovaly i s viditelnou oblastí spektra.<sup>65,73</sup>

## 5 Experimentální část

Byly vyzkoušeny tři různé metody testování fotokatalyzátorů:

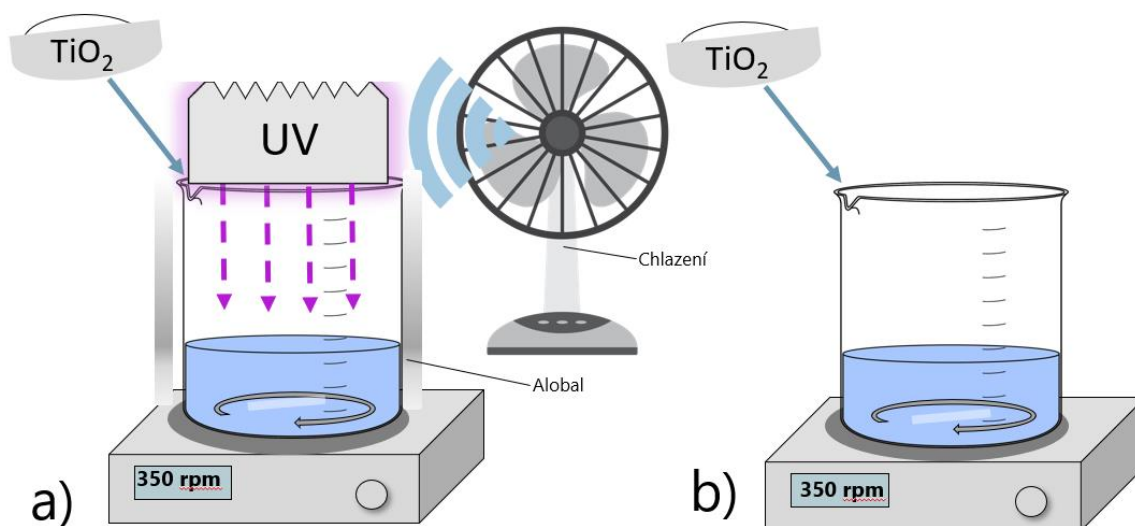
- Metoda používající methylenovou modř
- Metoda používající dimethylsulfoxid
- Metoda používající acid oranž II

Kromě heterogenní fotokatalýzy byly vždy provedeny také testy adsorpce na katalyzátor. Pro každou koncentraci katalyzátoru byla změřena i velikost částic a jejich zeta potenciál.

Pro přípravu všech roztoků byla použita demineralizovaná voda a zásobní roztoky daného polutantu. Používaný dimethylsulfoxid (*VWR International, s.r.o., USA*) byl  $\geq 99,5\%$ , což je v souladu s ISO 10676:2010. Zásobní roztok DMSO byl připraven o koncentraci  $200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a byl skladován v lednici při teplotě  $7\text{ }^{\circ}\text{C}$  po dobu maximálně 14 dní. Barviva byla obdržena od firmy *Sigma Aldrich, s.r.o., USA*. Zásobní roztok methylenové modři o koncentraci  $40 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a zásobní roztok barviva acid orange II o koncentraci  $132 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  byly skladovány ve tmě při laboratorní teplotě po dobu maximálně 7 dnů. Byly použity čtyři druhy fotokatalyzátorů:  $\text{TiO}_2$  AV-01 (*Precheza, a.s., Přerov*),  $\text{TiO}_2$  Hombikat UV-100 (*Sachtleben Chemie GmbH, Duisburg, Německo*),  $\text{TiO}_2$  AEROXIDE® P 25 (*Evonik Industries AG, Hanau, Německo*) a  $\text{TiO}_2$  AEROXIDE® P 90 (*Evonik Industries AG, Hanau, Německo*).

Experimenty byly prováděny v kádinkách o objemu 1000 ml ( $h = 14,5 \text{ cm}$ ,  $\varnothing = 10,5 \text{ cm}$ ) obsahujících 1000 ml roztoku daného polutantu při stálém míchání ( $350 \text{ ot}\cdot\text{min}^{-1}$ ) na magnetickém míchadle (MR Hei-Tec, *Heidolph Instruments GmbH*). Jako zdroj UV záření byla použita UV LED lampa (CBM-120-UV-C14-FB, *Luminus*),  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , zářivý tok  $8,5 \text{ W}$  (při  $U = 4,1 \text{ V}$  a  $I = 9,0 \text{ A}$ , resp.  $750 \text{ mA}\cdot\text{mm}^{-2}$ ). Kádinky byly vždy před zapnutím lampy zvenčí opatřeny alobalem tak, aby záření neunikalo do okolí. Uspořádání těchto experimentů znázorňuje *Obrázek 10 a*). Pro měření pH roztoků byl použit pH metr Cyberscan PC 300, *Eutech Instruments*.

Veškeré experimenty probíhaly za laboratorních podmínek při teplotě 23 °C ( $\pm 2$  °C). Za stejných podmínek, jen bez zdroje záření, byla provedena adsorpce zvoleného modelového polutantu na fotokatalyzátor. Uspořádání adsorpce je na *Obrázku 10 b*).



Obrázek 10: Uspořádání experimentů: a) Heterogenní fotokatalýza, b) Adsorpce na katalyzátor

## 5.1 Metoda používající methylenovou modř

Nejdříve byla provedena kalibrace roztoku methylenové modři. Byla připravena řada kalibračních roztoků methylenové modři v rozmezí koncentrací od 0 do 4 mg·l<sup>-1</sup>. Absorbance těchto roztoků byla následně proměřena na UV/Vis spektrofotometru (DR 6000, Hach) při vlnové délce  $\lambda_{\max, MB} = 665$  nm.

Poté byla zkoumána fotodegradace roztoku methylenové modři o koncentraci 2,5 mg·l<sup>-1</sup> pouze za působení UV záření bez přídavku katalyzátoru, aby se zjistilo, zda je při daných podmínkách methylenová modř stabilní a zda nebudou testy fotokatalytické degradace ovlivněny. Tento experiment probíhal, dokud nebyl roztok plně odbarven, tj. po dobu 225 minut. Vzhledem k výsledkům však bylo od dalšího testování fotokatalytické aktivity touto metodou ustoupeno.

## 5.2 Metoda používající modelové azobarvivo acid oranž II

Nejprve byla provedena kalibrace roztoku AO II. Byla připravena řada kalibračních roztoků tohoto barviva v rozmezí koncentrací 0–20 mg·l<sup>-1</sup>, poté byla na UV/Vis spektrofotometru proměřena jejich absorbance při experimentálně zjištěné

vlnové délce  $\lambda_{\max} = 484 \text{ nm}$ , ze které byla lineární regresí vytvořena kalibrační křivka, která byla použita k výpočtům koncentrace z absorbance.

Stejně jako v případě methylenové modři byla zkoumána fotodegradace acid oranže II o koncentraci  $32 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  za působení UV záření bez přídavku fotokatalyzátoru, aby se vyloučilo ovlivnění dalších experimentů.

Byly provedeny testy adsorpce na fotokatalyzátor. Do roztoků AO II o počáteční koncentraci  $32 (\pm 2) \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  byly opět přidány jednotlivé fotokatalyzátory o navážkách 0,05, 0,25, 0,5, 1 a  $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Tyto testy probíhaly bez zdroje záření jen za přídavku jednotlivých fotokatalyzátorů. Vzorky o velikosti 5 ml byly odebírány každých 30 minut, zfiltrovány a byla změřena jejich absorbance. Každý experiment probíhal 90 minut.

Do 1000 ml roztoku AO II o počáteční koncentraci  $32 (\pm 2) \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , ( $\text{pH} = 6,63$ ) byl vždy přidán katalyzátor o navážce 0,05, 0,25, 0,5, 1 nebo  $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Poté byl zapnut zdroj UV záření. Vzorky o objemu 5 ml byly z reakčního roztoku odebírány pipetou každých 10 minut, zfiltrovány nylonovým stříkačkovým filtrem o velikosti pórů  $0,22 \mu\text{m}$  a na UV/Vis spektrofotometru byla zjištěna jejich absorbance. Každý experiment probíhal 90 minut.

### **5.3 Metoda používající dimethylsulfoxid**

Dle ISO 10676:2010 byl použit roztok DMSO o počáteční koncentraci  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $\text{pH} = 5,58$ ), pro srovnání byla navíc použita také počáteční koncentrace DMSO  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  ( $\text{pH} = 5,01$ ). Nejdříve byla opět ověřena možnost degradace při samotném UV záření bez katalyzátoru, a to pro obě koncentrace DMSO. Tyto experimenty měly trvání 90 minut.

Aby mohl být zhodnocen vliv adsorpce na fotokatalýzu, byly provedeny testy adsorpce DMSO na katalyzátor. Do 1000ml roztoků o počáteční koncentraci 10 a  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  byly opět přidány jednotlivé fotokatalyzátory o navážkách 0,05, 0,25, 0,5, 1 a  $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Tyto testy probíhaly bez zdroje záření za přídavku jednotlivých katalyzátorů. Vzorky o velikosti 5 ml byly opět odebírány pipetou každých 30 minut po dobu celkem 90 minut, odstředěny a následně proměřeny pomocí HPLC-DAD.

Do 1000 ml roztoku DMSO byl za stálého míchání (350 rpm) vložen katalyzátor ( $\text{TiO}_2$  AV-01, Hombikat UV-100, AEROXIDE® P25, nebo AEROXIDE® P90) o koncentracích 0,05,

0,25, 0,5, 1 a 2 g·l<sup>-1</sup>. Poté byl zapnut zdroj UV záření. Vzorky o objemu 5 ml byly z reakčního roztoku odebírány pipetou každých 10 minut po dobu celkem 90 minut a poté odstředěny (*Eppendorf* centrifuge 5804 R, *Fischer Scientific*) při 10 000 rpm. Odstředěná část roztoku byla převedena do polypropylenových uzavíratelných zkumavek, ve kterých byly skladovány v lednici při 7 °C po dobu maximálně 24 hodin. Následně byla měřena jejich koncentrace pomocí HPLC-DAD; analytické podmínky: H<sub>2</sub>O:ACN 30:70, průtok 0,9 ml·min<sup>-1</sup>, detekce při  $\lambda = 208,4$  nm.

#### 5.4 Stanovení velikosti částic

Pro každý druh TiO<sub>2</sub> (AV-01, Hombikat UV-100, AEROXIDE® P25 a AEROXIDE® P90) byly do 50ml odměrných baněk připraveny roztoky o koncentracích 0,05, 0,25, 0,5, 1 a 2 g·l<sup>-1</sup>, které byly následně promíchány a rozdispergovány v ultrazvukové lázni. Stanovení velikosti částic probíhalo na přístroji ZetaPALS (*Brookhaven Instruments Corp.*, USA). Plastová kyveta byla vypláchnuta příslušnou suspenzí titanové běloby a následně byla naplněna cca do <sup>3</sup>/<sub>4</sub> jejího objemu a opatřena víčkem, poté byla vložena do přístroje. V počítači byl spuštěn software pro měření distribuce velikosti částic, byly nastaveny požadované parametry (T = 25 °C, počet měření jednoho vzorku = 10) a bylo spuštěno samotné měření, které bylo jednou provedeno pro úhel 90°. Tento postup byl zopakován u všech vzorků. Každé měření bylo provedeno 2×.

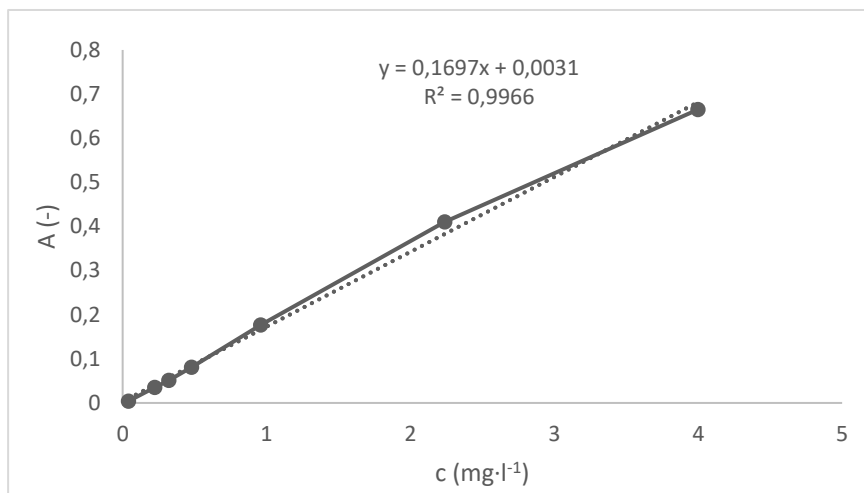
#### 5.5 Stanovení Zeta potenciálu

Pro každý druh TiO<sub>2</sub> (AV-01, Hombikat UV-100, AEROXIDE® P25 a AEROXIDE® P90) byly do odměrných baněk o objemu 50 ml připraveny roztoky o koncentracích 0,05, 0,25, 0,5, 1 a 2 g·l<sup>-1</sup>. Tyto roztoky byly následně promíchány a rozdispergovány v ultrazvukové lázni. Měření opět probíhalo na přístroji ZetaPALS. Nejdříve byl zapnut měřicí software (BIC Zeta Potential Analyzer). Plastová kyveta a elektroda byly před měřením opláchnuty příslušnou suspenzí TiO<sub>2</sub>. Poté byla kyveta naplněna měřenou suspenzí do poloviny a byla vsunuta elektroda. Kyveta s elektrodou byla vložena do přístroje a připojena kabelem. Byly nastaveny identifikační údaje měřeného vzorku a požadované parametry (T = 25 °C, relativní permitivita  $\epsilon_r = 78,54$ , počet měření jednoho vzorku = 10). Totéž bylo zopakováno u dalších vzorků. Každé měření proběhlo 2×.

## 6 Výsledky a diskuze

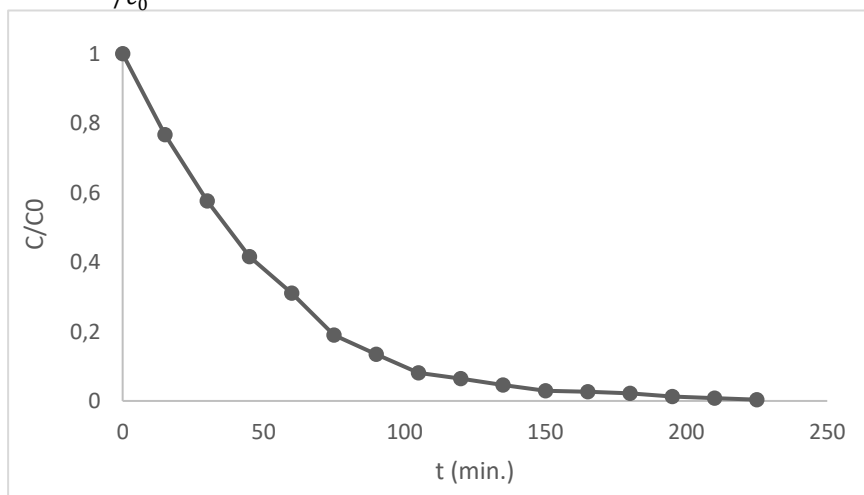
### 6.1 Fotodegradace methylenové modři

Byla provedena kalibrace roztoku methylenové modři. Ze závislosti absorbance na koncentraci byla lineární regresí vytvořena kalibrační křivka, zobrazená na *Obrázku 11*. Rovnice této přímky následně posloužila k výpočtu koncentrace z absorbance.



*Obrázek 11: Kalibrační křivka methylenové modři*

Dále byla zjištěna míra degradace roztoku MB o koncentraci  $2,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  pouze za působení UV záření (bez přidání fotokatalyzátoru). *Obrázek 12* zobrazuje průběh této degradace, přičemž  $c/c_0$  znamená relativní koncentraci.



*Obrázek 12: Změna koncentrace methylenové modři při působení UV záření*

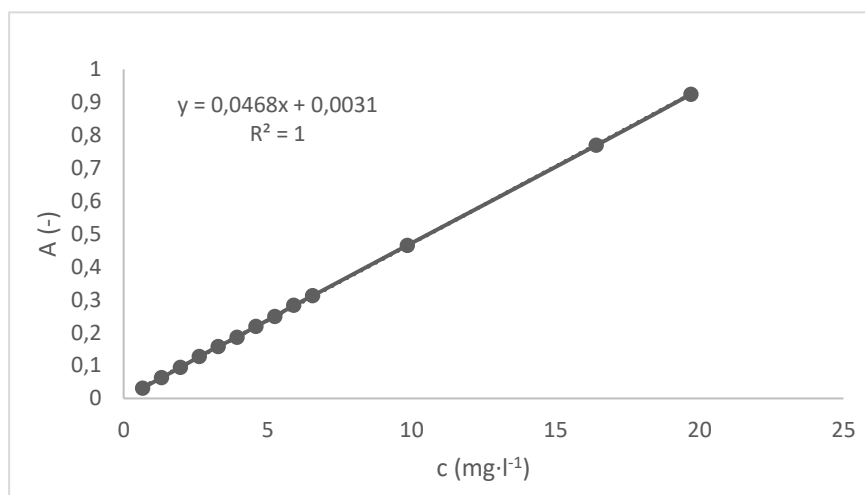
Došlo k téměř úplnému odbarvení roztoku MB a tedy jeho 99,6% odstranění. Tayade a kol. rovněž testovali fotodegradabilitu MB pouze s UV-LED zdrojem. Přestože míra degradace byla podstatně nižší (činila 10–15 %), což může být způsobeno rozdílným uspořádáním experimentu (jiná počáteční koncentrace roztoku MB, odlišný zdroj záření),



stále se jedná o značné pozitivní ovlivnění testu fotokatalytické účinnosti. Na tento fakt upozorňuje i Mills a kol.,<sup>52</sup> stejně jako na špatnou opakovatelnost a reprodukovatelnost tohoto testu, způsobené nedostatečnou specifikací některých podmínek.<sup>59</sup> Jelikož by mohly být testy fotokatalytické účinnosti katalyzátorů ovlivněny již pouhým zářením, a protože není tento modelový polutant pro testování fotokatalytické účinnosti vhodný, ačkoli je pro něj vypracována ISO norma 10678: 2010,<sup>53</sup> bylo od dalšího testování katalyzátorů touto metodou upuštěno.

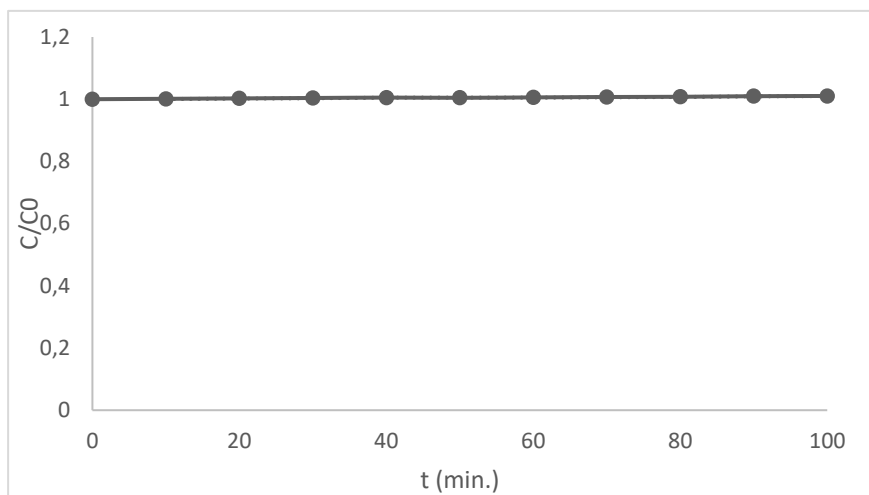
## 6.2 Fotodegradace acid oranže II

Byla provedena kalibrace roztoku AO II. Z naměřené závislosti absorbance na koncentraci byla pomocí lineární regrese do grafu na *Obrázku 13* vynesena kalibrační přímka. Rovnice této přímky byla následně použita k výpočtu koncentrace z absorbance.



Obrázek 13: Kalibrační křivka acid oranže II

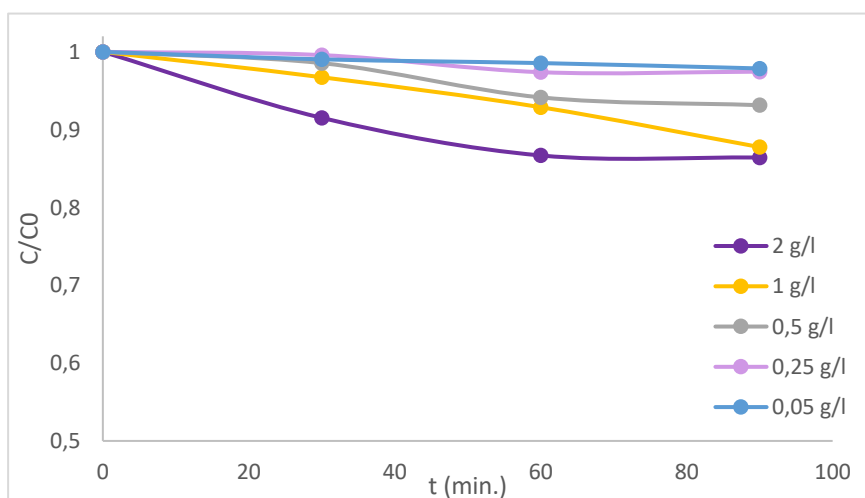
Dále byla ověřena stabilita roztoku AO II o koncentraci  $32 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  pouze za přítomnosti UV záření bez přidavku katalyzátoru. Výsledky tohoto experimentu jsou na *Obrázku 14*. Vzhledem k tomu, že během prvních 100 minut trvání experimentu zůstala koncentrace roztoku konstantní, byl tento test ukončen dříve než v případě methylenové modři, a AO II tak byla vyhodnocena jako vhodná pro fotokatalytické testování. Přesto, že se tohle barvivo k testům fotokatalytické účinnosti používá, žádná nalezená literatura podobné informace k AO II neuvádí, ale Poulivos a kol. provedli obdobný test pro AO 7 ( $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ), která je AO II strukturně velice blízká, kde degradace tohoto barviva rovněž neproběhla.<sup>74</sup>



Obrázek 14: Ověření stability roztoku acid oranže II pouze za působení UV záření

### TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P25

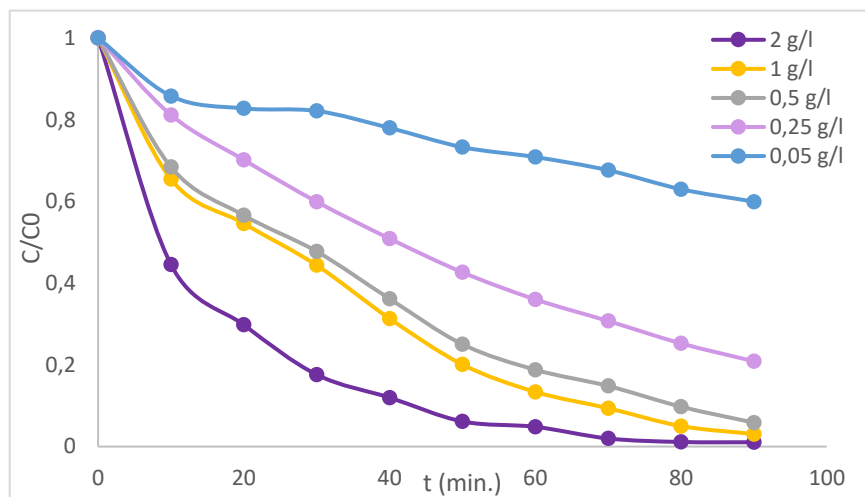
Byla testována adsorpce AO II o počáteční koncentraci  $c_0 = 32 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při různých navážkách tohoto fotokatalyzátoru. Výsledky jsou uvedeny na Obrázku 15. Míra adsorpce AO II se se stoupající navážkou katalyzátoru zvyšuje s účinností od 2,13 % ( $0,05 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) do 13,58 % ( $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ).



Obrázek 15: Adsorpce acid oranže II při různých navážkách TiO<sub>2</sub> P25

Při stejné počáteční koncentraci AO II byla provedena také fotokatalytická degradace tohoto barviva při různých navážkách katalyzátoru. Nejprve byla vyzkoušena degradace při 0,5, 1 a 2  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  katalyzátoru. Vzhledem k vysokým účinnostem byly dále zvoleny nižší navážky, a to 0,25 a 0,05  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Časový průběh těchto degradací AO II je zobrazen na Obrázku 16. Celkem se účinnosti tohoto procesu lišily od 98,98 % do 40,05 %, přičemž s rostoucí navážkou stoupaly. Ačkoli se pro navážku 0,5–2  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  liší jen nepatrně, z grafu je

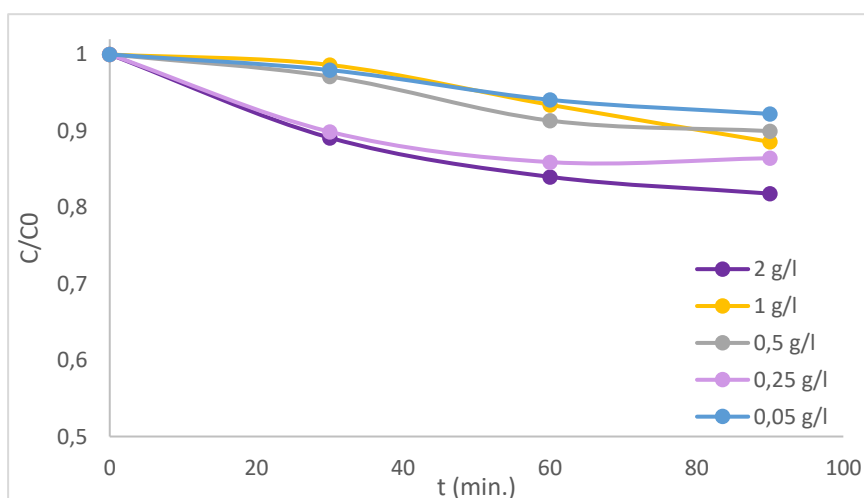
zřejmé, že rychlost odstranění AO II je při  $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  větší. Jako optimální navážku pro čas 90 minut lze zvolit  $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , jelikož dojde k vyčištění jen o 5 % nižší, než v případě nejvyšší navážky, ale spotřeba katalyzátoru a tím i náklady s ním spojené se sníží 4x.



Obrázek 16: Úbytek koncentrace AO II fotodegradací při různých navážkách TiO<sub>2</sub> P25

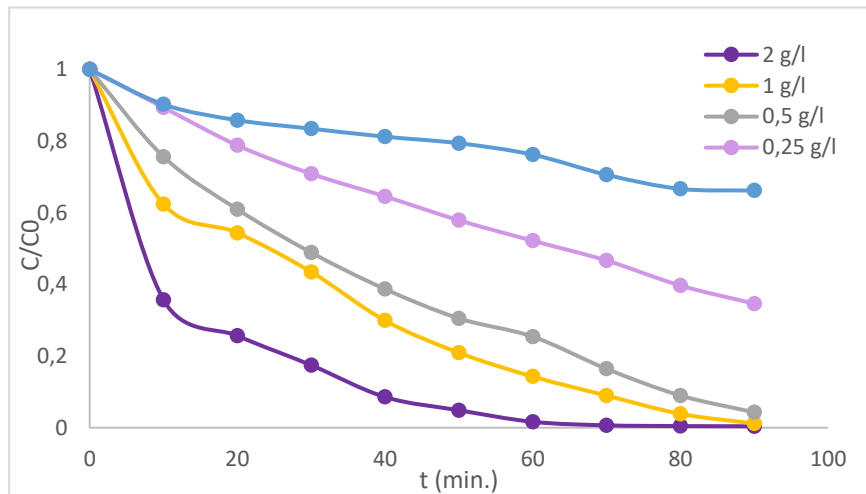
### TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P90

Adsorpci roztoku AO II ( $c_0 = 32 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) při různých navážkách TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P90 popisuje Obrázek 17. Adsorpce proběhla poměrně úspěšně, s účinností 7,8 % pro  $0,05 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  až 18,2 % pro  $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Ačkoli i zde adsorpce závisí na navážce katalyzátoru, už se s ní nemění rovnoměrně: koncentrace  $0,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  je druhá nejúčinnější. To lze vysvětlit faktem, že při jeho navážkách již dochází k agregaci částic TiO<sub>2</sub> a ke zmenšení jejich specifického povrchu, což je významným faktorem ovlivňujícím adsorpci. Na druhou stranu už je navážka  $0,05 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  tak nízká, že ani větší specifický povrch TiO<sub>2</sub> dostatečně nezvýší svou účinnost.



Obrázek 17: Adsorpce AO II při různých navážkách TiO<sub>2</sub> P90

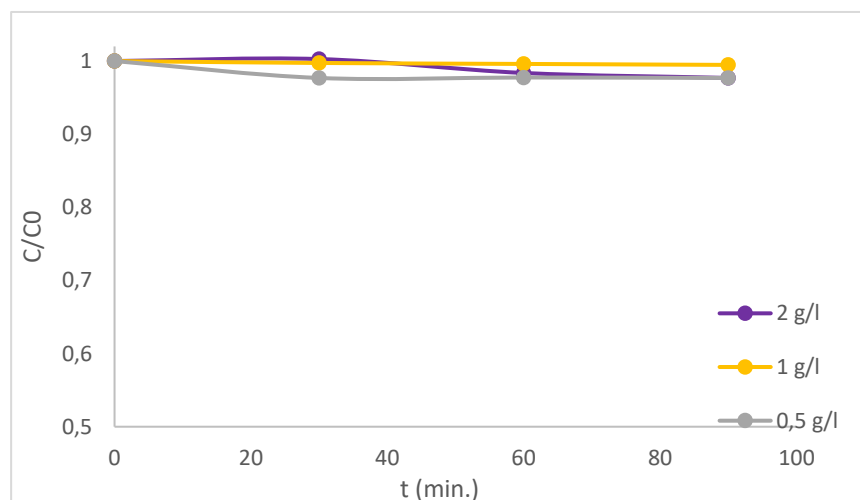
Dále byla provedena fotokatalýza roztoku AO II při různých navážkách. Nejdříve byly zvoleny navážky 0,5, 1 a 2 g·l<sup>-1</sup>. Vzhledem k vysoké účinnosti byly následně zvoleny další, nižší navážky (0,25 a 0,05 g·l<sup>-1</sup>). Průběh této fotokatalýzy je na *Obrázku 18*. Účinnost opět stoupala se zvyšující se navážkou od 99,61 do 33,81 %. Pro první tři nejvyšší navážky se však opět výrazně neliší a ze stejných důvodů jako u TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P25 tak lze za optimální navážku pro 90 minut trvající proces zvolit 0,5 g·l<sup>-1</sup>. Druhou variantou je při použití navážky 2 g·l<sup>-1</sup> zkrácení procesu odbarvení AO II na 70 minut.



Obrázek 18: Fotodegradace AO II při různých navážkách TiO<sub>2</sub> P90

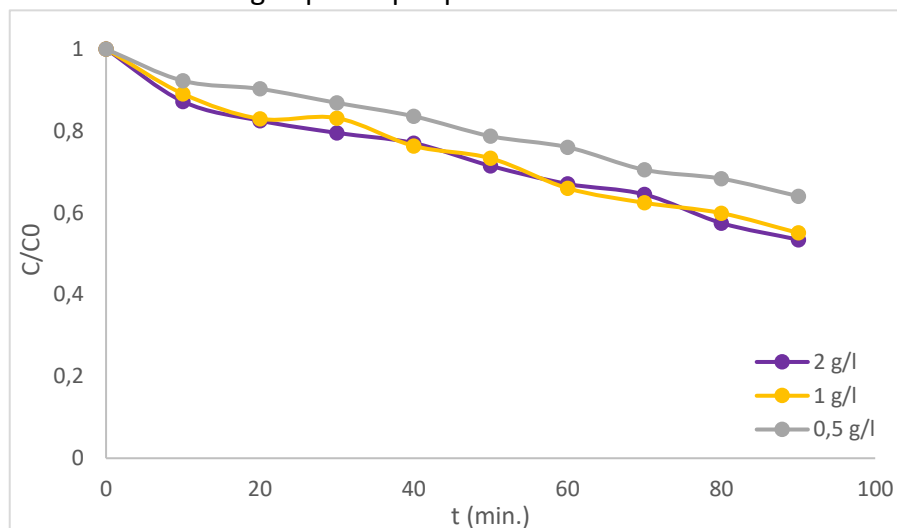
### TiO<sub>2</sub> Hombikat UV-100

Na *Obrázku 19* je znázorněn průběh adsorpce AO II na TiO<sub>2</sub> Hombikat UV-100, která při všech třech navážkách katalyzátoru, tedy 0,5, 1 a 2 g·l<sup>-1</sup>, proběhla v podstatě s nulovou účinností, rozdíl v jednotlivých účinnostech je na úrovni analytické chyby. Je to dáno vlastnostmi tohoto katalyzátoru, které budou diskutovány dále.



Obrázek 19: Adsorpce AO II při různých navážkách TiO<sub>2</sub> UV-100

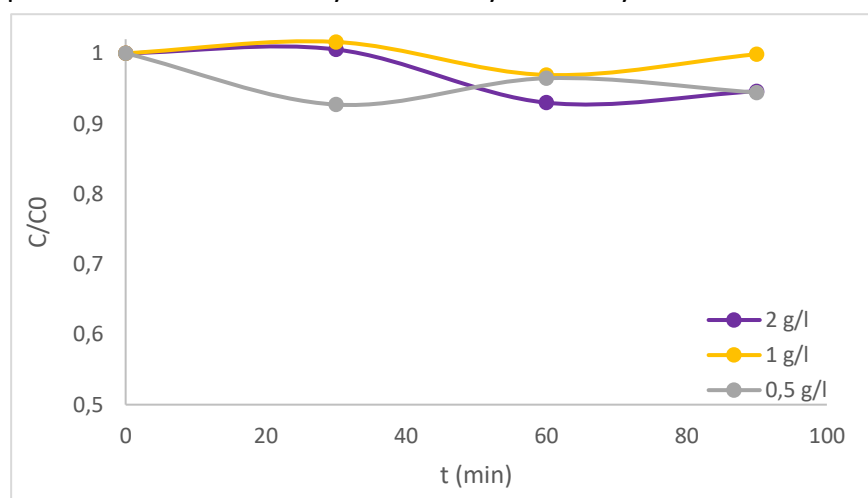
Změna koncentrace AO II v čase, způsobená fotokatalýzou, je na *Obrázku 20*. Účinnost fotodegradace opět závisí na koncentraci katalyzátoru, byť se pro navážku 1 a 2 g·l<sup>-1</sup> téměř nemění. Účinnost byla ve srovnání s ostatními katalyzátory při všech navážkách nízká. V rozmezí těchto koncentrací je optimální navážkou 1 g·l<sup>-1</sup>, jelikož má téměř totožnou rychlost i účinnost jako dvojnásobná dávka UV-100. Z důvodu takto nízkých účinností již nebyla zkoumána účinnost UV-100 v oblasti nižších navážek a při metodě používající DMSO byla zvolena navážka 1 g·l<sup>-1</sup> pouze pro potvrzení této nízké účinnosti.



Obrázek 20: Fotodegradace AO II při různých navážkách TiO<sub>2</sub> UV-100

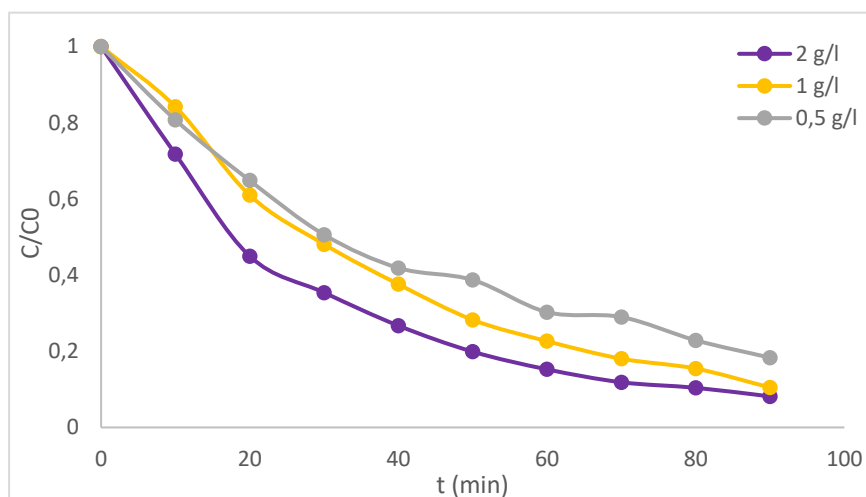
### TiO<sub>2</sub> AV-01

Adsorpce AO II z roztoku o  $c_0 = 32 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  na TiO<sub>2</sub> AV-01 s navážkou 0,5, 1 a 2 g·l<sup>-1</sup> je zobrazena na *Obrázku 21*. Jak je z obrázku patrné, adsorpce na katalyzátor proběhla s nízkou účinností. Je to opět dáno vlastnostmi katalyzátoru, zejména nízkým měrným povrchem částic. Zvláštní průběh v čase může lze vysvětlit analytickou chybou.



Obrázek 21: Adsorpce AO II při různých navážkách TiO<sub>2</sub> AV-01

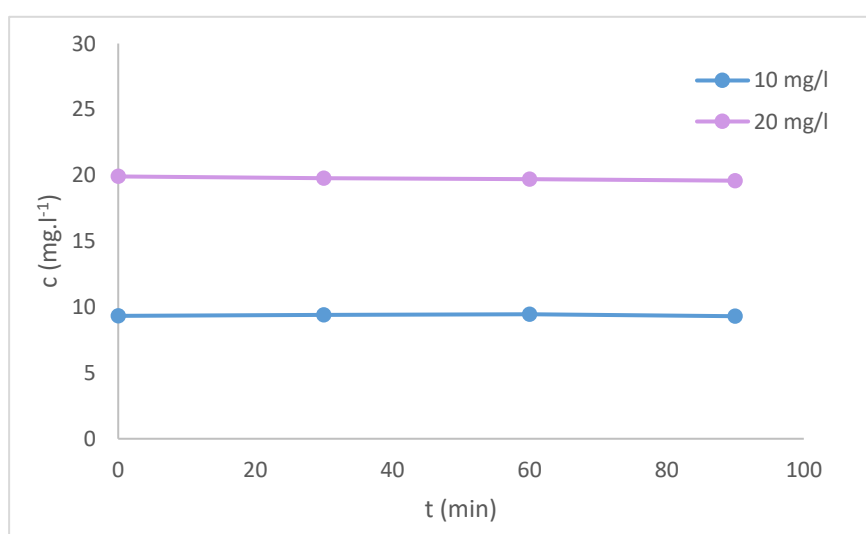
Dále proběhla heterogenní fotokatalýza roztoku AO II, jejíž průběh je vykreslen na *Obrázku 22*. Účinnost stoupala spolu se zvyšující se navázkou fotokatalyzátoru od 81,68 do 91,85 %. Zatímco rozdíl v účinnostech u dvou nejnižších navážek je značný, u dvou nejvyšších už se liší jen nepatrně. Optimální navázkou je  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ .



*Obrázek 22: Fotodegradace AO II při různých navázkách TiO<sub>2</sub> AV-01*

### 6.3 Fotodegradace dimethylsulfoxidu

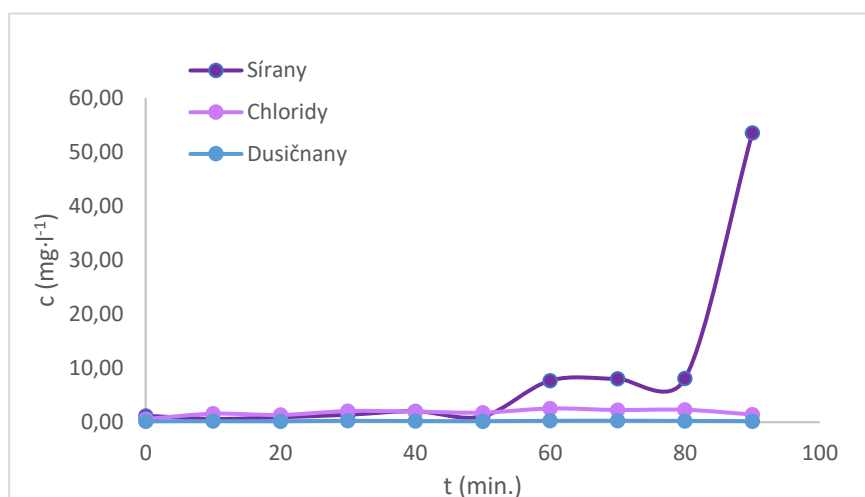
Byla ověřena degradace roztoků DMSO o koncentracích  $10$  a  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  za působení UV záření bez přídavku katalyzátoru. Výsledky této degradace byly vyhodnoceny pomocí HPLC-DAD a jsou zobrazeny na *Obrázku 23*. Vyplyvá z nich, že nedošlo k prakticky žádnému úbytku koncentrace DMSO způsobenému UV zářením a že tedy nebudou následující testy tímto zářením ovlivněny.



*Obrázek 23: Ověření stability DMSO při jeho počáteční koncentraci 10 a 20 mg·l<sup>-1</sup>*

TiO<sub>2</sub> byl nejprve separován z odebraných vzorků filtrováním nylonovým stříkačkovým filtrem o velikosti pórů 0,22 μm, stejně jako v případě AO II, ale ukázalo se, že dochází ke zvýšení koncentrace DMSO ve vzorcích a tím k ovlivnění výsledků. Z tohoto důvodu bylo nakonec k separaci vzorků zvoleno odstřeďování, které je navíc ekonomicky i environmentálně příznivější.

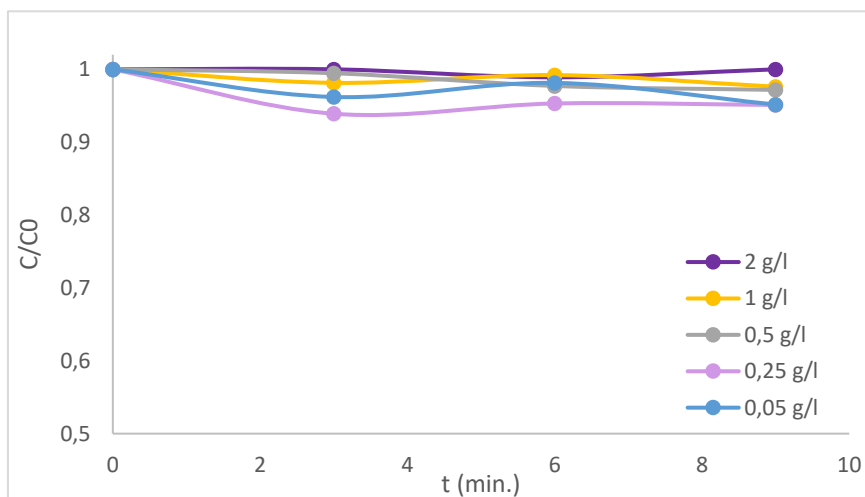
Z počátku byly pomocí iontové chromatografie (IC) vyhodnocovány také vznikající sírany a další případné ionty. Příklad tohoto vyhodnocení pro DMSO o  $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P25 o navážce  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  je na *Obrázku 24*. Z výsledků je zřejmé, že analýza nebyla dalšími ionty ovlivněna. Vzhledem k vysoké časové náročnosti (doba analýzy jednoho vzorku je asi 3x delší než pomocí HPLC/DAD) však od tohoto vyhodnocení bylo dále upuštěno a byl sledován pouze úbytek koncentrace DMSO pomocí HPLC/DAD.



Obrázek 24: Vznikající sírany při fotokatalýze  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  DMSO pomocí  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  TiO<sub>2</sub> P25

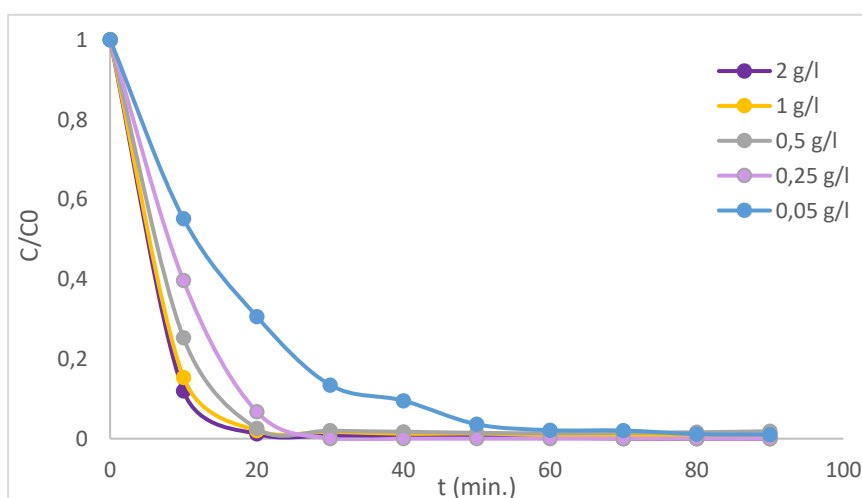
## TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P25

Adsorpce DMSO o  $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při navážkách TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P25 v rozmezí 0,05–2 g·l<sup>-1</sup> se vyvíjela dle *Obrázku 25*. Ačkoli se při jednotlivých koncentracích měnila, při nejvyšší koncentraci neproběhla prakticky vůbec, zatímco při nižších koncentracích byla účinnější. To lze zdůvodnit již výše zmíněnou agregací částic TiO<sub>2</sub> při jeho vyšších koncentracích a tím sníženým specifickým povrchem.



Obrázek 25: Adsorpce DMSO o  $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při různých navážkách TiO<sub>2</sub> P25

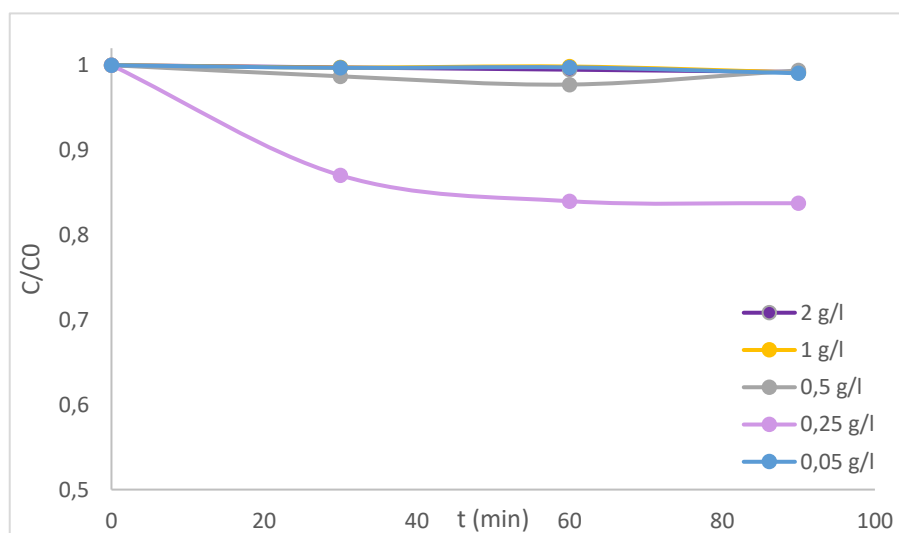
Úbytek koncentrace DMSO o  $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , ke kterému došlo fotokatalytickou degradací, je zobrazen na *Obrázku 26*. Účinnost pro všechny koncentrace se pohybovala okolo 99 % ( $\pm 1$  %), lišila se pouze rychlost degradace. Optimální navážkou je tedy 0,05 g·l<sup>-1</sup>, druhou variantou je navážka 2 g·l<sup>-1</sup> se zkrácením doby celého procesu na pouhých 30 minut, kdy by byla AO II odstraněna s 99% účinností.



Obrázek 26: Úbytek DMSO ( $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) fotokatalýzou při různých navážkách TiO<sub>2</sub> P25

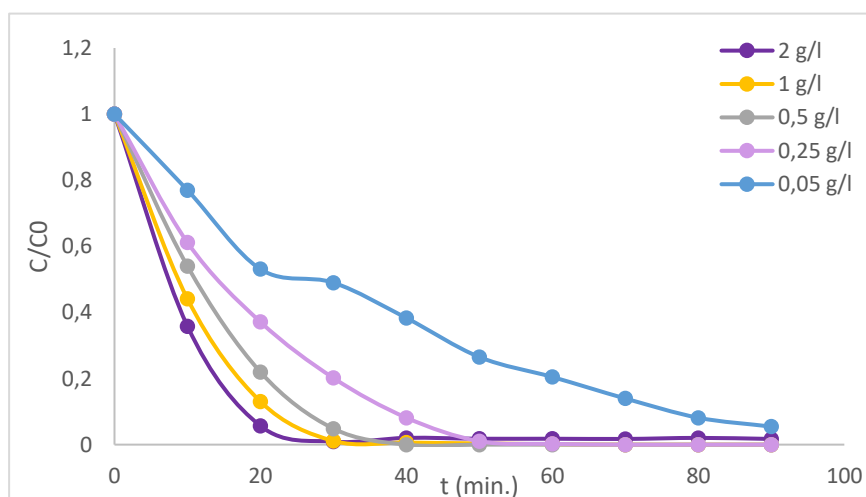


Časový průběh adsorpce DMSO o  $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  na  $\text{TiO}_2$  AEROXIDE® P25 při jeho navážkách od  $0,05 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  do  $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  je zobrazen na *Obrázku 27*. Téměř pro všechny navážky  $\text{TiO}_2$  s výjimkou  $0,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  byla adsorpce zanedbatelná až žádná. Pro navážku  $0,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  lze vysvětlit větší míru adsorpce, stejně jako v předchozích případech, větším specifickým povrchem částic  $\text{TiO}_2$ , což splňuje sice i navážka  $0,05 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , která už je ovšem natolik nízká, že na adsorpci polutantu nemá vliv.



*Obrázek 27: Adsorpce DMSO o  $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při různých navážkách  $\text{TiO}_2$  P25*

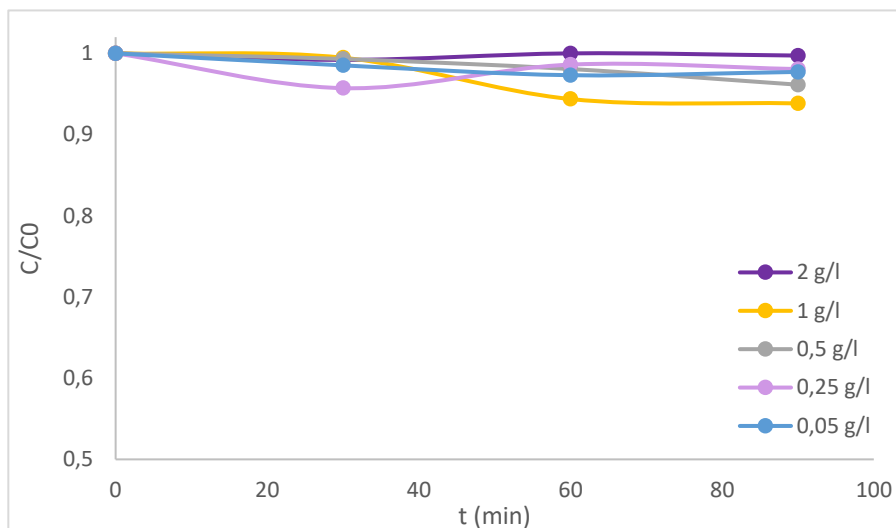
Úbytek koncentrace DMSO o  $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při navážkách  $\text{TiO}_2$  AEROXIDE® P25 od  $0,05$  do  $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  je na *Obrázku 28*. Průběh fotokatalýzy opět závisel na množství katalyzátoru, kdy byl spolu s klesající navážkou pomalejší. Optimální navážkou je v tomto případě  $0,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ .



*Obrázek 28: Úbytek DMSO ( $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) fotokatalýzou při různých navážkách  $\text{TiO}_2$  P25*

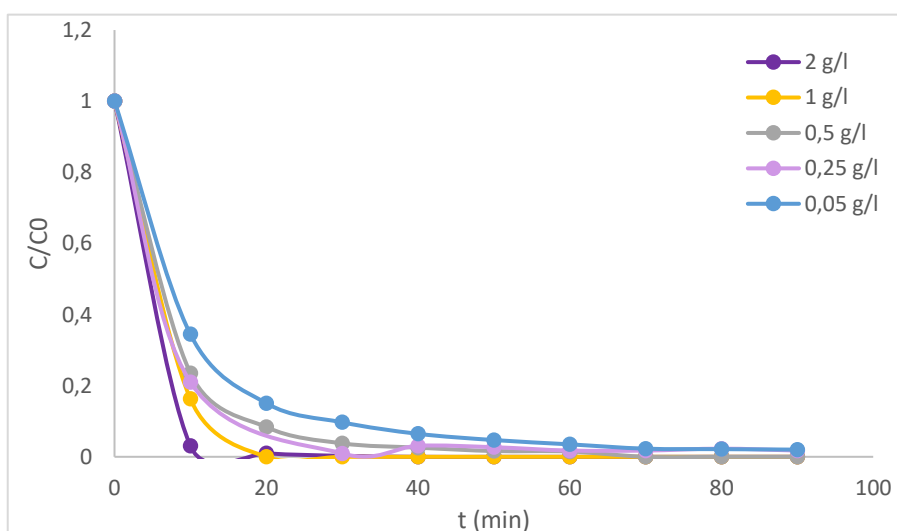
## TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P90

Úbytek koncentrace DMSO o  $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , způsobený adsorpcí, je zobrazen na *Obrázku 29*. Adsorpce proběhla opět s velmi nízkou účinností.



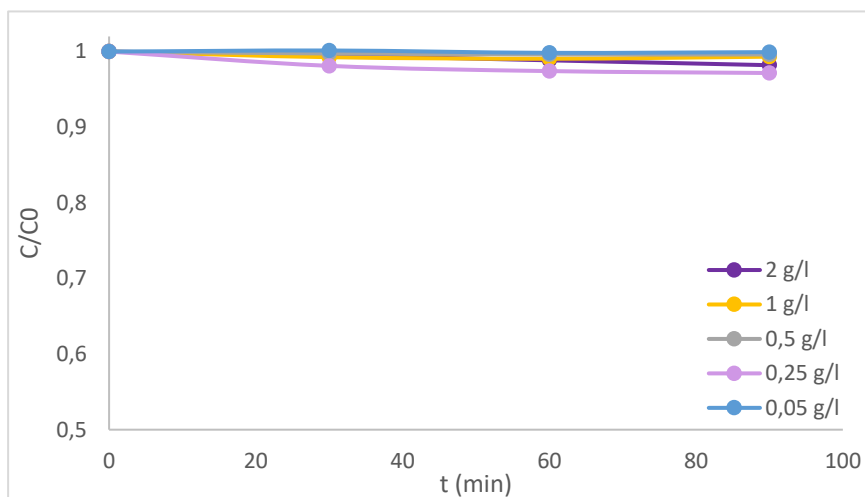
*Obrázek 29: Adsorpce DMSO o  $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při různých navážkách TiO<sub>2</sub> P90*

Úbytek koncentrace DMSO o  $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , způsobený fotodegradací, je zobrazen na *Obrázku 30*. Účinnost opět stoupala se vzrůstající navážkou P90, optimální navážkou je  $0,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , jelikož při ní ještě došlo ke 100% odstranění DMSO. Záleží však na požadované účinnosti, rozdíl účinností oproti nejnižší navážce činí 2 %.



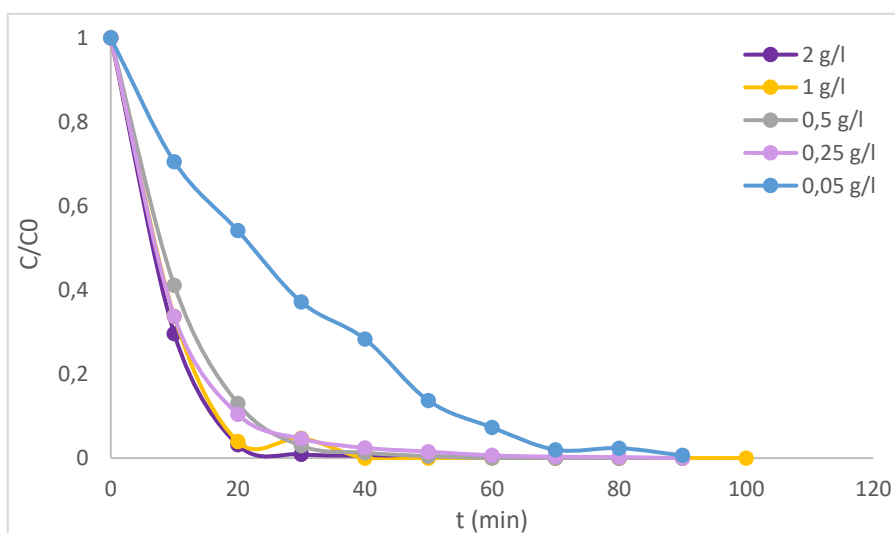
*Obrázek 30: Úbytek DMSO ( $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) fotokatalýzou při různých navážkách TiO<sub>2</sub> P90*

Na *Obrázku 31* je průběh adsorpce DMSO o  $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Nejlépe probíhá opět při koncentraci P90  $0,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  z důvodů již zmíněných výše. Je zvláštní, že adsorpce pro obě koncentrace DMSO probíhala lépe na P25, než na P90, ačkoliv P90 má větší specifický povrch.<sup>75</sup>



*Obrázek 31: Adsorpce DMSO o  $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při různých navážkách  $\text{TiO}_2$  P90*

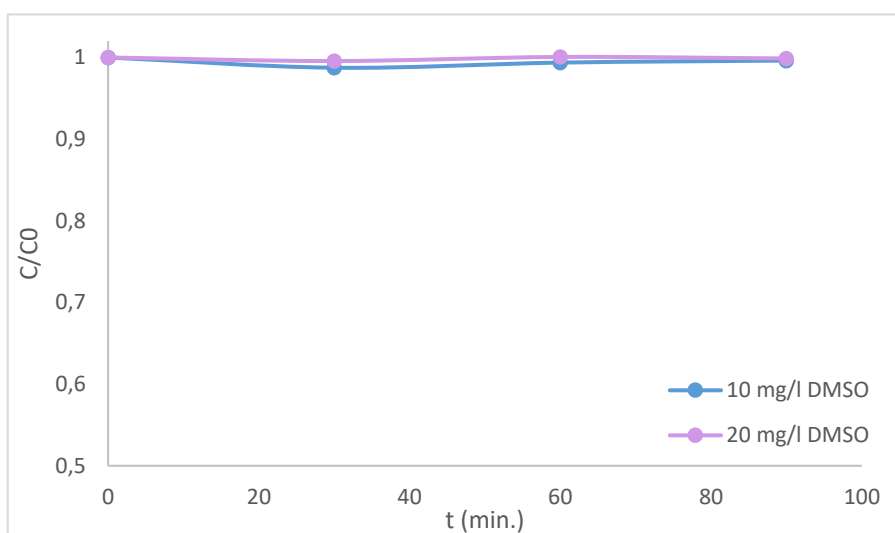
Úbytek koncentrace DMSO o  $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , způsobený fotokatalytickou degradací při různých navážkách  $\text{TiO}_2$  AEROXIDE® P90, je zobrazen na *Obrázku 32*. Za optimální navážku P90 lze opět považovat  $0,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , při které došlo k téměř úplnému odstranění DMSO.



*Obrázek 32: Úbytek DMSO ( $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ) fotokatalýzou při různých navážkách  $\text{TiO}_2$  P90*

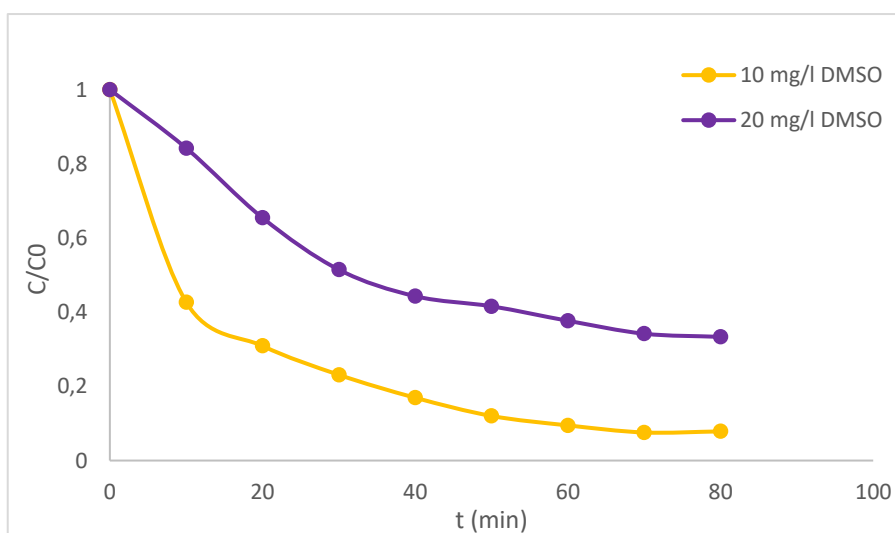
## TiO<sub>2</sub> Hombikat UV 100

Navážka katalyzátoru činila 1 g·l<sup>-1</sup>. Vzhledem k dříve zjištěné nízké účinnosti v porovnání s jinými fotokatalyzátory nebyly zkoumány další navážky a přešlo se k testování jiných katalyzátorů. Nejdříve byla provedena adsorpce DMSO na fotokatalyzátor, jejíž průběh je na *Obrázku 33*, která byla při obou koncentracích DMSO prakticky nulová.



*Obrázek 33: Adsorpce DMSO o různé počáteční koncentraci při navážce TiO<sub>2</sub> UV-100 1 g·l<sup>-1</sup>*

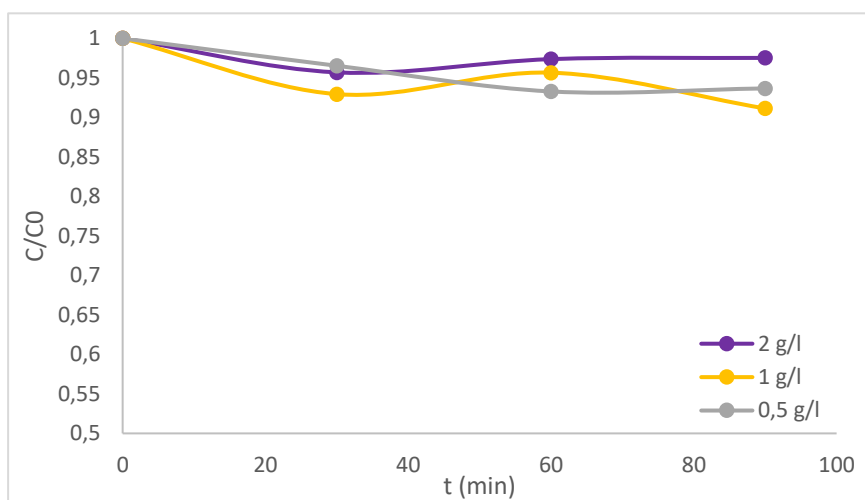
Úbytek koncentrace DMSO, který je na *Obrázku 34*, proběhl s účinností 92,14 % pro 10 mg·l<sup>-1</sup> DMSO a 66,65 % pro 20 mg·l<sup>-1</sup>.



*Obrázek 34: Úbytek DMSO o různé počáteční koncentraci při navážce TiO<sub>2</sub> UV-100 1 g·l<sup>-1</sup>*

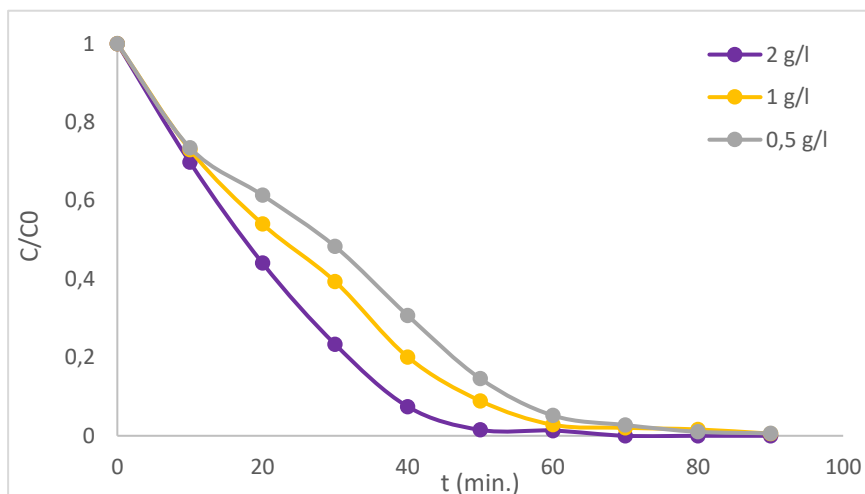
## TiO<sub>2</sub> AV-01

Byla provedena adsorpce DMSO o  $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  na katalyzátor o koncentraci 0,5, 1 a 2  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Výsledky tohoto experimentu jsou vyobrazeny na *Obrázku 35*. Nejhůře proběhla adsorpce při navážce 2  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , což lze zdůvodnit agregací částic TiO<sub>2</sub> a tím sníženým specifickým povrchem.



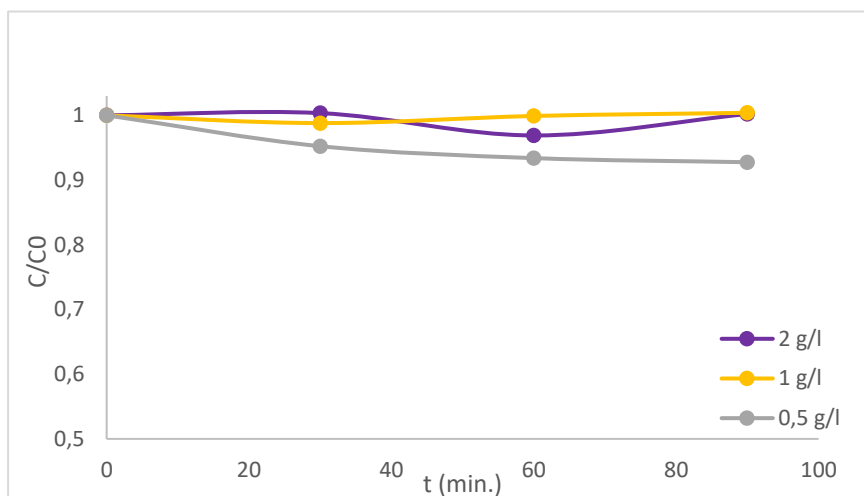
Obrázek 35: Adsorpce DMSO o  $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při různých navážkách TiO<sub>2</sub> AV-01

Úbytek DMSO při jeho počáteční koncentraci 10  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při různých navážkách katalyzátoru TiO<sub>2</sub> AV-01 je zobrazen na *Obrázku 36*. Je z něj patrné, že účinnost odstranění DMSO závisí na koncentraci katalyzátoru. Vzhledem k tomu, že jednotlivé účinnosti se nelišily ani o 1 %, je optimální navážkou 0,5  $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .



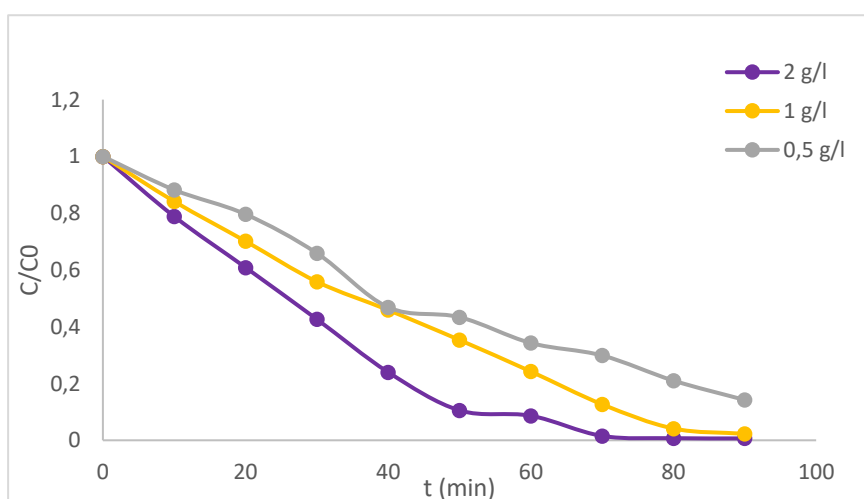
Obrázek 36: Úbytek DMSO o  $c_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při různých navážkách TiO<sub>2</sub> AV-01

Adsorpce DMSO o  $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  na katalyzátor o koncentraci 0,5, 1 a  $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  proběhla tak, jak ukazuje *Obrázek 37*. Tentokrát nejlépe proběhla pro koncentraci  $0,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ .



*Obrázek 37: Adsorpce DMSO o  $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při různých navážkách  $\text{TiO}_2$  AV-01*

*Obrázek 38* ukazuje degradaci DMSO o počáteční koncentraci  $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při různých navážkách  $\text{TiO}_2$  AV-01. Je zřejmé, že průběh degradace je oproti počáteční koncentraci DMSO  $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  pomalejší.

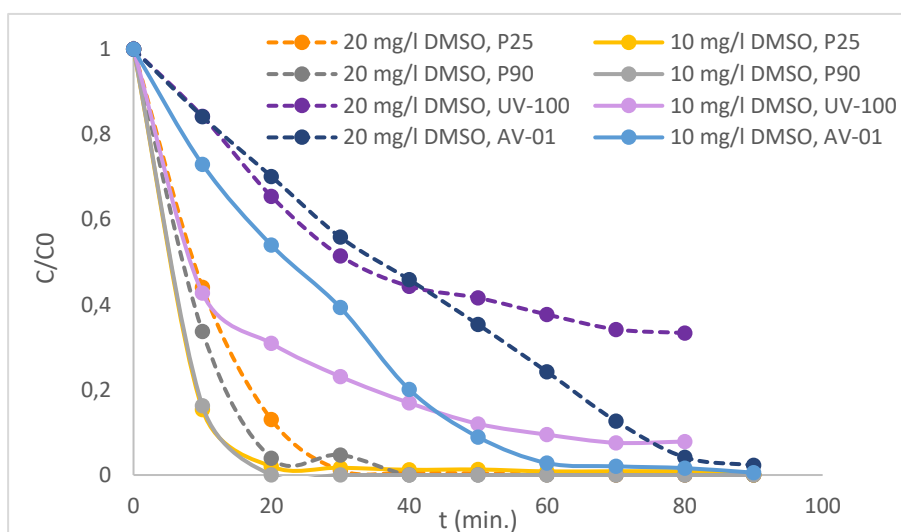


*Obrázek 38: Úbytek DMSO o  $c_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  při různých navážkách  $\text{TiO}_2$  AV-01*

Ačkoli se liší účinnost při koncentracích 0,5 a  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  o necelých 12 %, rozdíl mezi navážkou 1 a  $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  se liší o pouhých 1,61 %. Z toho vyplývá, že použití nejvyšší koncentrace již není tak ekonomicky výhodné, a optimální navážkou  $\text{TiO}_2$  AV-01 je tak  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

### 6.3.1 Porovnání průběhu fotokatalýzy při různých koncentracích dimethylsulfoxidu

Jak bylo zmíněno v teoretické části, obecně lze říci, že s rostoucí koncentrací polutantu se bude účinnost fotokatalýzy snižovat.<sup>31</sup> To potvrzuje i srovnání výsledků jednotlivých experimentů při různé  $c_0$  DMSO při použití stejných podmínek, včetně navážky a druhu katalyzátoru, jako je shrnuto na *Obrázku 39* pro navážku daného katalyzátoru  $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Ve všech případech byl průběh fotokatalýzy rychlejší při nižší koncentraci DMSO. Když totiž dosáhne povrchu fotokatalyzátoru méně molekul DMSO, je katalyzátor schopen více interagovat s fotony a tím tvořit více ROS, které fotokatalýze napomáhají. Obdobné závěry, při použití katalyzátorů  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 a Hombikat UV-100 při použití 0,25, 0,5 a 1 mM roztoku DMSO, publikovali i Abellán a kol.<sup>55</sup> Závislost na počáteční koncentraci polutantu pozorovali také Ray a Chen u fotokatalýzy 4-nitrofenolu při jeho počátečních koncentracích v rozmezí  $10\text{--}120 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .<sup>76</sup> Optimální navážku katalyzátoru tak nelze stanovit obecně, ale musí být stanovena pro přesné podmínky, které mohou fotokatalýzu ovlivnit, včetně druhu a koncentrace polutantu.



Obrázek 39: Porovnání účinnosti při různé  $c_0$  DMSO a navážce  $\text{TiO}_2$   $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$

## 6.4 Porovnání účinností jednotlivých katalyzátorů

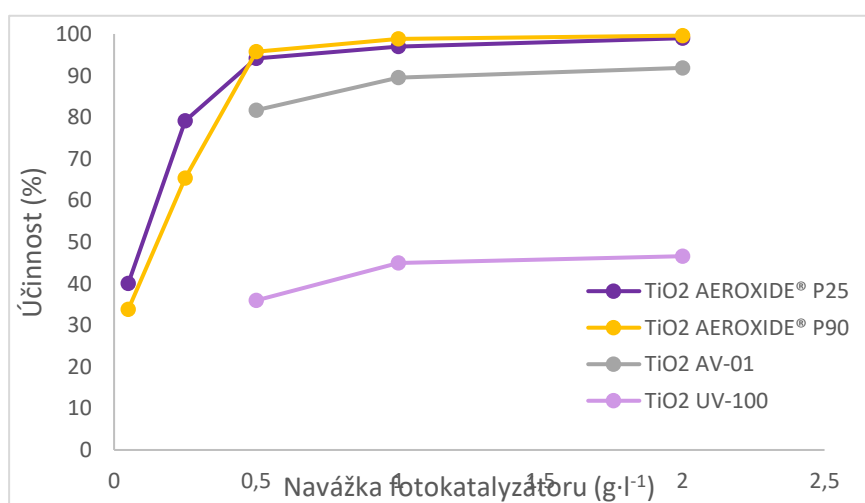
### 6.4.1 Vyhodnocení testů s acid oranží II

Konkrétní výsledky účinnosti odstranění barviva AO II heterogenní fotokatalýzou pro různé katalyzátory a jejich různé navážky lze nalézt v *Tabulce 3*.

*Tabulka 3: Účinnosti fotodegradace AO II*

Katalyzátor	Účinnost fotodegradace AO II (%)				
TiO <sub>2</sub> AEROXIDE® P25	98,98	96,94	94,15	79,13	40,05
TiO <sub>2</sub> AEROXIDE® P90	99,61	98,84	95,71	65,37	33,81
TiO <sub>2</sub> AV-01	91,85	89,51	81,68	-	-
TiO <sub>2</sub> UV-100	46,58	44,93	35,94	-	-
Navážka (g·l <sup>-1</sup> )	2	1	0,5	0,25	0,05

Na *Obrázku 41* je zobrazena grafická souvislost těchto účinností. Nejlepší účinnosti při koncentracích katalyzátoru v rozmezí 0,05–0,25 g·l<sup>-1</sup> dosahuje TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P25, za ním je TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P90. Další dva katalyzátory nebyly v této oblasti měřeny. V oblasti koncentrací 0,5–2 g·l<sup>-1</sup> má však nejlepší účinnost již TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P90 s rozdílem maximálně 1,9 % oproti TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P25. Poté následuje pokles až o 12,47 % (pro 0,5 g·l<sup>-1</sup>) účinnosti katalyzátoru TiO<sub>2</sub> AV-01 a výrazný skok TiO<sub>2</sub> UV-100, který v účinnosti oproti TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P90 klesl více než dvojnásobně. Tato zjištění jsou v souladu s jinými výzkumy porovnávající tyto katalyzátory, které však používaly odlišné modelové polutanty, než AO II<sup>55,75,77</sup> a které budou dále diskutovány v kapitole 6.4.2.



*Obrázek 40: Porovnání účinností fotokatalytické degradace při různých navážkách katalyzátorů*



#### 6.4.2 Vyhodnocení testů s dimethylsulfoxidem

Z účinností shrnutých v *Tabulce 4* je patrné, že výsledky jsou obdobné jako u testu provedeném s AO II a neúčinnějším katalyzátorem pro obě koncentrace DMSO je při navážkách 0,5–2 g·l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P90, v oblasti 0,25–0,05 g·l<sup>-1</sup> pak TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P25. Třetím neúčinnějším katalyzátorem je TiO<sub>2</sub> AV-01 a posledním, opět se skokovým rozdílem v účinnostech, je TiO<sub>2</sub> Hombikat UV-100, který byl sice pro fotokatalýzu DMSO použit pouze při navážce 1 g·l<sup>-1</sup>, ale vzhledem k výraznému rozdílu v účinnostech při této navážce oproti ostatním katalyzátorům i vzhledem k testům s AO II a k samotným vlastnostem UV-100, diskutovaných níže, se dá předpokládat, že by byla jeho účinnost skokově výrazně i při jiných navážkách.

*Tabulka 4: Účinnost fotodegradace DMSO*

Katalyzátor	Účinnost (%)					C <sub>0</sub> , DMSO (mg·l <sup>-1</sup> )
	2	1	0,5	0,25	0,05	
TiO <sub>2</sub> AEROXIDE® P25	100	99,94	98,13	100	99,00	10
	98,27	100	100	100	94,55	20
TiO <sub>2</sub> AEROXIDE® P90	100	100	100	100	97,98	10
	100	100	100	99,94	99,38	20
TiO <sub>2</sub> AV-01	100	99,45	99,37	-	-	10
	99,33	97,72	85,79	-	-	20
TiO <sub>2</sub> Hombikat UV-100	-	78,73	-	-	-	10
	-	66,65	-	-	-	20
<b>Navážka (g·l<sup>-1</sup>)</b>	<b>2</b>	<b>1</b>	<b>0,5</b>	<b>0,25</b>	<b>0,05</b>	

Abellán a kol. také porovnávali fotokatalýzu DMSO na katalyzátorech TiO<sub>2</sub> Degussa P25 a TiO<sub>2</sub> Hombikat UV-100, kdy fungoval lépe první z nich.<sup>55</sup> Doudrick a kol. porovnávali TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P25, TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P90 a TiO<sub>2</sub> Hombikat UV-100 pro odstraňování NO<sub>3</sub><sup>-</sup> z vod fotokatalytickou redukcí.<sup>75</sup> Rozdílnou účinnost těchto katalyzátorů lze zdůvodnit jejich odlišnými vlastnostmi. Zatímco P25 a P90 jsou směsí anatasu a rutilu v různém poměru, AV-01 a UV-100 obsahují pouze anatas. UV-100 má také větší sklon tvořit agregáty. TiO<sub>2</sub> P90 a P25 jsou si velmi podobné a liší se zejména velikostí částic a svým měrným povrchem, který je cca 104 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> pro P90, 51 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> pro P25 a 11 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup> pro AV-01. Větší měrný povrch u P90 znamená větší počet aktivních míst. Nicméně to není hlavní faktor ovlivňující fotokatalýzu,

vzhledem k tomu, že UV-100 má měrný povrch zhruba  $403 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  a přesto je nejméně účinný. U vícefázových katalyzátorů, jako jsou P25 a P90, dochází totiž mnohem méně k rekombinacím. Dalším rozdílem je tvar částic. Částice UV-100 jsou spíše sférické, zatímco částice ostatních katalyzátorů jsou svaštělé a mají lépe definovanou krystalickou strukturu.<sup>55,75,77</sup>

## 6.5 Stanovení zeta potenciálu a velikosti částic

*Tabulka 5* shrnuje výsledky měření  $\zeta$ -potenciálu a velikosti částic pro jednotlivé fotokatalyzátory. Jedná se vždy o průměr hodnot, kdy bylo provedeno 10 měření jednoho vzorku 2x.

Z uvedených směrodatných odchylek lze odvodit, že přístroj měl obzvláště při vyšších koncentracích problém s měřením. Při koncentracích nad  $0,25 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  docházelo téměř okamžitě k sedimentaci částic  $\text{TiO}_2$  a také k jejich agregaci, takže výsledky pro tuto oblast jsou zkresleny. S jistotou lze však říci, že se se zvyšující koncentrací katalyzátorů snižuje jejich stabilita a tím se snižuje také měrný povrch částic, což má na průběh fotokatalýzy negativní vliv. To vysvětluje, proč se prakticky u všech experimentů liší dvě nejvyšší navážky málo nebo vůbec (dalším důvodem by mohl být zhoršený prostup UV záření v důsledku vysoké koncentrace  $\text{TiO}_2$ ). Rovněž tím lze vysvětlit zhoršenou adsorpci obou modelových polutantů při vyšších navážkách katalyzátorů.

Tabulka 5: Zeta potenciál a velikost částic katalyzátoru TiO<sub>2</sub> AEROXIDE® P25

Navážka (g·l <sup>-1</sup> )	Zeta potenciál (mV)	Směrodatná odchylka (mV)	Velikost částic (nm)	Směrodatná odchylka (nm)	
0,05	-16,4	2,35	3554	606,7	TiO <sub>2</sub> P25
0,25	-13,6	0,839	4896	1042	
0,5	-4,79	4,6	5743	2010	
1	-2,85	2,5	5199	2093	
2	-2,85	2,03	5182	1615	
0,05	-9,46	4,02	1613	159,9	TiO <sub>2</sub> P90
0,25	-5,49	2,01	8137	2213	
0,5	-2,73	2,74	6420	2719	
1	-4,27	2,79	5651	2175	
2	14,1	2,57	4464	1262	
0,05	-12,8	1,08	561	33,15	TiO <sub>2</sub> UV-100
0,25	-16,5	3,49	1884	521,9	
0,5	-15,9	2,25	1576	132,8	
1	-15,1	4,67	1102	87,35	
2	-0,05	0,129	653,7	25,87	
0,05	-23,2	0,758	401,8	19,54	TiO <sub>2</sub> AV-01
0,25	-30,1	2,19	340,6	9,635	
0,5	-19,3	1,39	247	3,616	
1	0,179	0,599	155,7	2,511	
2	0,0823	0,548	101,4	1,459	

## Závěr

Diplomová práce se zabývala heterogenní fotokatalýzou a jejím využitím v čištění vod. V teoretické části práce byly nejdříve diskutovány základní mechanismy a souvislosti, dále byly popsány možné materiály (se zaměřením na nejčastěji používaný  $\text{TiO}_2$ ) a konkrétní aplikace fotokatalýzy. V druhé polovině teoretické části byly uvedeny faktory ovlivňující fotokatalytický proces a dále byly rozebrány metody testování fotokatalyzátorů. Ne všechny tyto metody jsou vhodné pro testování fotokatalytické účinnosti čištění polutantů z vod, proto byla pozornost zaměřena na dvě normované metody, používající methylenovou modř a dimethylsulfoxid, a na metodu používající acid oranž II.

V experimentální části byly na základě literární rešerše vybrány tyto tři metody, z nichž se hned z počátku ukázala metoda používající methylenovou modř jako nevhodná, jelikož docházelo k její degradaci již samotným UV zářením. Dále tak byly použity zbývající dvě metody. Metoda používající acid oranž II byla vyhodnocována UV-Vis spektrofotometricky. Ukázala se jako vhodná, jednoduchá a nenáročná, není však bohužel normovaná. Metoda používající dimethylsulfoxid byla vyhodnocována pomocí HPLC-DAD a IC. Pro vysokou časovou náročnost IC bylo však od analýzy produktů a iontů upuštěno. Oproti normě byla také zkrácena doba celého procesu, která se ukázala při daných podmínkách jako dostačující. Metoda je sice oproti metodě používající acid oranž II přesnější a propracovanější, ale je velice časově náročná.

Testovány byly čtyři druhy katalyzátorů:  $\text{TiO}_2$  AEROXIDE® P25,  $\text{TiO}_2$  AEROXIDE® P90,  $\text{TiO}_2$  Hombikat UV-100 a  $\text{TiO}_2$  AV-01. Vždy byla nejprve provedena adsorpce modelového polutantu na katalyzátor, aby se zjistilo, zda fotokatalýzu neovlivňuje, většinou však měla zanedbatelný vliv. Důležitým faktorem ovlivňujícím fotokatalýzu je jeho navážka, jejíž vliv byl u jednotlivých katalyzátorů zkoumán. Jako výsledek byla pro dobu 90 minut vyhodnocena optimální navážka a byl vybrán nejlepší katalyzátor. Tím byl u obou použitých metod v rozmezí koncentrací  $0,05\text{--}0,25 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  P25 a pro oblast navážek  $0,5\text{--}2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{TiO}_2$  P90. Optimální navážky se pohybovaly v rozmezí  $0,05\text{--}1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ . U metody používající dimethylsulfoxid byl pozorován také vliv koncentrace polutantu, kdy se ukázalo, že se zvyšující se koncentrací polutantu dochází ke zpomalení průběhu fotokatalýzy. Dále byla měřena velikost částic a jejich zeta potenciál, které s fotokatalytickou účinností také souvisí.

## Zdroje

1. SÁNCHEZ-QUILES, D. a Tovar-Sánchez, A. Sunscreens as a Source of Hydrogen Peroxide Production in Coastal Waters. *Environmental Science & Technology*. 2014, **48**(16), 9037–9042. DOI: 10.1021/es5020696.
2. YADAV, G., GADIPELLY, Ch., PÉREZ-GONZÁLEZ, A., ORTIZ, I., IBÁÑEZ, R. RATHOD V. K., a MARATHE, K. V. Pharmaceutical Industry Wastewater: Review of the Technologies for Water Treatment and Reuse. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014, **53**(29), 11571-11592. DOI: 10.1021/ie501210j.
3. SCHWARZENBACH, R. P., ESCHER, B. I., FENNER, K., HOFSTETTER, T. B., JOHNSON, T. A., VON GUNTEN, U. a WEHRLI, B. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science*. 2016, **313**(5790), 1072-1077. DOI: 10.1126/science.1127291.
4. MARCI, G. a PALMISANO, L. *Heterogeneous Photocatalysis: Relationships with Heterogeneous Catalysis and Perspectives*. 1. Elsevier, 2019, s. 2–6. ISBN 978-0-444-64015-4.
5. BARAKAT, M. A. a KUMAR., R. *Photocatalytic Activity Enhancement of Titanium Dioxide Nanoparticles: Degradation of Pollutants in Wastewater*. Springer science+Business media, 2015, s. 1–23. ISBN 978-3-319-24271-2.
6. MARIN, L. M., SANTOS-JUANES, L., ARQUES, A., AMAT, A. M., a MIRANDA, M. A. Organic Photocatalysts for the Oxidation of Pollutants and Model Compounds. *Chemical reviews*. 2012, **112**(3), 1710–1750. DOI: dx.doi.org/10.1021/cr2000543.
7. AMETA, R. a AMETA, S. C. *Photocatalysis: Principles and Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2016, 1–30, 201–216. ISBN 978-1-4822-5493-8.
8. ANDREW, W. *Heterogeneous Nanocomposite-Photocatalysis for Water Purification*. Oxford: Elsevier, 2015, s. 4–21. ISBN 978-0-323-39310-2.
9. PILLAI, S. C., ETACHERI, V., DI VALENTIN, C., SCHNEIDER, J. a BAHNEMANN, D. Visible-light activation of TiO<sub>2</sub> photocatalysts: Advances in theory and experiments. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2015, **25**, 1–29. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>.
10. DE LASA, H., SERRANO, B. a SALAICES, M. *Photocatalytic Reaction Engineering*. Springer science+Business media, 2005, s. 2. ISBN 0-387-23450-0.
11. GHOSH, S. *Visible-Light-Active Photocatalysis: Nanostructured Catalyst Design, Mechanisms, and Applications*. 1. John Wiley, 2018, 486–495; 505–507. ISBN 978-3-527-80814-4.
12. OPPENLÄNDER, T. *Photochemical Purification of Water and Air: Advanced Oxidation Processes (AOPs) - Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. John Wiley, 2007, s. 11–12. ISBN 3-527-30563-7.
13. OHAMA, Y. a VAN GEMERT, D. *Application of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials: State-of-the-Art Report of the RILEM Technical Committee 194-TDP*. Springer science+Business media, 2011, s. 6. ISBN 978-94-007-1297-3.
14. DEY, T. *Nanotechnology for Water Purification*. Boca Raton: BrownWalker Press, 2012, s. 148. ISBN 978-1-61233-619-0.
15. SCHNEIDER, J., BAHNEMANN, D., LI PUMA, G. a DIONYSIOU, D. D. *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*. Royal Society of Chemistry, 2016, s. 40–48. ISBN 978-1-78262-233-8.

16. DUŠEK, L. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické Listy*. 2010, **104**, 846–854.
17. CORONADO, J. M., FRESNO, F., HERNÁNDEZ-ALONSO, M. D. a PORTELA, R. *Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications*. Springer science+Business media, 2013, s. 35–125. ISBN 978-1-4471-5061-9.
18. *Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.: Příloha č. 1, část A.*, 2004.
19. POUX, M., COGNET, P. a GOURDON, Ch. *Green Process Engineering From Concepts to Industrial Applications*. CRC press: Taylor & Francis group, 2015, s. 367–400. ISBN 978-2-10-051605-6.
20. HASHIMOTO, K., IRIE, H. a FUJISHIMA, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2005, **44**(12), 8269–8285.
21. ULLAH, D. a DUTTA, J. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, **156**(1–3), 194–200. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.033>.
22. WOLD, A. Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub>. *Chemistry of materials*. 1993, **5**(3), 280–283. DOI: 10.1021/cm00027a008.
23. XU, N., SHI, Z., FAN, Y., DONG, J. SHI, J. a HU, M. Z. C. Effects of Particle Size of TiO<sub>2</sub> on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Suspensions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1999, **38**(2), 373–379. DOI: 10.1021/ie980378u.
24. FU, H., TIAN, Ch., ZHANG, Q., WU, A., JIANG, M., LIANG, Z. a JIANG, B. Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation. *Chemical Communications*. **48**, 2858–2860. DOI: 10.1039/C2CC16434E.
25. DANESHVAR, N., SALARI, D. a KHATAEE, A. R. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003, **157**(1), 111–116. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00015-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00015-7).
26. ARAMI, M., NIKAZAR, M. a SHAFAEI, A. *Desalination*. **252**(1–3), 8–16. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.008>.
27. KANSAL, S., SINGH, M. a SUD, D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. *Journal of Hazardous Materials*. 2007, **141**(3), 581–590. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.035>.
28. MURUGESAN, V., SAKTHIVEL, S., NEPPOLIAN, B., SHANKAR, M. V., ARABINDOO, B. a PALANICHAMY, M. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. 2003, **77**(1), 65–82.
29. DODD, A., MCKINLEY, A. J., SAUNDERS, M. a TSUZUKI, T. *Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide*. 2006, **8**(1), 43–51. DOI: 10.1007/s11051-005-5131-z.
30. HERMANN, J. M. Titania-based true heterogeneous photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research*. 2012, **19**(9), 3655–3665. DOI: 10.1007/s11356-011-0697-8.
31. KUMAR, A. a PANDEY, G. A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials. *Material Science & Engineering International*

- Journal*. 2017, **1**(3), 106–114. DOI: 10.15406/mseij.2017.01.00018.
32. MAURINO, V., PELLEGRINO, F., PELLUTIÈ, L., SORDELLO, F., MINERO, C., ORTEL, E. a HODOROABA, V. D. Influence of agglomeration and aggregation on the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2017, **216**, 80–87. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.046>.
  33. WIESNER, M., JASSBY, D. a BUDARZ, J. F. Impact of Aggregate Size and Structure on the Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticles. *Environmental Science & Technology*. 2012, **46**(13), 6934–6941. DOI: [dx.doi.org/10.1021/es202009h](https://doi.org/10.1021/es202009h).
  34. SHAW, D. *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*. 4. Eastbourne: Butterworth-Heinemann, 1992, s. 185–186. ISBN 0-7506-1182-0.
  35. POSPÍŠIL, J. *Charakterizace mikrodisperzních soustav – zeta potenciál a viskozita*. 2012. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava.
  36. HALMANN, M. M. *Photodegradation of Water Pollutants*. CRC press: Taylor & Francis group, 1996, s. 15–31. ISBN 0-8493-2459-9.
  37. BIRDI, K. *Surface and Colloid Chemistry: Principles and Applications*. CRC press: Taylor & Francis group, 2010, s. 169–172. ISBN 978-1-4200-9503-6.
  38. TANAKA, K., CAPULE, M. F. V. a TERUAKI, H. Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action. *Chemical Physics Letters*. 1991, **187**(1–2), 73–76. DOI: [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(91\)90486-S](https://doi.org/10.1016/0009-2614(91)90486-S).
  39. MONLLOR-SATOCA, D., GÓMEZ, R., GONZÁLEZ-HIDALGO, M. a SALVADOR, P. The “Direct–Indirect” model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface. *Catalysis Today*. 2007, **129**(1–2), 247–255. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.08.002>.
  40. FOX, M. A. a DULAY, M. T. Heterogeneous Photocatalysis. *Chemical reviews*. 1993, **93**(1), 371–357. DOI: 10.1021/cr00017a016.
  41. AKPAN, U. a HAMEED, B. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, **170**(2–3), 520–529. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.039>.
  42. SAQUIB, M., TARIQ, M. A., FAISAL, M. a MUNEER, M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Desalination*. 2008, **219**(1–3), 301–311.
  43. SU, C., HONG, B. Y. a TSENG, C. M. Sol–gel preparation and photocatalysis of titanium dioxide. *Catalysis Today*. 2004, **96**(3), 119–126. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.132>.
  44. SUN, J., QUIAO, L., SUN, S. a WANG, G. Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> catalysts under visible light and sunlight irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, **155**(1–2), 312–319.
  45. HUANG, M., XU, Ch., WU, Z., HUANG, Y., LIN, J. a WU, J. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite. *Dyes and Pigments*. 2008, **77**(2), 327–334. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.01.026>.
  46. CHAO-HAI, W., XIN-HU, T., JIE-RONG, L. a SHU-YING, T. Preparation, characterization and photocatalytic activities of boron and cerium-codoped TiO<sub>2</sub>. *Journal of Environmental Sciences*. 2007, **19**(1), 90–96. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(07\)60015-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(07)60015-1).

47. HUAN, Y., XUXU, Z., ZHONGYI, Y., FENG, T., BEIBEI F., a KESHAN, H. Preparation of Nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticle Catalyst and Its Catalytic Activity under Visible Light. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2007, **15**(6), 802–807. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60006-3](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60006-3).
48. JARDIM, W., KIWI, J., ZHIYONG, Y., et al. ZnSO<sub>4</sub>–TiO<sub>2</sub> doped catalyst with higher activity in photocatalytic processes. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007, **76**(1–2), 185–195.
49. HSIEH, Y. H., LIU, CH. CH., LAI, P. F., LI, CH. H. a KAO, CH. L. Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO<sub>2</sub> process. *Dyes and Pigments*. 2006, **68**(2–3), 191–195. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.12.002>.
50. TALEBIAN, N. a NILFOROUSHAN, M. R. Comparative study of the structural, optical and photocatalytic properties of semiconductor metal oxides toward degradation of methylene blue. *Thin Solid Films*. 2010, **518**(8), 2210–2215. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.07.135>.
51. STAFFORD, U., GRAY, K. A. a KAMAT, P. V. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol: The Effects of Varying TiO<sub>2</sub> Concentration and Light Wavelength. *Journal of Catalysis*. 1997, **167**(1), 25–32. DOI: <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1511>.
52. MILLS, A., HILLS, C. a ROBERTSON, P. K. J. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2012, **237**, 7–23. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.02.024>.
53. ISO 10678: 2010, Fine ceramics, advanced technical ceramics – determination of photocatalytic activity of surfaces in an aqueous medium by degradation of methylene blue. 2010. 1–18.
54. ISO 10676: 2010; Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for water purification performance of semiconducting photocatalytic materials by measurement of forming ability of active oxygen. 2010. 1–11.
55. ABELLÁN, M. N., DILLERT, R., GIMÉNEZ, J. a BAHNEMANN, D. Evaluation of two types of TiO<sub>2</sub>-based catalysts by photodegradation of DMSO in aqueous suspension. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009, **202**(2–3), 164–171. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.11.020>.
56. CHANGLIN, Y., WANQIN, Z., JIMMYC, Y., FANGFANG, C. a XIN, X. Thermal Stability, Microstructure and Photocatalytic Activity of the Bismuth Oxybromide Photocatalyst. *Chinese Journal of Chemistry*. 2012, **30**(3), 721–726. DOI: 10.1002/cjoc.201280018.
57. TANG, J., YE, J., ZOU Z. a YIN, J. Photocatalytic degradation of methylene blue on CaIn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> under visible light irradiation. *Chemical Physics Letters*. 2003, **382**(1–2), 175–179. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2003.10.062>.
58. MORI, M., MASE, A., SUGITA, T., IWAMOTO, S., TOKUTOME, T., KATAYAMA, K. a ITABASHI, H. Study of vanadium-modified N/Si co-doped TiO<sub>2</sub> in aqueous solution and its photocatalytic activity. *Chemical Engineering Journal*. 2013, **225**, 440–446. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.101>.
59. MILLS, A. An overview of the methylene blue ISO test for assessing the activities of photocatalytic films. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012, **128**, 144–149. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.019>.
60. YAN, X., OHNO, T., NISHIJIMA, K., ABE R. a OHTANI, B. Is methylene blue an appropriate substrate for a photocatalytic activity test? A study with visible-light



- responsive titania. *Chemical Physics Letters*. 2006, **429**, 606–610. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.08.081>.
61. MORI, M., TANAKA, K., TAODA, H., IKEDO M. a ITABASHI, H. Ion-exclusion/adsorption chromatography of dimethylsulfoxide and its derivatives for the evaluation to quality-test of TiO<sub>2</sub>-photocatalyst in water. *Talanta*. 2006, **70**(1), 169–173. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.02.001>.
  62. MILLS, A., WELLS, N., MACKENZIE, J. a MACDONALD, G. Kinetics of reduction of a resazurin-based photocatalytic activity ink. *Catalysis Today*. 2017, **281**(1), 14–20. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.045>.
  63. MILLS, A. a MCGRADY, M. A study of new photocatalyst indicator inks. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008, **193**(1–3), 228–236. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.06.029>.
  64. KONSTANTINOOU, I. I. a ALBANIS, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2004, **49**(1), 1–14. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>.
  65. STYLIDI, M., KONDARIDES, D. I. a VERYKIOS, X. E. Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004, **47**(3), 189–201. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.014>.
  66. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. CID=11315, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11315> (2019)
  67. JUN, L., YAN, L., LONG, P., HONGFEI, L., XINGWEI, C. a YUHUA, G. *Method for acid orange II dye wastewater treatment based on iron-carbon micro-electrolysis technology*. Čína. CN103288183B. 2014.
  68. SU, M., HE, CH., SHARMA, V. K., ASI, M. A., XIA, D., LI, X. Z., DENG H. a XIONG Y. Mesoporous zinc ferrite: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/visible light. *Journal of Hazardous Materials*. 2012, **211–212**, 95–103. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.006>.
  69. YU, CH., YANG, K., SHU, Q., CYU, J. a CAO, F. Preparation of WO<sub>3</sub>/ZnO Composite Photocatalyst and Its Photocatalytic Performance. *Chinese Journal of Catalysis*. **34**(3–4), 555–565 [cit. 2019-05-15]. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60212-4](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60212-4).
  70. PENG, F., HUANG, L., WANG, H., YU, H. a LI, Z. Preparation and characterization of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub> nano–nano heterostructure photocatalysts. *Catalysis Communications*. 2009, **10**(14), 1839–1843. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2009.06.011>.
  71. National Center for Biotechnology Information. PubChem Database. CID=135442941, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/135442941> (2019)
  72. KIRIAKIDOU, F., KONDARIDES, D. I. a VERYKIOS, X. E. The effect of operational parameters and TiO<sub>2</sub>-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes. *Catalysis Today*. 1999, **54**(1), 119–130. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00174-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00174-1).
  73. ZHU, X., ZHANG, J. a CHEN F. Hydrothermal synthesis of nanostructures Bi<sub>12</sub>TiO<sub>20</sub> and their photocatalytic activity on acid orange 7 under visible light. *Chemosphere*. 2010, **78**(11), 1350–1355. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.01.002>.
  74. POULIOS, I., BETIANU, C., CALIMAN, F. A., GAVRILESCU, M., CRETESCU, I. a COJOCARU, C. Response surface methodology applied for Orange II photocatalytic degradation in

- TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2008, **83**(11), 1454–1465. DOI: <https://doi.org/10.1002/jctb.1973>.
75. DOUDRICK, K., MONZÓN, O., MANGONON, A., HRISTOVSKI K. a WESTERHOFF, P. Nitrate Reduction in Water Using Commercial Titanium Dioxide Photocatalysts (P25, P90, and Hombikat UV100). *Journal of Environmental Engineering*. 2012, **138**(8), 852–861. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)EE.1943-7870.0000529](https://doi.org/10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000529).
76. RAY, A. K. a CHAN, D. Photodegradation kinetics of 4-nitrophenol in TiO<sub>2</sub> suspension. *Water Research*. 1998, **32**(11), 3223–3234. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00118-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00118-3).
77. BAUDYS, M., ZLÁMAL, M., KRÝSA, J., JIRKOVSKÝ, J. a KLUSON, P. Notes on heterogeneous photocatalysis with the model azo dye acid orange 7 on TiO<sub>2</sub>. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2012, **106**(2), 297–311. DOI: [10.1007/s11144-012-0438-0](https://doi.org/10.1007/s11144-012-0438-0).

## Údaje pro knihovnickou databázi

Název práce	Vliv použitého katalyzátoru na účinnost heterogenní fotokatalýzy
Autor práce	Adéla Puškáčová
Obor	Ochrana životního prostředí
Rok obhajoby	2019
Vedoucí práce	Ing. Jiří Palarčík, Ph.D.
Konzultant práce	Ing. Marek Smolný
Anotace	<p>Tato diplomová se zabývá testováním fotokatalyzátorů. Literární rešerše pojednává o heterogenní fotokatalýze a katalyzátorech, pozornost je ale zaměřena zejména na faktory, které fotokatalýzu ovlivňují, a na metody, kterými se katalyzátory testují. Cílem experimentální části bylo zjistit vliv různých katalyzátorů na účinnost tohoto procesu. Byly zvoleny tři metody, díky kterým poté bylo možné porovnat účinnosti čtyř katalyzátorů TiO<sub>2</sub>. Nejúčinnějším katalyzátorem pro oblast navážek 0,05–0,25 g·l<sup>-1</sup> byl TiO<sub>2</sub> P25 a pro 0,5 –2 g·l<sup>-1</sup> TiO<sub>2</sub> P90. Optimální navážky pro proces trvající 90 minut se pohybovaly v rozmezí 0,05–1 g·l<sup>-1</sup>. U disperzí použitých katalyzátorů byla také stanovena velikost částic a zeta potenciál.</p>
Klíčová slova	Fotokatalýza, oxid titaničitý, acid oranž, dimethylsulfoxid, methylenová modř, UV záření