

UNIVERZITA PARDUBICE
FAKULTA CHEMICKO – TECHNOLOGICKÁ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2025

Natálie Tesařová

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko – technologická

Vliv druhu fotokatalyzátoru na účinnost fotokatalytické degradace
Diplomová práce

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Natálie Tesařová**
Osobní číslo: **C23303**
Studijní program: **N0711A130013 Chemické a procesní inženýrství**
Specializace: **Ochrana životního prostředí**
Téma práce: **Vliv druhu fotokatalyzátoru na účinnost fotokatalytické degradace**
Zadávající katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši zaměřenou na problematiku fotokatalýzy a její využití zejména v oblasti ochrany životního prostředí. V rámci rešerše se zaměřte také na faktory, které fotokatalýzu ovlivňují.
2. V laboratorních podmínkách alespoň na 3 různých druzích fotokatalyzátoru experimentálně ověřte vliv druhu fotokatalyzátoru na účinnost degradačního procesu. Experimentálně ověřte také vliv dalších faktorů, jako je např. množství použitého fotokatalyzátoru a intenzita osvětlení.
3. Výsledky experimentů vhodným způsobem zpracujte, proveďte jejich diskusi a kritické zhodnocení.
4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací v platném znění.

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

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jiří Palarčík, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **5. února 2025**
Termín odevzdání diplomové práce: **9. května 2025**

prof. Ing. Petr Němec, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Liběna Tetřevová, Ph.D. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 5. února 2025

Prohlašuji:

Práci s názvem Vliv druhu fotokatalyzátoru na účinnost fotokatalytické degradace 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., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, 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.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 30.04.2025

Jméno a příjmení autora v.r.

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.

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu práce Ing. Jiřímu Palarčíkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a čas, který mi věnoval při vypracování mé diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Jiřímu Cuhorkovi, Ph.D. a Mgr. Jitce Turanové za jejich pomoc, odborné konzultace a podporu během mého výzkumu. Zvláštní poděkování patří mé rodině a blízkým, kteří mi byli po celou dobu studia a psaní této práce morální oporou a poskytovali mi potřebné zázemí.

ANOTACE

Diplomová práce se zabývá studiem vlivu druhu použitého fotokatalyzátoru na účinnost fotokatalytické degradace. Teoretická část práce shrnuje základní principy heterogenní fotokatalýzy, vlastnosti oxidu titaničitého jako klíčového fotokatalyzátoru a faktory ovlivňující účinnost tohoto procesu, jako je například charakteristika světelného zdroje, koncentrace katalyzátoru a polutantu, teplota a přítomnost dalších látek v reakčním médiu.

V rámci experimentální části práce pak byly provedeny experimenty testující vliv různých faktorů na proces fotokatalýzy. Bylo testováno, jak různé typy fotokatalyzátorů na bázi oxidu titaničitého ovlivňují rychlost a účinnost rozkladu modelových znečišťujících látek, konkrétně methylenové modři a dimethylsulfoxidu. Z testovaných fotokatalyzátorů byly nejúčinnější dva s označením P25 a AV01, jako nejméně vhodný pro aplikace ve vodném prostředí byl z testovaných fotokatalyzátorů vyhodnocen PRETIOX CG100.

KLÍČOVÁ SLOVA

Fotokatalýza; fotokatalyzátor; oxid titaničitý; čištění vody; methylenová modř; dimethylsulfoxid.

TITLE

Effect of photocatalyst type on the efficiency of photocatalytic degradation

ANNOTATION

The thesis deals with the study of the influence of the type of photocatalyst used on the efficiency of photocatalytic degradation. The theoretical part of the thesis summarizes the basic principles of heterogeneous photocatalysis, the properties of titanium dioxide as a key photocatalyst and the factors affecting the efficiency of this process, such as the characteristics of the light source, the concentration of catalyst and pollutant, temperature and the presence of other substances in the reaction medium.

The experimental part of the work then included experiments testing the influence of various factors on the photocatalysis process. It was tested how different types of titanium dioxide-based photocatalysts affect the rate and efficiency of degradation of model pollutants, namely methylene blue and dimethyl sulfoxide. Of the photocatalysts tested, the two most effective were P25 and AV01, while PRETIOX CG100 was evaluated as the least suitable for applications in aqueous environments.

KEYWORDS

Photocatalysis; photocatalyst; titanium dioxide; water purification; methylene blue; dimethyl sulfoxide.

OBSAH

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK	12
SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK	15
ÚVOD	16
1. TEORETICKÁ ČÁST.....	17
1.1 FOTOKATALÝZA	17
1.1.1 <i>Princip</i>	17
1.1.2 <i>Historie</i>	18
1.1.3 <i>Využití a aplikace</i>	19
1.2 FOTOKATALYZÁTORY	22
1.2.1 <i>Oxid titaničitý</i>	23
1.2.2 <i>Oxid zinečnatý</i>	26
1.2.3 <i>Oxid wolframový</i>	27
1.2.4 <i>Vanadičnan bismutitý</i>	27
1.2.5 <i>Modifikace fotokatalyzátorů</i>	28
1.3 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ FOTOKATALÝZU A JEJÍ ÚČINNOST	29
1.3.1 <i>Teplota</i>	29
1.3.2 <i>Přítomnost aniontů</i>	31
1.3.3 <i>Forma a množství katalyzátoru</i>	32
1.3.4 <i>Hodnota pH</i>	33
1.3.5 <i>Koncentrace znečišťujících látek</i>	34
1.3.6 <i>Světelné záření</i>	36
1.4 NORMOVANÉ METODY TESTOVÁNÍ FOTOKATALYZÁTORŮ	37
1.4.1 <i>ISO 10676</i>	37
1.4.2 <i>ISO 10678</i>	38
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
2.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	40
2.2 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	40
2.3 KALIBRAČNÍ KŘIVKY	41
2.3.1 <i>Kalibrační křivka pro methylenovou modř</i>	42
2.3.2 <i>Kalibrační křivka pro dimethylsulfoxid</i>	42
2.3.3 <i>Kalibrační křivka pro methansulfonovou kyselinu</i>	43
2.3.4 <i>Kalibrační křivka síranů</i>	44
2.4 POSTUP STANOVENÍ INTENZITY UV ZÁŘENÍ	45
2.4.1 <i>Měření s methylenovou modří</i>	45
2.4.2 <i>Měření s dimethylsulfoxidem</i>	46
2.5 VLIV POUŽITÉHO MÉDIA	47
2.5.1 <i>Měření prováděné s redestilovanou vodou</i>	48
2.5.2 <i>Měření prováděné s kohoutkovou vodou</i>	48
2.6 VLIV VYBRANÝCH IONTŮ NA PRŮBĚH FOTOKATALÝZY	48
2.7 OPTIMALIZACE KONCENTRACE FOTOKATALYZÁTORU	49
2.7.1 <i>Měření s methylenovou modří</i>	50
2.7.2 <i>Měření s dimethylsulfoxidem</i>	50
2.8 VLIV INTENZITY MÍCHÁNÍ	52
2.9 VLIV KONCENTRACE POLUTANTU.....	53
2.10 CHARAKTERIZACE POUŽITÝCH FOTOKATALYZÁTORŮ.....	54
3 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	55
3.1 STANOVENÍ OPTIMÁLNÍ INTENZITY UV ZÁŘENÍ	55
3.2 SROVNÁNÍ VLIVU POUŽITÉHO MÉDIA.....	61
3.3 VYHODNOCENÍ VLIVU ANIONTŮ NA ÚČINNOST FOTOKATALÝZY	65
3.4 TESTOVÁNÍ OPTIMÁLNÍ KONCENTRACE FOTOKATALYZÁTORU	71

3.5	VLIV INTENZITY MÍCHÁNÍ	79
3.6	VLIV KONCENTRACE POLUTANTU	81
4	ZÁVĚR.....	85
5	POUŽITÁ LITERATURA.....	87
	SEZNAM PŘÍLOH	95

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obrázek 1: Mechanismus fotokatalýzy.....	18
Obrázek 2: Fotokatalytická degradace 15 kontaminantů po 1. cyklu (vlevo) a po 5. cyklu (vpravo).....	20
Obrázek 3: Krystalická struktura oxidu titaničitého	23
Obrázek 4: Množství článku o fotokatalýze v průběhu let a pro srovnání počet článků o fotokatalýze s využitím titanové běloby	25
Obrázek 5: Vliv teploty na účinnost fotokatalýzy	29
Obrázek 6: Aparatura.....	41
Obrázek 7: Kalibrační křivka pro MM	42
Obrázek 8: Kalibrační křivka pro DMSO stanovena na HPLC.....	43
Obrázek 9: Kalibrační křivka pro MSA.....	44
Obrázek 10: Kalibrační křivka pro sírany.....	45
Obrázek 11: Degradace MM v závislosti na použité intenzitě UV záření (AV01, PRETIOX CG100).....	56
Obrázek 12: Degradace MM v závislosti na použité intenzitě záření (UV100, P25).....	56
Obrázek 13: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu AV01 a intenzity UV záření č. 1 a vznik meziproduktů a produktů reakce	57
Obrázek 14: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu AV01 a intenzity UV záření č. 2 a vznik meziproduktů a produktů reakce	57
Obrázek 15: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu AV01 a intenzity UV záření č. 3 a vznik meziproduktů a produktů reakce	57
Obrázek 16: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu P25 a intenzity UV záření č. 1 a vznik meziproduktů a produktů reakce	58
Obrázek 17: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu P25 a intenzity UV záření č. 2 a vznik meziproduktů a produktů reakce.....	58
Obrázek 18: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu AV01 a intenzity UV záření č. 2 a vznik meziproduktů a produktů reakce	58
Obrázek 19: Fotokatalytická degradace MM na základě vlivu použitého média a intenzity UV záření (AV01)	62
Obrázek 20: Fotokatalytická degradace MM na základě vlivu použitého média a intenzity UV záření (P25).....	63
Obrázek 21: Fotokatalytická degradace MM na základě vlivu použitého média a intenzity UV záření (PRETIOX – CG100).....	63
Obrázek 22: Fotokatalytická degradace MM na základě vlivu použitého média a intenzity UV záření (UV100)	64
Obrázek 23: Vliv uhličitánů na fotokatalytickou degradaci MM za použití fotokatalyzátoru typu P25	67
Obrázek 24: Vliv síranů na fotokatalytickou degradaci MM za použití fotokatalyzátoru typu P25	67
Obrázek 25: Vliv koncentrace katalyzátoru na degradaci MM (AV01, CG100).....	72
Obrázek 26: Vliv koncentrace katalyzátoru na degradaci MM (UV100, P25)	72
Obrázek 27: Vliv koncentrace polutantu na fotokatalytickou degradaci MM (AV01)	82
Obrázek 28: Vliv koncentrace polutantu na fotokatalytickou degradaci MM (P25).....	82
Obrázek 29: Vliv koncentrace polutantu na fotokatalytickou degradaci MM (UV100)	83

Obrázek 30: Vliv koncentrace polutantu na fotokatalytickou degradaci MM (PRETIOX – CG100).....	83
--	----

Tabulka 1: Porovnání vlastností rutilu a anatasu	24
Tabulka 2: Použité chemikálie.....	40
Tabulka 3: Přístrojové vybavení.....	41
Tabulka 4: intenzita UV záření.....	45
Tabulka 5: Experimentální podmínky při optimalizaci UV záření a sledování vlivu použitého média (měření s MM)	46
Tabulka 6: Experimentální podmínky při optimalizaci intenzity UV záření při měření s DMSO	47
Tabulka 7: Nastavené experimentální podmínky pro sledování vlivu aniontů, optimalizaci koncentrace fotokatalyzátoru a sledování vlivu počáteční koncentrace polutantu (měření s MM)	49
Tabulka 8: Nastavené experimentální podmínky pro optimalizaci koncentrace fotokatalyzátoru (měření s DMSO)	51
Tabulka 9: Nastavené experimentální podmínky pro optimalizaci intenzity míchání (měření s MM)	53
Tabulka 10: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu UV100, různých intenzit UV záření a vznik meziproduktů a produktů reakce	59
Tabulka 11: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu PRETIOX – CG100, různých intenzit UV záření a vznik meziproduktů a produktů reakce	60
Tabulka 12: Rychlostní konstanty degradace MM pro vliv intenzity záření (AV01, PRETIOX – CG100).....	61
Tabulka 13: Rychlostní konstanty degradace MM pro vliv intenzity záření (P25, UV100)....	61
Tabulka 14: Rychlostní konstanty degradace MM ovlivněné vlivem použitého média (AV01, PRETIOX – CG100).....	65
Tabulka 15: Rychlostní konstanty degradace MM ovlivněné vlivem použitého média (P25, UV100)	65
Tabulka 16: Vliv přítomnosti aniontů na fotokatalytickou degradaci MM za použití fotokatalyzátoru typu AV01	68
Tabulka 17: Vliv přítomnosti aniontů na fotokatalytickou degradaci MM za použití fotokatalyzátoru typu P25	69
Tabulka 18: Rychlostní konstanty degradace MM ovlivněné přítomností aniontu (AV01)	70
Tabulka 19: Rychlostní konstanty degradace MM ovlivněné přítomností aniontu (P25).....	70
Tabulka 20: Vliv koncentrace katalyzátoru na degradaci DMSO (AV01).....	74
Tabulka 21: Vliv koncentrace katalyzátoru na degradaci MM (P25).....	75
Tabulka 22: Vliv koncentrace katalyzátoru na degradaci MM (UV100)	76
Tabulka 23: Vliv koncentrace katalyzátoru na degradaci MM (CG100)	77
Tabulka 24: rychlostní konstanty degradace modelových látek s různými koncentracemi fotokatalyzátoru (AV01, CG100)	78
Tabulka 25: rychlostní konstanty degradace modelových látek s různými koncentracemi fotokatalyzátoru (UV100, P25).....	79
Tabulka 26: Vliv intenzity míchání na fotokatalytickou degradaci MM.....	80
Tabulka 27: Rychlostní konstanty degradace MM pro různé intenzity míchání.....	81

Tabulka 28: rychlostní konstanty fotokatalytické degradace MM v závislosti na koncentraci polutantu	84
--	----

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

ACN – acetonitril

AOP – pokročilé oxidační procesy (Advanced Oxidation Processes)

BET – Brunauer-Emmett-Teller (metoda stanovení měrného povrchu)

CB – vodivostní pás (conduction band)

ČOV – čistírna odpadních vod

DAD – diode array detector (detektor s diodovým polem)

DMSO – dimethylsulfoxid

h^+ – kladně nabitá díra

HDPE – vysokohustotní polyethylen

HPLC – vysokotlaká kapalinová chromatografie (High-Performance Liquid Chromatography)

IC – iontová chromatografie

ISO – International Organization for Standardization (Mezinárodní organizace pro normalizaci)

IUPAC – Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (International Union of Pure and Applied Chemistry)

λ – vlnová délka

KK – kalibrační křivka

MF – mobilní fáze

MM – methylenová modř

MO – methyloranž

MSA – methansulfonová kyselina

OV – odpadní vody

PP zkušavka – polypropylenová zkušavka

PZC – izoelektrický bod (point of zero charge)

RO – reverzní osmoza

ROS – reaktivní formy kyslíku (reactive oxygen species)

rpm – otáčky za minutu (revolutions per minute)

UV – ultrafialové záření (ultra violet)

VB – valenční pás (valence band)

VOC – těkavé organické látky (volatile organic compound)

$\cdot OH$ – hydroxylový radikál

ÚVOD

Znečištění životního prostředí, zejména vodních zdrojů, patří mezi nejpálčivější problémy současného světa. Neustálý nárůst spotřeby chemických látek v průmyslu, zemědělství i domácnostech vede k uvolňování různorodých polutantů do přírodních ekosystémů. Mezi tyto škodlivé látky patří zejména organické sloučeniny, které se obtížně biologicky odbourávají a mohou mít toxické, karcinogenní nebo endokrinně disruptivní účinky. Tradiční metody čištění odpadních vod, jako jsou filtrace, sedimentace či biologické procesy, často nejsou dostatečně účinné při odstraňování těchto perzistentních kontaminantů. V důsledku toho se stále více pozornosti obrací k pokročilým oxidačním procesům (AOPs – Advanced Oxidation Processes), mezi nimiž zaujímá významné místo fotokatalýza.

Fotokatalýza je proces, při kterém dochází k urychlení fotochemické reakce za přítomnosti katalyzátoru aktivovaného světelným zářením, obvykle v oblasti UV nebo viditelného spektra. Tento mechanismus umožňuje generaci reaktivních forem kyslíku, zejména hydroxylových radikálů ($\bullet\text{OH}$), které jsou schopné účinně rozkládat široké spektrum organických polutantů až na konečné produkty, jako je oxid uhličitý a voda. Hlavní výhodou fotokatalytických procesů je jejich vysoká účinnost, relativně nízká energetická náročnost a možnost využití slunečního záření jako obnovitelného zdroje energie. Klíčovým faktorem ovlivňujícím efektivitu fotokatalytických reakcí je druh použitého fotokatalyzátoru. Nejčastěji využívaným materiálem je oxid titaničitý, zejména ve formě jeho krystalických modifikací anatasu a rutilu. V posledních letech však roste zájem o modifikace TiO_2 a alternativní materiály s cílem zlepšit absorpci světla v oblasti viditelného spektra, zvýšit separaci fotogenerovaných nosičů náboje a tím celkovou účinnost fotokatalytického procesu.

Z praktického hlediska je zkoumání účinnosti různých fotokatalyzátorů klíčové nejen pro optimalizaci laboratorních podmínek, ale především pro budoucí aplikaci těchto procesů v reálných čistících technologiích. S rostoucím tlakem na udržitelnost a ochranu vodních zdrojů je potřeba hledat nové metody, které budou efektivní, ekonomické a zároveň šetrné k životnímu prostředí. Fotokatalýza má v tomto směru značný potenciál, a právě proto je cílem této práce přispět k hlubšímu pochopení faktorů, které ovlivňují její účinnost.

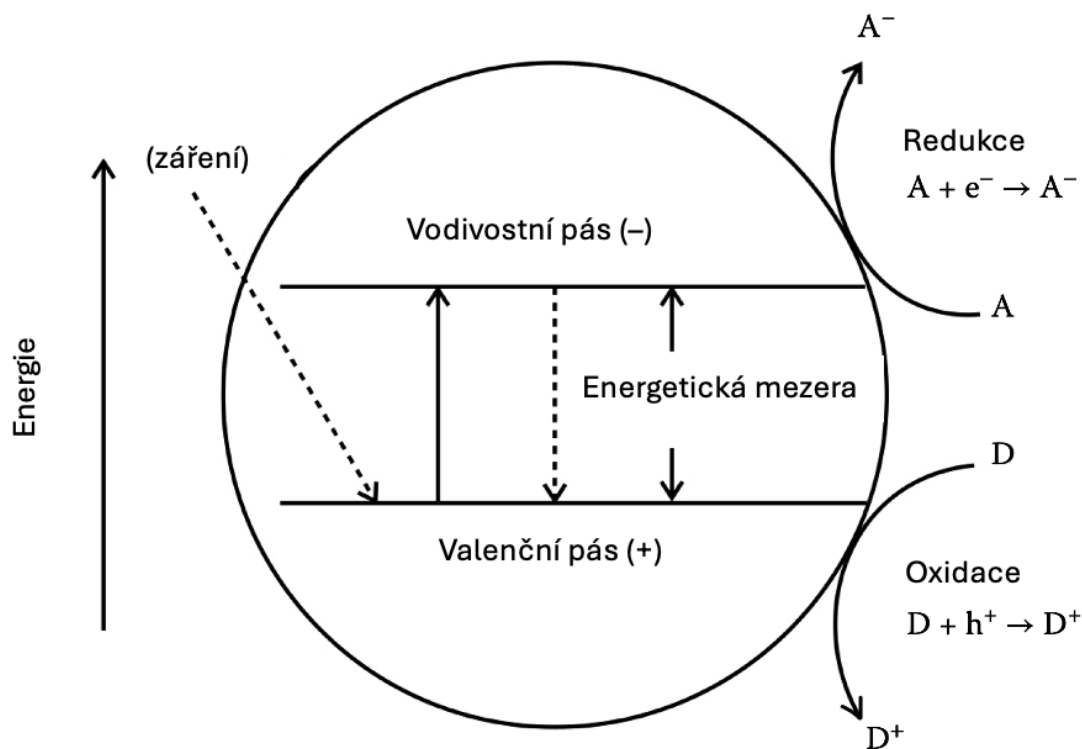
1. TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Fotokatalýza

1.1.1 Princip

Slovo fotokatalýza pochází z řečtiny a je složeno ze dvou slov. Prvním je foto (z řečtiny „phos“, které znamená světlo) a katalýza (z řečtiny „katalyo“, které znamená rozkládat). Dle Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry) se jedná o pojem pro reakci probíhající za přítomnosti polovodiče a světla [1]. Polovodič je zároveň katalyzátorem urychlujícím reakci a často se jedná o oxid kovu [2]. Fotokatalýza se řadí mezi pokročilé oxidační procesy (AOP – Advanced Oxidation Processes), které představují inovativní metody pro odstranění kontaminantů z vody a vzduchu. Tyto techniky využívají vysokou reaktivitu hydroxylových radikálů ($\cdot\text{OH}$), což je činí efektivními při degradaci širokého spektra organických látek. Mezi další významné procesy spadající do kategorie AOP, patří například Fentonova oxidace, oxidace ozonem či fotolýza s peroxidem vodíku a UV zářením. Techniky AOP mají několik společných rysů. Jedná se například o vysokou reaktivitu hydroxylových radikálů, které jsou schopné oxidovat široké spektrum organických sloučenin, nízkou selektivitu a provoz za normálních podmínek (zejména tlak a teplota), což usnadňuje jejich aplikaci v praxi [3, [4]. Fotokatalýza se dělí na dvě hlavní kategorie: homogenní a heterogenní. Heterogenní fotokatalýza je častěji využívána a nachází uplatnění v mnoha oblastech. V rámci tohoto procesu dochází k reakci na rozhraní mezi pevným fotokatalyzátorem a kapalnou fází obsahující reaktanty i produkty reakce. Mezi nejběžněji používané fotokatalyzátory patří chalkogeny přechodných kovů, které se osvědčily svou účinností. Oproti tomu u homogenní fotokatalýzy se reaktanty i fotokatalyzátor nacházejí ve stejné fázi. V této kategorii fotokatalyzátorů se často používají koordinační sloučeniny, barviva nebo přírodní pigmenty. Obě formy fotokatalýzy nabízejí zajímavé možnosti pro aplikace v oblasti ochrany životního prostředí a energetiky [5].

Princip fotokatalýzy spočívá v aktivaci polovodiče neboli v tomto případě fotokatalyzátoru pomocí záření s vhodnou vlnovou délkou. Když je fotokatalyzátor vystaven světlu této specifické vlnové délky, dochází k excitaci elektronu, který se přesune z valenčního pásu (VB – valence band) do vodivostního pásu (CB – conduction band). Tím se ve valenčním pásu vytvoří elektronová vakance neboli kladně nabitá díra, která umožňuje oxidaci. Excitovaný elektron ve vodivostním pásu může být využit naopak k redukci [1].



Obrázek 1: Mechanismus fotokatalýzy, upraveno autorem [5]

1.1.2 Historie

Objevení fotokatalýzy je datováno od konce 18. století do počátku století 19. V tomto období provedli první objevy Johann Wilhelm Ritter a Alexandr-Edmond Becquerel. V případě Rittera se jednalo o světlem indukovanou tvorbu H_2 z vody pomocí $AgCl$. Při expozici chloridu stříbrného světelnému záření dochází k jeho postupnému tmavnutí, které je způsobeno fotoredukci $AgCl$ na elementární stříbro. V rámci tohoto procesu dochází také k fotochemicky indukované disociaci vody, přičemž je uvolňován molekulární vodík. Oproti tomu Becquerel objevil fotovoltaiický efekt, kdy určité materiály produkovaly elektrický proud, jestliže byly vystaveny světlu [6]. Mezi dalšími významnými osobnostmi, které přispěly k rozvoji fotokatalýzy, byli Alexander Stoletov a Ferdinand Braun. Ti se zaměřili na zkoumání fotovodivosti selenu a dalších materiálů, čímž obohatili naše porozumění vztahu mezi absorpcí světla a chemickými reakcemi v pevných materiálech [7]. V polovině 20. století došlo k zásadnímu pokroku ve výzkumu fotokatalýzy, zejména s nástupem polovodičových fotokatalyzátorů. Průlomový objev v této oblasti učinili v roce 1972 Akira Fujishima a Kenichi Honda, kteří prokázali, že oxid titaničitý vystavený ultrafialovému záření vykazuje fotokatalytické vlastnosti. Ve svém experimentu použili fotoanodu z titanové běloby (v rutilové modifikaci) a platinovou pomocnou elektrodu. Tento jev, dnes známý jako Honda-Fujishima efekt, ukázal, že oxid titaničitý dokáže rozkládat vodu na vodík a kyslík. Mechanismus tohoto

procesu spočívá ve vzniku párů elektron – díra v důsledku excitace TiO_2 UV zářením. Elektrony jsou přeneseny na platinovou katodu, kde redukují vodíkové ionty na molekulární vodík. Díry v TiO_2 současně oxidují vodu za vzniku kyslíku. Tento objev měl zásadní význam pro další výzkum a praktické využití fotokatalýzy, zejména v souvislosti s možnostmi přeměny sluneční energie na chemickou nebo elektrickou energii [6].

Od té doby výzkum fotokatalyzátorů neustále pokračuje, což otevírá nové možnosti jejich aplikace v různých oborech. Současné studie se zaměřují na zvyšování účinnosti a selektivity fotokatalytických procesů, stejně jako na zajištění jejich udržitelnosti. Tímto způsobem se usiluje o optimalizaci těchto technologií pro široké spektrum praktických využití [8].

Zároveň roste i publikační zájem o fotokatalýzu, a to zejména v posledním desetiletí. Zatímco například v roce 2010 bylo publikováno 187 článků zabývajících se touto problematikou, v roce 2017 jejich počet vzrostl 8x na číslo 1496 publikací. V roce 2023 bylo vydáno 2908 vědeckých publikací zabývajících se fotokatalýzou [9].

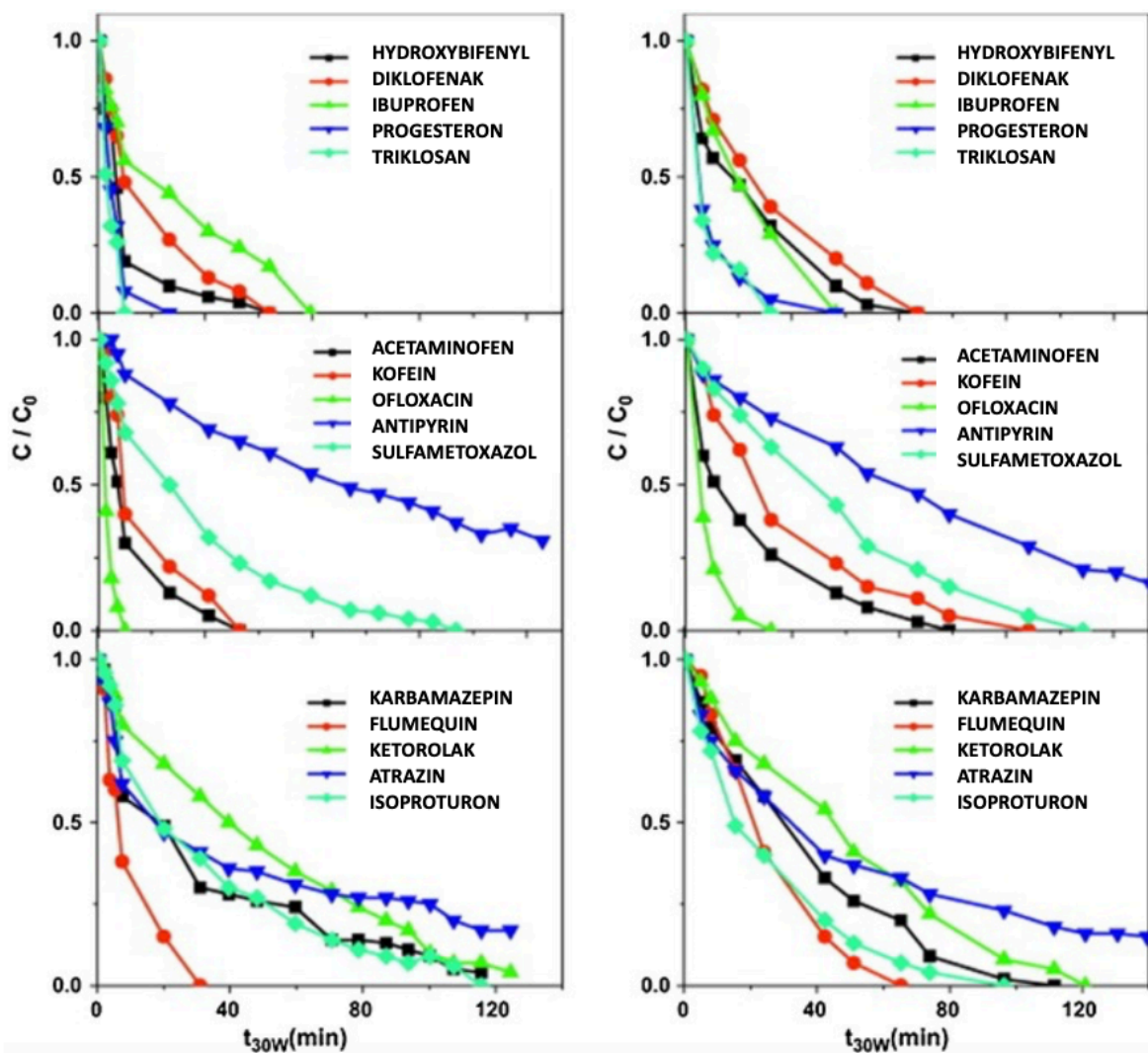
1.1.3 Využití a aplikace

Při využívání fotokatalýzy je její hlavní výhodou skutečnost, že teoreticky není třeba zajišťovat žádné sekundární metody likvidace produktů. Při degradaci organických látek dojde k jejich přeměně na vodu, oxid uhličitý a anorganické ionty, které vnímáme jako netoxické odpady fotokatalýzy. Za další výhodu lze považovat, že při využití fotokatalýzy nejsou třeba nákladné oxidační metody, protože je využíván okolní kyslík a sluneční záření. Tato metoda přitahuje velkou pozornost, protože ji lze využít k výrobě sloučenin s přidanou hodnotou, čištění životního prostředí a přeměně energie [1].

- Čištění vod

Využití fotokatalýzy je možné v mnoha odvětvích. Jako nejvýznamnějším se jeví čištění odpadních vod (OV), kdy je možné za použití fotokatalýzy degradovat jak odolné organické látky, tak mikroby, nebo také endokrinní disruptory a pesticidy či toxické anorganické látky [10]. V případě využití fotokatalýzy pro čištění OV, i přes nedávné výzkumy jiných fotokatalyzátorů (např. ZnO , ZnS , polovodičové-grafenové kompozity, perovskity, MoS_2 , WO_3 a Fe_2O_3), je nejvyužívanějším fotokatalyzátorem oxid titaničitý. To zejména díky nízké ceně, netoxicitě a vysoké oxidační schopnosti, která je spojená s vysokou účinností. Příkladem je studie, ve které bylo současně degradováno 15 kontaminantů (např. acetaminofen, antipyrin, atrazin, karbamazepin, diklofenak, flumequin, hydroxybifenyl, ibuprofen, isoproturon, ketorolac, oflaxacin, progesteron) přítomných ve skutečné odpadní vodě z čistírny komunálních odpadních vod (ČOV). Fotokatalyzátor byl v rámci experimentu použit vícekrát v několika

cyklech, přičemž v prvním cyklu se jednalo o jeho první použití a v pátém cyklu byl již použit opakovaně. Z příloženého grafu je patrné, že během prvního cyklu došlo k odstranění více než 85 % kontaminantů během 120 minut. Při pátém cyklu byla účinnost již nižší, což poukazuje na možné snížení aktivity fotokatalyzátoru v důsledku opakovaného použití [11].



Obrázek 2: Fotokatalytická degradace 15 kontaminantů po 1. cyklu (vlevo) a po 5. cyklu (vpravo), upraveno autorem [11]

Jak již bylo uvedeno, kromě organických kontaminantů lze fotokatalýzou s TiO_2 eliminovat také toxické anorganické látky. Tato metoda byla účinně využita k sanaci odpadních vod kontaminovaných kadmíem, arsenem či šestimocným chromem [12].

Fotokatalýzu lze využít i pro degradaci pesticidů a endokrinních disruptorů. Endokrinní disruptory jsou nebezpečné chemické látky podobné lidským hormonům, které narušují biochemickou aktivitu endokrinního systému. Tyto změny vedou k závažným zdravotním problémům. Endokrinní disruptory však nemají negativní vliv pouze na lidské zdraví, ale vedou

i k závažným negativním ekologickým dopadům. Pro eliminaci těchto látek je opět nejúčinnějším fotokatalyzátorem oxid titaničitý, proto je i nejvíce preferovaný [14].

Dále bylo publikováno také velké množství studií, které se zabývaly aplikací fotokatalyzátorů pro jejich antimikrobiální vlastnosti. Příkladem je průlomová práce z roku 1985, která pojednává o destrukci bakterií jako například *Lactobacillus acidophilus*, *Saccharomyces cerevisiae* a *Escherichia coli* fotokatalyzátorem na bázi TiO_2 s platinou [15].

- Čištění vzduchu

Stejně jako ve vodě, i ve vzduchu jsou látky, které znečišťují ovzduší a mají negativní vliv na zdraví lidí. Mezi hlavní znečišťující látky patří oxidy síry, oxidy dusíku, oxid uhelnatý, sloučeniny, mající ve své struktuře halogen, prachové částice či těkavé organické sloučeniny (VOC). V případě fotokatalýzy dochází k adsorpci a zejména k rozkladu látek znečišťujících ovzduší za užití fotokatalyzátoru a přirozeného slunečního svitu. Zároveň se jedná o metodu, jejíž reakční proces je relativně jednoduchý, a proto se tento proces zdá být ideálním jak z hlediska ekonomického, tak provozního [17].

I v případě čištění vzduchu ve vnitřních prostorech se fotokatalýza zdá být zajímavým řešením. Pro výzkum byly vytvořeny recirkulační potrubí, ve kterých dochází k inaktivaci biologických látek znečišťujících ovzduší využitím fotokatalytických metod [18].

- Aktivní povrchy

Materiály obsahující oxid titaničitý disponují unikátními vlastnostmi, které umožňují samočištění, sterilizaci a prevenci zamlžování povrchů. Tyto efekty jsou výsledkem inaktivace a mineralizace mikroorganismů na povrchu, stejně jako fotokatalytického odstraňování organických usazenin. Oxid titaničitý tak představuje inovativní řešení pro udržení hygieny a čistoty různých materiálů. Existují dva hlavní typy samočisticích povrchů: hydrofobní a hydrofilní. Tyto povrchy se liší způsobem, jakým reagují na kapky vody a nečistoty. Oba typy samočisticích povrchů nabízejí efektivní řešení pro udržení čistoty, přičemž každý z nich využívá odlišné mechanismy k dosažení tohoto cíle. Hydrofobní povrchy mají schopnost „odpuzení“ prachových částic a dalších nečistot. Na těchto površích kapky vody vytvářejí kulovité tvary a kloužou dolů, což zabraňuje ulpívání nečistot na aktivním povrchu. Tento efekt zajišťuje, že se prach a jiné nečistoty snadno smývají, což udržuje povrch čistý. Na druhé straně hydrofilní povrchy reagují na UV záření fotokatalyticky. Tímto způsobem dochází k chemickým reakcím, které vedou ke snížení množství nečistot na jejich povrchu. UV záření aktivuje procesy, které rozkládají organické znečišťující látky, čímž se zvyšuje účinnost samočištění [18].

Samočistící funkce nachází své nejčastější uplatnění ve stavebnictví, kde se využívají nátěrové materiály obsahující titanovou bělobu. Tyto nátěry se aplikují na stěny budov, které jsou vystaveny slunečnímu záření a přirozeným dešťovým srážkám, čímž se zajišťuje jejich dlouhá životnost a estetický vzhled. Dalším zajímavým aspektem je superhydrofilní technologie, která efektivně zabraňuje zamlžování skel. K zamlžení dochází tehdy, když se vlhký vzduch dostane do kontaktu se skleněným povrchem a vytváří množství malých kapiček vody. Naopak superhydrofilní povrch umožňuje, aby se voda místo kapek rozprostřela do tenkého a rovnoměrného filmu. Tento film brání vzniku zamlžení a zajišťuje lepší viditelnost. Tuto inovativní metodu využívají japonské automobilky, které vybavují svá vozidla bočními zrcátky se superhydrofilními skly, díky kterým se zvyšuje bezpečnost [19].

- Zelená chemie

Očekává se, že fotokatalýza se v budoucnu stane klíčovým nástrojem v oblasti udržitelné chemie a výrobních procesů. Uplatňuje se nejen při samotné výrobě chemikálií, kde umožňuje ekologičtější syntetické metody s nižšími emisemi, ale také při následné likvidaci nežádoucích látek, čímž přispívá k efektivnímu využití odpadů a ochraně přírodních zdrojů. Pokrok v oblasti materiálů, chemikálií a léčiv s nižším dopadem na životní prostředí je podpořen fotokatalytickými transformacemi, což přispívá k přechodu na bezodpadové a oběhové hospodářství. Fotokatalyzované reakce tedy poskytují efektivnější a ekonomičtější metody pro výrobu chemikálií s nižšími emisemi a odpady, a zároveň je vhodnou alternativou k odstraňování vzniklých odpadů z výroby [18].

- Přeměna energie

Solární a větrná energie jsou dva příklady obnovitelných zdrojů energie, v rámci kterých může fotokatalýza najít uplatnění. Jedním z budoucích směrů by mohl být vývoj integrovaných systémů, které spojují fotokatalytické reaktory se solárními nebo větrnými turbínami a využívají obnovitelné zdroje energie k napájení fotokatalytických procesů. Tyto integrované systémy mohou podpořit udržitelný růst, snížit závislost na fosilních palivech a zvýšit energetickou účinnost [18].

Fotokatalýza obecně je technologie s velkým potenciálem a širokým záběrem využití. Kromě výše uvedených 4 aplikací se tato technologie široce využívá také v zemědělství, stavebnictví, silniční dopravě a v automobilovém průmyslu [20].

1.2 Fotokatalyzátory

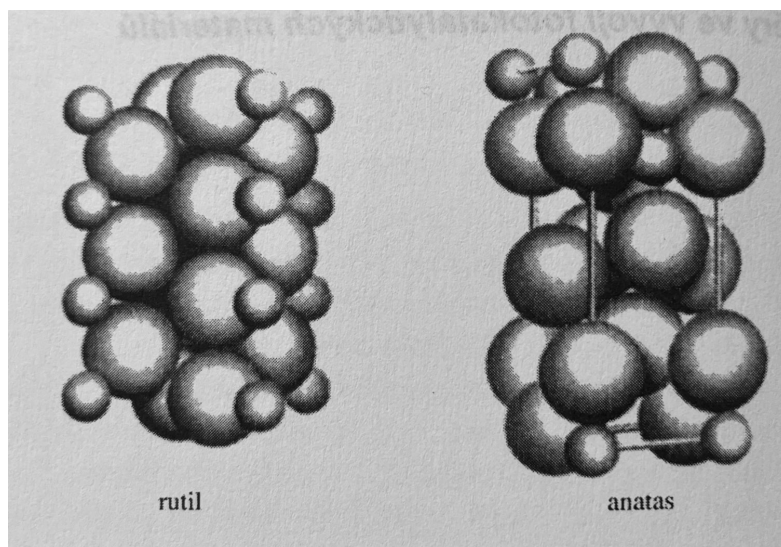
Fotokatalyzátor je materiál, využívající se k fotokatalýze. Při ní dochází za využití světla k iniciaci chemické reakce na povrchu fotokatalyzátoru. Ačkoli fotokatalytickou aktivitu lze

nalézt v různých materiálech, předmětem největšího výzkumu jsou materiály na bázi polovodičů [18]. Ty jsou k fotokatalýze vhodné díky své elektronové struktuře, schopnosti absorbovat světlo, přenosu náboje a času, který setrvávají v excitovaném stavu [21].

Dobrý fotokatalyzátor by měl splňovat několik základních podmínek. Mezi požadované vlastnosti patří zejména schopnost využívat viditelné nebo UV záření, být biologicky a chemicky inertní, fotostabilní, levný a v přírodě netoxický. Aby byl polovodič fotochemicky aktivní, musí být redoxní potenciál díry ve valenčním pásu dostatečně kladný, aby mohl generovat hydroxylové radikály ($\cdot\text{OH}$), které budou následně oxidovat organické polutanty [1]. Je mnoho studií, které uvádí, že je možné vylepšovat fotokatalytickou aktivitu polovodičů na bázi oxidů kovů, tudíž zvyšovat jejich účinnost pomocí dopování. Může se jednat o dopování polovodičů kationty, anionty, kovy či nekovy [22].

1.2.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je jedním z nejkoumanějších fotokatalytických materiálů s širokou škálou využití v různých oblastech. Jedná se o netoxický fotokatalyzátor s vynikající chemickou stabilitou, vysokou oxidační schopností a nízkou cenou. Díky vysoké oxidační schopnosti je vhodný pro rozklad organických i anorganických látek i při velmi nízkých koncentracích. Existuje ve třech modifikacích, kterými jsou rutil, anatas a brookit. Mezi využívané fotokatalyzátory v praxi patří pouze rutil a anatas. Z těchto dvou zástupců je fotokatalyticky nejaktivnější krystalickou formou titanové běloby anatas. Rozdílná fotokatalytická aktivita je způsobena rozdíly ve struktuře těchto látek, byť anatas i rutil mají tetragonální krystalovou strukturu, viz obrázek č. 3.



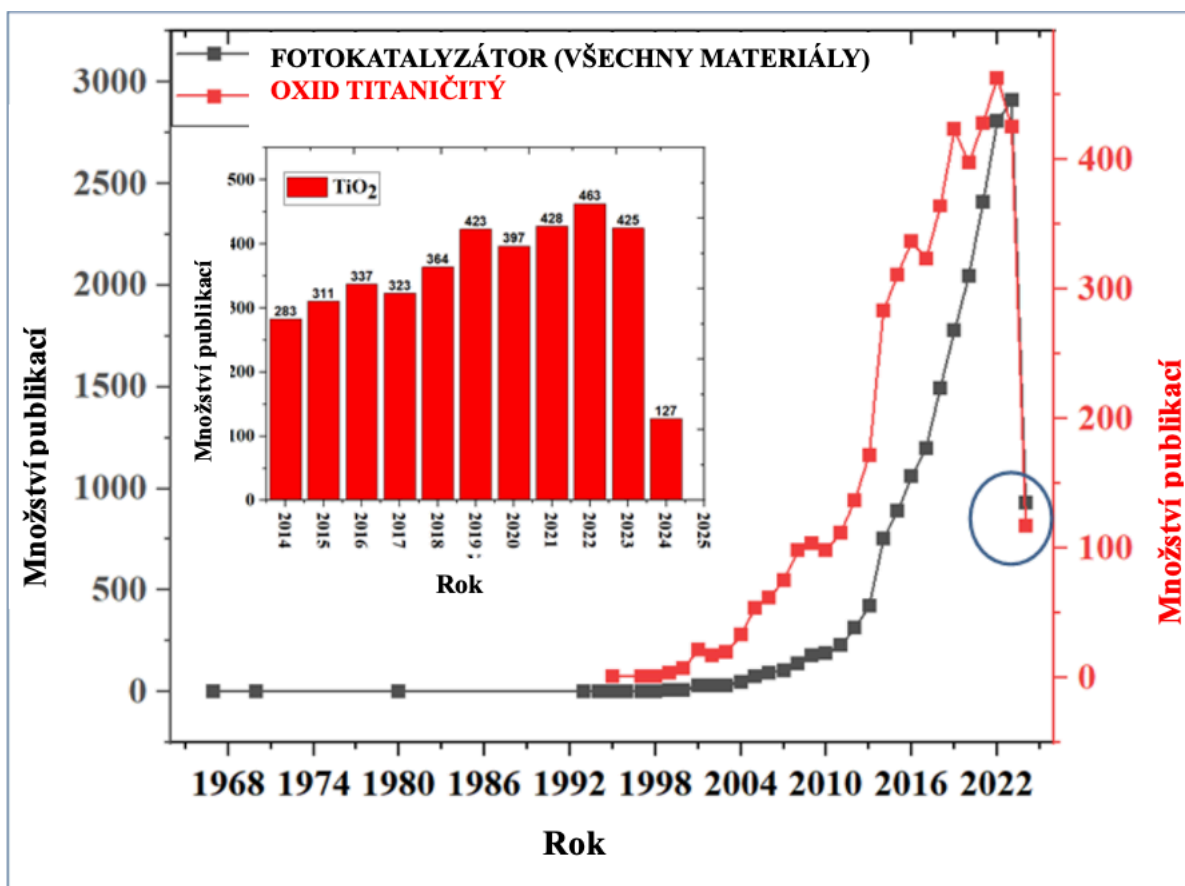
Obrázek 3: Krystalická struktura oxidu titaničitého [26]

Jak již bylo zmíněno, fotoaktivnější strukturou oxidu titaničitého je anatas. Rozdíl je dán především fyzikálními vlastnostmi, které jsou sepsány v tabulce č. 1. Mezi hlavní charakteristiky určující efektivitu fotokatalyzátoru patří rozdíl ve struktuře energetického pásu. Zakázaný pás anatasu má energii 3,2 eV, což odpovídá UV záření o vlnové délce přibližně 388 nm. Naproti tomu rutil vykazuje energii zakázaného pásu 3,0 eV, což odpovídá záření o vlnové délce 413 nm – tedy již na pomezí ultrafialové a viditelné oblasti spektra. Tyto energetické charakteristiky určují, jak efektivně jednotlivé modifikace oxidu titaničitého absorbují UV záření a následně spouštějí fotokatalytické reakce s organickými látkami [18].

Tabulka 1: Porovnání vlastností rutilu a anatasu [26]

Vlastnosti	Rutil	Anatas
Krystalická struktura	Tetragonální	Tetragonální
Mřížková konstanta a	4,58	3,78
Mřížková konstanta c	2,95	9,49
Hustota [g/cm ³]	4,2	3,9
Index lomu	2,71	2,52
Tvrдость	6,0-7,0	5,5-6,0
Permitivita	114	31
Bod tání [°C]	1858	Při vysoké teplotě přechází na rutil

Mimo přírodní formy existuje také amorfní TiO₂, což je nekystalická forma [28]. Zatímco anatas i rutil efektivně absorbují zejména UV záření, je třeba zmínit, že rutil může částečně absorbovat i záření z viditelné oblasti. Přestože ultrafialové záření tvoří pouze přibližně 5 % slunečního spektra, oxid titaničitý patří k nejčastěji využívaným materiálům mezi fotokatalyzátory. Jak znázorňují data na obrázku č. 4 jedná se též o fotokatalyzátor, o kterém je napsán největší počet publikací na téma fotokatalýzy [28].



Obrázek 4: Množství článků o fotokatalýze v průběhu let a pro srovnání počet článků o fotokatalýze s využitím titanové běloby, upraveno autorem [28]

Významným pokrokem ve využití titanové běloby v oblasti fotokatalýzy byly klíčové vědecké objevy uskutečněné v letech 1976 a 1980. První z nich prokázal schopnost nanočástic oxidu titaničitého rozkládat polychlorované bifenyly a další složitě rozložitelné organické látky za přítomnosti UV záření. Tento objev ukázal, že TiO₂ může působit jako účinný fotokatalyzátor pro environmentální aplikace, zejména v oblasti dekontaminace vody a vzduchu. Ve druhém objevu, publikovaném v roce 1980, Bard a jeho kolegové podrobně popsali fotokatalytický mechanismus, při němž je TiO₂ využíván jako katalyzátor. Tato práce položila základy pro široké spektrum aplikací fotokatalytické oxidace včetně čištění životního prostředí a vývoje samočisticích materiálů, což následně podnítilo intenzivní výzkum a využití titanové běloby v mnoha průmyslových odvětvích [17].

Oxid titaničitý se nevyužívá pouze jako fotokatalyzátor, ale má své využití také jako bílý pigment v potravinářství, barvivech a tiskařských barvách, plastech a papírech. V těchto aplikacích je využíván nejen kvůli jeho vysokým krycím schopnostem, ale také díky chemické stabilitě a netoxicitě v makro formě, čímž získal popularitu v biomedicíně a kosmetických výrobcích, kde je využíván například v opalovacích krémech či přípravcích na pleť. Jednou z inovativních aplikací oxidu titaničitého je jeho využití v textilním průmyslu, kde se aplikuje na

textilní vlákna za účelem zlepšení funkčních vlastností textilií. Díky TiO_2 získává textilie vlastnosti, jako je ochrana proti UV záření, samočisticí schopnosti, antimikrobiální aktivita, elektrická vodivost, antistatické vlastnosti a zvýšená tepelná stabilita. Tyto vlastnosti vznikají převážně díky fotokatalytickým reakcím TiO_2 , kdy za přítomnosti světla dochází k produkci reaktivních forem kyslíku (ROS z anglického názvu reactive oxygen species), což přispívá k rozkladu organických nečistot a mikrobiálních patogenů na povrchu textilií. Nicméně, přestože oxid titaničitý přináší značné výhody, jeho aplikace v podobě nanočástic naráží na určité limity a bezpečnostní otázky. Nanočástice TiO_2 vykazují nízkou přilnavost na povrchu vláken, což vede k postupnému vymývání nebo odlupování materiálu během životního cyklu textilie. Tento proces může potenciálně vést k uvolňování nanočástic do životního prostředí a následné kontaminaci půdy a vodních ekosystémů, což vyvolává obavy z hlediska environmentálních dopadů. Také v pracovním prostředí, kde jsou zaměstnanci vystaveni vysokým koncentracím TiO_2 nanočástic, může dojít k vdechnutí nebo absorbování částic kůží, což představuje riziko pro zdraví. Toxicita oxidu titaničitého je spojena s jeho schopností generovat oxidativní stres v organismu. Po proniknutí nanočástic TiO_2 do těla může docházet ke vzniku ROS, které působí na buněčné úrovni, a tím mohou vyvolávat chronické záněty, poškození buněčné membrány, genetického materiálu a nervového systému. Studie naznačují, že mezi nejohroženější orgány patří plíce, játra, ledviny a kůže 0.

1.2.2 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý je široce zkoumaný materiál s fotokatalytickými vlastnostmi, řadící se mezi polovodiče se zakázaným pásem o energii 3,37 eV. Tato energetická hodnota odpovídá absorpci UV záření o vlnové délce 368 nm. Ve srovnání s oxidem titaničitým absorbuje mírně vyšší podíl ultrafialového spektra, což z něj činí slibnou alternativu pro aplikace vyžadující efektivnější využití sluneční energie, například při fotokatalytickém čištění vody nebo vzduchu. Fotokatalytická aktivita ZnO se spouští pod UV zářením, čímž dochází k tvorbě ROS schopných rozkládat organické znečišťující látky. Oxid zinečnatý představuje ekonomicky vhodnou variantu v oblasti fotokatalýzy s širšími možnostmi použití při větších kapacitách. Oproti oxidu titaničitému má však ZnO nižší kvantovou účinnost, což znamená, že pro dosažení srovnatelné úrovně rozkladu látek je třeba optimalizovat jeho vlastnosti.

Ke zlepšení účinnosti a funkčních vlastností ZnO se využívá kombinace s dalšími látkami, zejména s ionty stříbra (Ag^+) a deriváty chitosanu. Tyto příměsi přispívají ke zvýšení fotokatalytické aktivity, stability a výrazně zvyšují antimikrobiální účinek. Ionty stříbra podporují schopnost ZnO působit proti širokému spektru mikroorganismů, zatímco chitosan

jako přírodní polymer přispívá k lepší disperzi nanočástic a zároveň zvyšuje přilnavost a mechanickou stabilitu výsledných nátěrů. Tyto materiály se využívají např. v biocidních nátěrech určených pro zdravotnická zařízení, dřevo, plasty nebo stavební povrchy. V současnosti probíhají intenzivní výzkumy zaměřené na hybridizaci ZnO s dalšími polymery a nanomateriály, které by mohly vést k dalšímu zlepšení jeho fotostability, účinnosti při degradaci organických polutantů a rozšíření jeho uplatnění v oblasti environmentálních technologií, dezinfekce či ochranných nátěrů [32].

1.2.3 Oxid wolframový

Jedná se o fotokatalyzátor, který se řadí do skupiny oxidů přechodných kovů a představuje významný pokrok v oblasti fotokatalýzy. V porovnání s tradičními fotokatalyzátory, jako jsou oxid titaničitý a oxid zinečnatý, disponuje oxid wolframový užším zakázaným pásmem o hodnotě 2,5 eV. Tato charakteristika mu umožňuje efektivněji adsorbovat viditelné světlo, což výrazně zvyšuje jeho fotokatalytickou aktivitu a rozšiřuje možnosti jeho aplikací v různých oblastech. WO_3 se vyznačuje chemickou stabilitou a netoxickými vlastnostmi, což jej činí vhodným pro použití ve venkovních prostorech, kde může být vystaven různým environmentálním podmínkám. Jeho potenciální aplikace zahrnují procesy jako je štěpení vody, které je klíčové pro výrobu vodíku jako čistého paliva, a degradaci organických i anorganických znečišťujících látek na netoxické produkty. Další významnou aplikací oxidu wolframového je jeho využití v přeměnách solární energie, kde slouží jako efektivní fotokatalyzátor pro konverzi slunečního záření na chemickou energii. Tímto způsobem se podílí na vývoji technologií zaměřených na obnovitelné zdroje energie, čímž podporuje snahu o snížení emisí skleníkových plynů a přechod k udržitelným energetickým systémům. Celkově lze říci, že WO_3 představuje nadějný materiál pro budoucnost fotokatalytických procesů a ekologických technologií [18].

1.2.4 Vanadičnan bismutitý

Vanadičnan bismutitý představuje moderní fotokatalyzátor s vysokou aktivitou ve viditelném světelném spektru a šířkou zakázaného pásu přibližně 2,4 eV. Díky své vynikající fotochemické stabilitě a vysoké kvantové účinnosti při absorpci viditelného světla se tento materiál stává atraktivním kandidátem pro energeticky efektivní aplikace využívající sluneční záření. $BiVO_4$ nachází uplatnění zejména v procesech, jako je fotokatalytická oxidace vody pro výrobu vodíku, degradace organických znečišťujících látek a fotokatalytická redukce oxidu uhličitého na hodnotné chemické sloučeniny. Jeho jedinečné vlastnosti slibují významné přínosy pro

environmentální technologie, zejména v oblasti obnovitelných zdrojů energie a ekologického čištění vody a ovzduší [18].

1.2.5 Modifikace fotokatalyzátorů

Jako fotokatalyzátory jsou často voleny polovodiče, jenž poskytují slibná řešení problémů znečištění životního prostředí. Vzhledem k výhodám a nevýhodám těchto materiálů dochází k pokusům o zvýšení fotokatalytické aktivity.

- Dopování

Jedná se o děj, kdy se do velmi čisté látky přidá nečistota, která zvýší fotokatalytickou aktivitu materiálu. Existuje více kategorií dopování. Jedná se například o kationtové dopování, kdy je polovodič dopován kationtem kovů, jako jsou např. Al, Cu, V, Cr, Fe, Ni, Co, Mn atd. Dalším druhem dopování je aniontové, kde nejpoužívanějšími anionty jsou ty, které obsahují N, S, F, C atd. Cílem dopování je zvyšování fotorezistence fotokatalyzátoru do viditelné oblasti. Principem je snižování pásmové mezery fotokatalyzátoru tak, že jsou vytvářeny nové energetické hladiny mezi valenční a vodivostní vrstvou. Každý dopant má jiný vliv na krystalovou mřížku fotokatalyzátoru, a tudíž i jiný konečný efekt.

- Kompozity

Jedná se o využití spojení polovodiče s velkou pásmovou mezerou a polovodiče s malou pásmovou mezerou, který má negativnější vodivostní pás. Touto metodou dochází k vylepšení vlastností fotokatalyzátoru, zejména k jeho účinnosti ve viditelném světle.

- Metalizace

Využívá se kooperace fotokatalyzátoru s ušlechtilým kovem (např. Ag, Au, Pt, Ni, Cu, Rh, Pd), která způsobuje vyšší rychlost fotokatalytické reakce. Tento proces navíc snižuje možnost rekombinace elektronů a děr a způsobuje účinnou separaci náboje.

- Senzibilizace barvivem

Senzibilizace barvivem představuje inovativní přístup k modifikaci povrchových vlastností fotokatalyzátorů, což umožňuje efektivní využití viditelného světla pro přeměnu energie. Barviva, díky svým redoxním vlastnostem a citlivosti na viditelné světlo, mohou hrát klíčovou roli v solárních článcích a fotokatalytických systémech. Když jsou tato barviva vystavena viditelnému světlu, excitují se a stávají se silnými redukčními činidly, což jim umožňuje injektovat elektrony do vodivostního pásu polovodičů. Tento proces iniciuje katalytické reakce, které jsou zásadní pro efektivní přeměnu sluneční energie na energii chemickou [1].

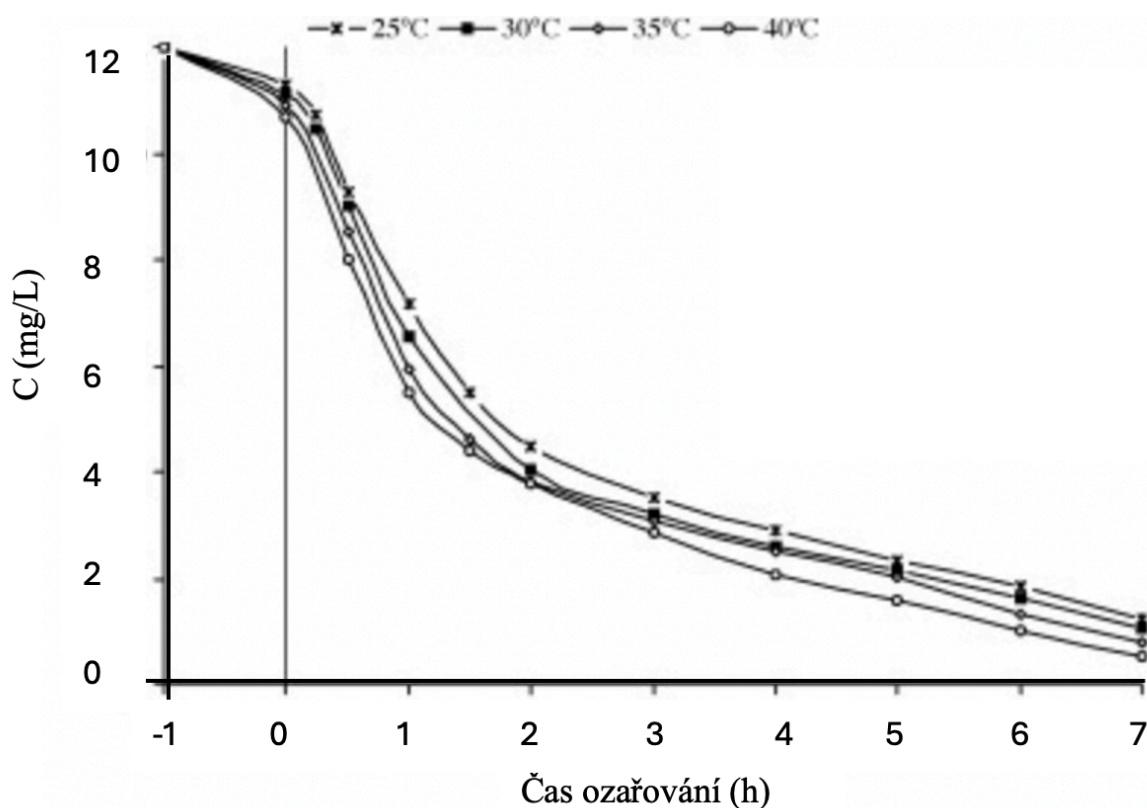
1.3 Faktory ovlivňující fotokatalýzu a její účinnost

Fotokatalýza je složitý proces, který může být ovlivňován mnoha faktory. Mezi klíčové faktory patří například složení fotokatalyzátoru a jeho vlastnosti, množství fotokatalyzátoru a stav jeho povrchu, pH, teplota či zdroj světelného záření a jeho vlastnosti [34].

1.3.1 Teplota

Kinetika fotokatalýzy je silně ovlivněna teplotou reakčního prostředí. Obecně platí, že účinnost a rychlost fotokatalytických reakcí rostou se zvyšující se teplotou, především díky zlepšené pohyblivosti fotogenerovaných elektronů a děr, což podporuje mezifázový přenos náboje. Vyšší teplota také usnadňuje reakce elektronů s adsorbovaným kyslíkem a děr s hydroxylovými ionty, což vede k tvorbě vysoce reaktivních hydroxylových radikálů a zvyšuje účinnost degradace polutantů [35–37]

Tento trend byl potvrzen například studií zaměřenou na degradaci rhodamidu B při teplotách 25, 30, 35 a 40 °C. Z grafu je zjevné, že nejúčinnější teplotou je právě 40 °C a následně se účinnost snižuje se snižující se teplotou [34].



Obrázek 5: Vliv teploty na účinnost fotokatalýzy, upraveno autorem [34]

Podobné výsledky byly zjištěny i při degradaci methylenové modři na TiO_2 s kokatalyzátory Pd a Cu. Nejvyšší aktivita samotného TiO_2 byla pozorována při $50\text{ }^\circ\text{C}$, zatímco při $0\text{ }^\circ\text{C}$ byla reakční rychlost výrazně nižší, což je pravděpodobně způsobeno sníženou rozpustností methylenové modři ve vodě při nižších teplotách. Nicméně s dalším zvyšováním teploty může dojít k poklesu účinnosti fotokatalýzy. Tento jev souvisí s endotermickou povahou desorpce polutantů z povrchu katalyzátoru – při vyšších teplotách dochází k jejich rychlejší desorpci, což snižuje jejich koncentraci v blízkosti aktivních míst. Kromě toho může vysoká teplota zvýšit rychlost rekombinace elektronů a děr, což vede k poklesu dostupných nábojových nosičů pro fotokatalytickou reakci. Například studie s Pd/ TiO_2 ukázala, že aktivita rostla až do $50\text{ }^\circ\text{C}$, ale při $70\text{ }^\circ\text{C}$ došlo k výraznému poklesu účinnosti [35].

Teplota ovlivňuje nejen přímou kinetiku reakce, ale také adsorpci polutantu na povrchu fotokatalyzátoru. Adsorpce reaktantů je exotermní proces, takže při nižších teplotách bývá obecně vyšší. Naopak vysoká teplota může adsorpci reaktantů zhoršovat a podporovat desorpci produktů, což může vést ke snížení efektivity fotodegradace. Nadměrná kinetická energie molekul polutantu při vyšších teplotách může navíc způsobit jejich únik z povrchu katalyzátoru, čímž se snižuje koncentrace dostupných reaktantů v aktivní oblasti reakce [38].

Zvýšení teploty může také ovlivnit generaci hydroxylových radikálů, přičemž některé studie uvádějí, že příliš vysoké teploty vedou ke zvýšené rekombinaci párů elektron-díra, a tím ke snížení celkové účinnosti fotokatalytického procesu. Například studie Barakata et al. zjistila negativní vliv vysoké teploty na fotodegradaci při použití TiO_2 nanovláken dopovaných stříbrem. Kvantitativní vztah mezi rychlostní konstantou reakce a teplotou lze popsat pomocí Arrheniovy rovnice. Zvýšení teploty exponenciálně zvyšuje rychlostní konstantu, a tedy i rychlost reakce. Některé studie rovněž analyzovaly termodynamické parametry fotokatalytické degradace v závislosti na teplotě, což umožňuje lépe porozumět vlivu teploty na celkovou kinetiku fotokatalýzy [39].

Vliv teploty na fotokatalytickou degradaci může být také ovlivněn specifickými vlastnostmi polutantu. Například studie zkoumající degradaci mikroplastů HDPE pomocí C,N- TiO_2 pod viditelným světlem ukázala, že při nízké teplotě ($0\text{ }^\circ\text{C}$) docházelo k vyšší fragmentaci mikroplastů, což vedlo ke zvětšení jejich povrchové plochy a tím i k vyšší účinnosti degradace. Naopak při $40\text{ }^\circ\text{C}$ byla degradace mikroplastů výrazně nižší, přičemž fragmentace nebyla pozorována [36].

Z těchto poznatků vyplývá, že optimální teplota pro fotokatalýzu závisí na konkrétním katalyzátoru, polutantu, rozpouštědle a reakčních podmínkách. Při volbě teploty je proto třeba zohlednit její vliv nejen na kinetiku reakce, ale také na adsorpci a desorpci polutantů,

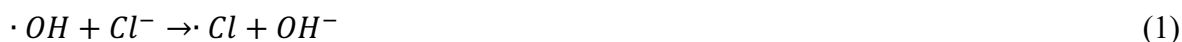
pohyblivost nábojových nosičů, míru jejich rekombinace a v případě pevných polutantů i na fyzikální změny, jako je fragmentace [35, 36, 38, 39].

1.3.2 Přítomnost aniontů

Anionty se v odpadních vodách vyskytují běžně. Proto byl zkoumán vliv některých z nich na účinnost fotokatalýzy. Ze studie zkoumající vliv: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- a HPO_4^{2-} vyplývá, že anionty mohou mít vliv negativní, pozitivní, ale také nemusí mít vliv žádný [34].

Aniont, který v případě studie D'Oliveira, J a kol. účinnost fotokatalýzy nijak neovlivňoval byl NO_3^- . Tento aniont byl na povrchu titanové běloby adsorbován velmi slabě, proto byl jeho vliv na fotokatalytickou degradaci látek minimální [35]. Pozitivní vliv, tudíž zvýšení rychlosti degradace měli v případě studie psané Low, G a kol. síranové anionty. Ty se adsorbovaly na povrchu titanové běloby a reakcí vznikaly síranové radikály, které degradaci látky napomáhají. Při reakci síranového radikálu s vodou dochází ke vzniku síranu a hydroxylového radikálu, který rychlost degradace zvyšuje [41].

Fotokatalýzu negativně ovlivňuje přítomnost iontů Cl^- , CH_3COO^- a HPO_4^{2-} . V případě chloridů dochází k inhibici fotokatalytické degradace. K inhibici dochází jejich adsorpcí na povrch titanové běloby, kde probíhá reakce hydroxylového radikálu s chloridovým aniontem za vzniku chloridového radikálu a hydroxylového aniontu viz rovnice 1.



Chloridový radikál je možné využít též k oxidaci organických znečišťujících látek, ale s nižší účinností než radikál hydroxylový, z důvodu nižší oxidační schopnosti. Navíc reakce chloridových radikálů s organickými látkami vede ke vzniku chlorovaných organických sloučenin, které jsou perzistentní a velmi škodlivé [42].

Stejný princip snížení účinnosti je v případě hydrogenfosforečnanových aniontů, které jsou na povrch titanové běloby adsorbovány přednostně [44].

Pokud se ale podíváme na studii zabývající se degradací organických barviv, konkrétně methylenové modři (MM) a methyloranže (MO) pomocí CuO-Cu₂O jakožto nanokompozitního fotokatalyzátoru, zjistíme, že vliv iontů na fotokatalytický proces je rozdílný než v předešlých případech. V tomto případě anionty Cl^- , NO_3^- a SO_4^{2-} proces fotokatalýzy významně ovlivnily. U degradace methylenové modři dusičnanové ionty inhibovaly degradaci více než ionty chloridové, avšak méně než sulfátové. Tento rozdíl v míře inhibice mezi dusičnany a chloridy může být způsoben velikostí iontů, přičemž sulfátové ionty vykazovaly největší inhibiční účinek. Se zvyšující se koncentrací sulfátových iontů docházelo k poklesu fotokatalytické degradace i reakční kinetiky. Tento jev lze přisoudit adsorpci sulfátových iontů na povrch

fotokatalyzátoru, vycytávání klíčových reaktivních druhů, jako jsou pozitivní díry (h^+) a hydroxylové radikály ($\cdot OH$), čímž docházelo k tvorbě méně reaktivních sulfátových radikálů ($\cdot SO_4^-$), a současně k blokování aktivních míst na fotokatalyzátoru. Silnější vazba sulfátových iontů na jeho povrch oproti chloridovým a dusičnanovým iontům je dána jejich vyšším nábojem a větší velikostí. U degradace MM bylo také pozorováno, že při nízké koncentraci (0,5 mM) mohou chloridové ionty fotokatalytickou degradaci mírně zvýšit. Tento efekt může souviset s tvorbou tenkého filmu CuCl na povrchu fotokatalyzátoru, který by mohl zlepšit jeho stabilitu. Nicméně při vyšších koncentracích (10 a 100 mM) chloridové ionty degradaci MM inhibovaly. Tento jev pravděpodobně souvisí s konkurencí chloridových iontů s $\cdot OH$ a h^+ , tvorbou méně reaktivních chlorových radikálů ($\cdot Cl$) a blokováním aktivních míst na povrchu fotokatalyzátoru. V případě MO dusičnanové ionty snižovaly fotokatalytickou aktivitu, avšak jejich účinek byl slabší než u iontů chloridových. Na rozdíl od MM ovlivnily sulfátové ionty degradaci MO pouze zanedbatelně. Důvodem je pravděpodobně možnost tvorby sulfátových radikálů ($\cdot SO_4^-$), které mohou degradovat MO, čímž se částečně kompenzuje jejich inhibiční účinek. Největší inhibiční účinek u degradace MO vykazovaly chloridové ionty, a to ve všech testovaných koncentracích.

Pořadí inhibičního účinku aniontů na degradaci MM bylo tedy $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$, zatímco u MO bylo $Cl^- > NO_3^- > SO_4^{2-}$. Tyto rozdíly souvisejí s nábojem a velikostí aniontů, jejich schopností reagovat s meziprodukty fotokatalýzy a s elektrostatickými interakcemi s povrchem fotokatalyzátoru a molekulami barviva [45].

Jak je zřejmé z uvedených informací, obecná pravidla pro ovlivnění fotokatalýzy anionty nejsou jednoznačná. Při optimalizaci procesu je nutné brát v úvahu nejen typ fotokatalyzátoru, ale také druh polutantu a přítomné anionty, neboť jejich účinky mohou být rozdílné v závislosti na konkrétní kombinaci těchto faktorů.

1.3.3 Forma a množství katalyzátoru

Fotokatalytický proces je ovlivněn jak velikostí částic fotokatalyzátoru, tak i jeho strukturálními a chemickými modifikacemi. Jak bylo již uvedeno, u oxidu titaničitého je za nejaktivnější fotokatalytickou formu považován anatas, který vykazuje vyšší fotokatalytickou účinnost ve srovnání s rutilovou formou, jež je rovněž využívána, avšak s nižší reaktivitou. Nicméně některé komerčně dostupné fotokatalyzátory, jako například P25, obsahují směs anatasu a rutilu (přibližně 80 % anatasu, 20 % rutilu). Toto složení přináší synergický efekt mezi oběma fázemi, kdy přítomnost rutilu napomáhá lepší separaci párů elektron – díra, a tím může zlepšit celkovou fotokatalytickou účinnost. Velikost částic hraje klíčovou roli, přičemž

menší částice, zejména v nano-rozměrech, vykazují lepší výkonnost než větší částice. Důvodem je výrazně větší specifický povrch, který umožňuje přítomnost většího množství aktivních míst pro fotokatalytické reakce. Tento větší povrch zvyšuje schopnost fotokatalyzátoru adsorbovat reaktanty a generovat reaktivní radikály nezbytné pro účinnou degradaci kontaminantů [44].

Významným faktorem, který ovlivňuje účinnost fotokatalýzy, je také množství použitého fotokatalyzátoru. Studie ukazují, že s rostoucí koncentrací fotokatalytického materiálu se zvyšuje rychlost rozkladu znečišťujících látek, avšak pouze do určitého bodu. Například autor Sangeeta Adhikari ve své studii zjistil, že zvýšení koncentrace TiO_2 z 0,5 g/l na 1 g/l vedlo ke zlepšení účinnosti degradace MO z 92 % na 96 %. Nicméně další navýšení koncentrace na 2 g/l způsobilo pokles účinnosti na 88 %, což bylo přičítáno aglomeraci částic a snížení dostupnosti aktivních míst. Tento jev je známý jako efekt stínění, kdy příliš velké množství fotokatalyzátoru absorbuje značnou část světla, čímž omezuje aktivaci dalších částic v systému [38, 39, 47, 48]. Podobné výsledky byly získány i ve studii s Ag_2CO_3 , která prokázala, že dávkování katalyzátoru v rozmezí 0,1–0,3 g/l ovlivňuje degradaci 4-t-butylfenolu. Příliš nízká koncentrace nemusí zajistit dostatečný počet aktivních míst, zatímco příliš vysoké dávkování může způsobit zákal roztoku, snížit průnik světla a vést k agregaci částic katalyzátoru, čímž se snižuje dostupný povrch pro reakci. Optimální koncentrace fotokatalyzátoru tedy závisí na experimentálních podmínkách a vlastnostech konkrétního systému [39, 49].

Kromě množství katalyzátoru hrají roli i jeho povrchové vlastnosti. Například hydrofilní povrchy mohou lépe interagovat s aniontovými barvivy, což ovlivňuje adsorpci molekul polutantů [39].

Studie tedy ukázaly, že optimální koncentrace fotokatalyzátoru se liší v závislosti na jeho typu a cílovém polutantu.

1.3.4 Hodnota pH

Fotokatalytická aktivita je významně ovlivňována pH prostředí, ve kterém se reakce odehrává. Hodnota pH hraje klíčovou roli při ovlivňování několika faktorů, jako je ionizace reaktantů, procesy shlukování (agregace) fotokatalytických částic, oxidační potenciál a povrchový náboj fotokatalyzátoru. Tyto parametry jsou zásadní pro efektivitu samotného fotokatalytického procesu. Hodnota pH přímo ovlivňuje elektrostatické interakce na povrchu katalyzátoru, což ovlivňuje schopnost přitahovat a vázat reaktanty. Optimální pH pro fotokatalytické procesy však není univerzální; liší se v závislosti na druhu použitého fotokatalyzátoru a specifických reaktantech přítomných v daném systému. Hodnota pH roztoku zároveň ovlivňuje elektrickou dvojvrstvu fotokatalyzátoru a tím interakci mezi molekulami barviva a povrchem katalyzátoru.

Povrch fotokatalyzátoru může být v závislosti na pH nabitý pozitivně nebo negativně. Při nižším pH dochází k protonaci povrchu fotokatalyzátoru, čímž se vytváří pozitivně nabitý povrch, který usnadňuje adsorpci aniontových barviv. Naopak, kationtová barviva preferují adsorpci na negativně nabitých fotokatalyzátorech v alkalickém prostředí. Pokud pH není vhodné pro dané barvivo a fotokatalyzátor, elektrostatická repulze může vést k zanedbatelné adsorpci a následně nízké rychlosti degradace. Kromě toho pH ovlivňuje nejen tvorbu reaktivních radikálů, ale také chemickou strukturu molekul barviva, což se může projevit změnou jejich absorpčních vlastností, například posunem absorpčního maxima [38].

Jedním z klíčových parametrů souvisejících s pH je bod nulového náboje (point of zero charge, PZC, někdy též izoelektrický bod), což je hodnota pH, při které je celkový povrchový náboj katalyzátoru nulový. V této oblasti dochází k minimalizaci elektrostatických odpuzivých sil mezi částicemi katalyzátoru a okolním roztokem, což podporuje adsorpci reaktantů. U běžně využívaného oxidu titaničitého se PZC typicky nachází v rozmezí pH 4,5–7, přičemž přesná hodnota závisí na konkrétním typu TiO₂, jeho struktuře a složení okolního roztoku. Dosažení izoelektrického bodu však nemusí vždy znamenat optimální podmínky pro fotokatalytickou reakci. V této oblasti totiž často dochází k agregaci částic katalyzátoru v důsledku snížení elektrostatické odpuzivosti, což vede ke zmenšení aktivního povrchu dostupného pro fotokatalytické reakce. Proto optimální pH není určeno pouze hodnotou PZC, ale představuje kompromis mezi podporou adsorpce reaktantů a zajištěním dostatečné disperze katalyzátoru v reakčním prostředí. V praxi se tak často nastavuje mírně nad nebo pod PZC, aby se minimalizovala agregace a zároveň se zachovala dostatečná adsorpce cílových látek [39, 50]. Optimální pH pro fotokatalytickou degradaci se tedy liší v závislosti na vlastnostech fotokatalyzátoru, povaze polutantu a dalších reakčních podmínkách. Přesné nastavení pH hraje zásadní roli při maximalizaci účinnosti fotokatalytického procesu, a proto je jeho optimalizace klíčová pro konkrétní aplikace.

1.3.5 Koncentrace znečišťujících látek

Jedním z dalších faktorů, které ovlivňují rychlost rozkladu znečišťujících látek, je jejich koncentrace v reakční směsi. Většina znečišťujících látek se rozkládá podle kinetiky, která se dá popsat jako pseudoprvní řád. Tento proces na rozhraní kapalina – pevná látka lze vyjádřit modifikovanou Langmuirovou-Hinshelwoodovou rovnicí:

$$\ln [C_0 / C] = k_r K t = k_1 t \quad (2)$$

kde C je koncentrace znečišťující látky, C_0 je její počáteční koncentrace, k_r a K jsou rovnovážné konstanty pro adsorpci polutantu na povrchu katalyzátoru a t je čas [51].

Podle různých výzkumů se ukazuje, že rychlost rozkladu znečišťujících látek obvykle roste s rostoucí koncentrací znečišťující látky až do určitého bodu, po jehož překročení začne klesat. Tento pokles může být způsoben několika faktory. Při vysokých koncentracích může dojít k saturaci aktivních míst fotokatalyzátoru, což omezuje další adsorpci polutantu a tím i jeho následný rozklad [49, 52]. Zároveň se může snižovat dostupnost světla, protože vyšší koncentrace organických látek nebo vznikajících meziproductů absorbují UV záření a brání jeho průchodu k povrchu katalyzátoru [53]. Dalším faktorem je zvýšená rekombinace elektron-díra, kdy při vyšší hustotě excitovaných nosičů náboje roste pravděpodobnost jejich opětovného spojení, čímž se snižuje produkce reaktivních radikálů potřebných pro degradaci znečišťující látky [54]. V neposlední řadě může pokles účinnosti souviset s hromaděním stabilních vedlejších produktů na povrchu katalyzátoru, které mohou blokovat aktivní místa a snižovat jeho efektivitu [55]. To naznačuje, že je možné optimalizovat katalytickou koncentraci v závislosti na množství organických molekul, což přispívá k efektivnímu rozkladu a adsorpci na povrchu fotokatalyzátoru [51].

Tento princip je uplatňován i pokud je polutantem barvivo. Při nízkých koncentracích barviva je dostatek aktivních míst na povrchu fotokatalyzátoru a může tak docházet k adsorpci molekul barviva a následné reakci s reaktivními radikály, což vede k vyšší účinnosti degradace. S rostoucí koncentrací barviva se může vytvořit více vrstev adsorbovaných molekul, což zpočátku zvyšuje množství degradovaného barviva, ale po dosažení určité kritické úrovně může dojít k poklesu rychlosti reakce. Dále může docházet až k inhibici reakce mezi molekulami barviva a reaktivními radikály. Nadměrná koncentrace barviva může také bránit pronikání světla do roztoku, čímž se sníží počet fotonů dopadajících na povrch fotokatalyzátoru. To vede ke snížení generace nosičů náboje a reaktivních radikálů, a tím i k nižší účinnosti fotodegradace [38].

Stejně tak tomu je i v případě organických znečišťujících látek. Při nízkých koncentracích polutantu může být rychlost degradace závislá na koncentraci polutantu. Zvýšení koncentrace obvykle vede k proporcionálnímu zvýšení rychlosti degradace, protože je k dispozici více molekul pro reakci s aktivními místy na fotokatalyzátoru. Nicméně, s rostoucí koncentrací polutantu se často pozoruje nasycení aktivních míst na povrchu fotokatalyzátoru, což vede k omezení rychlosti degradace. Rychlost degradace se pak stává nezávislou na koncentraci polutantu a řídí se spíše dostupností aktivních míst a intenzitou světla [39].

1.3.6 Světelné záření

Intenzita a doba ozařování jsou též klíčovými faktory ovlivňujícími účinnost fotokatalytických procesů při degradaci organických látek [51]. Intenzita dopadajícího světla přímo ovlivňuje rychlost tvorby párů elektron – díra v polovodičovém fotokatalyzátoru, a tím i generaci ROS, které se podílejí na degradačních reakcích. Obecně platí, že vyšší intenzita světla vede ke zvýšené rychlosti fotokatalytické reakce, avšak tento vztah není lineární v celém rozsahu intenzit [38, 39].

Rychlost fotokatalytických reakcí se mění v závislosti na intenzitě světla – při nízkých intenzitách (0–20 mW/cm²) je rychlost přímo úměrná intenzitě dle kinetiky prvního řádu, což znamená, že rychlost degradace je přímo úměrná intenzitě osvětlení. Se zvyšující se intenzitou (přibližně 25 mW/cm²) se kinetika řídí druhou odmocninou intenzity. Při velmi vysokých intenzitách může dojít k saturaci aktivních míst fotokatalyzátoru, což vede ke zvýšené rekombinaci elektronů a děr, a tím ke snížení efektivity fotokatalytického procesu [25, 38, 39]. Intenzita světla ovlivňuje také podíl následné mineralizace meziproductů – nižší intenzity podporují efektivnější mineralizaci, zatímco vyšší intenzity zvyšují rychlost počáteční degradace. Navíc kratší vlnové délky světla vykazují vyšší účinnost oproti delším vlnovým délkám, což souvisí především s vyšší energií fotonů, která umožňuje efektivnější excitaci elektronů do CB. Tento proces vede k vyšší generaci reaktivních radikálů podílejících se na fotokatalytické degradaci. Zároveň kratší vlnové délky světla mohou snižovat pravděpodobnost rekombinace excitovaných elektronů a děr, čímž dochází k efektivnějšímu využití generovaných nosičů náboje. Tyto faktory zdůrazňují důležitost pečlivé optimalizace světelných podmínek pro dosažení maximální účinnosti fotokatalytických reakcí. Tato optimalizace tedy zahrnuje využití záření o kratších vlnových délkách, tedy UV záření, dále střední intenzitu záření, která poskytuje rovnováhu mezi dostatečným množstvím energie pro degradaci substrátu a minimalizací vlivu rekombinace elektron-díra. Doba ozařování se však liší dle konkrétního systému [56, 57, 58].

Vlnová délka dopadajícího světla hraje rovněž zásadní roli, protože musí mít dostatečnou energii k excitaci elektronů z VB do CB fotokatalyzátoru. Kratší vlnové délky, zejména UV záření (například 254 nm), vykazují nejvyšší účinnost při fotodegradaci polutantů díky své vyšší energii fotonů. Některé fotokatalyzátory s menším zakázaným pásem lze aktivovat i viditelným světlem, což umožňuje využití slunečního záření jako ekologicky a ekonomicky výhodného zdroje energie. Studie ukázaly, že různé světelné zdroje mají odlišnou účinnost v závislosti na spektrální distribuci jejich emisního záření – například kompaktní zářivky (CFL)

s emisním spektrem v oblasti 400–460 nm byly účinnější pro degradaci ibuprofenu než LED diody s emisním maximem ve fialové oblasti spektra [39].

Současně doba ozařování zvyšuje účinnost degradace, avšak její vliv s časem klesá, což je spojeno s kinetikou pseudoprvního řádu a hromaděním vedlejších produktů, jež deaktivují aktivní místa fotokatalyzátoru. Optimální doba ozařování byla experimentálně stanovena například pro methylovaný methylovaný na tři hodiny, kdy bylo dosaženo maximální účinnosti fotodegradace, vyjádřené jako nejnižší zbytková koncentrace znečišťující látky ve vzorku [57, 58].

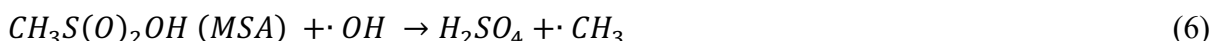
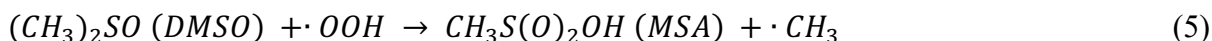
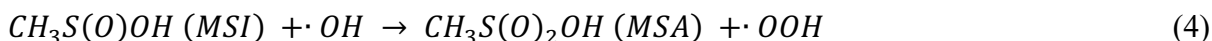
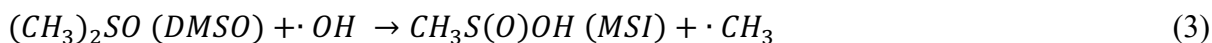
Optimalizace světelných podmínek pro fotokatalytické reakce tedy zahrnuje nejen volbu vhodného zdroje světla a jeho intenzity, ale i optimalizaci doby ozáření a spektrálního složení světla. Nejvyšší účinnosti je obvykle dosaženo použitím UV záření, středních intenzit světla, které poskytují rovnováhu mezi dostatečnou excitací elektronů a minimalizací rekombinačních ztrát, a optimalizovanou dobou ozařování přizpůsobenou konkrétnímu systému a typu znečišťující látky.

1.4 Normované metody testování fotokatalyzátorů

1.4.1 ISO 10676

Norma ISO 10676:2010 obsahuje termíny a definice související s fotokatalýzou, základní informace o fotokatalýze, jejích funkcích a zejména definuje standardizovaný postup pro hodnocení účinnosti polovodičových fotokatalytických materiálů při čištění vody. Zaměřuje se na schopnost fotokatalyzátorů generovat reaktivní formy kyslíku, které oxidují a rozkládají organické i anorganické znečišťující látky ve vodě pomocí UV záření. Tato skutečnost činí tuto normu klíčovou pro ekologické efektivní technologie čištění vody. Světelný zdroj produkuje záření, které odpovídá hodnotám vlnových délek od 300 nm do 400 nm, tudíž se konkrétně jedná o záření UV-A. V případě této normy je indikátorem znečištění dimethylsulfoxid (DMSO), jehož koncentrace se měří pomocí HPLC nebo iontové chromatografie (stanovení vznikajících síranů jako produktu rozkladu DMSO).

Dimethylsulfoxid se za přítomnosti UV záření a fotokatalyzátoru dle následujících reakcí rozkládá přes methanosulfinát (MSI) na kyselinu methanosulfonovou (MSA). Proces zahrnuje postupnou oxidaci a vznik radikálů, které vedou k finálnímu produktu, kyselině sírové.



Norma specifikuje podmínky experimentu, včetně intenzity záření, teploty, velikosti vzorku a délky expozice, což zajišťuje přesnost a reprodukovatelnost výsledků. Hlavní výstupy zahrnují změny koncentrace DMSO, kinetiku rozkladu a efektivitu generování ROS, což poskytuje ucelený obraz o schopnostech fotokatalytických materiálů. Hodnocení se zaměřuje na materiály nanosené na pevné povrchy, čímž je norma přizpůsobena reálným aplikacím, například ve filtračních systémech nebo povrchových úpravách. Tento standard má dalekosáhlé využití, od vývoje pokročilých fotokatalytických materiálů po aplikace v odstraňování organických kontaminantů z vody. Je zásadní pro srovnání různých technologií a podporu udržitelných řešení v oblasti vodohospodářství. V praxi se uplatňuje zejména tam, kde je potřeba čistá voda bez chemických příměsí, například v odlehlých oblastech nebo při ekologické sanaci znečištěných vodních zdrojů. Kromě technologického přínosu norma přispívá k vývoji metod šetrných k životnímu prostředí, což z ní činí důležitý krok směrem k ekologické modernizaci vodního průmyslu.

1.4.2 ISO 10678

Norma ISO 10678 stanovuje standardizovaný postup pro hodnocení fotokatalytické aktivity materiálů, které se používají při čištění vody. Její hlavní princip spočívá v měření schopnosti testovaného materiálu degradovat methylenovou modř (MM), což je běžně používaná modelová látka k simulaci organického znečištění. Tato metoda je obzvláště důležitá pro vývoj pokročilých ekologických řešení v oblasti čištění vody, protože umožňuje objektivní porovnání účinnosti různých fotokatalytických materiálů.

Norma začíná definováním podmínek experimentu, včetně přípravy roztoku methylenové modři o přesně definované koncentraci, přípravy povrchu testovaných materiálů (například vrstev oxidu titaničitého) a nastavení experimentálních parametrů, jako je intenzita UV záření, pH roztoku a doba ozáření. Zvláštní důraz je kladen na přesnost těchto parametrů, aby byly výsledky reprodukovatelné. Během testu se roztok obsahující methylenovou modř a fotokatalyzátor vystaví působení UV světla, které aktivuje fotokatalytický proces. Norma popisuje použití spektrofotometrie k měření poklesu koncentrace MM v pravidelných časových intervalech. Tento pokles je přímým indikátorem účinnosti fotokatalytického rozkladu, protože methylenová modř se postupně oxiduje na neškodné produkty a tím dochází k dekolizaci roztoku. Výsledná data se analyzují pomocí kinetických modelů, obvykle s použitím kinetiky prvního řádu. Zjištěná rychlostní konstanta reakce umožňuje přesně vyhodnotit výkon testovaného materiálu. Norma také doporučuje porovnávat výsledky s referenčními materiály, například s oxidem titaničitým v čisté formě, aby bylo možné zohlednit rozdíly v podmínkách mezi jednotlivými laboratořemi.

Tato norma je široce využívána ve výzkumu i praxi, zejména při testování nových materiálů pro ekologické technologie, jako jsou samočisticí povrchy, systémy na odstraňování znečištění ve vodě nebo úprava vody ve vzdálených oblastech. Díky standardizovanému přístupu zajišťuje ISO 10678 spolehlivé, srovnatelné výsledky a podporuje vývoj udržitelných technologií pro ochranu životního prostředí.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Použité chemikálie

Použité chemikálie jsou souhrnně uvedeny v tabulce č.2.

Tabulka 2: Použité chemikálie

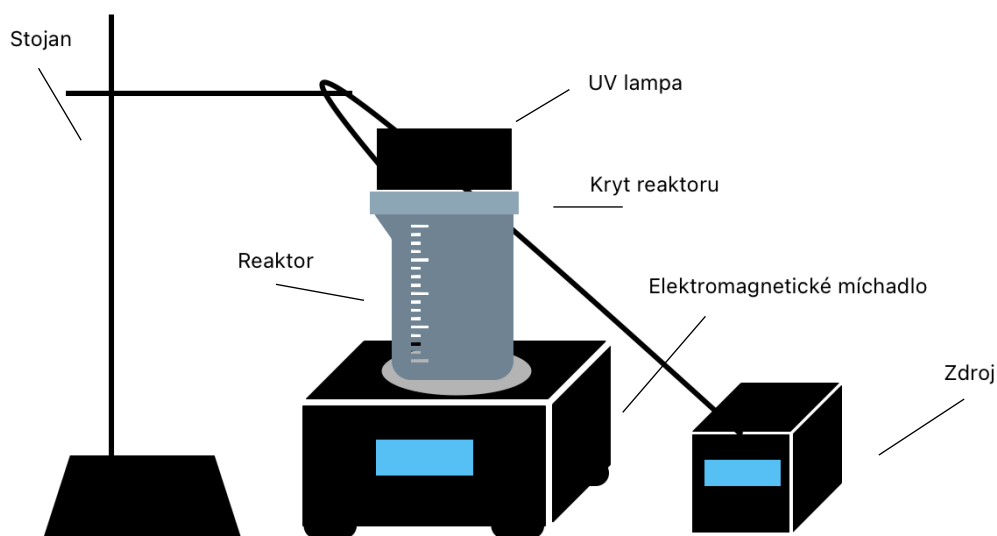
Název chemikálie	Výrobce (dodavatel)
Demineralizovaná voda (DI H ₂ O)	Univerzita Pardubice
Kohoutková voda	Vodovody a kanalizace Pardubice, a.s.
Standardní roztok dimethylsulfoxidu (DMSO)	VWR Chemicals (BDH)
TiO ₂ AV01	PRECHEZA, a.s.
AEROXIDE® TiO ₂ P25	EVONIK INDUSTRIES
UV100 Hombikat	Sachtleben Chemie, GmbH
PRETIOX CG100	PRECHEZA, a.s.
Methylenová Modř	VWR Chemicals (BDH)
Acetonitril	VWR Chemicals (BDH)

2.2 Přístrojové vybavení

Veškeré přístroje, které byly při práci využity jsou uvedeny v následující tabulce č.3 a aparatura s nerezovým fotoreaktorem je vyobrazena na obrázku č. 6.

Tabulka 3: Přístrojové vybavení

Název	Výrobce	Nastavení přístroje
Váhy	KERN ABJ	-
Magnetické míchadlo Heidolph MR Hei-Tec	Heidolph	300 rpm, 500 rpm, 700 rpm
Nerezový reaktor	Univerzita Pardubice	-
Centrifuge 5804 R eppendorf	Eppendorf	10000 otáček, 15 min
UV lampa, FireJet TM FJ100 150x20AC365-6W	Phoseon TECHNOLOGY, USA	INT 1 (004), INT 2 (013), INT 3 (022)
Aim TTi CPX400S 420 W DC Power Supply, 0 – 60 V, 0 – 20 A	TME Czech Republic s. r. o.	-
Spektrofotometr DR 6000	HACH LANGE	$\lambda = 663 \text{ nm}$ (pro MM)
Kapalinový chromatograf (HPLC – DAD), Agilent 1260 Infinity II	Agilent, Palo Alto, CA, USA	MF: 97:3 (H ₂ O: ACN), T= 25 °C, Q= 1 ml/min, V= 20 μl , $\lambda = 208 \text{ nm}$
Iontový chromatograf: Compact IV Flex Oven/SeS/Deg	Metrohm, Švýcarsko	T= 30 °C, Q= 0,7 ml/min, V= 20 μl , p= 8,92 MPa
UV radiometr YK-35UV	Lutron, Tchaj-wan	Měřicí rozsah 0 - 20 mW/cm ²



Obrázek 6: Aparatura, zdroj autor

2.3 Kalibrační křivky

Pro kvantifikaci rozkladu MM a DMSO byla stanovena kalibrační křivka (dále již KK) pro každou látku zvlášť. KK v případě MM byla získána měřením absorbance pomocí spektrofotometru a v případě DMSO se jednalo o analýzu vzorků pomocí kapalinového chromatografu. Pro doplnění byly stanoveny kalibrační křivky produktů fotokatalytického

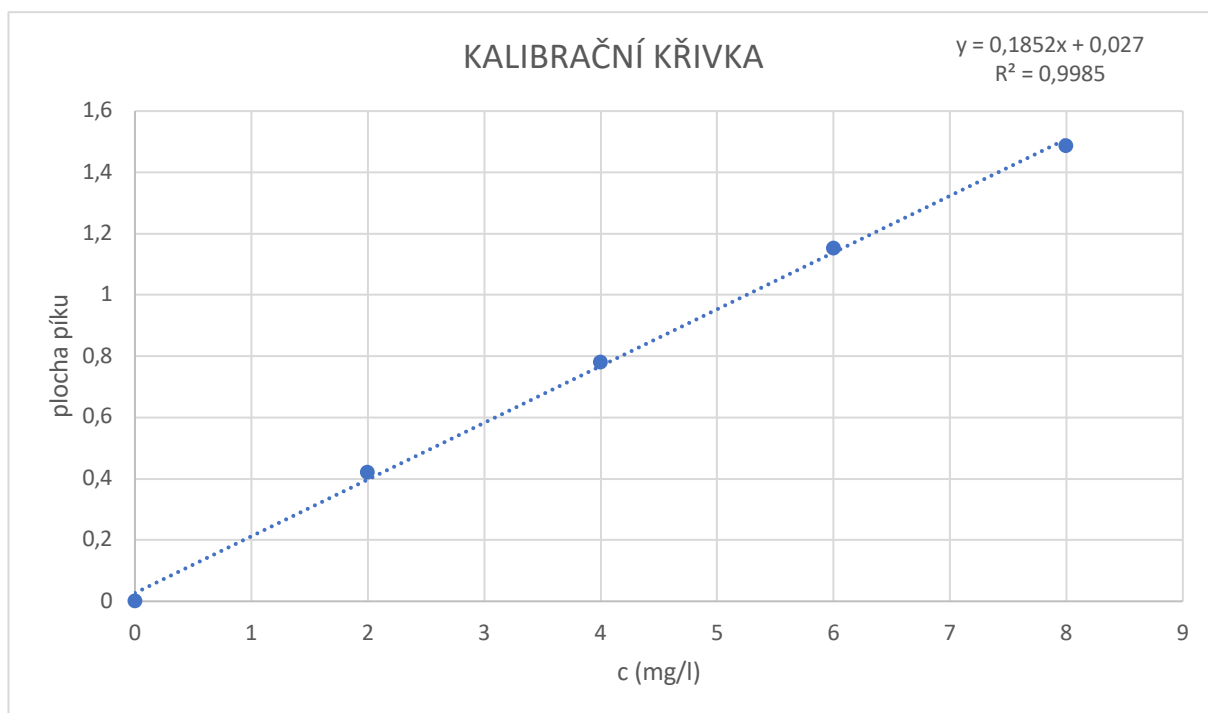
rozkladu DMSO, jakožto kyseliny methansulfonové a síranů, jejichž obsah ve vzorcích byl stanovován pomocí iontového chromatografu.

2.3.1 Kalibrační křivka pro methylenovou modř

Kalibrační křivka pro MM byla stanovena spektrofotometricky při maximální absorpční vlnové délce $\lambda = 663$ nm. Nejprve byly připraveny kalibrační roztoky MM o známých koncentracích (0 mg/l, 2 mg/l, 4 mg/l, 6 mg/l a 8 mg/l). Jejich absorbance byla měřena spektrofotometricky a naměřené hodnoty absorbance byly následně vyneseny do grafu v závislosti na koncentraci MM a byla provedena lineární regrese dat. Kalibrační rovnice měla tvar:

$$A = k \times c + b \quad (7)$$

kde A je naměřená absorbance, c je koncentrace MM [mg/l], k a b jsou regresní koeficienty (směrnice a úsek). Hodnota koeficientu determinace R^2 byla 0,9936, což potvrzuje vysokou spolehlivost lineární závislosti. Kalibrační křivka, podle níž byla experimentální část s MM hodnocena je znázorněna na obrázku č.7.



Obrázek 7: Kalibrační křivka pro MM

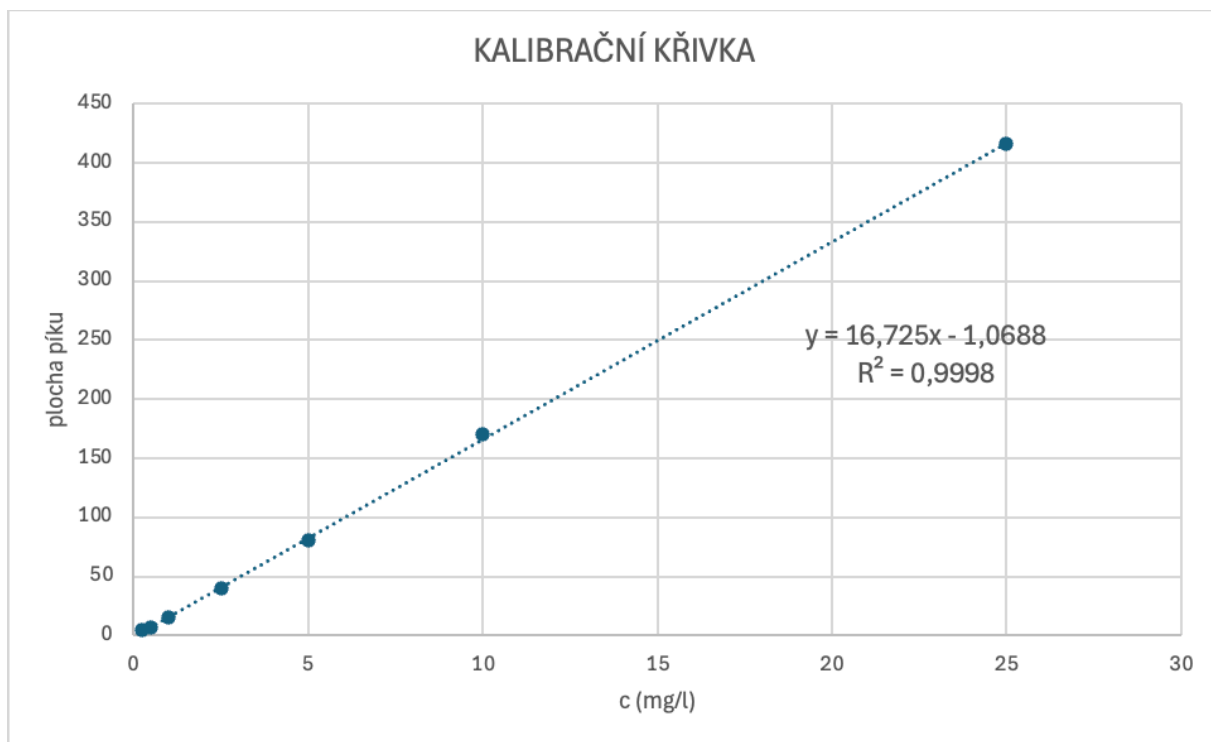
2.3.2 Kalibrační křivka pro dimethylsulfoxid

Kalibrační křivka pro DMSO byla stanovena pomocí kapalinového chromatografu, v jehož případě bylo nejprve třeba optimalizovat metodu měření. Za optimální byla vybrána metoda využívající mobilní fázi v poměru 97:3 (voda: ACN). Následně byly připraveny standardní roztoky DMSO o známých koncentracích (0,25 mg/l; 0,5 mg/l; 1 mg/l; 2,5 mg/l; 5

mg/l; 10 mg/l a 25 mg/l) v redestilované vodě. Připravené vzorky byly převedeny do vialek a pomocí autosampleru byly nadávkovány do kapalinového chromatografu (HPLC – DAD) s kolonou typu Nucleosil 120-5 C18. Podmínky nastavené pro analýzu byly: teplota 25 °C, průtok 1 ml/min, množství dávkovaného vzorku 20 µl a mobilní fáze v poměru 97:3 (voda: ACN). Koncentrace DMSO byla stanovována na základě plošné integrace chromatografických píků, přičemž kalibrační rovnice měla tvar:

$$S = k \times c + b \quad (8)$$

kde S je plocha chromatografických píků, odpovídajících DMSO, c je koncentrace DMSO (mg/l), k a b jsou regresní koeficienty. Hodnota R^2 byla 0,9998, což značí dobrou korelaci mezi signálem a koncentrací. Experimentální část zabývající se DMSO byla hodnocena metodou kalibrační křivky, která je znázorněna na obrázku č.8.

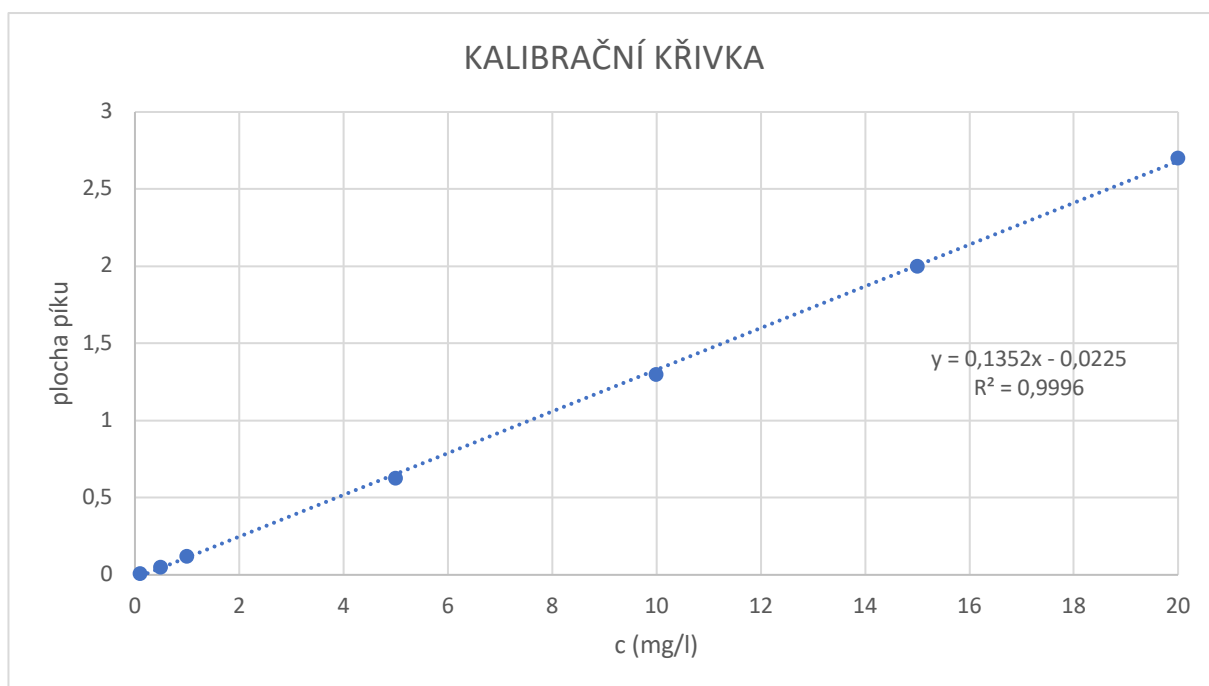


Obrázek 8: Kalibrační křivka pro DMSO stanovená na HPLC

2.3.3 Kalibrační křivka pro methansulfonovou kyselinu

Pro doplnění informací o rozkladu DMSO byla sestrojena kalibrační křivka pro MSA pomocí iontového chromatografu (IC). Jako mobilní fáze analyzátoru byl využit hydrogenuhličitanový pufr, který byl připraven z 10 ml 0,1M NaHCO₃ a 32 ml 0,1M Na₂CO₃ a objem byl doplněn do 1 litru redestilovanou vodou s nízkou vodivostí. Analyzátor je složen z předkolony typu Metrosep A Supp 5 Guard/4.0, která chrání samotnou kolonu před kontaminací ze vzorku či eluentu, kolony typu Metrosep A Supp 5–150/4.0, vodivostního detektoru typu 930 compact IC Flex a suoresoru Dosino, který odstraňuje CO₂ z eluentu pro snížení vodivosti a tím pádem

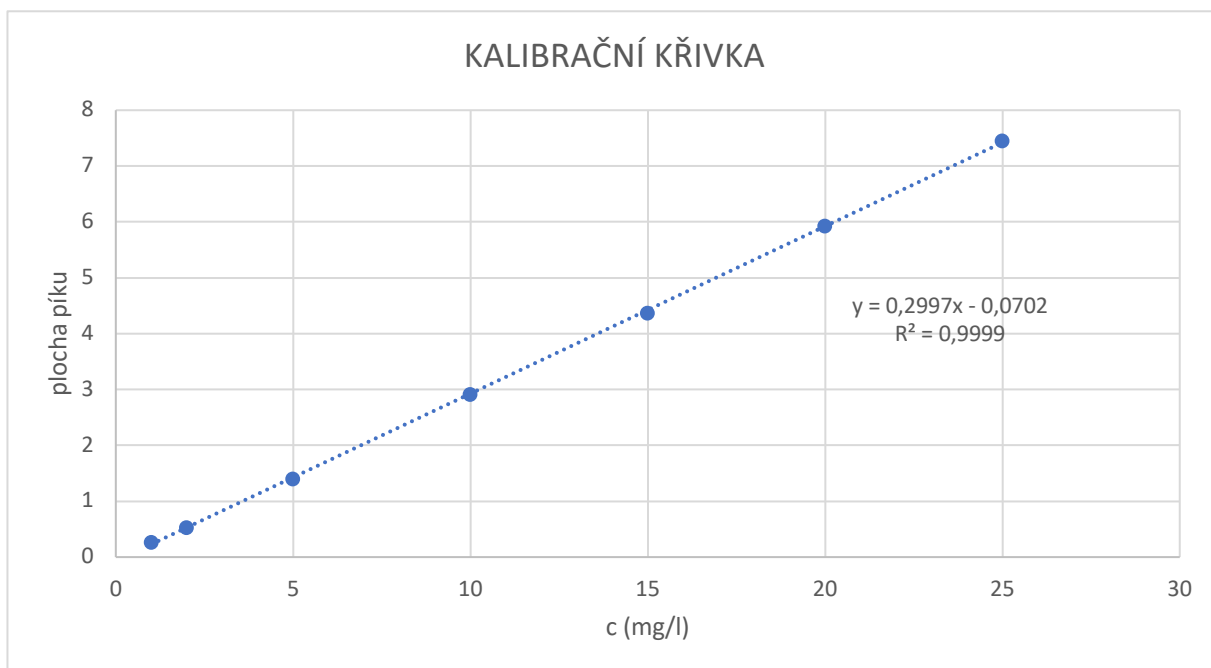
zlepšuje citlivost detekce. Nastavení přístroje jak pro stanovení KK, tak pro samotné měření zahrnovalo průtok mobilní fáze 0,7 ml/min, teplotu 30 °C, objem injektovaného vzorku 20 µl a tlak 8,92 MPa. Pro získání KK MSA byly připraveny standardní roztoky kyseliny methansulfonové o koncentracích 0,1 mg/l; 0,5 mg/l; 1 mg/l; 5 mg/l; 10 mg/l; 15 mg/l a 20 mg/l, které byly následně nadávkovány do IC pomocí injekční stříkačky. Koncentrace MSA byla stanovena na základě plošné integrace chromatografických píků s retenčním časem 4,8 min. Obsah methansulfonové kyseliny ve vzorcích byl kvantifikován pomocí kalibrační křivky, která je znázorněna na obrázku č. 9.



Obrázek 9: Kalibrační křivka pro MSA

2.3.4 Kalibrační křivka síranů

Kalibrační křivka síranů byla sestrojena obdobně jako KK pro MSA na IC. Nejprve byly připraveny standardní roztoky o koncentracích 1 mg/l; 2 mg/l; 5 mg/l; 10 mg/l; 15 mg/l a 20 mg/l, které byly pomocí injekční stříkačky nadávkovány do analyzátoru. Kalibrační křivka síranů, viz obrázek č.10, byla využívána pro kvantifikaci síranů ve vzorku, jakožto produktu fotokatalytického rozkladu DMSO. Metoda měření byla nastavena obdobně jako v případě MSA.



Obrázek 10: Kalibrační křivka pro sírany

2.4 Postup stanovení intenzity UV záření

Cílem bylo určit optimální intenzitu UV záření pro fotokatalytický rozklad modelových látek, konkrétně MM a DMSO. Jako fotokatalyzátor byly použity 4 druhy oxidu titaničitého, konkrétně AV01, P25, PRETIOX CG100 a UV100. Byly prováděny měření se třemi intenzitami UV záření, které jsou uvedeny v tabulce č.4. Intenzita UV záření byla měřena UV radiometrem YK-35UV (Lutron, Tchaj-wan). Jako optimální hodnota byla zvolena taková intenzita, která vykazovala nejvyšší účinnost rozkladu při daných experimentálních podmínkách.

Tabulka 4: intenzita UV záření

Nastavený stupeň intenzity UV záření	Experimentálně zjištěná hodnota intenzity UV záření
Intenzita 1	12,26 mW/cm ²
Intenzita 2	17,57 mW/cm ²
Intenzita 3	25,23 mW/cm ²

2.4.1 Měření s methylenovou modří

V případě optimalizace intenzity UV záření pro měření s MM bylo provedeno 12 různých experimentů. Nejprve byl připraven zásobní roztok MM. Zásobní roztok byl připraven navážením 0,5283 g MM, která byla převedena do odměrné baňky o objemu 1 litr. Tento objem byl doplněn po rysku redestilovanou vodou. Ze zásobního roztoku byl následně připravován

pracovní roztok, který byl využíván pro potřeby experimentů. Pracovní roztok byl připraven odebráním 20 ml zásobního roztoku, které byly převedeny do 1 l odměrné baňky a doplněny redestilovanou vodou po rysku. Takto připravený pracovní roztok byl promíchán a následně převeden do míchaného reaktoru, kde bylo standardně nastaveno míchání na 500 rpm. Nejprve byl odebrán srovnávací (nulový) vzorek bez oxidu titaničitého, následně byl přidán 1 typ oxidu titaničitého o navážce 1 g. Po rozmíchání byl odebrán další vzorek již s oxidem titaničitým. Rozdíl v koncentraci MM mezi těmito vzorky byl dán případnou adsorpcí modelové látky na fotokatalyzátor. Poté byla do chodu uvedena UV lampa, která byla nastavena na různé intenzity dle tabulky č. 2. Vzorky pak byly odebírány v předem určených intervalech dle nastavené intenzity záření a účinnosti fotokatalyzátoru. Následně byly odstředěny pomocí centrifugy, aby došlo k odstředění oxidu titaničitého, který by rušil spektrofotometrické stanovení. Po odstředění byly vzorky převedeny do kyvet a byla proměřena jejich absorbance, ze které byla následně metodou kalibrační křivky vypočtena koncentrace MM ve vzorku. Pro lepší hodnocení dat byl nakonec sestrojen graf závislosti koncentrace MM ve vzorku na čase.

Tento experiment pro optimalizaci UV záření byl proveden 12x, vždy byl proměřen jede typ oxidu titaničitého se všemi třemi intenzitami UV záření. Kromě intenzity záření byly experimentální podmínky nastavené při všech měření zabývajících se optimalizací intenzity záření stejně. Experimentální podmínky jsou pak uvedeny v tabulce č. 5.

Tabulka 5: Experimentální podmínky při optimalizaci UV záření a sledování vlivu použitého média (měření s MM)

PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	NASTAVENÉ EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY
Magnetické míchadlo	500 rpm
UV lampa	Intenzita 1, 2, 3
Centrifuga	10000 otáček, 15 min
Spektrofotometr	$\lambda = 663 \text{ nm}$

2.4.2 Měření s dimethylsulfoxidem

Pro optimalizaci intenzity UV záření za použití modelové látky DMSO bylo provedeno 12 různých experimentů. Měření proběhlo se čtyřmi druhy fotokatalyzátoru a třemi intenzitami UV záření, viz tabulka č. 4. Nejprve byl připraven zásobní roztok. Pro přípravu byl pipetován 0,1 ml roztoku DMSO do 500 ml odměrné baňky, objem byl doplněn redestilovanou vodou po rysku. Vzniklý roztok o koncentraci 200 mg/l byl vložen na 5 minut do ultrazvuku pro dostatečné rozdispergování. Z tohoto roztoku bylo následně pipetováno 50 ml do odměrné baňky o objemu 1000 ml, ta byla následně opět doplněna redestilovanou vodou po rysku. Takto vzniklý pracovní roztok byl převeden do reaktoru a byl odebrán nulový vzorek. Následně byl

přidán vždy 1 g fotokatalyzátoru a po jeho dispergaci byl odebrán druhý vzorek s fotokatalyzátorem. Poté byla zapnuta UV lampa a zároveň byly zapnuty stopky. Vzorky o objemu 10 ml byly pipetou odebírány v předem určených časových intervalech. Odebrané vzorky byly odstředěny, dále odlity do čistých zkumavek bez oxidu titaničitého a odstředěny ještě jednou.

Pro analytickou analýzu byl použit kapalinový a iontový chromatograf. Nejprve byly vzorky analyzovány kapalinovou chromatografií. Ze zkumavek byly převedeny do vialek, nadávkovány do zásobníku a následně byla vytvořena sekvence měření. Po ustálení podmínek byla spuštěna analýza. Koncentrace DMSO byla určena na základě plochy píků získané manuální integrací s využitím kalibrační křivky.

V případě iontového chromatografu byl sledován obsah síranů a MSA ve vzorcích. Vzorky byly do analyzátoru dávkovány ručně pomocí injekční stříkačky a obsah meziprojektu a produktu rozkladu byl stanoven na základě plochy píku metodou kalibrační křivky.

Experimentální podmínky, které byly při optimalizaci intenzity UV záření za použití DMSO dodržovány při všech experimentech jsou souhrnně uvedeny v tabulce č. 6.

Tabulka 6: Experimentální podmínky při optimalizaci intenzity UV záření při měření s DMSO

PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	NASTAVENÉ EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY
Magnetické míchadlo	500 rpm
UV lampa	Intenzita 1, 2, 3
Centrifuga	10000 otáček, 15 min
HPLC – DAD	MF: 97:3 (voda: ACN), T= 25 °C, Q= 1 ml/min, V= 20 µl, λ= 208 nm
Iontový chromatogram	T= 30 °C, Q= 0,7 ml/min, V= 20 µl, p= 8,92 MPa

2.5 Vliv použitého média

Složení reakčního média může významně ovlivnit účinnost fotokatalytického rozkladu. Přítomnost různých iontů a nečistot ve vodě může ovlivnit jak samotnou fotokatalytickou reakci, tak interakci mezi fotokatalyzátorem a degradovanou látkou. Byl proto hodnocen vliv typu použité vody – redestilované a kohoutkové – na rozklad MM za použití čtyř různých fotokatalyzátorů. Optimální médium bylo voleno na základě účinnosti odbarvení roztoku, které bylo sledováno spektrofotometricky při vlnové délce $\lambda = 663$ nm.

2.5.1 Měření prováděné s redestilovanou vodou

Nejprve byly provedeny měření s redestilovanou vodou. Jednalo se o 12 experimentů, které byly provedeny pro všechny 4 typy oxidu titaničitého při všech 3 intenzitách UV záření. K experimentu byl využit zásobní roztok MM připravený postupem popsáním výše, ze kterého byl připraven roztok pracovní. K jeho přípravě bylo odebráno 20 ml zásobního roztoku, které byly převedeny do 1l odměrné baňky a doplněny redestilovanou vodou po rysku. Takto připravený pracovní roztok byl důkladně promíchán a následně přenesen do míchaného reaktoru. Po promíchání byl odebrán srovnávací vzorek bez přítomnosti oxidu titaničitého. Následně byl do reaktoru přidán jeden typ oxidu titaničitého o navážce 1 g. Po jeho důkladném rozmíchání byl odebrán další vzorek, tentokrát obsahující fotokatalyzátor. Poté byla spuštěna UV lampa, jejíž intenzita byla nastavena na hodnoty uvedené v tabulce č. 4. Vzorky byly odebírány v předem stanovených časových intervalech v závislosti na zvolené intenzitě záření a účinnosti fotokatalyzátoru. Po odběru byly vzorky odstředěny pomocí centrifugy a byly převedeny do kyvet. Následně byla změřena jejich absorbance a na základě kalibrační křivky byla vypočtena koncentrace MM ve vzorcích. Pro lepší interpretaci dat byl nakonec sestaven graf znázorňující závislost koncentrace MM na čase. Experimentální podmínky byly nastaveny stejně jako v případě optimalizace intenzity UV záření a jsou vypsány v tabulce č. 5.

2.5.2 Měření prováděné s kohoutkovou vodou

Měření s kohoutkovou vodou probíhalo obdobně jako v případě experimentu prováděného s redestilovanou vodou. Rozdílná byla příprava pracovního roztoku, kdy byl roztok MM doplněn kohoutkovou vodou po rysku a využití kohoutkové vody jako srovnávacího vzorku pro spektrofotometrické stanovení obsahu MM ve vzorku. V případě měření prováděného s kohoutkovou vodou bylo provedeno 12 experimentů, kdy byly využity 4 druhy fotokatalyzátoru (AV01, P25, UV100 a PRETIOX CG100) 3 intenzity UV záření. Experimentální podmínky byly též shodné a jsou uvedeny v tabulce č. 5.

2.6 Vliv vybraných iontů na průběh fotokatalýzy

Na základě předchozích experimentů, zaměřených na vliv reakčního média (viz kapitola 2.5.2), byla navržena série experimentů sledující účinek běžně se vyskytujících aniontů ve vodách na efektivitu fotokatalytického rozkladu organických látek. Cílem bylo ověřit, do jaké míry mohou různé typy aniontů interferovat s fotokatalytickým mechanismem, případně působit jako inhibiční nebo aktivační složky.

Testovanými anionty byly dusičnany (NO_3^-), chloridy (Cl^-), sírany (SO_4^{2-}) a uhličitany (CO_3^{2-}), tedy ionty běžně přítomné v přírodních i pitných vodách. Každý aniont byl testován ve třech koncentracích: 50 mg/l, 100 mg/l a 150 mg/l.

Pro studium vlivu jednotlivých aniontů byla jako modelový polutant zvolena MM, jejíž počáteční koncentrace byla ve všech experimentech 10 mg/l. Celkem bylo provedeno 32 experimentů, přičemž byly využity dva rozdílné typy komerčně dostupných fotokatalyzátorů na bázi TiO_2 – AV01 a P25.

Do pracovního roztoku MM byl přidán vždy jeden typ aniontu ve formě odpovídající soli tak, aby výsledná koncentrace aniontu činila 50, 100 nebo 150 mg/l. Po důkladném promíchání roztoku byl odebrán tzv. nulový vzorek bez přítomnosti fotokatalyzátoru pro stanovení výchozí koncentrace. Následně byl do systému přidán fotokatalyzátor o hmotnosti 1 g, roztok byl dispergován a byl odebrán druhý vzorek. Fotokatalytická reakce byla iniciována zapnutím UV lampy, přičemž vzorkování probíhalo v pravidelných časových intervalech po dobu 60 minut. Pro odstranění pevných částic oxidu titaničitého, které by mohly rušit spektrofotometrické měření, byly vzorky před analýzou odstředěny. Koncentrace MM byla měřena spektrofotometricky při maximální absorpční vlnové délce 663 nm. Naměřená data byla zpracována graficky a slouží jako podklad pro hodnocení vlivu jednotlivých aniontů na rychlost a účinnost fotokatalytického rozkladu. Experimentální podmínky byly nastaveny po celou dobu provádění experimentu stejně a jsou souhrnně uvedeny v tabulce č. 7.

Tabulka 7: Nastavené experimentální podmínky pro sledování vlivu aniontů, optimalizaci koncentrace fotokatalyzátoru a sledování vlivu počáteční koncentrace polutantu (měření s MM)

PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	NASTAVENÉ EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY
Magnetické míchadlo	500 rpm
UV lampa	Intenzita 3
Centrifuga	10000 otáček, 15 min
Spektrofotometr	$\lambda = 663 \text{ nm}$

2.7 Optimalizace koncentrace fotokatalyzátoru

Dále byl sledován vliv koncentrace katalyzátoru na účinnosti degradace kontaminantů s cílem dosáhnout maximální účinnosti reakce. Správná volba koncentrace katalyzátoru je klíčová pro zajištění optimálních reakčních podmínek, neboť příliš nízká koncentrace může vést k

nedostatečné katalytické aktivitě, zatímco příliš vysoká koncentrace může způsobit nežádoucí vedlejší reakce nebo snížení selektivity procesu.

Experimentálně optimalizace probíhala ve dvou fázích. Nejprve bylo provedeno měření s použitím modelové látky MM, následně byly reakční podmínky testovány v přítomnosti DMSO. Výsledky těchto experimentů umožnily posoudit vliv různých koncentrací katalyzátoru na rychlost reakce a její celkovou účinnost.

V následujících podkapitolách budou detailně popsány postupy jednotlivých měření a jejich vyhodnocení.

2.7.1 Měření s methylenovou modří

V rámci optimalizace koncentrace fotokatalyzátoru s MM bylo provedeno 17 experimentů. Byly testovány čtyři druhy oxidu titaničitého (AV01, P25, UV100, PRETIOX CG100) v koncentracích od 0,5 g/l do 2 g/l. Experimentální podmínky byly shodné pro všech 17 experimentů a jsou uvedeny v tabulce č. 7.

Nejprve bylo třeba připravit zásobní roztok o koncentraci 0,5 g/l navážením 0,5284 g MM a rozpuštěním v 1 litru redestilované vody. Z tohoto roztoku byl vždy stejným postupem pro všechny experimenty připravován roztok pracovní. Pro jeho přípravu bylo odpipetováno 20 ml zásobního roztoku do zásobní lahve o objemu 1 litr, která byla následně doplněna redestilovanou vodou po rysku. Pracovní roztok byl převeden do míchaného reaktoru, kde byl odebrán nulový vzorek o objemu 10 ml do PP zkumavky. Poté byl přidán oxid titaničitý o navážce v intervalu od 0,1 g do 2 g a po důkladném rozmíchání byl odebrán druhý vzorek již s přítomností fotokatalyzátoru. Následně byla aktivována UV lampa s intenzitou záření 3 a vzorky byly odebírány v předem stanovených intervalech (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 20; 30; 40; 50 a 60 min). Vzorky byly odstředěny v centrifuze, aby se odstranil oxid titaničitý, který by mohl ovlivnit následné spektrofotometrické stanovení. Po odstředění byly převedeny do kyvet a analyzovány spektrofotometricky při vlnové délce 663 nm. Koncentrace MM byla stanovena metodou kalibrační křivky na základě naměřené absorbance a výsledky byly přehledně zpracovány do grafické podoby.

2.7.2 Měření s dimethylsulfoxidem

Pro stanovení optimální koncentrace fotokatalyzátoru při fotokatalytickém rozkladu DMSO bylo provedeno 20 experimentů. Testovány byly čtyři druhy oxidu titaničitého (AV01, P25, UV100 a PRETIOX CG100) v koncentracích od 0,1 g/l do 2 g/l. Optimální koncentrace

fotokatalyzátoru byla stanovena na základě účinnosti rozkladu DMSO, která byla sledována pomocí HPLC a IC. Experimentální podmínky byly pro všech 20 experimentů shodné a jsou uvedeny v tabulce č.8.

Tabulka 8: Nastavené experimentální podmínky pro optimalizaci koncentrace fotokatalyzátoru (měření s DMSO)

PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	NASTAVENÉ EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY
Magnetické míchadlo	500 rpm
UV lampa	Intenzita 3
Centrifuga	10000 otáček, 15 min
HPLC – DAD	MF: 97:3 (voda: ACN), T= 25 °C, Q= 1 ml/min, V= 20 µl, λ= 208 nm
Iontový chromatogram	T= 30 °C, Q= 0,7 ml/min, V= 20 µl, p= 8,92 MPa

Nejprve byl připraven zásobní roztok DMSO o koncentraci 200 mg/l. Byl připraven odpipetováním 181,8 µl DMSO do 1000 ml zásobní lahve a doplněním redestilovanou vodou. Z tohoto zásobního roztoku byl dále připraven pracovní roztok o koncentraci 10 mg/l, a to odměřením 50 ml zásobního roztoku do 1000 ml odměrné baňky. Roztok byl opět doplněn redestilovanou vodou. Tento roztok byl promíchán a byl převeden do míchaného reaktoru. Opět byl nejprve odebrán nulový vzorek bez přítomnosti fotokatalyzátoru. Následně byl do reaktoru přidán oxid titaničitý v požadovaném množství (0,1; 0,5 g; 1 g; 1,5 g a 2 g) a po promíchání byl odebrán druhý nulový vzorek již obsahující fotokatalyzátor. Poté byla uvedena do chodu UV lampa (INT 3) a vzorky byly odebírány v předem stanovených časových intervalech (5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 a 60 min). Po odebrání byly vzorky odstředěny, aby se odstranily pevné částice fotokatalyzátoru a byly přelity do čistých PP zkumavek pro další analýzu.

Vzorky byly analyzovány pomocí kapalinové chromatografie s diodovým polem (HPLC-DAD). Separace probíhala při mobilní fázi s poměrem voda: acetonitril (97:3). Výsledná koncentrace DMSO byla stanovena na základě plochy píku metodou kalibrační křivky. Pro zajištění přesnosti byla plocha píku určována manuální integrací.

Dále byly vzorky analyzovány iontovou chromatografií, která umožnila detekci meziproductů rozkladu DMSO, zejména methansulfonové kyseliny a síranů. Tato analýza poskytla doplňující

informace o mechanismu rozkladu DMSO a umožnila vyhodnocení účinnosti fotokatalytického procesu nejen z hlediska odstranění výchozí látky, ale i vzniku vedlejších produktů.

Na základě získaných chromatografických dat byla stanovena optimální koncentrace fotokatalyzátoru, která vedla k maximální účinnosti rozkladu DMSO při minimalizaci vedlejších produktů. Výsledky byly následně zpracovány do grafické podoby pro lepší přehlednost a interpretaci.

2.8 Vliv intenzity míchání

Míchání je klíčovým faktorem ovlivňujícím průběh chemických reakcí, zejména pokud se jedná o heterogenní systémy nebo reakce s omezenou rozpustností reaktantů. Správná intenzita míchání může zajistit homogenní distribuci katalyzátoru, efektivní přenos hmoty a tepla, a tím optimalizovat reakční podmínky. Naopak nedostatečné nebo nadměrné míchání může vést ke snížení reakční účinnosti, tvorbě nežádoucích produktů nebo nehomogennímu složení reakční směsi.

V této části práce bude optimalizace intenzity míchání zkoumána experimentálně za použití modelové látky MM. Cílem tohoto měření je určit optimální rychlost míchání, která zajistí maximální konverzi reaktantů a stabilní průběh reakce.

Pro optimalizaci intenzity míchání bylo provedeno 12 experimentů využívajících 4 druhy fotokatalyzátorů (AV01, P25, UV100 a PRETIOX CG100), 1 modelovou látku (MM) a 3 intenzity míchání. Nejprve byl ze zásobního roztoku připraven pracovní roztok MM. Ze zásobního roztoku bylo odebráno 20 ml, které byly převedeny do 1000 ml zásobní lahve. Ta byla doplněna po rýsku redestilovanou vodou. Takto připravený zásobní roztok byl převeden do míchaného reaktoru a byl odebrán nulový vzorek bez fotokatalyzátoru. Následně byl přidán oxid titaničitý o hmotnosti 1 gram a po dokonalém smísení byl odebrán druhý nulový vzorek s přítomností fotokatalyzátoru. Po odběru byla aktivována UV lampa na intenzitu záření 3 a vzorky byly odebírány v předem stanovených časových intervalech (0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 6; 7; 8; 9; 10; 20; 30; 40; 50 a 60 min). Po odběrech byly vzorky odstředěny a převedeny do kyvet. Analýza vzorku byla spektrofotometrická, kdy byla sledována absorbance vzorku při vlnové délce 663 nm. Z naměřené absorbance byla následně metodou kalibrační křivky vypočtena zbytková koncentrace MM ve vzorku.

Intenzita míchání byla nejprve nastavena na 300 rpm, s touto intenzitou byly provedeny 4 experimenty (pro každý typ fotokatalyzátoru). Postup dalších experimentů byl stejný, ale měnila se pouze intenzita míchání na 500 rpm a 700 rpm. Další experimentální podmínky jsou shrnuty v tabulce č.9.

Tabulka 9: Nastavené experimentální podmínky pro optimalizaci intenzity míchání (měření s MM)

PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ	NASTAVENÉ EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY
Magnetické míchadlo	300 rpm, 500 rpm, 700 rpm
UV lampa	Intenzita 3
Centrifuga	10000 otáček, 15 min
Spektrofotometr	$\lambda = 663 \text{ nm}$

2.9 Vliv koncentrace polutantu

Koncentrace polutantu hraje klíčovou roli při fotokatalytickém rozkladu, neboť ovlivňuje kinetiku reakce i dostupnost reaktivních míst na povrchu fotokatalyzátoru. Při nízkých koncentracích polutantu může být reakce limitována množstvím dostupných reaktantů, zatímco při vysokých koncentracích může docházet k saturaci aktivních center a snižování účinnosti procesu v důsledku zastínění fotokatalyzátoru nebo rekombinace elektron-děrových párů. Proto je důležité stanovit optimální koncentraci polutantu, která zajistí maximální rozklad bez negativních vedlejších efektů.

Bylo využito různých koncentrací modelového polutantu – MM a byl sledován jejich vliv na celkovou kinetiku degradace. Pro určení vlivu koncentrace polutantu na účinnost fotokatalýzy bylo provedeno 12 experimentů, za použití 4 různých fotokatalyzátorů (AV01, P25, UV100 a PRETIOX CG100) o 3 počátečních koncentrací polutantu. Z předem připraveného zásobního roztoku byl připraven pracovní roztok MM o koncentracích 10 mg/l, 20 mg/l a 30 mg/l. Pracovní roztok byl převeden do míchaného reaktoru, kdy míchání bylo nastaveno na 500 otáček za minutu a byl odebrán nulový vzorek bez fotokatalyzátoru. Následně byl přidán 1 g oxidu titaničitého a po dokonalém rozmíchání byl odebrán další nulový vzorek již s titanovou bělobou. Poté byla uvedena do chodu UV lampa (INT 3) a zapnuty stopky. Vzorky pak byly odebírány v předem určených intervalech po dobu 60 min a byly odstředěny v centrifuze. Analyzovány byly pomocí spektrofotometru, kdy byla sledována absorbance vzorků při vlnové délce 663 nm. Účinnost fotokatalýzy byla následně hodnocena zjišťováním zbytkové koncentrace MM ve vzorcích metodou kalibrační křivky.

Experimentální podmínky, za kterých bylo měření prováděno jsou souhrnně uvedeny v tabulce č.7.

2.10 Charakterizace použitých fotokatalyzátorů

Pro efektivní optimalizaci fotokatalytického procesu je zásadní detailní znalost vlastností použitých fotokatalyzátorů. Klíčové parametry, jako je velikost částic, zeta potenciál a sorpční kapacita, významně ovlivňují jejich fotokatalytickou aktivitu, stabilitu v suspenzi a celkové chování v reakčním prostředí.

V této části jsou charakterizovány čtyři vybrané fotokatalyzátory na bázi TiO_2 , které byly využívány pro experimentální část, jako jsou: AV01, P25, UV100 a PRETIOX CG100. Fotokatalyzátor AV01 je dle výrobce (Precheza, a.s., Přerov, Česká republika) titanová běloba typu anatas bez jakékoli povrchové úpravy, velmi jemně mletá s velmi dobrou bělostí, opacitou a dispergovatelností. Měrný povrch stanoven jako BET je uváděn 11-15 m^2/g a obsahuje 99 % oxidu titaničitého. Další informace o tomto fotokatalyzátoru jsou uvedeny v příloze A [62]. Od firmy Precheza byl využíván i další fotokatalyzátor, konkrétně PRETIOX CG100. Tento fotokatalyzátor tvoří více než 87,5 % TiO_2 typu anatas a měrný povrch (BET) je 70-110 m^2/g . Další informace o tomto typu fotokatalyzátoru jsou uvedeny v příloze B [63]. Dalším využívaným fotokatalyzátorem byl typ AEROXIDE® P 25, jehož měrný povrch (BET) je 35-64 m^2/g . Tento fotokatalyzátor byl vyrobenou firmou Evonik Industries AG (Hanau, Německo) a jedná se o směs anatasu a rutilu. Další informace jsou uvedeny v příloze C [64]. Posledním fotokatalyzátorem využívaným v praktické části této práce je UV 100 Hombikat. Jedná se o fotokatalyzátor na bázi oxidu titaničitého, konkrétně modifikace anatas. Tento fotokatalyzátor obsahuje 99 % TiO_2 a disponuje měrným povrchem (BET) více než 250 m^2/g . Další informace o tomto fotokatalyzátoru jsou uvedeny v příloze D [60].

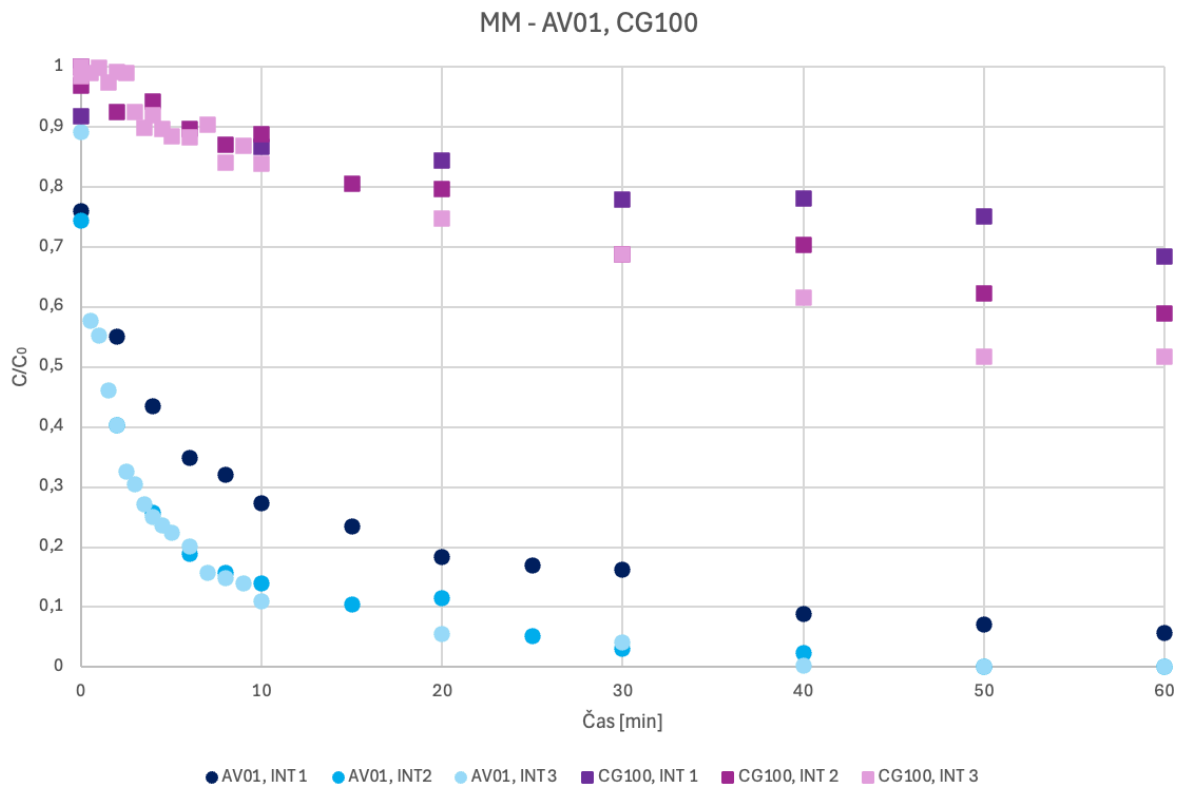
3 VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Stanovení optimální intenzity UV záření

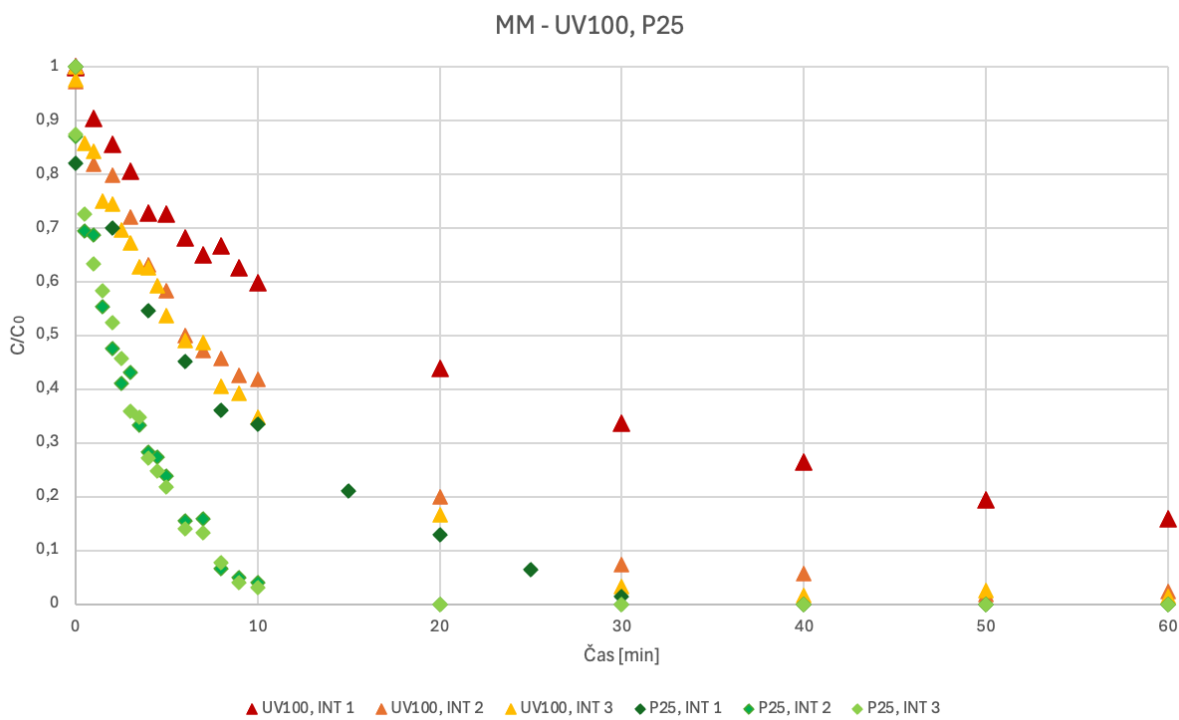
Pro optimalizaci intenzity UV záření při fotokatalytickém procesu byly provedeny experimenty s modelovými látkami MM a DMSO. V obou případech byly testovány čtyři různé fotokatalyzátory (AV01, P25, UV100 a PRETIOX CG100) v koncentraci 1 g/l za třech různých intenzit UV záření: intenzita 1 (12,26 mW/cm²), intenzita 2 (17,57 mW/cm²) a intenzita 3 (25,23 mW/cm²).

Naměřené hodnoty byly zpracovány do grafické (viz obrázek 11-18) a tabelární (viz tabulka 10-11) podoby. Výsledky experimentu potvrzují trend pozorovaný např. ve studii publikované ve sborníku studentské vědecké odborné činnosti [59]. Při experimentech s MM vykazovaly fotokatalyzátory AV01 a P25 podobnou účinnost při intenzitách 2 a 3, zatímco u UV100 a PRETIOXU CG100 byla při intenzitě 3 pozorována účinnost vyšší. V případě experimentů s DMSO se nejvyšší účinnost při intenzitě 3 projevila u fotokatalyzátorů P25, UV100 a PRETIOX CG100. Naopak u AV01 byly hodnoty zbytkové koncentrace téměř totožné při intenzitách 2 a 3, což naznačuje, že vyšší intenzita UV záření již nevede k dalšímu zvýšení účinnosti tohoto fotokatalyzátoru. Toto zjištění vede k závěru, že v případě fotokatalyzátorů P25 a AV01 již není potřeba zvyšování intenzity záření, a tedy i vyšších energetických a finančních nákladů.

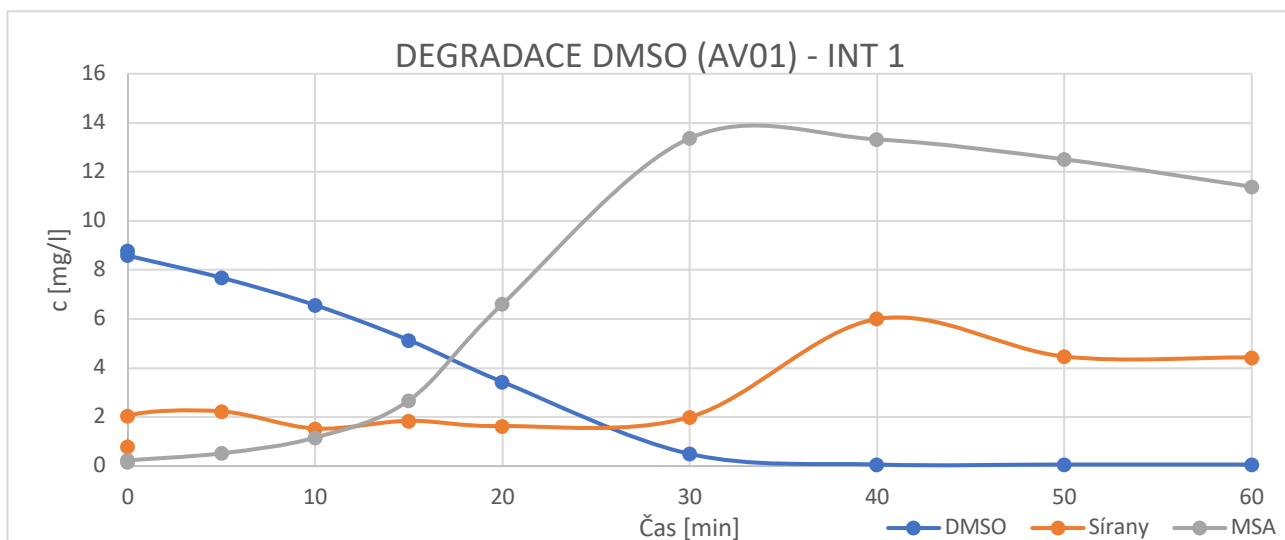
V případě fotokatalytické degradace DMSO pomocí HPLC byly provedeny i doplňující analýzy pro stanovení obsahu meziproductů a produktů oxidace DMSO. Pomocí IC byl stanoven obsah MSA a síranů ve vzorcích. Jak je patrné z grafického znázornění průběhu degradace DMSO, nelze se spoléhat pouze na detekci samotné degradované látky, ale je vhodné sledovat také vznikající produkty a meziproducty. To je demonstrováno např. na fotokatalytické degradaci za použití AV01, kdy prakticky ve všech případech již po cca 30 minutách nebyl v roztoku DMSO detekován. Jak je ale patrné z grafu patrné, došlo ke vzniku meziproductu MSA, který se prakticky všechen degradoval až po dalších 30 minutách při intenzitě 3 a přešel na konečný produkt degradace, tj. na sírany.



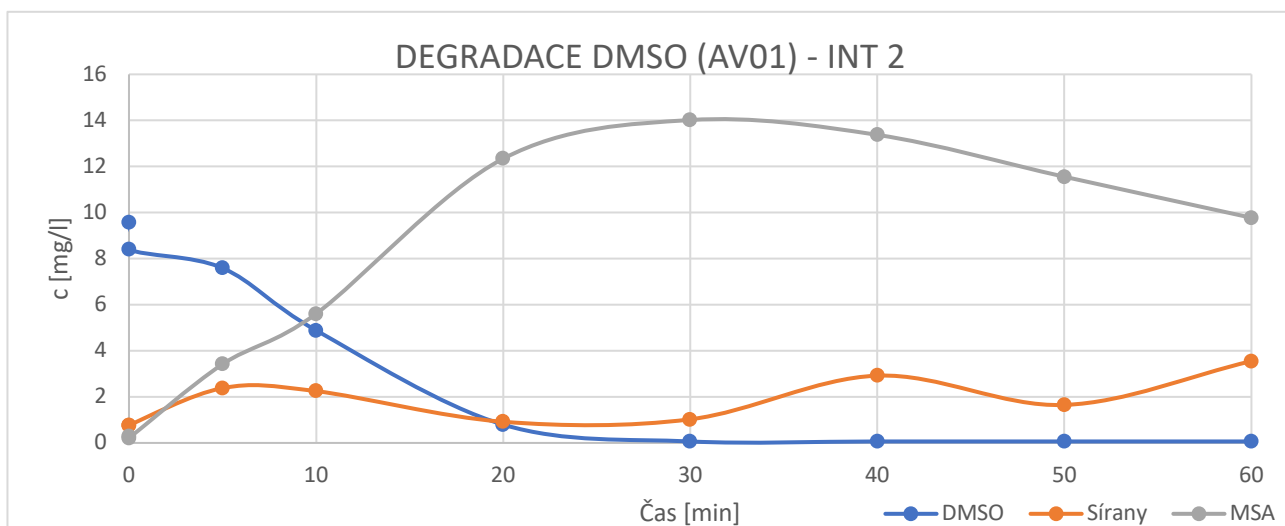
Obrázek 11: Degradace MM v závislosti na použité intenzitě UV záření (AV01, PRETIOX CG100)



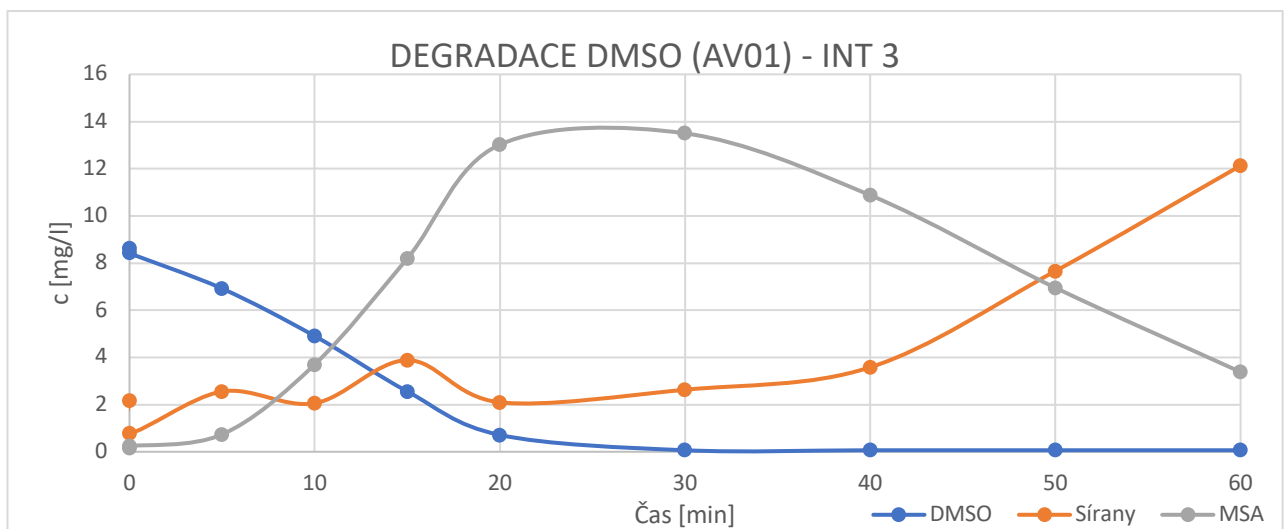
Obrázek 12: Degradace MM v závislosti na použité intenzitě záření (UV100, P25)



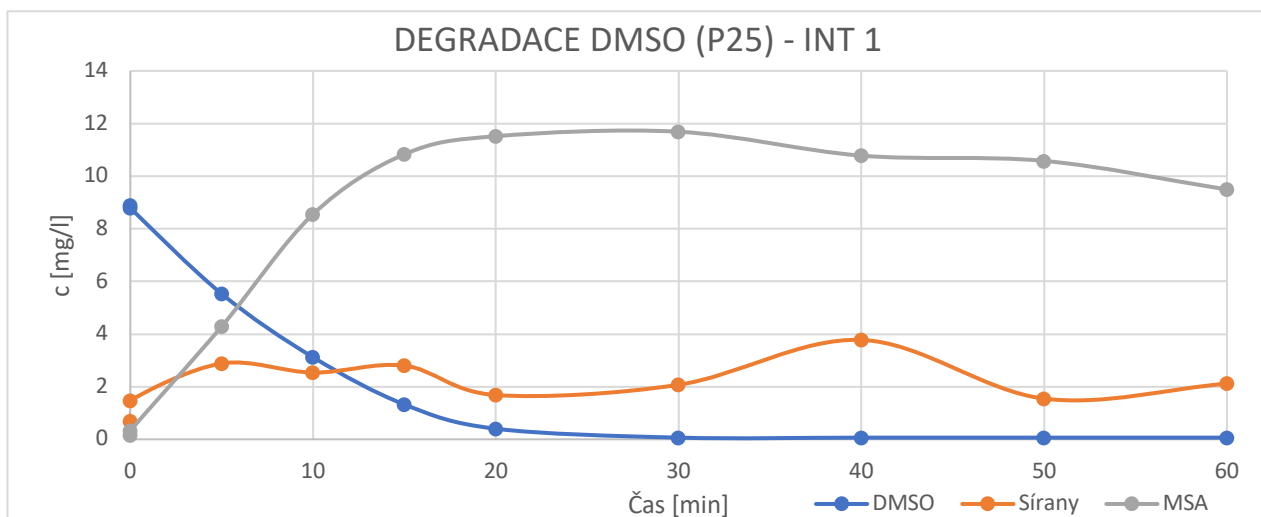
Obrázek 13: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu AV01 a intenzity UV záření č. 1 a vznik meziproduktů a produktů reakce



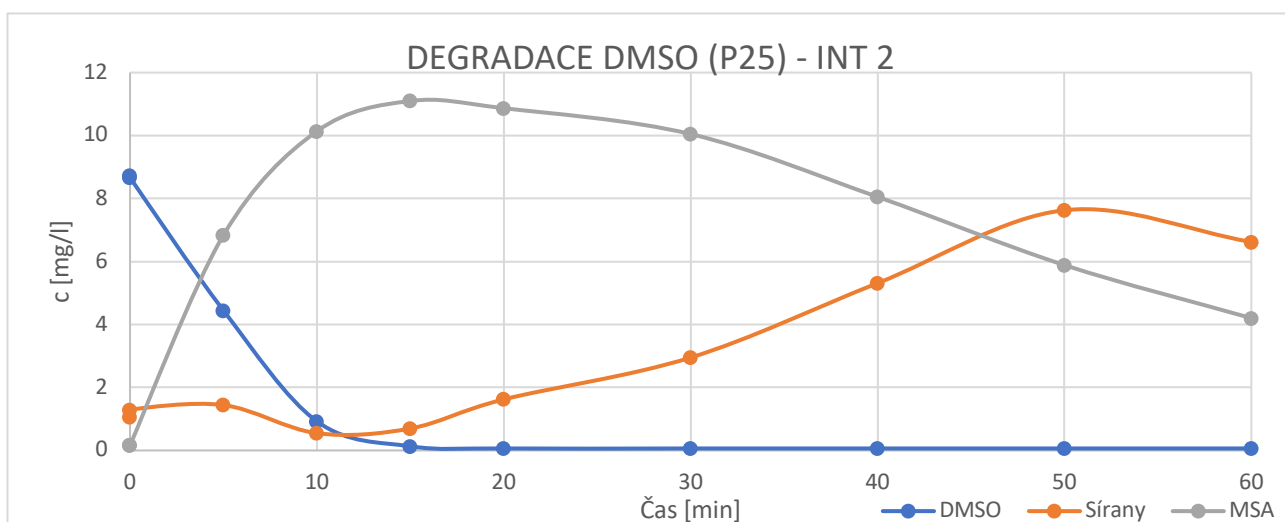
Obrázek 14: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu AV01 a intenzity UV záření č. 2 a vznik meziproduktů a produktů reakce



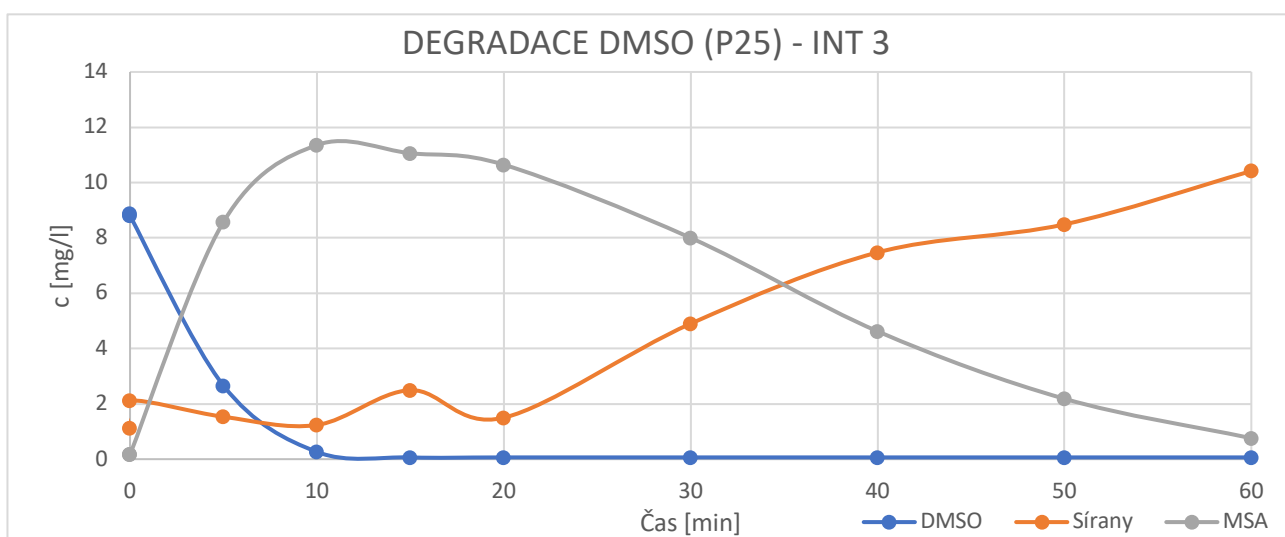
Obrázek 15: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu AV01 a intenzity UV záření č. 3 a vznik meziproduktů a produktů reakce



Obrázek 16: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu P25 a intenzity UV záření č. 1 a vznik meziproduktů a produktů reakce



Obrázek 17: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu P25 a intenzity UV záření č. 2 a vznik meziproduktů a produktů reakce



Obrázek 18: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu AV01 a intenzity UV záření č. 2 a vznik meziproduktů a produktů reakce

Tabulka 10: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu UV100, různých intenzit UV záření a vznik meziproduktů a produktů reakce

t [min]	UV100								
	INT 1			INT 2			INT 3		
	c [mg/l]								
	DMSO	MSA	sírany	DMSO	MSA	sírany	DMSO	MSA	
0	8,895	0,166	0,985	8,706	0,218	0,628	8,782	0,166	1,025
0	8,478	0,314	5,049	8,612	0,240	2,960	9,014	0,166	2,763
5	6,456	2,605	4,846	6,009	3,418	2,380	5,442	4,549	2,129
10	5,234	4,409	5,536	4,904	5,606	2,250	3,060	7,609	2,163
15	4,093	5,702	6,697	3,438	6,936	0,751	2,291	10,994	4,839
20	3,397	7,358	2,900	2,475	7,749	0,715	1,467	9,523	1,072
30	2,082	8,562	1,242	1,427	10,484	4,355	0,468	10,211	1,746
40	1,516	9,154	4,565	0,736	10,373	0,958	0,133	10,004	1,809
50	0,802	9,819	3,294	0,338	10,137	1,382	0,064	9,080	3,641
60	0,583	9,998	4,225	0,159	9,930	0,948	0,064	8,237	2,834

Tabulka 11: Degradace DMSO při použití fotokatalyzátoru typu PRETIOX – CG100, různých intenzit UV záření a vznik meziproduktů a produktů reakce

t [min]	PRETIOX – CG100								
	INT 1			INT 2			INT 3		
	c [mg/l]								
	DMSO	MSA [mg/l]	sírany	DMSO	MSA	sírany	DMSO	MSA	sírany
0	8,826	0,484	0,558	8,829	0,225	6,287	8,807	0,166	1,262
0	8,952	0,255	3,244	8,543	0,285	6,607	8,602	0,166	6,614
5	7,575	1,763	4,192	6,642	2,561	7,802	6,072	3,396	5,510
10	6,504	3,041	4,242	5,585	4,653	9,373	3,741	6,515	2,703
15	5,478	5,155	2,864	4,478	5,746	9,690	2,325	9,331	8,089
20	4,657	5,384	4,061	3,084	7,284	4,172	1,883	9,043	3,054
30	3,314	7,225	2,446	2,007	8,710	6,133	0,720	10,085	3,461
40	2,212	8,518	4,822	1,062	9,649	6,534	0,280	10,661	3,768
50	1,414	9,494	3,701	0,668	10,152	6,210	0,064	10,299	3,421
60	0,944	10,048	3,988	0,339	11,415	6,390	0,064	9,642	3,868

Pro porovnání účinnosti jednotlivých fotokatalyzátorů byla z experimentálních dat vypočtena také rychlostní konstanta degradace sledovaného polutantu za předpokladu prvního řádu reakce. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulkách č 12 a 13.

Tabulka 12: Rychlostní konstanty degradace MM pro vliv intenzity záření (AV01, PRETIOX – CG100)

	AV01		PRETIOX – CG100	
	DMSO	MM	DMSO	MM
	rychlostní konstanta k [min ⁻¹]			
INT 1	0,066± 0,038	0,087± 0,040	0,034± 0,002	0,005± 0,001
INT 2	0,094± 0,047	0,165± 0,075	0,049± 0,004	0,011± 0,004
INT 3	0,095± 0,040	0,318± 0,173	0,083± 0,008	0,011± 0,011

Tabulka 13: Rychlostní konstanty degradace MM pro vliv intenzity záření (P25, UV100)

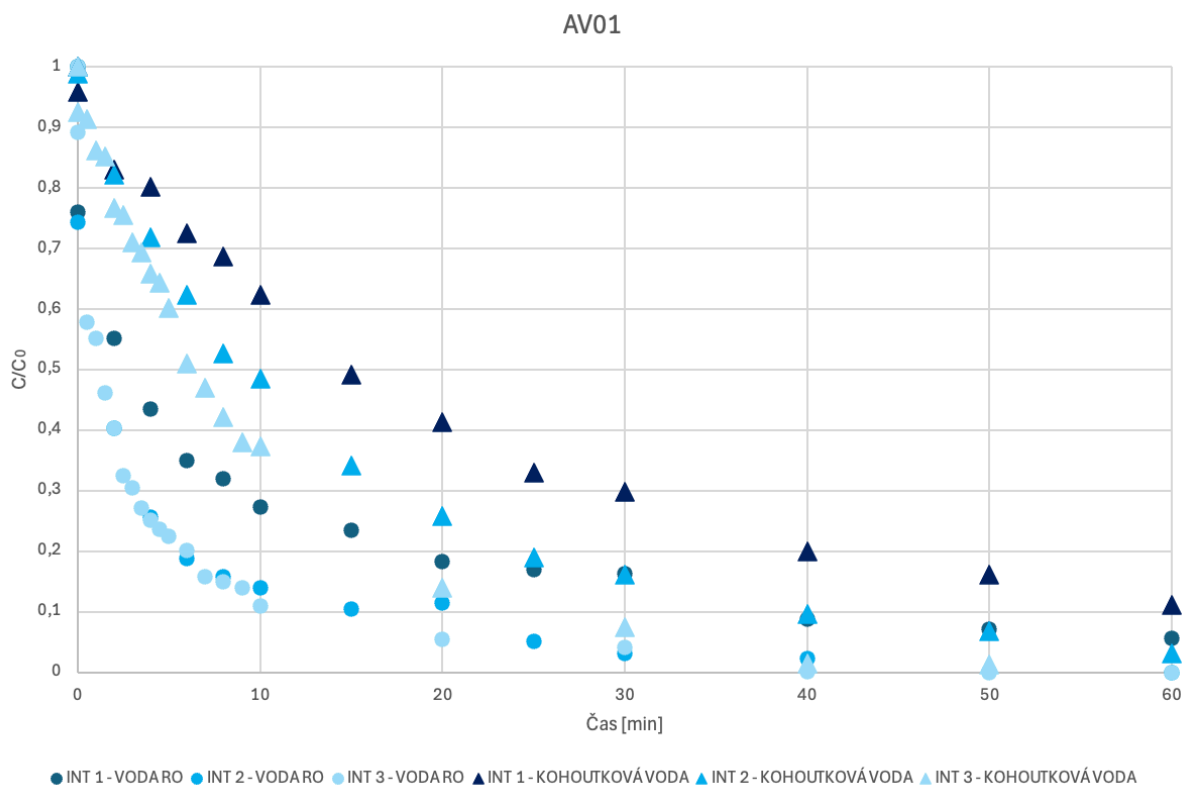
	P25		UV100	
	DMSO	MM	DMSO	MM
	rychlostní konstanta k [min ⁻¹]			
INT 1	0,118± 0,029	0,099± 0,015	0,047± 0,003	0,056± 0,020
INT 2	0,168± 0,073	0,291± 0,053	0,063± 0,005	0,096± 0,025
INT 3	0,204± 0,103	0,296± 0,033	0,097± 0,008	0,121± 0,041

Rychlostní konstanty degradace MM a DMSO byly stanoveny pro různé fotokatalyzátory (AV01, PRETIOX-CG100, P25 a UV100) za tří intenzit záření (INT 1–3). Z tabulek 12 a 13 je zřejmé, že s rostoucí intenzitou záření dochází obecně ke zvýšení rychlosti fotokatalytické degradace jak v případě MM, tak DMSO. Obecně lze říci, že P25 a AV01 byly nejefektivnějšími fotokatalyzátory z hlediska rychlosti degradace modelových látek, přičemž významnou roli sehrála právě intenzita záření, která má přímý vliv na generování aktivních radikálů na povrchu fotokatalyzátoru. Z hodnot rychlostních konstant je také patrné, že kromě PRETIOX-CG100 byla rychlost degradace MM u všech dalších testovaných fotokatalyzátorů vyšší než v případě degradace DMSO.

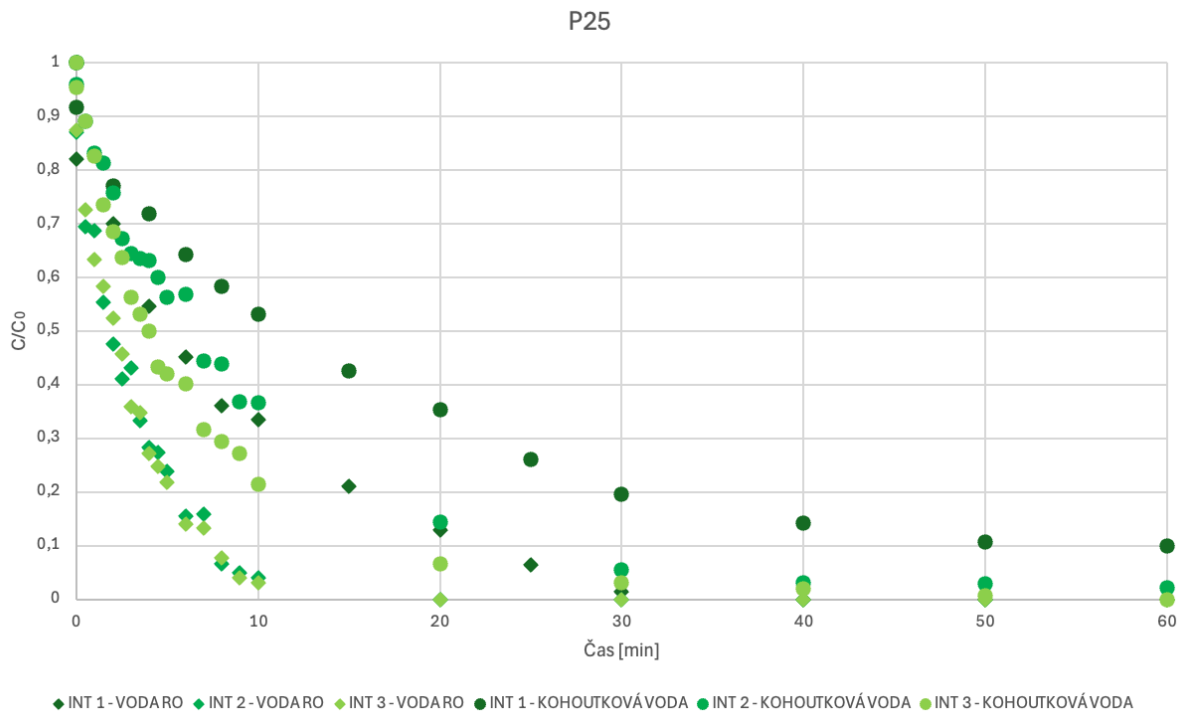
3.2 Srovnání vlivu použitého média

Při optimalizaci reakčního média byly experimenty provedeny s modelovou látkou MM. Testovány byly čtyři typy fotokatalyzátorů (AV01, P25, UV100 a PRETIOX CG100) při třech různých intenzitách UV záření ve dvou typech médií: kohoutkové vodě a redestilované vodě.

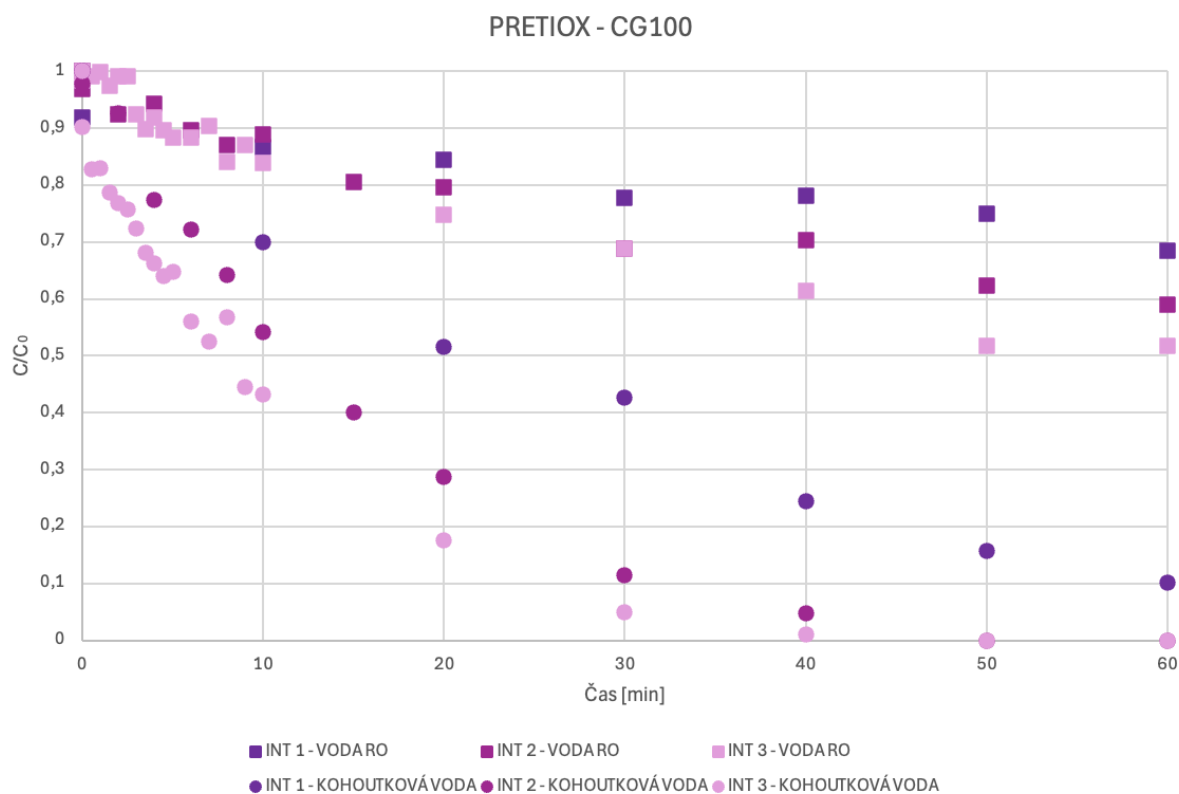
Jak je zřejmé z příložených obrázků č.19–30, u fotokatalyzátorů AV01 a P25 byla ve všech testovaných intenzitách UV záření dosažena výrazně vyšší účinnost degradace při použití vody RO. Fotokatalyzátor UV100 vykazoval srovnatelnou účinnost v obou testovaných médiích. Naopak u fotokatalyzátoru PRETIOX CG100 byla pozorována vyšší účinnost degradace při použití vody kohoutkové.



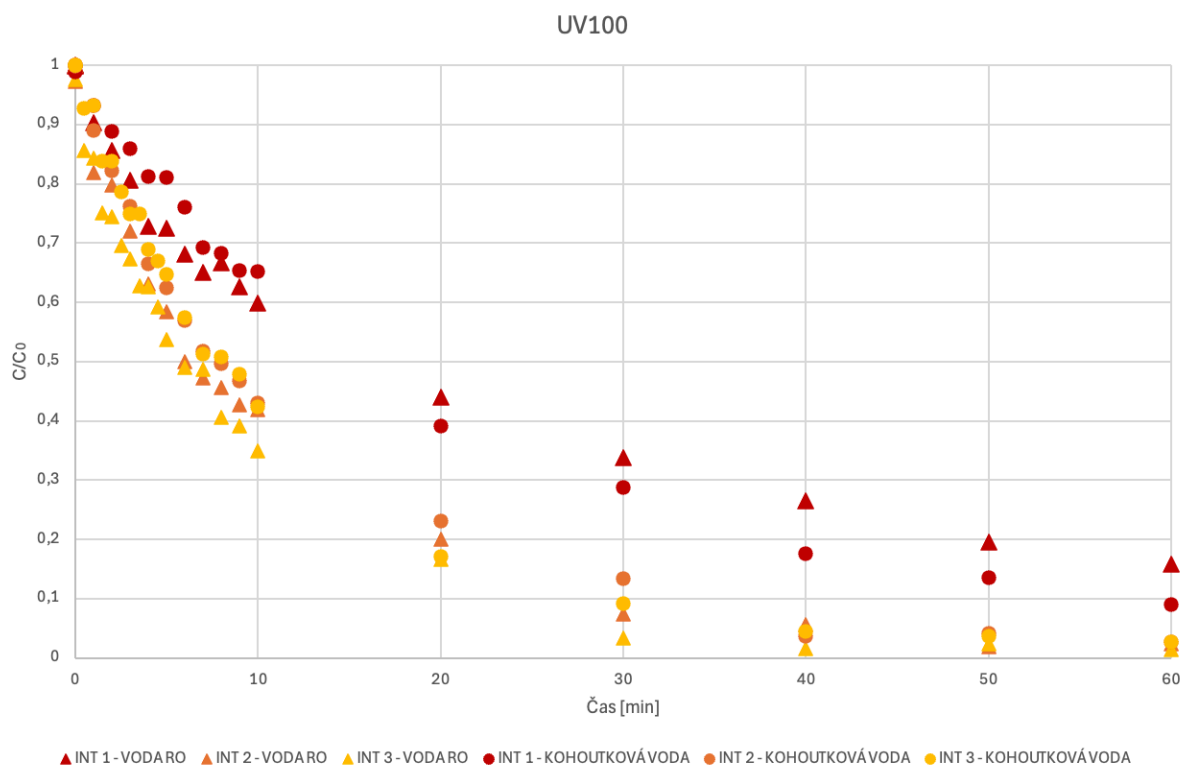
Obrázek 19: Fotokatalytická degradace MM na základě vlivu použitého média a intenzity UV záření (AV01)



Obrázek 20: Fotokatalytická degradace MM na základě vlivu použitého média a intenzity UV záření (P25)



Obrázek 21: Fotokatalytická degradace MM na základě vlivu použitého média a intenzity UV záření (PRETIOX – CG100)



Obrázek 22: Fotokatalytická degradace MM na základě vlivu použitého média a intenzity UV záření (UV100)

Rozdíly v účinnosti mohou souviset s chemickým složením použitého média v kombinaci s vlastnostmi daného fotokatalyzátoru. Redestilovaná voda neobsahuje minerální ionty, které by mohly ovlivňovat adsorpční a fotokatalytické vlastnosti materiálů. Kohoutková voda z Pardubic, která byla k experimentu využita obsahuje ionty, jako například SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} a NO_3^- , které mohou ovlivňovat fotokatalytický proces. Vyšší účinnost AV01 a P25 v prostředí RO vody vede k závěru, že přítomnost iontů v kohoutkové vodě vede k pasivaci aktivních míst (přednostní adsorpce iontů z roztoku místo degradované látky) nebo k nežádoucím vedlejším reakcím. Naopak u PRETIOXU CG100 mohla přítomnost iontů v kohoutkové vodě působit jako faktor podporující fotokatalytickou aktivitu, například prostřednictvím změny povrchového náboje nebo interakce s reaktivními formami kyslíku. Jak již bylo psáno v teoretické části, obecná pravidla pro ovlivnění fotokatalýzy přítomností aniontů nejsou jednoznačná. Pro optimalizaci je třeba brát v úvahu druh polutantu, ale i typ fotokatalyzátoru, jak je zřejmé z prováděných experimentů a jak plyne také z experimentů jiných autorů [45].

Také u těchto experimentů byly vypočteny hodnoty rychlostních konstant. Z jejich hodnot je patrný výše popsáný závěr, že pro AV01 a P25 je degradace rychlejší, tj. že hodnota rychlostních konstant je pro experimenty v RO vodě vyšší než ve vodě kohoutkové. Je tedy

zřejmé, že pro praktické aplikace je vždy vhodné ověřit účinnost a rychlost fotokatalytické degradace přímo pro dané podmínky s reálnou maticí. Kohoutková voda pravděpodobně snižovala účinnost vlivem přítomnosti iontů, které mohly ovlivnit aktivní místa nebo vychytávat reaktivní radikály. Nejvýraznější rozdíl byl patrný u AV01 a P25, kde byly rozdíly mezi médii i více než dvojnásobné. Fotokatalyzátor PRETIOX – CG100 vykazoval obecně nižší aktivitu a rozdíly mezi médii byly méně výrazné. Výsledné rychlostní konstanty byly stanoveny za tří různých intenzit záření (INT 1-3) a jsou uvedeny v tabulkách 14 a 15.

Tabulka 14: Rychlostní konstanty degradace MM ovlivněné vlivem použitého média (AV01, PRETIOX – CG100)

	AV01		PRETIOX – CG100	
	voda RO	Kohoutková voda	voda RO	Kohoutková voda
	rychlostní konstanta k [min ⁻¹]			
INT 1	0,087± 0,040	0,044± 0,009	0,005± 0,001	0,035± 0,003
INT 2	0,165± 0,075	0,070± 0,011	0,011± 0,004	0,057± 0,014
INT 3	0,318± 0,173	0,084± 0,018	0,011± 0,011	0,085± 0,025

Tabulka 15: Rychlostní konstanty degradace MM ovlivněné vlivem použitého média (P25, UV100)

	P25		UV100	
	voda RO	Kohoutková voda	voda RO	Kohoutková voda
	rychlostní konstanta k [min ⁻¹]			
INT 1	0,099± 0,015	0,054± 0,012	0,056± 0,020	0,046± 0,006
INT 2	0,291± 0,053	0,107± 0,023	0,096± 0,025	0,086± 0,015
INT 3	0,296± 0,033	0,148± 0,024	0,121± 0,042	0,089± 0,019

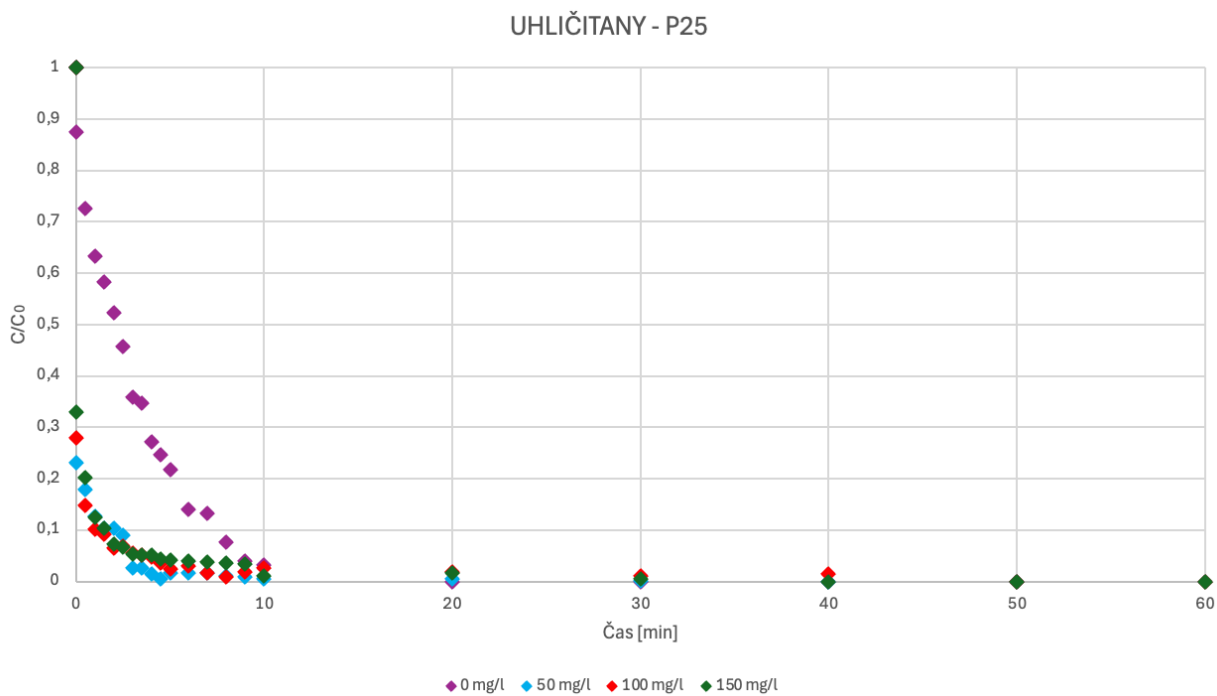
3.3 Vyhodnocení vlivu aniontů na účinnost fotokatalýzy

V návaznosti na výsledky předchozí kapitoly a poznatky z literatury byly provedeny a vyhodnoceny experimenty zaměřené na vliv vybraných aniontů (chloridy, dusičnany, sírany a uhličitany) na účinnost fotokatalytického rozkladu MM při použití dvou různých fotokatalyzátorů – AV01 a P25. Tyto dva fotokatalyzátory byly pro testování vybrány jednak pro svou obecně nejvyšší účinnost a dále pak pro největší sledovaný rozdíl při degradaci MM v kohoutkové a RO vodě. Každý iont byl testován ve třech různých koncentracích (50, 100 a 150 mg/l) a výsledky byly porovnány s kontrolním vzorkem bez přítomnosti aniontů (0 mg/l).

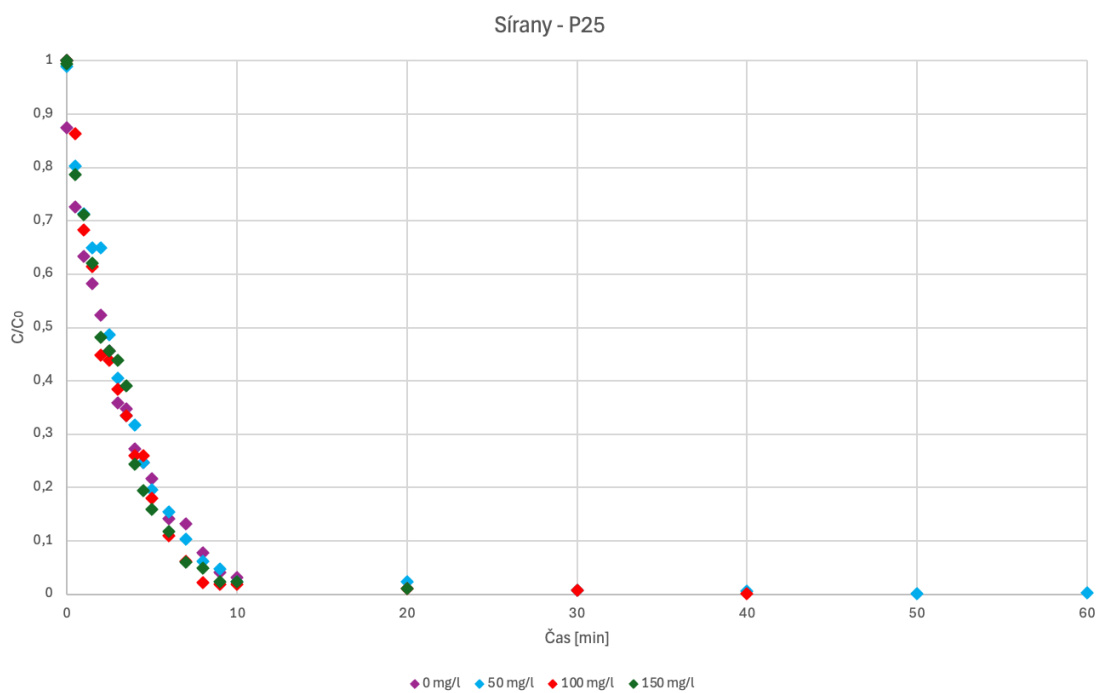
U fotokatalyzátoru AV01 nebyly obecně pozorovány významné změny v účinnosti fotokatalytické degradace v přítomnosti anorganických aniontů oproti referenčnímu

experimentu bez jejich přidavku. Výraznější zvýšení účinnosti bylo zaznamenáno v přítomnosti uhličitánů, a to se vzrůstající koncentrací. Tento trend je v rozporu s většinou nalezených publikovaných prací, které uvádějí, že uhličitánové anionty působí jako inhibitory např. díky své adsorpci na povrchu fotokatalyzátoru, čímž zabraňují adsorpci a následné degradaci kontaminantů [67-69]. Uhličitánové ionty také mohou působit jako „vychytávače“ hydroxylových radikálů, čímž opět snižují účinnost degradačního procesu. To se však děje zejména při nízkých koncentracích uhličitánů, vyšší koncentrace už tento efekt nemají [70]. Dusičnany vykazovaly rovněž pozitivní vliv na účinnost fotokatalýzy, přičemž účinnost rostla s jejich rostoucí koncentrací. Přestože byl rozdíl mezi jednotlivými koncentracemi pozorovatelný, nebyl zásadní. Dusičnany mohou působit jako akceptor elektronů, což způsobuje udržení fotokatalyzátoru déle aktivním. Chloridy a sírany měly na účinnost fotokatalytického rozkladu MM pouze mírný pozitivní efekt. Nejvyšší účinnost byla dosažena při koncentraci 150 mg/l, nicméně rozdíly mezi jednotlivými koncentracemi byly minimální. V obou případech se předpokládá, že jejich přítomnost neměla zásadní vliv na fotogenerované částice, a případný efekt mohl být způsoben spíše změnou iontové síly prostředí než specifickou interakcí s katalyzátorem.

U fotokatalyzátoru P25 byl pozorován odlišný trend. Nejvýraznější negativní vliv byl zaznamenán v přítomnosti chloridových iontů. S rostoucí koncentrací Cl^- docházelo ke snižování účinnosti degradace MM, přičemž nejvyšší účinnost byla dosažena v referenčním experimentu bez přítomnosti chloridů. Tento jev může být vysvětlen zachytáváním děr chloridovými ionty a tím potlačením tvorby hydroxylových radikálů, které hrají klíčovou roli při rozkladu organických látek. Naopak uhličitany měly v systému s P25 výrazně pozitivní vliv, a to bez ohledu na jejich koncentraci. Přítomnost iontů CO_3^{2-} vedla k významnému zvýšení účinnosti fotokatalytické degradace, pravděpodobně v důsledku jejich účasti na komplexních redoxních reakcích nebo stabilizaci povrchových vlastností katalyzátoru. Vliv dusičnanů a síranů byl v případě P25 minimální. Neprokázaly se žádné významné rozdíly v účinnosti degradace mezi jednotlivými koncentracemi těchto iontů ani ve srovnání s referenčním experimentem. To může naznačovat, že tyto ionty nijak výrazně neovlivňují fungování fotokatalyzátoru P25. Pro lepší představu byly výsledky fotokatalytické degradace MM s přítomností uhličitánů a síranů pomocí fotokatalyzátoru typu P25 zpracovány i do formy grafů, viz obrázek č. 23-24.



Obrázek 23: Vliv uhličitany na fotokatalytickou degradaci MM za použití fotokatalyzátoru typu P25



Obrázek 24: Vliv síranů na fotokatalytickou degradaci MM za použití fotokatalyzátoru typu P25

Tabulka 16: Vliv přítomnosti aniontů na fotokatalytickou degradaci MM za použití fotokatalyzátoru typu AV01

t [min]	AV01															
	c(MM) [mg/l]															
	CHLORIDY				DUSIČNANY				SÍRANY				UHLIČITANY			
	0 mg/l	50 mg/l	100 mg/l	150 mg/l	0 mg/l	50 mg/l	100 mg/l	150 mg/l	0 mg/l	50 mg/l	100 mg/l	150 mg/l	0 mg/l	50 mg/l	100 mg/l	150 mg/l
0	10,77	11,47	11,39	11,11	10,77	11,39	11,51	11,00	10,77	11,44	11,28	11,31	10,77	10,98	10,68	10,16
0	9,61	8,99	9,28	9,77	9,61	9,45	9,58	9,26	9,61	9,08	9,22	9,63	9,61	10,22	8,27	8,05
0,5	6,22	6,76	7,69	6,70	6,22	6,78	6,89	6,80	6,22	7,06	6,57	6,76	6,22	8,00	5,81	5,09
1	5,94	5,44	5,97	5,33	5,94	5,23	4,88	4,53	5,94	5,15	5,41	4,54	5,94	6,04	4,27	3,51
1,5	4,96	4,88	4,52	4,43	4,96	4,61	4,36	4,00	4,96	4,11	4,07	3,73	4,96	3,57	3,74	2,74
2	4,33	3,94	3,55	3,40	4,33	4,05	3,40	3,19	4,33	3,63	3,34	3,24	4,33	2,89	3,24	1,98
2,5	3,50	3,53	3,34	2,92	3,50	3,18	2,82	2,86	3,50	3,50	3,01	2,99	3,50	2,46	2,53	1,63
3	3,28	3,14	3,03	2,64	3,28	2,46	2,50	2,14	3,28	3,26	2,48	2,52	3,28	1,98	2,02	1,37
3,5	2,92	2,51	2,92	2,45	2,92	2,32	2,24	1,91	2,92	3,12	2,37	2,48	2,92	1,97	1,97	1,11
4	2,70	2,26	2,86	2,35	2,70	2,06	1,98	1,71	2,70	2,91	2,27	2,39	2,70	1,82	1,52	0,91
4,5	2,53	2,26	2,70	2,24	2,53	1,92	1,91	1,40	2,53	2,28	1,97	2,28	2,53	1,71	1,40	0,82
5	2,41	1,98	2,21	2,06	2,41	1,71	1,60	1,32	2,41	1,77	1,67	1,98	2,41	1,78	1,32	0,60
6	2,17	1,84	1,94	1,77	2,17	1,47	1,51	1,28	2,17	1,76	1,48	1,95	2,17	1,40	1,20	0,49
7	1,69	1,74	1,75	1,41	1,69	1,31	1,36	1,20	1,69	1,44	1,47	1,34	1,69	1,28	1,10	0,48
8	1,60	1,71	1,65	1,37	1,60	1,27	1,24	0,90	1,60	1,36	1,18	1,17	1,60	1,28	1,09	0,15
9	1,50	1,68	1,64	1,10	1,50	1,05	1,12	0,85	1,50	1,28	1,02	1,13	1,50	1,25	0,79	0,00
10	1,18	1,19	1,38	1,06	1,18	0,98	0,91	0,70	1,18	1,01	0,76	0,97	1,18	1,23	0,56	0,01
20	0,59	0,48	0,85	0,92	0,59	0,25	0,49	0,56	0,59	0,42	0,73	0,83	0,59	0,88	0,52	0,00
30	0,44	0,38	0,58	0,55	0,44	0,17	0,46	0,51	0,44	0,37	0,73	0,43	0,44	0,54	0,49	0,00
40	0,02	0,33	0,25	0,00	0,02	0,17	0,41	0,39	0,02	0,26	0,54	0,40	0,02	0,47	0,46	0,00
50	0,00	0,17	0,21	0,00	0,00	0,12	0,28	0,34	0,00	0,24	0,46	0,31	0,00	0,43	0,17	0,00
60	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	0,08	0,25	0,09	0,00	0,19	0,31	0,24	0,00	0,36	0,12	0,00

Tabulka 17: Vliv přítomnosti aniontů na fotokatalytickou degradaci MM za použití fotokatalyzátoru typu P25

t [min]	P25															
	c(MM) [mg/l]															
	CHLORIDY				DUSIČNANY				SÍRANY				UHLIČITANY			
	0 mg/l	50 mg/l	100 mg/l	150 mg/l	0 mg/l	50 mg/l	100 mg/l	150 mg/l	0 mg/l	50 mg/l	100 mg/l	150 mg/l	0 mg/l	50 mg/l	100 mg/l	150 mg/l
0	10,48	12,22	11,13	11,51	10,48	11,51	11,09	11,46	10,48	11,58	11,31	11,24	10,48	11,12	10,32	11,16
0	9,16	11,01	10,54	11,44	9,16	11,31	11,06	11,41	9,16	11,46	11,33	11,17	9,16	2,56	2,89	3,67
0,5	7,62	8,61	9,51	9,63	7,62	8,88	8,71	9,05	7,62	9,29	9,76	8,84	7,62	1,98	1,52	2,26
1	6,64	7,42	8,49	8,55	6,64	7,32	6,64	8,61	6,64	8,26	7,73	8,00	6,64	1,40	1,06	1,40
1,5	6,11	6,79	7,80	7,42	6,11	6,28	6,62	7,37	6,11	7,53	6,95	6,97	6,11	1,15	0,94	1,16
2	5,49	6,79	6,46	6,21	5,49	6,28	6,66	7,11	5,49	7,53	5,07	5,42	5,49	1,15	0,66	0,81
2,5	4,79	5,63	6,43	5,89	4,79	4,92	6,06	6,88	4,79	5,62	4,96	5,13	4,79	1,01	0,72	0,75
3	3,76	5,58	5,09	5,37	3,76	4,57	5,44	6,29	3,76	4,69	4,34	4,93	3,76	0,29	0,58	0,59
3,5	3,65	4,84	4,78	4,89	3,65	3,70	4,04	5,49	3,65	3,88	3,78	4,40	3,65	0,28	0,54	0,58
4	2,85	4,25	4,45	4,33	2,85	3,43	3,17	4,09	2,85	3,67	2,94	2,74	2,85	0,17	0,49	0,57
4,5	2,59	3,49	3,56	3,74	2,59	3,11	2,86	3,65	2,59	2,86	2,94	2,18	2,59	0,05	0,38	0,49
5	2,28	3,01	2,97	3,22	2,28	2,73	2,45	2,05	2,28	2,26	2,04	1,78	2,28	0,19	0,24	0,47
6	1,48	2,73	2,43	2,98	1,48	2,28	1,98	1,13	1,48	1,78	1,24	1,33	1,48	0,18	0,31	0,44
7	1,39	1,79	1,97	2,18	1,39	2,39	1,84	0,95	1,39	1,20	0,70	0,67	1,39	0,19	0,18	0,42
8	0,81	1,46	1,43	1,81	0,81	1,68	1,32	0,91	0,81	0,71	0,25	0,54	0,81	0,13	0,10	0,40
9	0,42	0,89	1,21	1,35	0,42	0,91	1,15	0,82	0,42	0,55	0,21	0,26	0,42	0,11	0,19	0,39
10	0,33	0,78	1,40	0,85	0,33	0,50	0,42	0,52	0,33	0,27	0,20	0,25	0,33	0,05	0,28	0,12
20	0,00	0,05	0,75	0,34	0,00	0,19	0,33	0,19	0,00	0,27	0,13	0,11	0,00	0,05	0,19	0,19
30	0,00	0,00	0,62	0,39	0,00	0,11	0,24	0,13	0,00	0,08	0,08	0,00	0,00	0,01	0,11	0,06
40	0,00	0,00	0,11	0,28	0,00	0,11	0,00	0,12	0,00	0,07	0,01	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00
50	0,00	0,00	0,00	0,19	0,00	0,14	0,00	0,14	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,08	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Krom toho byly všechny výsledky vlivu vybraných aniontů na průběh fotokatalýzy zpracovány do tabelární podoby (tabulka 16-17). Z výsledků je patrné, že účinek jednotlivých aniontů na účinnost fotokatalýzy závisí nejen na jejich chemické povaze, ale rovněž na typu použitého fotokatalyzátoru. Rozdílné vlivy mohou být připisovány jak rozdílnému specifickému povrchu, tak různým mechanismům adsorpce či transportu reaktantů v rámci jednotlivých katalyzátorů. Výsledky rovněž poukazují na nutnost komplexního posuzování reálných vodních matric při aplikaci fotokatalytických technologií.

Reakční konstanty byly vypočteny také pro degradaci MM v přítomnosti různých koncentrací aniontů. Testování probíhalo s fotokatalyzátory AV01 a P25.

Tabulka 18: Rychlostní konstanty degradace MM ovlivněné přítomností aniontu (AV01)

	AV01			
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
c [mg/l]	rychlostní konstanta k [min ⁻¹]			
0	0,318± 0,173	0,318± 0,173	0,318± 0,173	0,318± 0,173
50	0,276± 0,142	0,321± 0,163	0,285± 0,150	0,343± 0,201
100	0,275± 0,130	0,331± 0,187	0,314± 0,178	0,338± 0,189
150	0,365± 0,174	0,348± 0,192	0,332± 0,208	0,610± 0,143

Tabulka 19: Rychlostní konstanty degradace MM ovlivněné přítomností aniontu (P25)

	P25			
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
c [mg/l]	rychlostní konstanta k [min ⁻¹]			
0	0,296± 0,033	0,269± 0,033	0,296± 0,033	0,296± 0,033
50	0,281± 0,070	0,269± 0,106	0,274± 0,087	0,481± 0,179
100	0,209± 0,048	0,291± 0,093	0,333± 0,084	0,482± 0,305
150	0,231± 0,070	0,252± 0,099	0,348± 0,060	0,492± 0,258

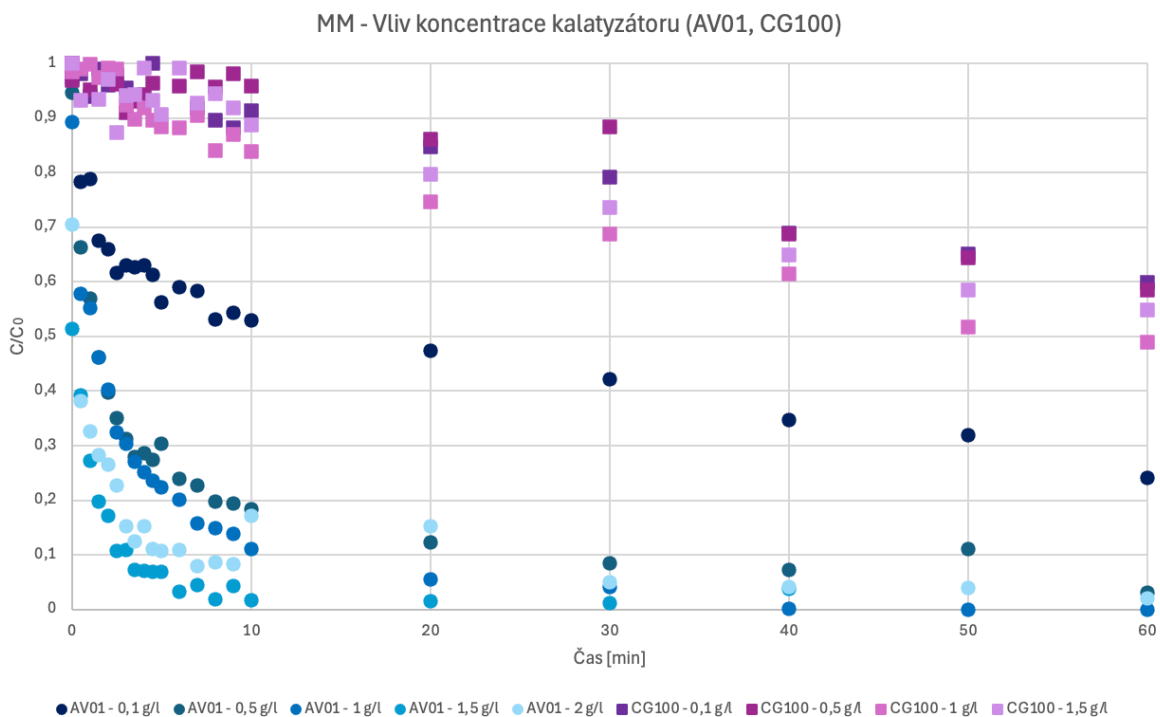
Z výsledků, které jsou souhrnně uvedeny v tabulkách č. 18-19 je patrné, že v případě fotokatalyzátoru AV01 měla přítomnost aniontů obecně jen mírný vliv na rychlost degradace. Největší zvýšení aktivity bylo zaznamenáno při přítomnosti 150 mg/l CO₃²⁻, kde rychlostní konstanta výrazně vzrostla. U ostatních aniontů zůstaly hodnoty rychlostí blízké referenční hodnotě.

Naopak P25 vykazoval výraznější závislost na typu aniontu – SO₄²⁻ a CO₃²⁻ zvyšovaly účinnost degradace, zatímco Cl⁻ měly spíše inhibiční efekt, zejména při vyšší koncentraci. Přítomnost NO₃⁻ měla na výsledky jen minimální vliv.

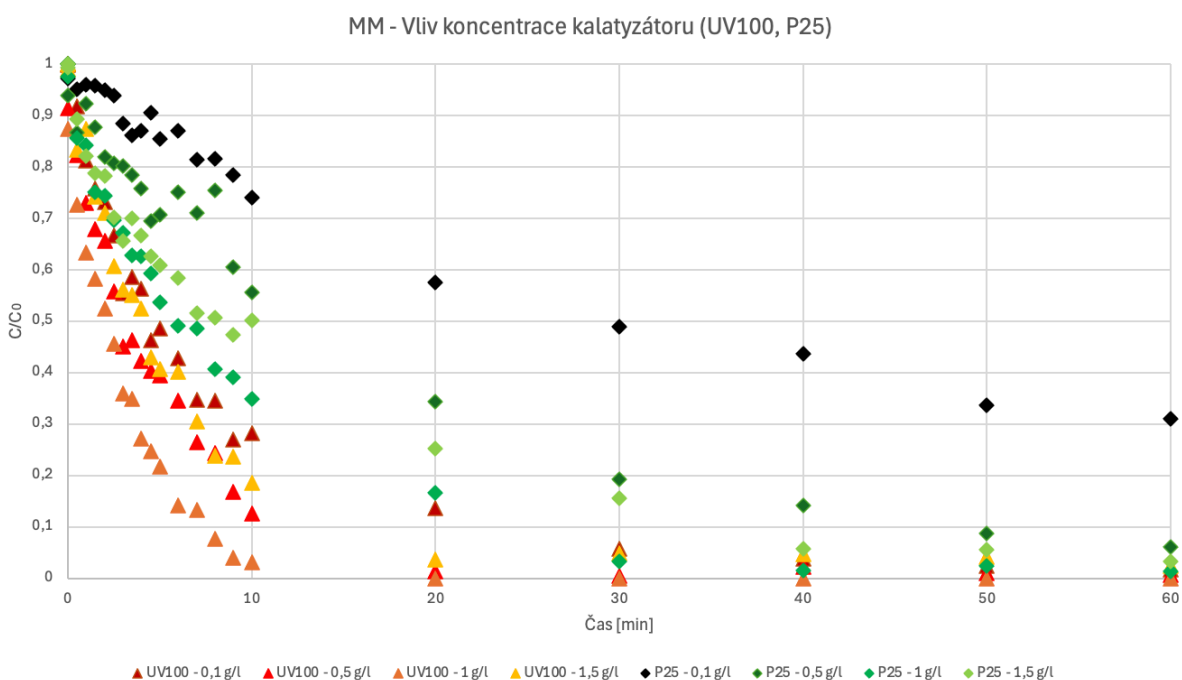
V rámci testování vlivu vybraných aniontů na rychlost fotokatalytické degradace nebyl potvrzen závěr z předchozí kapitoly, že přítomnost iontů zhoršuje fotokatalytickou degradaci. Je to velmi pravděpodobně způsobeno tím, že v kohoutkové vodě se projevoval vliv nejen aniontů, ale také kationtů, které nebyly v rámci diplomové práce z časových důvodů testovány.

3.4 Testování optimální koncentrace fotokatalyzátoru

V rámci stanovení optimální koncentrace fotokatalyzátoru bylo provedeno celkem 37 experimentů se 2 modelovými polutanty. Studie zahrnovala 4 různé typy fotokatalyzátorů o koncentracích v rozmezí od 0,1 g/l do 2 g/l. V případě MM byly výsledky zpracovány formou grafů a v případě DMSO formou tabulky. Výsledky (obrázek č. 25-26 a tabulka č. 20-23) ukázaly, že hodnota optimální koncentrace není pro všechny testované fotokatalyzátory stejná a jednoznačná, neboť závisí na řadě faktorů, jako je typ polutantu či vlastnosti fotokatalyzátoru. V případě provedených experimentů lze konstatovat, že nízké koncentrace fotokatalyzátoru, zejména 0,1 g/l a 0,5 g/l, vykazují nižší účinnost z důvodu nedostatečného množství aktivních míst pro iniciaci fotokatalytické reakce, jak uvádí i další autoři [59]. Dalším důvodem nižší účinnosti při těchto koncentracích je skutečnost, že díky menší koncentraci částic je nižší míra případné adsorpce kontaminantů na jejich povrchu, v jehož blízkosti je zároveň největší koncentrace hydroxylových radikálů, a tudíž je zde degradace nejúčinnější. Naopak při vyšších koncentracích se může efektivita procesu snižovat vlivem fenoménů, jako je agregace částic, zastínění aktivních míst nebo difúzní omezení přístupu polutantu k povrchu katalyzátoru. V případě modelového polutantu MM bylo zjištěno, že optimální koncentrace je pro tři ze čtyř testovaných fotokatalyzátorů 1 g/l (P25, UV100 a PRETIOX CG100). Výjimku představoval fotokatalyzátor AV01, kde byla nejvyšší účinnost pozorována při koncentraci 1,5 g/l, což může souviset s odlišnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi tohoto materiálu, například rozdílnou specifickou plochou nebo distribucí aktivních center.



Obrázek 25: Vliv koncentrace katalyzátoru na degradaci MM (AV01, CG100)



Obrázek 26: Vliv koncentrace katalyzátoru na degradaci MM (UV100, P25)

Při degradaci DMSO byly nejvyšší účinnosti dosaženy při koncentracích 1,5 g/l a 2 g/l. Rozdíly mezi těmito hodnotami však nebyly statisticky významné, a proto lze za optimální koncentraci považovat 1,5 g/l. Tato volba je ekonomicky výhodnější, jelikož umožňuje snížit spotřebu fotokatalyzátoru bez výrazného dopadu na účinnost procesu.

Celkově lze tedy konstatovat, že volba optimální koncentrace fotokatalyzátoru závisí na typu polutantu i vlastnostech použitého katalyzátoru. Při návrhu fotokatalytických systémů je proto nezbytné zvážit nejen maximální účinnost, ale také aspekty ekonomické a environmentální udržitelnosti.

Tabulka 20: Vliv koncentrace katalyzátoru na degradaci DMSO (AV01)

Čas [min]	AV01														
	c [mg/l]														
	DMSO					MSA					Sířany				
	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l
0	8,71	8,56	8,64	8,45	8,62	0,17	0,17	0,17	0,17	0,31	0,75	0,38	2,15	0,54	1,30
0	8,62	8,22	8,43	8,19	8,83	0,20	0,31	0,24	0,17	0,32	0,71	0,54	0,79	0,77	1,47
5	7,59	6,69	6,92	6,23	5,96	0,34	1,17	0,74	1,17	1,75	0,80	1,94	2,56	0,81	1,02
10	6,61	4,36	4,91	3,49	3,75	0,71	4,28	3,70	5,76	6,24	0,26	0,57	2,06	0,82	2,36
15	5,04	2,07	2,56	0,44	0,88	2,82	8,46	8,19	12,92	12,55	0,77	0,70	3,88	1,09	1,95
20	4,69	1,01	0,71	0,06	0,06	4,11	11,64	13,02	13,56	14,27	0,77	1,90	2,10	1,03	1,98
30	1,90	0,06	0,06	0,06	0,06	9,94	13,78	13,50	12,00	12,37	1,71	0,85	2,63	1,55	1,72
40	0,32	0,06	0,06	0,06	0,06	12,61	12,58	10,88	7,82	9,08	3,18	1,14	3,58	5,01	5,49
50	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	13,48	10,37	6,95	3,63	4,54	1,18	4,75	7,66	9,68	10,67
60	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	13,37	6,74	3,38	1,30	1,21	1,32	6,49	12,13	12,47	13,35

Tabulka 21: Vliv koncentrace katalyzátoru na degradaci MM (P25)

Čas [min]	P25														
	c [mg/l]														
	DMSO					MSA					Sířany				
	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l
0	9,01	9,00	8,88	8,97	8,68	0,21	0,17	0,17	0,17	0,25	0,54	0,62	1,12	0,74	0,61
0	8,68	8,68	8,80	8,54	8,51	0,67	0,34	0,17	0,30	0,27	1,00	0,27	2,12	0,71	0,38
5	5,69	3,09	2,66	1,31	1,71	4,39	7,60	8,58	9,19	9,15	0,91	0,30	1,53	1,47	0,63
10	3,11	0,10	0,26	0,06	0,06	8,13	11,74	11,36	10,64	10,69	4,23	1,68	1,24	0,72	0,79
15	1,48	0,06	0,06	0,06	0,06	10,00	11,30	11,06	10,23	10,02	0,91	4,45	2,49	2,26	1,21
20	0,51	0,06	0,06	0,06	0,06	11,84	11,06	10,65	8,81	9,18	9,35	1,86	1,50	8,37	1,21
30	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	12,55	9,14	8,00	5,59	-*	8,09	2,84	4,90	4,59	-*
40	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	12,18	6,25	4,62	2,34	2,66	10,87	5,99	7,47	6,44	4,95
50	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	9,85	3,88	2,18	0,71	1,08	3,27	8,63	8,49	9,11	7,15
60	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	8,58	1,81	0,76	0,44	0,29	4,35	10,92	10,42	9,75	7,00

*pozn. Vzorky nebyly proměřeny na IC z důvodu malého objemu vzorku

Tabulka 22: Vliv koncentrace katalyzátoru na degradaci MM (UV100)

Čas [min]	UV100														
	c [mg/l]														
	DMSO					MSA					Sířany				
	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l
0	9,01	9,00	8,78	8,97	8,97	0,25	0,17	0,17	0,17	0,20	0,68	0,78	1,03	0,51	1,89
0	8,68	8,68	9,01	8,54	8,54	0,20	0,20	0,17	0,17	0,45	0,63	3,27	2,76	1,96	4,81
5	5,69	3,09	5,44	1,31	1,31	1,81	3,52	4,55	4,12	5,31	0,71	1,09	2,13	1,85	3,42
10	3,11	0,10	3,06	0,06	0,06	3,46	-*	7,61	6,72	9,35	0,62	-*	2,16	1,50	2,79
15	1,48	0,06	2,29	0,06	0,06	4,45	6,88	10,99	8,89	9,46	0,57	1,45	4,84	0,93	1,47
20	0,51	0,06	1,47	0,06	0,06	5,19	8,17	9,52	9,81	10,32	0,77	1,56	1,07	0,72	1,24
30	0,06	0,06	0,47	0,06	0,06	7,14	9,86	10,21	10,58	11,06	0,80	0,78	1,75	0,68	2,98
40	0,06	0,06	0,13	0,06	0,06	8,15	10,20	10,00	10,77	11,27	0,94	1,36	1,81	2,02	1,87
50	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	9,08	9,76	9,08	10,49	11,23	1,28	1,55	3,64	1,58	3,60
60	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	9,78	9,55	8,24	10,00	10,57	1,58	3,01	2,83	1,56	3,68

*pozn. Vzorky nebyly proměřeny na IC z důvodu malého objemu vzorku

Tabulka 23: Vliv koncentrace katalyzátoru na degradaci MM (CG100)

Čas [min]	CG100														
	c [mg/l]														
	DMSO					MSA					Sířany				
	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l	0,1 g/l	0,5 g/l	1 g/l	1,5 g/l	2 g/l
0	8,48	8,42	8,81	8,32	8,71	0,17	0,27	0,17	0,17	0,20	0,17	0,27	0,17	0,17	0,20
0	8,57	8,54	8,60	8,82	8,60	0,17	0,26	0,17	0,38	0,55	0,17	0,26	0,17	0,38	0,55
5	7,15	6,47	6,07	5,64	5,92	1,61	2,83	3,40	3,29	3,62	1,61	2,83	3,40	3,29	3,62
10	6,59	5,12	3,74	4,72	4,31	2,60	5,22	6,52	5,35	5,77	2,60	5,22	6,52	5,35	5,77
15	5,42	3,64	2,33	2,97	2,70	3,69	6,77	9,33	7,20	7,66	3,69	6,77	9,33	7,20	7,66
20	5,07	2,61	1,88	2,06	1,89	4,42	7,65	9,04	8,53	8,85	4,42	7,65	9,04	8,53	8,85
30	3,89	1,58	0,72	0,81	0,76	6,06	9,21	10,08	9,62	10,18	6,06	9,21	10,08	9,62	10,18
40	2,90	0,66	0,28	0,59	0,20	7,56	10,77	10,66	10,11	10,36	7,56	10,77	10,66	10,11	10,36
50	2,03	0,54	0,06	0,06	0,06	8,27	10,29	10,30	9,83	9,60	8,27	10,29	10,30	9,83	9,60
60	1,47	0,28	0,06	0,06	0,06	9,12	10,26	9,64	9,44	9,15	9,12	10,26	9,64	9,44	9,15

V tabulkách č. 24 a 25 jsou uvedeny hodnoty rychlostních konstant prvního řádu získaných při fotokatalytické degradaci MM a DMSO v přítomnosti různých koncentrací fotokatalyzátorů. Z výsledků je patrné, že fotokatalytická aktivita závisí jak na typu použitého fotokatalyzátoru, tak na jeho koncentraci. Z hlediska typu použitého fotokatalyzátoru byly nejvyšší hodnoty rychlostní konstanty pozorovány u P25, a to zejména při degradaci MM. Například při koncentraci 1 g/l dosáhla rychlostní konstanta hodnoty $0,296 \pm 0,0330 \text{ min}^{-1}$, což naznačuje poměrně vysokou fotokatalytickou účinnost tohoto materiálu. Také UV100 vykazoval poměrně vysoké konstanty, především při degradaci DMSO, kde byla patrná tendence ke zvyšování rychlosti reakce s rostoucí koncentrací fotokatalyzátoru. Naopak velmi nízké hodnoty byly zaznamenány u vzorku PRETIOX–CG100, zejména při degradaci MM, kde rychlostní konstanty nabývaly prakticky nulových hodnot při koncentraci fotokatalyzátoru 0,5 g/l, což ukazuje na prakticky nulovou fotokatalytickou aktivitu tohoto materiálu v daném systému. Zajímavý je také rozdíl v degradaci obou modelových látek. Obecně byla degradace DMSO méně účinná než degradace MM, s výjimkou vzorku UV100, kde byl patrný opačný trend. To může souviset s různými mechanismy degradace obou látek. Celkově lze říci, že optimální koncentrace fotokatalyzátoru závisí nejen na použitém materiálu, ale i na povaze degradované látky. Příliš vysoké koncentrace (např. 2 g/l) již nevedly k dalšímu zvyšování rychlosti degradace, což může být způsobeno snižováním propustnosti světla v suspenzi a následným stíněním aktivních míst.

Tabulka 24: rychlostní konstanty degradace modelových látek s různými koncentracemi fotokatalyzátoru (AV01, CG100)

	AV01		PRETIOX – CG100	
	DMSO	MM	DMSO	MM
c [g/l]	rychlostní konstanta k [min^{-1}]			
0,1	$0,054 \pm 0,029$	$0,122 \pm 0,105$	$0,029 \pm 0,003$	$0,002 \pm 0,013$
0,5	$0,095 \pm 0,037$	$0,268 \pm 0,177$	$0,057 \pm 0,004$	$0,005 \pm 0,027$
1	$0,095 \pm 0,040$	$0,318 \pm 0,173$	$0,083 \pm 0,008$	$0,011 \pm 0,011$
1,5	$0,130 \pm 0,065$	$0,423 \pm 0,173$	$0,078 \pm 0,012$	$0,027 \pm 0,039$
2	$0,129 \pm 0,058$	$0,357 \pm 0,286$	$0,081 \pm 0,010$	-

Tabulka 25: rychlostní konstanty degradace modelových látek s různými koncentracemi fotokatalyzátoru (UV100, P25)

	UV100		P25	
	DMSO	MM	DMSO	MM
c [g/l]	rychlostní konstanta k [min ⁻¹]			
0,1	0,114± 0,028	0,023± 0,009	0,114± 0,028	0,140± 0,039
0,5	0,211± 0,125	0,054± 0,028	0,211± 0,125	0,176± 0,042
1	0,097± 0,008	0,121± 0,041	0,204± 0,103	0,296± 0,033
1,5	0,237± 0,148	0,104± 0,043	0,237± 0,148	0,160± 0,061
2	0,237± 0,148	-	0,231± 0,142	-

3.5 Vliv intenzity míchání

V rámci experimentální části diplomové práce byl rovněž sledován vliv intenzity míchání na účinnost fotokatalytického procesu. Bylo provedeno celkem 12 experimentů, při nichž byla použita jedna modelová látka – MM, čtyři různé fotokatalyzátory (AV01, P25, UV100 a PRETIOX CG100) a tři různé intenzity míchání (300, 500 a 700 otáček za minutu).

Výsledky experimentů (viz tabulka č. 26) ukázaly, že pro všechny testované fotokatalyzátory byla nejúčinnější intenzita míchání 500 otáček za minutu. Rozdíly mezi jednotlivými hodnotami však nebyly výrazné, což naznačuje, že v tomto případě není intenzita míchání v testovaných rozmezí dominantním faktorem ovlivňujícím celkovou účinnost fotokatalytického procesu. Při porovnání krajních hodnot intenzit míchání 300 rpm a 700 rpm bylo pozorováno, že vyšší intenzita míchání byla ve většině případů o něco výhodnější. Výjimku tvořil fotokatalyzátor UV100, u něhož byla při těchto dvou hodnotách účinnější nižší intenzita.

Tyto výsledky naznačují, že optimální intenzita míchání závisí nejen na typu fotokatalyzátoru, ale i na dalších faktorech. Nízká intenzita míchání vede k nedostatečné dispergaci fotokatalyzátoru v reakčním médiu, což může způsobit jeho sedimentaci a snížení efektivní plochy dostupné pro fotokatalytickou reakci. Všechny částice fotokatalyzátoru se při nízké intenzitě míchání také nedostávají dostatečně blízko osvětlené hladině, což vede k nižší účinnosti procesu. Naopak příliš vysoká intenzita míchání může přispět k agregaci částic fotokatalyzátoru, což vede k poklesu aktivních míst na jeho povrchu a tím ke snížení účinnosti procesu. Dalším faktorem je transport polutantu k povrchu katalyzátoru – optimální intenzita míchání podporuje homogenní distribuci látek v reakčním systému, zatímco příliš intenzivní míchání může narušit adsorpční rovnováhu a tím snížit interakci polutantu s aktivními místy [71, 72].

Tabulka 26: Vliv intenzity míchání na fotokatalytickou degradaci MM

t [min]	c [mg/l]											
	P25			AV01			UV100			PRETIOX – CG100		
	300 rpm	500 rpm	700 rpm	300 rpm	500 rpm	700 rpm	300 rpm	500 rpm	700 rpm	300 rpm	500 rpm	700 rpm
0	11,51	10,48	11,71	11,56	10,77	12,32	11,16	8,82	12,78	12,74	10,60	13,10
0	11,55	9,16	10,78	9,66	9,61	9,50	10,89	8,61	12,83	13,29	10,43	13,02
0,5	9,72	7,62	8,50	7,64	6,22	7,68	10,56	7,55	11,53	13,05	10,50	12,94
1	8,84	6,64	7,63	6,25	5,94	5,62	10,27	7,43	10,85	12,64	10,59	12,94
1,5	7,41	6,11	6,89	5,21	4,96	5,27	9,26	6,62	10,31	12,24	10,32	12,59
2	7,08	5,49	5,92	4,41	4,33	4,22	8,38	6,56	9,77	12,20	10,50	12,88
2,5	6,54	4,79	6,57	3,90	3,50	3,47	8,22	6,14	9,80	13,05	10,50	12,72
3	6,02	3,76	5,69	4,64	3,28	2,67	7,97	5,93	9,44	12,96	9,79	12,71
3,5	5,62	3,65	5,19	4,23	2,92	2,59	7,80	5,54	8,91	12,89	9,51	12,74
4	4,41	2,85	4,75	4,56	2,70	2,89	7,77	5,53	8,69	12,64	9,74	12,50
4,5	4,69	2,59	3,95	3,60	2,53	2,55	7,49	5,22	8,16	12,30	9,50	12,37
5	4,27	2,28	3,58	3,02	2,41	2,37	6,84	4,74	8,13	12,18	9,36	12,36
6	4,22	1,48	2,83	2,52	2,17	2,37	6,61	4,33	7,61	12,13	9,36	12,19
7	3,16	1,39	1,89	2,50	1,69	2,17	6,49	4,29	6,92	12,10	9,58	12,16
8	2,29	0,81	1,21	2,39	1,60	1,93	6,07	3,58	6,31	12,13	8,91	11,90
9	1,86	0,42	0,91	2,11	1,50	1,74	5,30	3,45	6,61	12,06	9,21	11,80
10	1,77	0,33	0,61	1,97	1,18	1,37	5,26	3,07	6,04	12,01	8,89	11,58
20	0,47	0,00	0,36	0,79	0,59	1,14	2,40	1,47	3,65	11,25	7,92	11,04
30	0,36	0,00	0,35	0,68	0,44	0,67	1,93	0,29	2,24	10,24	7,29	10,08
40	0,37	0,00	0,33	0,32	0,02	0,60	1,36	0,13	2,28	9,62	6,52	9,00
50	0,59	0,00	0,33	0,26	0,00	0,33	1,36	0,21	2,10	9,04	5,48	8,53
60	0,48	0,00	0,23	0,06	0,00	0,35	1,32	0,12	2,08	7,99	5,01	7,42

Z tabulky č. 27 je patrné, že zvýšení intenzity míchání z 300 na 500 rpm vedlo u většiny vzorků ke zvýšení rychlostní konstanty. Nejvýraznější zlepšení bylo zaznamenáno u AV01 a P25, kde došlo k nárůstu hodnoty rychlostní konstanty až o cca 30–50 %. Tento trend ukazuje, že při nižší intenzitě míchání byl přenos reaktantů k povrchu katalyzátoru pravděpodobně limitující stejně jako ozáření povrchu co největšího počtu částic fotokatalyzátoru. Při dalším zvýšení na 700 rpm se již rychlostní konstanta nezvyšovala, v některých případech dokonce mírně klesla. U CG100 byla fotokatalytická aktivita zanedbatelná ve všech režimech, což je v souladu s jeho dříve pozorovanou nízkou účinností. Celkově výsledky ukazují, že optimální intenzita míchání leží kolem 500 rpm.

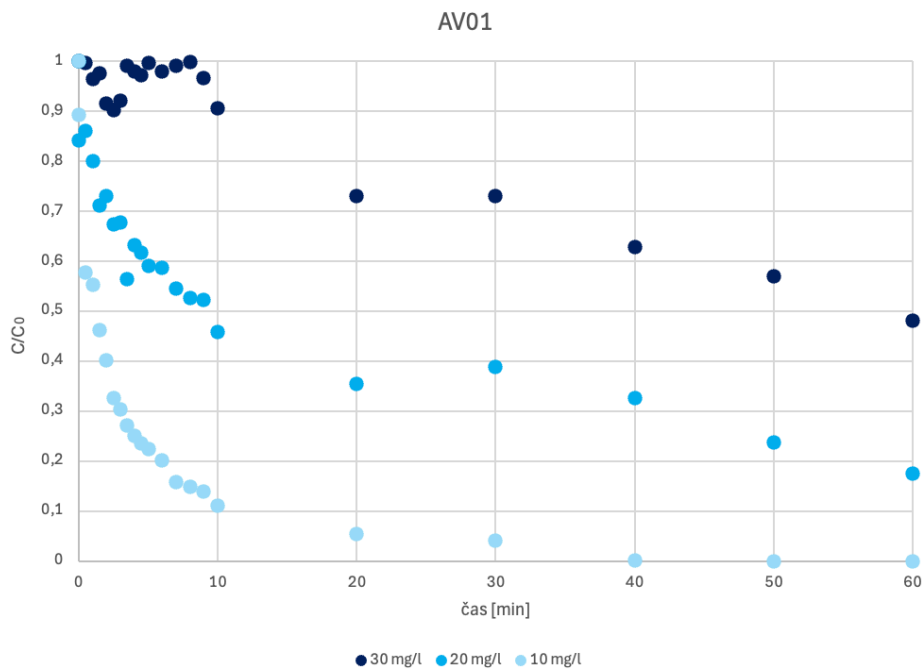
Tabulka 27: Rychlostní konstanty degradace MM pro různé intenzity míchání

	AV01	P25	UV100	CG100
	rychlostní konstanta [min^{-1}]			
300 rpm	0,229± 0,124	0,193± 0,074	0,079± 0,024	0,018± 0,015
500 rpm	0,318± 0,173	0,296± 0,033	0,121± 0,041	0,011± 0,011
700 rpm	0,261± 0,142	0,225± 0,098	0,095± 0,044	0,010± 0,004

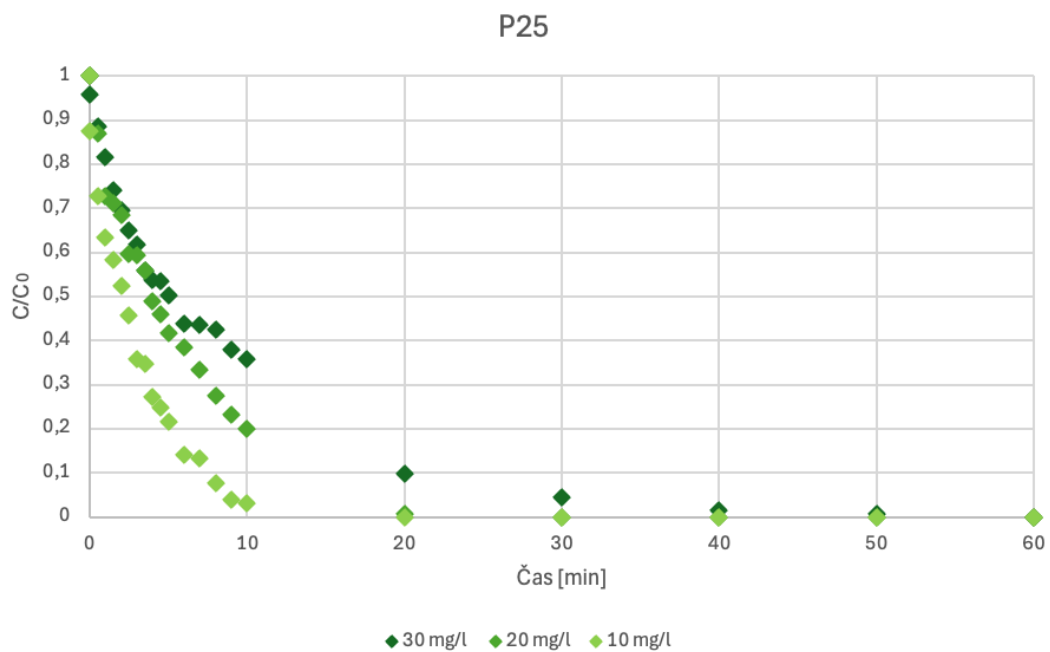
3.6 Vliv koncentrace polutantu

V rámci praktické části práce byl také sledován vliv koncentrace polutantu na účinnost fotokatalytického procesu. Bylo provedeno několik experimentů s modelovou látkou MM, čtyřmi různými fotokatalyzátory (AV01, P25, UV100 a PRETIOX CG100) a počátečními koncentracemi polutantu v intervalu od 10 mg/l do 30 mg/l.

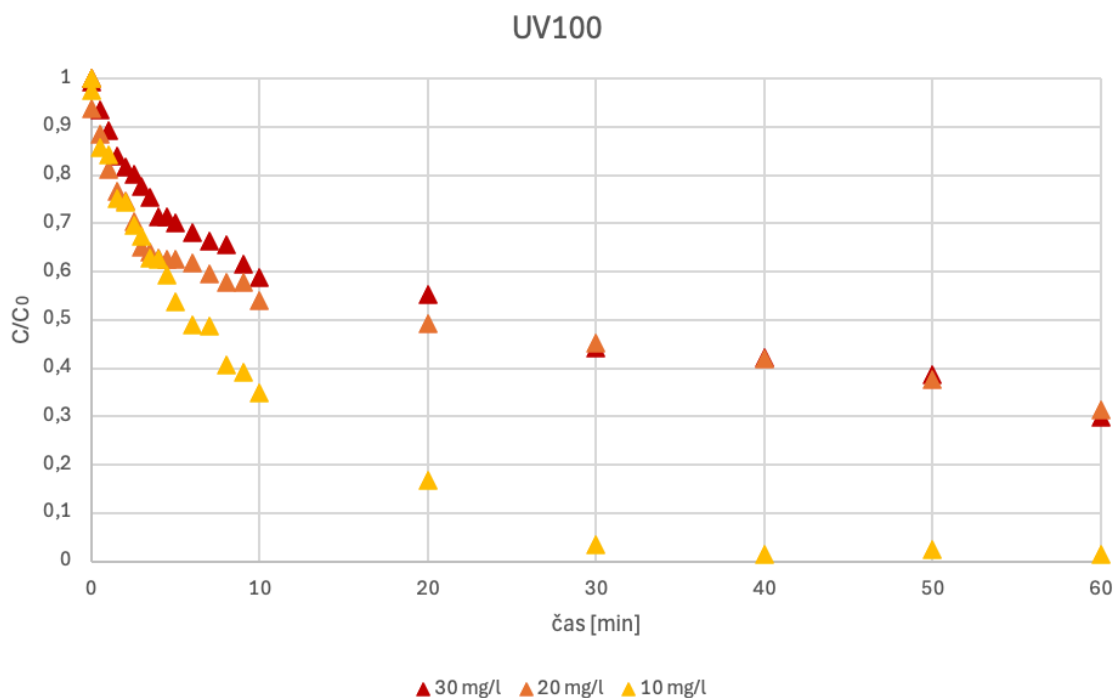
Výsledky, které jsou uvedeny v grafické podobě na obrázcích č. 27-30 ukázaly, že při nízkých koncentracích polutantu, konkrétně 10 mg/l je degradace nejefektivnější, neboť reakční místa na fotokatalyzátoru jsou dostatečně přístupná pro degradovaný kontaminant. S rostoucí koncentrací polutantu se účinnost fotokatalytické degradace snižovala. K tomu mohlo dojít například v důsledku snížené prostupnosti UV záření do disperze a byly tak osvětleny pouze částice nacházející se v bezprostřední blízkosti hladiny. Zejména barevné roztoky kontaminantů tak snižují množství světla dostupného pro excitaci fotokatalyzátoru. Tento „stínící efekt“ omezuje tvorbu volných radikálů a tím i účinnost degradace. Stejný závěr uvádějí také autoři studentské vědecké činnosti z roku 2018 Puškáčová a kol., kde k vyšší účinnosti fotokatalytického procesu docházelo při nižších koncentracích polutantu, konkrétně jako optimální koncentrace bylo stanoveno právě 10 mg/l MM [73].



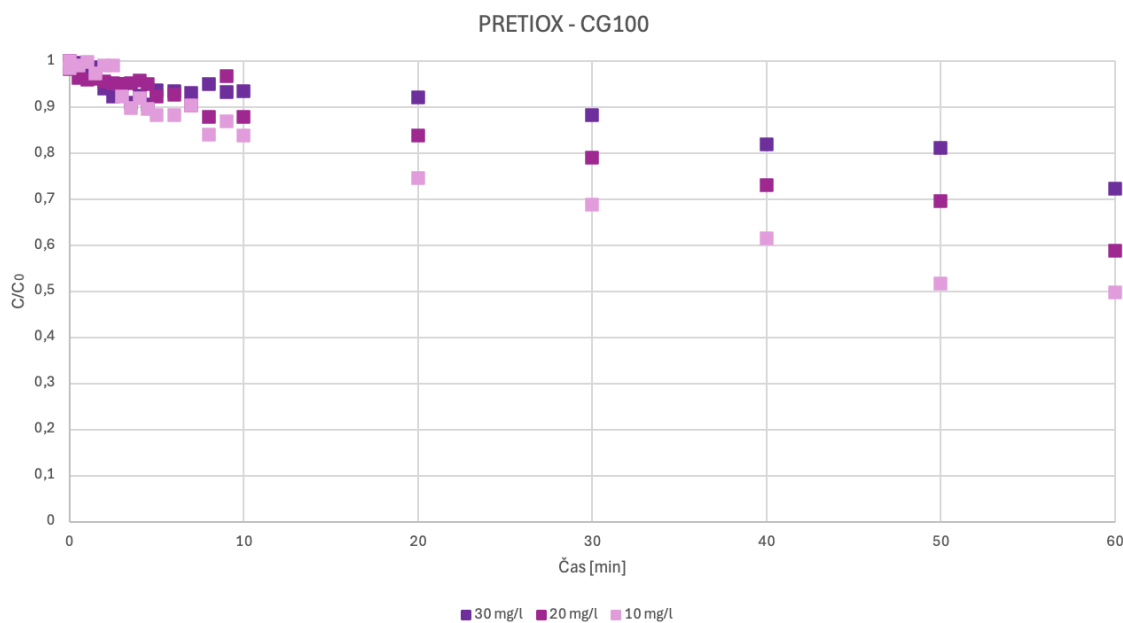
Obrázek 27: Vliv koncentrace polutantu na fotokatalytickou degradaci MM (AV01)



Obrázek 28: Vliv koncentrace polutantu na fotokatalytickou degradaci MM (P25)



Obrázek 29: Vliv koncentrace polutantu na fotokatalytickou degradaci MM (UV100)



Obrázek 30: Vliv koncentrace polutantu na fotokatalytickou degradaci MM (PRETIOX – CG100)

Tabulka č. 28 ukazuje vliv počáteční koncentrace MM na rychlostní konstantu fotokatalytické degradace. Z výsledků je zřejmé, že s rostoucí počáteční koncentrací MM docházelo u většiny vzorků k poklesu rychlostní konstanty. Tento trend je patrný zejména u fotokatalyzátorů AV01 a P25, kde nejnižší koncentrace MM (10 mg/l) vedla k nejvyšší hodnotě rychlostní konstanty, zatímco při 30 mg/l byla aktivita výrazně nižší.

Tento pokles může být způsoben saturací aktivních míst na povrchu fotokatalyzátoru při vyšších koncentracích nebo stíněním UV záření polutantem, čímž se snižuje tvorba reaktivních radikálů. U UV100 byly změny méně výrazné, ale trend je obdobný. CG100 zůstával prakticky neaktivní bez ohledu na koncentraci polutantu. Celkově výsledky ukazují, že nižší koncentrace MM vedla k efektivnější fotokatalytické degradaci, a to zejména u vysoce aktivních materiálů.

Tabulka 28: rychlostní konstanty fotokatalytické degradace MM v závislosti na koncentraci polutantu

	AV01	P25	UV100	CG100
c [mg/l]	rychlostní konstanta [min ⁻¹]			
30	0,014±0,014	0,199± 0,051	0,065± 0,031	0,012± 0,008
20	0,056± 0,035	0,130± 0,025	0,077± 0,041	0,012±0,009
10	0,318± 0,173	0,296± 0,033	0,121± 0,041	0,011± 0,011

4 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá studiem vlivu druhu použitého fotokatalyzátoru a vybraných parametrů na účinnost fotokatalytické degradace modelových znečišťujících látek – methylenové modři a dimethylsulfoxidu. Cílem práce bylo zhodnotit účinnost čtyř komerčně dostupných fotokatalyzátorů na bázi TiO_2 (AV01, P25, UV100 a PRETIOX CG100) a zároveň optimalizovat klíčové parametry ovlivňující průběh fotokatalytických procesů, jako je intenzita UV záření, složení reakčního média, koncentrace fotokatalyzátoru, intenzita míchání a přítomnost vybraných aniontů. Z provedených experimentů vyplynulo, že fotokatalytická účinnost je výsledkem komplexní interakce mezi vlastnostmi fotokatalyzátoru, typem polutantu a podmínkami reakčního prostředí.

Pro optimalizaci intenzity UV záření při fotokatalytickém procesu byly provedeny experimenty s modelovými látkami MM a DMSO. Výsledky prokázaly, že fotokatalyzátory AV01 a P25 dosahují podobné účinnosti při intenzitách 2 a 3 ($17,57 \text{ mW/cm}^2$ resp. $25,23 \text{ mW/cm}^2$), zatímco UV100 a PRETIOX CG100 vykazují vyšší účinnost při intenzitě 3 ($25,23 \text{ mW/cm}^2$). Ve všech případech byla účinnost degradace při intenzitě 1 ($12,26 \text{ mW/cm}^2$) nejnižší. U DMSO byla nejvyšší účinnost při intenzitě 3 pozorována u fotokatalyzátorů P25, UV100 a PRETIOX CG100. Je tedy možno obecně říci, že zvýšení intenzity záření vedlo ke zlepšení výsledků degradace, nicméně v některých případech již není z energetického a finančního hlediska přínosné.

Při testování vlivu koncentrace fotokatalyzátoru bylo experimentálně prokázáno, že optimální koncentrace fotokatalyzátoru závisí na typu polutantu a vlastnostech fotokatalyzátoru. Pro MM byla optimální koncentrace 1 g/l pro P25, UV100 a PRETIOX CG100, zatímco pro AV01 byla nejvyšší účinnost při koncentraci 1,5 g/l. U DMSO byla optimální koncentrace 1,5 g/l. Podstatný vliv zde hraje nutnost nastavit vhodné podmínky mezi zajištěním dostatečného množství aktivních míst, resp. povrchu fotokatalyzátoru a minimalizací efektu stínění částic při vyšších koncentracích. Roli zde hraje také cena fotokatalyzátoru, tj. do jaké míry se vyplatí navyšování jeho použitého množství v porovnání se zvýšenou účinností degradace. Obecně lze tedy říci, že optimální koncentrace fotokatalyzátoru byla ve většině případů 1 g/l.

Na účinnost fotokatalýzy má vliv také koncentrace polutantu. Velmi důležité je to například v případě čištění zabarvených odpadních, kdy při vyšších koncentracích dochází ke snížení účinnosti degradace vlivem nedokonalého průchodu UV záření barevným či zakaleným prostředím.

Dalším testovaným parametrem byla intenzita míchání reakční směsi. V rámci testovaných intenzit míchání bylo jednoznačně pro všechny testované fotokatalyzátory nejúčinnější míchání 500 rpm. Příliš nízká nebo příliš vysoká intenzita míchání vedla k nižší účinnosti fotokatalytického procesu.

Výsledky experimentů rovněž prokázaly, že složení reakčního média významně ovlivňuje výsledek fotokatalytického procesu. To je patrné z výsledků porovnání experimentů v RO a kohoutkové vodě. Ve většině případů bylo dosaženo lepších výsledků v RO vodě, v případě fotokatalyzátoru typu PRETIOX CG100 byla fotokatalytická degradace účinnější ve vodě kohoutkové. Byl proto dále zkoumán vliv vytipovaných aniontů (chloridy, dusičnany, sírany a uhličitany) na účinnost fotokatalytického rozkladu MM. U AV01 nebyly pozorovány významné změny v účinnosti, zatímco u P25 měly chloridy inhibiční efekt a uhličitany naopak pozitivní vliv na účinnost degradace. Přítomnost aniontů má tedy různý vliv v závislosti na typu fotokatalyzátoru a pro návrh a aplikaci fotokatalytických technologií je tedy potřeba zohlednit také reálné složení odpadní vody, včetně kationtů, jejichž vliv však nebyl v rámci této práce testován.

Závěrem lze konstatovat, že tato diplomová práce přispěla k prohloubení porozumění vztahu mezi druhem fotokatalyzátoru a vlivu reakčních podmínek na účinnost při odstraňování vybraných polutantů. Výsledky ukazují, že i drobné změny experimentálního uspořádání mohou mít výrazný dopad na účinnost procesu a že výběr vhodného fotokatalyzátoru musí být vždy provázen detailní znalostí prostředí, ve kterém bude použit. Pro reálné využití je tedy i nadále klíčové testování v konkrétních maticích odpadních vod a zohlednění ekonomické proveditelnosti daného řešení.

5 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] AMETA, R a AMETA, S. C. *Photocatalysis: principles and applications*. Online. 20161021. Boca Raton: CRC Press, [2017]. ISBN 978-1-4822-5493-8. Dostupné z: <http://s2.iran-mavad.com/book/en/photocatalysts-principles-and-applications.pdf>. [cit. 2024-10-15].
- [2] ANDREOZZI, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. Online. *Catalysis Today*. 1999, roč. 53, č. 1, s. 51-59. ISSN 09205861. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9). [cit. 2024-10-15].
- [3] LEGRINI, O.; OLIVEROS, E. a BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. Online. *Chemical Reviews*. 1993, roč. 93, č. 2, s. 671-698. ISSN 0009-2665. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cr00018a003>. [cit. 2024-10-15].
- [4] DUŠEK, L. ČIŠTĚNÍ ODPADNÍCH VOD CHEMICKOU OXIDACÍ HYDROXYLOVÝMI RADIKÁLY. Online. *Chemické listy*. 2010, roč. 104, č. 1, s. 846–854. ISSN 1213-7103. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf. [cit. 2024-10-15].
- [5] *Photocatalysis: Fundamentals and Perspectives*. Online. 14. The royal society of chemistry, 2016. ISBN 987-1-78262-041-9. Dostupné z: [https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=NGsoDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Photocatalysis,+R.+Soc.+Chem.+\(2016\)&ots=dhOjK1_C8&sig=q4xh4YveC64uzRDH-6j61mCGRI&redir_esc=y#v=onepage&q=Photocatalysis%2C%20R.%20Soc.%20Chem.%20\(2016\)&f=false](https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=NGsoDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Photocatalysis,+R.+Soc.+Chem.+(2016)&ots=dhOjK1_C8&sig=q4xh4YveC64uzRDH-6j61mCGRI&redir_esc=y#v=onepage&q=Photocatalysis%2C%20R.%20Soc.%20Chem.%20(2016)&f=false). [cit. 2024-10-15].
- [6] MILLS, A., a LE HUNTE, S. An overview of semiconductor photocatalysis. Online. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1997, roč. 108, č. 1, s. 1-35. ISSN 10106030. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4). [cit. 2024-10-15].
- [7] HENG, Z. W; CHONG, W. Ch.; PANG, Y. L. a KOO, Ch. H.,. An overview of the recent advances of carbon quantum dots/metal oxides in the application of heterogeneous photocatalysis in photodegradation of pollutants towards visible-light and solar energy exploitation. Online. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021, roč. 9, č. 3, s. 105-199. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105199>. [cit. 2024-10-15].
- [8] ETACHERI, V; DI VALENTIN, C; SCHNEIDER, J; BAHNEMANN, D a PILLAI, S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments. Online. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2015, roč. 25, s. 1-29. ISSN 13895567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003>. [cit. 2024-10-15].
- [9] GABLENZ, S.; VOLTZKE, D.; ABICHT, H.-P. a NEUMANN-ZDRALEK, J. Preparation of fine TiO₂ powders via spray hydrolysis of titanium tetraisopropoxide. Online. *Journal of Materials Science Letters*. 1998, roč. 17, č. 7, s. 537-539. ISSN 02618028. Dostupné z: <https://doi.org/10.1023/A:1006561318070>. [cit. 2024-10-15].

- [10] BYRNE, C.; SUBRAMANIAN, G. a PILLAI, S. C. Recent advances in photocatalysis for environmental applications. Online. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018, roč. 6, č. 3, s. 3531-3555. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>. [cit. 2024-10-15].
- [11] MIRANDA-GARCÍA, N.; SUÁREZ, S.; SÁNCHEZ, B.; CORONADO, J.M.; MALATO, S. et al. Photocatalytic degradation of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plant effluents using immobilized TiO₂ in a solar pilot plant. Online. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011, roč. 103, č. 3-4, s. 294-301. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.01.030>. [cit. 2024-10-15].
- [12] LITTER, M. I. Last advances on TiO₂-photocatalytic removal of chromium, uranium and arsenic. Online. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*. 2017, roč. 6, s. 150-158. ISSN 24522236. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2017.04.002>. [cit. 2024-10-15].
- [13] GEORGE, R; BAHADUR, N; SINGH, N; SINGH, R; VERMA, A et al. Environmentally Benign TiO₂ Nanomaterials for Removal of Heavy Metal Ions with Interfering Ions Present in Tap Water. Online. *Materials Today: Proceedings*. 2016, roč. 3, č. 2, s. 162-166. ISSN 22147853. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.01.051>. [cit. 2024-10-15].
- [14] SORNALINGAM, K; MCDONAGH, A a ZHOU, J. L. Photodegradation of estrogenic endocrine disrupting steroidal hormones in aqueous systems: Progress and future challenges. Online. *Science of The Total Environment*. 2016, roč. 550, s. 209-224. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.086>. [cit. 2024-10-15].
- [15] PODPORSKA-CARROLL, J; PANAITESCU, E; QUILTY, B; WANG, L; MENON, L et al. Antimicrobial properties of highly efficient photocatalytic TiO₂ nanotubes. Online. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, roč. 176-177, s. 70-75. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.03.029>. [cit. 2024-10-15].
- [16] YANG, X; ZHANG, X; Nanomaterials for environmental protection and remediation, *Environ. Sci. Technol.* 2016, roč. 50, č. 4, s. 1906-1924. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04377>. [cit. 2024-10-15].
- [17] ZHANG, F; WANG, X; LIU, H; LIU, Ch; WAN, Y et al. Recent Advances and Applications of Semiconductor Photocatalytic Technology. Online. *Applied Sciences*. 2019, roč. 9, č. 12. ISSN 2076-3417. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/app9122489>. [cit. 2024-10-15].
- [18] CHAKRAVORTY, A a ROY, S. A review of photocatalysis, basic principles, processes, and materials. Online. *Sustainable Chemistry for the Environment*. 2024, roč. 8. ISSN 29498392. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2024.100155>. [cit. 2024-10-15].

- [19] SPASIANO, D; MAROTTA, R; MALATO, S; FERNANDEZ-IBAÑEZ, P a DI SOMMA, I. Solar photocatalysis: Materials, reactors, some commercial, and pre-industrialized applications. A comprehensive approach. Online. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, roč. 170-171, č. 20, s. 90-123. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.12.050>. [cit. 2024-10-16].
- [20] 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.
- [21] SONI, V; KHOSLA, A; SINGH, P; NGUYEN, V-H; LE, Q-V et al. Current perspective in metal oxide based photocatalysts for virus disinfection: A review. Online. *Journal of Environmental Management*. 2022, roč. 308. ISSN 03014797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114617>. [cit. 2024-10-27].
- [22] SIBU, C. P.; KUMAR, S. R.; MUKUNDAN, P. a WARRIER, K. G. K. Structural Modifications and Associated Properties of Lanthanum Oxide Doped Sol–Gel Nanosized Titanium Oxide. Online. *Chemistry of Materials*. 2002, roč. 14, č. 7, s. 2876-2881. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cm010966p>. [cit. 2024-10-28].
- [23] PADMANABHAN, S. C.; PILLAI, S. C.; COLREAVY, J; BALAKRISHNAN, S; MCCORMACK, D. E. et al. A Simple Sol–Gel Processing for the Development of High-Temperature Stable Photoactive Anatase Titania. Online. *Chemistry of Materials*. 2007, roč. 19, č. 18, s. 4474-4481. ISSN 0897-4756. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/cm070980n>. [cit. 2024-10-28].
- [24] SUBRAMANIAN, M.; AKAIKE, M; HAYASHI, Y; TANEMURA, Y; EBISU, M et al. Effect of defects in ferromagnetic C doped ZnO thin films. Online. *Physica status solidi (b)*. 2012, roč. 249, č. 6, s. 1254-1257. ISSN 0370-1972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pssb.201147609>. [cit. 2024-10-28].
- [25] ASAHI, R.; MORIKAWA, T.; OHWAKI, T.; AOKI, K. a TAGA, Y. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides. Online. *Science*. 2001, roč. 293, č. 5528, s. 269-271. ISSN 0036-8075. Dostupné z: <https://doi.org/10.1126/science.1061051>. [cit. 2024-10-28].
- [26] FUJISHIMA, A; HASHIMOTO, K; WATANABE, T. Fotokatalýza na TiO₂ - základy a aplikace (přeloženo z anglického originálu TiO₂ Photocatalysis. Fundamentals and Applications), Český silikátový svaz, 2002
- [27] FRESEGNA, A. M., URSINI, C. L., CIERVO, A., MAIELLO, R., CASCIARDI, S., IAVICOLI, S., & CAVALLO, D. (2021). Assessment of the influence of crystalline form on cyto-genotoxic and inflammatory effects induced by TiO₂ nanoparticles on human bronchial and alveolar cells. *Nanomaterials*, 11(1), 253.

- [28] ALOTAIBI, A. M.; WILLIAMSON, B. A. D.; SATHASIVAM, S; KAFIZAS, A; ALQAHTANI, M et al. Enhanced Photocatalytic and Antibacterial Ability of Cu-Doped Anatase TiO₂ Thin Films: Theory and Experiment. Online. *Applied materials a interfaces*. 2020, roč. 12, č. 13, s. 15348-15361. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsami.9b22056>. [cit. 2024-10-27].
- [29] NEMATOV, D. D. Titanium Dioxide and Photocatalysis: A Detailed Overview of the Synthesis, Applications, Challenges, Advances and Prospects for Sustainable Development. Online. *J Mod Green Energy*. October 2024, roč. 3., č. 6., s. 1-24. Dostupné z: <https://doi.org/10.20944/preprints202408.1733.v1>. [cit. 2025-04-28].
- [30] JIANG, D; OTITOJU, T. A.; OUYANG, Y; SHOPARWE, N. F.; WANG, S. et al. A Review on Metal Ions Modified TiO₂ for Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. Online. *Catalysts*. 2021, Roč. 11, č. 9, s. 1039. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal11091039>. [cit. -03-18].
- [31] 30 RASHID, Mohammad Mamunur; FORTE TAVČER, Petra a TOMŠIČ, Brigita. Influence of Titanium Dioxide Nanoparticles on Human Health and the Environment. Online. *Nanomaterials*. 2021, roč. 11, č. 9, s. 2354. ISSN 2079-4991. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/nano11092354>. [cit. 2024-10-28].
- [32] 31 GOUVÊA, C. A.K; WYPYCH, F; MORAES, S. G.; DURÁN, N a PERALTA-ZAMORA, P. Semiconductor-assisted photodegradation of lignin, dye, and kraft effluent by Ag-doped ZnO. Online. *Chemosphere*. 2000, roč. 40, č. 4, s. 427-432. ISSN 00456535. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00312-4](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00312-4). [cit. 2024-10-28].
- [33] 32 HOCHMANNOVÁ, L a VYTRÁSOVÁ, J. *Vliv nanočástic TiO₂ a ZnO na fotokatalytické a antimikrobiální účinky silikátových nátěrů*. Online. 104. Chemické Listy, 2010. Dostupné také z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_10_940-944.pdf.
- [34] 33 BARKA, N; QOURZAL, S; ASSABBANE, A; NOUNAH, A a AIT-ICHOU, Y. Factors influencing the photocatalytic degradation of Rhodamine B by TiO₂-coated non-woven paper. Online. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2008, roč. 195, č. 2-3, s. 346-351. ISSN 10106030. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.10.022>. [cit. 2024-11-18].
- [35] CHEN, Y-W a HSU, Y-H. Effects of Reaction Temperature on the Photocatalytic Activity of TiO₂ with Pd and Cu Cocatalysts. Online. *Catalysts*. 2021, roč. 11, č. 8. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal11080966>. [cit. 2025-03-18].
- [36] ARIZA-TARAZONA, M C; VILLARREAL-CHIU, J F; HERNÁNDEZ-LÓPEZ, J M; RIVERA DE LA ROSA, Javier; BARBIERI, Virginia et al. Microplastic pollution reduction by a carbon and nitrogen-doped TiO₂: Effect of pH and temperature in the photocatalytic degradation process. Online. *Journal of Hazardous Materials*. 2020, roč. 395. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122632>. [cit. 2025-03-18].

- [37] CHO, Y.; HE, T.; MOSS, B.; BENETTI, D.; LIANG, C. et al. Analyzing the Temperature Dependence of Titania Photocatalysis: Kinetic Competition between Water Oxidation Catalysis and Back Electron–Hole Recombination. Online. *ACS Catalysis*. 2024, roč. 14, č. 21, s. 16543-16550. ISSN 2155-5435. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acscatal.4c03685>. [cit. 2025-03-19].
- [38] CHIU, Y-H.; CHANG, T-F.; CHEN, Ch-Y.; SONE, M a HSU, Y-J. Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts. Online. *Catalysts*. 2019, roč. 9, č. 5. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal9050430>. [cit. 2025-03-19].
- [39] JABBAR, Z. H. a GRAIMED, B. H. Recent developments in industrial organic degradation via semiconductor heterojunctions and the parameters affecting the photocatalytic process: A review study. Online. *Journal of Water Process Engineering*. 2022, roč. 47. ISSN 22147144. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2022.102671>. [cit. 2025-03-19].
- [40] 34 D'OLIVEIRA, J. Ch.; AL-SAYYED, G. a PICHAT, P., Photodegradation of 2- and 3-chlorophenol in titanium dioxide aqueous suspensions. Online. 1990, roč. 24, č. 7, s. 990-996. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es00077a007>. [cit. 2024-11-18].
- [41] 35 LOW, G. K. C.; MCEVOY, S. R. a MATTHEWS, R. W., Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compounds containing nitrogen atoms. Online. 1991, roč. 25, č. 3, s. 460-467. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/es00015a013>. [cit. 2024-11-18].
- [42] 36 LUCAS VAZ, J. L.; BOUSSAOUD, A.; AIT ICHOU, Y. a PETIT-RAMEL, M. Photominéralisation de l'uracile et des 5-halogeno-uraciles sur le dioxyde de titane. Effet du pH et de quelques anions sur la photodégradation de l'uracile. Online. *Analisis*. 1998, roč. 26, č. 2, s. 83-87. ISSN 0365-4877. Dostupné z: <https://doi.org/10.1051/analisis:1998115>. [cit. 2024-11-18].
- [43] 37 ARSLAN, I. Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts. Online. *Applied Catalysis B: Environmental*. Roč. 26, č. 3, s. 193-206. ISSN 09263373. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00117-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00117-X). [cit. 2024-11-18].
- [44] 38 ZHU, Xingdong; NANNY, Mark A. a BUTLER, Elizabeth C. Effect of inorganic anions on the titanium dioxide-based photocatalytic oxidation of aqueous ammonia and nitrite. Online. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2007, roč. 185, č. 2-3, s. 289-294. ISSN 10106030. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.06.023>. [cit. 2024-11-18].

- [45] TAVAKOLI JOORABI, F.; KAMALI, M. a SHEIBANI, S. Effect of aqueous inorganic anions on the photocatalytic activity of CuO–Cu₂O nanocomposite on MB and MO dyes degradation. Online. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2022, roč. 139. ISSN 13698001. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106335>. [cit. 2025-03-19].
- [46] 39 MISHRA, S a SUNDARAM, B. Efficacy of nanoparticles as photocatalyst in leachate treatment. Online. *Nanotechnology for Environmental Engineering*. 2022, roč. 7, č. 1, s. 173-192. ISSN 2365-6379. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s41204-021-00209-x>
- [47] 40 AKPAN, U.G. a HAMEED, B.H. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: A review. Online. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, roč. 170, č. 2-3, s. 520-529. ISSN 03043894. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.039>.
- [48] ADHIKARI, S; CHARANPAHARI, A. V. a MADRAS, G. Solar-Light-Driven Improved Photocatalytic Performance of Hierarchical ZnIn₂S₄ Architectures. Online. *ACS Omega*. 2017, roč. 2, č. 10, s. 6926-6938. ISSN 2470-1343. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01329>. [cit. 2025-03-18].
- [49] MERGENBAYEVA, S.; ATABAEV, T. Sh.; VAKROS, J.; MANTZAVINOS, D. a POULOPOULOS, S. G. Photocatalytic Degradation of 4-tert-butylphenol Using Solar Light Responsive Ag₂CO₃. Online. *Catalysts*. 2022, roč. 12, č. 12. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal12121523>. [cit. 2025-03-18].
- [50] 41 VENKATACHALAM, N.; PALANICHAMY, M.; ARABINDOO, Banumathi a MURUGESAN, V. RETRACTED: Enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol by Zr⁴ doped nano TiO₂. Online. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2007, roč. 266, č. 1-2, s. 158-165. ISSN 13811169. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.10.051>. [cit. 2024-11-18].
- [51] 42 ANJU CHANU, L.; JOYCHANDRA SINGH, W.; JUGESHWAR SINGH, K. a NOMITA DEVI, K. Effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Methylene blue dye solution using manganese doped ZnO nanoparticles. Online. *Results in Physics*. 2019, roč. 12, s. 1230-1237. ISSN 22113797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.12.089>. [cit. 2024-11-18].
- [52] ZHANG, X; SHI, W; WANG, T; WANG, X; LI, C et al. Investigation on the dual roles of pollutants adsorption on the catalyst surface during photocatalytic process. Online. *Journal of Water Process Engineering*. 2024, roč. 63. ISSN 22147144. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.105558>
- [53] ABDELKADER, M; ASSADI, A A; GUIZA, M; ELFALLEH, W; KHEZAMI, L et al. Photocatalytic Degradation of Pollutants in Air Streams Using Luminous Textiles Under Ultraviolet Light Illumination: A Pilot-Scale Remediation Study. Online. *Catalysts*. 2025, Roč. 15, č. 3, s. 262. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal15030262>. [cit. -03-18].

- [54] LI, X; CHEN, Y; TAO, Y; SHEN, L; XU, Z et al. Challenges of photocatalysis and their coping strategies. Online. *Chem Catalysis*. 2022, roč. 2, č. 6, s. 1315-1345. ISSN 26671093. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.cheecat.2022.04.007>. [cit. 2025-03-18].
- [55] PAVEL, M; ANASTASESCU, C; STATE, R-N; VASILE, A; PAPA, F et al. Photocatalytic Degradation of Organic and Inorganic Pollutants to Harmless End Products: Assessment of Practical Application Potential for Water and Air Cleaning. Online. *Catalysts*. 2023, roč. 13, č. 2, s. 380. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal13020380>. [cit. 2025-03-18].
- [56] 43 GAYA, U. I. a ABDULLAH, A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems. Online. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2008, roč. 9, č. 1, s. 1-12. ISSN 13895567. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>. [cit. 2024-12-01].
- [57] 45 STAFFORD, U.; GRAY, K. A. a KAMAT, P. V. Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol: The Effects of Varying TiO₂ Concentration and Light Wavelength. Online. *Journal of Catalysis*. 1997, roč. 167, č. 1, s. 25-32. ISSN 00219517. Dostupné z: <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1511>. [cit. 2024-12-01].
- [58] 46 KUMAR, Azad. A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials. Online. 2017, roč. 1, č. 3. ISSN 25749927. Dostupné z: <https://doi.org/10.15406/mseij.2017.01.00018>. [cit. 2024-12-01].
- [59] *Studentská vědecká odborná činnost: sborník příspěvků*. Pardubice: Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice, [2020]. ISBN 978-80-7560-333-3.
- [60] PALARČÍK, J.; KRUPKOVÁ, O.; PEROUTKOVÁ, P.; MALAŽÁK, J.; VELEBIL, J. et al. Decolorization and Oxidation of Acid Blue 80 in Homogeneous and Heterogeneous Phases by Selected AOP Processes. Online. *Catalysts*. 2022, roč. 12, č. 6. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal12060644>. [cit. 2025-03-30].
- [61] ROULOVÁ, N.; HRDÁ, K.; KAŠPAR, M.; PEROUTKOVÁ, P.; JOSEFOVÁ, D. et al. Removal of Chloroacetanilide Herbicides from Water Using Heterogeneous Photocatalysis with TiO₂/UV-A. Online. *Catalysts*. 2022, roč. 12, č. 6. ISSN 2073-4344. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/catal12060597>. [cit. 2025-03-30].
- [62] Precheza Titanová běloba PRETIOX AV01SF: Technický list. 2021.
- [63] PRETIOX – application of photocatalytic titanium dioxide in various areas. 2020.
- [64] AEROXIDE® TiO₂ P 25: Technický list. B.r.
- [65] Hombikat UV100: Technical Information. B.r.

- [66] Martin. Studentská vědecká odborná činnost 2017/2018: sborník příspěvků. Pardubice: Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice, 2018. ISBN 978-80-7560-157-5.
- [67] GUILLARD, Ch.; PUZENAT, E.; LACHHEB, H.; HOUAS, A. a HERRMANN, J.-M. Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency. Online. *International Journal of Photoenergy*. 2005, roč. 7, č. 1, s. 1-9. ISSN 1110-662X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1155/S1110662X05000012>.
- [68] ZHANG, G.; HE, X.; NADAGOUDA, M. N.; O'SHEA, K. a DIONYSIOU, D. D. The effect of basic pH and carbonate ion on the mechanism of photocatalytic destruction of cylindrospermopsin. Online. *Water Research*. 2015, roč. 73, s. 353-361. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.01.011>.
- [69] SUBRAMONIAN, W. a WU, T. Y. Effect of Enhancers and Inhibitors on Photocatalytic Sunlight Treatment of Methylene Blue. Online. 2014, roč. 225, č. 4. ISSN 0049-6979. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11270-014-1922-0>.
- [70] Eriksson, M. Ozone chemistry in aqueous solution : Ozone decomposition and stabilization. Department of Chemistry Royal Institute of Technology Stockholm, 2005. 37 s. Licentiate thesis. Dostupný z <https://kth.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A10803&dswid=-9328>
- [71] KIM, T.-H.; LIM, D.-Y.; YU, B.-S.; LEE, J.-H. a GOTO, M. Effect of Stirring and Heating Rate on the Formation of TiO₂ Powders Using Supercritical Fluid. Online. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2000, roč. 39, č. 12, s. 4702-4706. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/ie0003133>.
- [72] REN, Y. a JING, D. Study on particle and photonic flux distributions in a magnetically stirred photocatalytic reactor. Online. *Journal of Photonics for Energy*. 2015, roč. 5, č. 1. ISSN 1947-7988. Dostupné z: <https://doi.org/10.1117/1.JPE.5.052097>.
- [73] Studentská vědecká odborná činnost: sborník příspěvků. Pardubice: Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice, [2019] -. ISBN 978-80-7560-260-2.

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA A: Technický list – AV01

PŘÍLOHA B: Technický list – PRETIOX CG100

PŘÍLOHA C: Technický list – AEROXIDE® P 25

PŘÍLOHA D: Technický list – UV 100 Hombikat

PŘÍLOHA A: Technický list – AV01



Titanová běloba

PRETIOX AV01SF

Vydání
2.1 / 2021

Popis Univerzální anatasová povrchově neupravená titanová běloba, velmi jemně mletá s velmi dobrou bělostí, opacitou a dispergovatelností.

Použití Pro vnitřní na vzduchu schnoucí nátěrové hmoty pro vodná i nevodná prostředí, pro barvy na značení vozovek. Vhodná též k pigmentaci gumárenských směsí a k probarvování plastů (polyolefinů, PVC atd.) – pro plastové výrobky, kde není vyžadována povětrnostní odolnost. Lze použít pro přímé plnění do papíroviny, do bariérových papírů a pro nátahy na papír. Ve stavebnictví vhodná jako pigment pro probarvování stavebních materiálů na bázi cementu a/nebo vápna (doporučené dávkování max. 5 hm % na cement). Pro vysoký obsah TiO₂ vhodná i pro nepigmentové aplikace - při výrobě skla, keramiky, elektrod a keramických barvítek.

Základní charakteristiky	Typ	Anatasový pigment
	Povrchová úprava	žádná
	Obsah TiO ₂	99 %
	Spotřeba vody	20 g/100 g
	Klasifikace EN ISO 591	A 1
	Klasifikace ASTM D476	I
	Klasifikace ČSN EN 12878	Pigment kategorie B
	Měrná hmotnost	3.9 g/cm ³
	Sypná hmotnost	390 kg/m ³
	Setřesná hmotnost	700 kg/m ³
	CAS číslo	13463-67-7
	EINECS číslo	236-675-5
	Colour index	77891 Pigment white 6
	Referenční číslo REACH	01-2119489379-17-0013

Bezpečnost Titanová běloba PRETIOX není klasifikována jako nebezpečná látka podle příslušné evropské legislativy a není ani klasifikována nebezpečnou pro přepravu dle předpisů ADR/RID. PRETIOX AV01SF splňuje hygienická kritéria pro použití do materiálů přicházejícími do styku s potravinami, vyhovuje též požadavkům evropské legislativy pro bezpečnost hraček. Vyhovuje požadavkům evropské normy ČSN EN 12878 pro pigmenty používané ve stavebnictví.

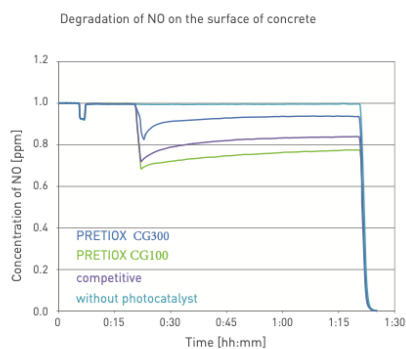
Tento technický list podává základní informace o vlastnostech a možných potenciálních aplikacích titanové běloby PRETIOX. Uvedené informace jsou poskytnuty v dobré víře a nezakládají žádné záruky. Pro výběr vhodného typu pigmentu PRETIOX kontaktujte oddělení Technického servisu.

PRECHEZA a.s.
nábf. Dr. Edvarda Beneše 1170/24
750 02 Píerov
Czech Republic

www.precheza.cz

PŘÍLOHA B: Technický list – Pretiox CG100

PRETIOX application of photocatalytic titanium dioxide in various areas



Testing photoactivity of cements according to UNI 11259

cement	TiO ₂	R(4)	R(26)	photoactive
with competitive equivalent	4% of competitive equivalent	32.13	51.18	yes
CEM I 42.5R	4% CG11	74.64	88.37	yes
CEM I 42.5R	4% CG100	54.09	91.41	yes
CEM I 42.5R	4% CG300	42.09	59.74	yes

NO degradation on surface of various concrete blocks with and without photocatalytic TiO₂, as measured by ISO 22197-1:2007 method. Concrete pigmented by photocatalytic TiO₂ leads to NO concentration drop around 20-30% after irradiation by UV light.

Areas of application of special photocatalytic titanium dioxide PRETIOX

PRETIOX	CG11	CG300	CG100
Building industry			
Renovation of facades	■		
Cement/concrete	■		■
Industry of paints			
Silicate paints	■		■
Preparation catalysts		■	

■ recommended ■ suitable

Typical physical and chemical properties

PRETIOX	CG11	CG300	CG100
TiO ₂ content [%]	> 99.0	> 87.5	> 87.5
Crystal modification	anatase	anatase	anatase
Specific surface area [m ² /g] BET (5 points)	10-13	250-350	70-110
Delivery form	powder	powder	powder

*Surface area of raw material

PRECHEZA a.s.
nábřeží Dr. Edvarda Beneše 1170/24
750 02 Přešov | Czech Republic
Phone: +420 581 252 629
Fax: +420 581 253 830
E-mail: sales@precheza.cz

www.precheza.cz



This leaflet is a general guide to the properties and fields of potential application of PRETIOX photocatalytic. Information on application is given in good faith and does not constitute any guarantee. For specific grade selection, see Product Specifications or contact Technical Service at PRECHEZA company. Material Safety Data Sheet and additional information about products and company is available on www.precheza.cz. Quality control of Pretiox CG is performed at all stages of production. Samples are available on request. We recommend trial application tests.



PŘÍLOHA C: Technický list – P25

Specialty filler

AEROXIDE® TiO2 P 25

DESCRIPTION

AEROXIDE® TiO2 P 25 is a pure, hydrophilic titanium dioxide (TiO2) with a very high specific surface area. Due to its unique ratio of Anatase and Rutile crystalline structure it is suitable for many catalytic and especially photo-catalytic applications. In addition, it can be used as very efficient UV filter.

KEY BENEFITS

strong catalytic & photo-catalytic effect

SUITABILITY

waterborne	solventborne
●	●
1-pack coatings	2-pack coatings
●	●
100% system	
●	

● not suitable ● partly suitable ● suitable

TYPICAL APPLICATIONS

- efficient photo-catalyst providing self-cleaning properties in inorganic compositions
- Specialty applications

TECHNICAL DATA

appearance	white solid
delivery form	free-flowing powder
loss on drying	< 1.5 %
pH-value	3.5 - 4.5
SiO ₂ content	< 0.2 %
specific surface area (BET)	35 - 65 m ² /g
tamped density	Approx. 140 g/l

RECOMMENDED ADDITION LEVEL

As supplied calculated on total formulation: 0.5 - 10 %

PROCESSING INSTRUCTIONS

Addition as supplied or as a predilution is possible.

HANDLING & STORAGE

When stored in an original unopened packaging, the product has a shelf life of 24 months from the date of manufacture. We recommend to store the product in closed containers under dry conditions and to protect the material from volatile substances.

This information and all further technical advice are based on our present knowledge and experience. However, it implies no liability or other legal responsibility on our part, including with regard to existing third party intellectual property rights, especially patent rights. In particular, no warranty, whether express or implied, or guarantee of product properties in the legal sense is intended or implied. We reserve the right to make any changes according to technological progress or further developments. The customer is not released from the obligation to conduct careful inspection and testing of incoming goods. Performance of the product described herein should be verified by testing, which should be carried out only by qualified experts in the sole responsibility of a customer. Reference to trade names used by other companies is neither a recommendation, nor does it imply that similar products could not be used.

Evonik Operations GmbH | Goldschmidtstraße 100, 45127 Essen, Germany | Telefon +49 201 173-2222 Telefax +49 201 173-1939 | www.coating-additives.com

PŘÍLOHA D: Technický list – UV100

Technical Information



Hombikat UV 100

Product Hombikat UV 100 is a titanium dioxide of anatase modification. Because of the special manufacturing process, it is possible to keep the level of stray ions exceptionally low.

Properties Hombikat UV 100 is notable for its high photocatalytic activity, which is the result of systematically adjusted powder morphology.

Applications Hombikat UV 100 has been developed as a semiconductor catalyst for use in photocatalytic processes.

Technical Data

Titanium Dioxide (calcined)	approx. 99 %
Calcining loss (850 °C)	approx. 9 %
Modification	Anatase
Primary crystal size according to Scherrer	< 10 nm
Specific surface area according to BET	> 250 m ² /g

Delivery Form Hombikat UV 100 is supplied in 20 kg paper-bags and 800 kg pallets. The product can also be delivered as slurry.

This information is based on practical experience. No warranty or responsibility can be applied from this brochure.
Sachtleben Chemie GmbH • Research and Development • P.O.B. 17 04 54 • D-47184 Duisburg
☎ Int.+49-2066-22-2326 • FAX Int.+49-2066-22-3326 • email Bprofit@sachtleben.de