

Studium fotokatalytické aktivity kompozitních materiálů na bázi oxidu titaničitého a oxidu zinečnatého

Bc. Pavel Janota

Diplomová práce
2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Pavel Janota
Osobní číslo: T12365
Studijní program: N2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství ochrany životního prostředí
Forma studia: prezenční

Téma práce: Studium fotokatalytické aktivity kompozitních materiálů na bázi oxidu titaničitého a oxidu zinečnatého

Zásady pro vypracování:

1. Vypracovat literární rešerši shrnující současný stav poznání o fotokatalytických účincích materiálů na bázi oxidu titaničitého a zinečnatého.
2. Navrhnout a sestavit fotoreaktor pro testování fotokatalytické aktivity materiálů na bázi TiO_2 a ZnO ve vodných suspenzích. Ke sledování kinetiky fotokatalytické degradace využít modelové látky Orange II, metylenovou modř, popř. další.
3. Otestovat a vyhodnotit fotokatalytickou aktivitu nových kompozitních materiálů zhotovených na CPM UTB ve Zlíně.
4. Veškeré získané výsledky a zkušenosti přehledně zpracovat v diplomové práci a kriticky vyhodnotit.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Krysa, J.; Pausova, S.; Zlamal, M.; et al. Photoactivity assessment of TiO₂ thin films using Acid Orange 7 and 4-chlorophenol as model compounds.
Journal of photochemistry and photobiology A Chemistry (2012), 250 pp 66-71.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

10. února 2014

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2014

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Mgr. Marek Koučný, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užíje-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní díla:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Cílem této práce bylo sestavit a otestovat vhodnou aparaturu ke zjišťování fotokatalytické aktivity polovodičů na bázi oxidu titaničitého a oxidu zinečnatého pomocí degradace modelových látek. Těmito látkami byla barviva oranž II, methylenová modř a methylová violet 2B, jako standardní polovodič k optimalizaci metody sloužil oxid titaničitý anatasového typu o střední velikosti částic 468 nm. Degradace barviv ve vodných roztocích probíhala v přítomnosti UV záření o vlnové délce 365 nm, jehož zdrojem byla fokusovaná lampa, za stálého míchání. Úbytek koncentrace jednotlivých barviv byl po odstranění částic oxidu titaničitého vyhodnocen pomocí UV/Vis spektrometru. Dalším krokem bylo stanovení fotokatalytické aktivity různých prášků oxidu zinečnatého připravených žíháním vhodných prekurzorů při různých teplotách. Fotokatalytická účinnost testovaných polovodičů byla poté porovnána s jejich ostatními parametry. Testovací metoda se ukázala být dostatečně citlivá k odlišení jednotlivých fotokatalyzátorů a výsledky testování korespondovaly s ostatními charakteristikami polovodičů.

Klíčová slova: oxid titaničitý, oxid zinečnatý, fotokatalýza, oranž II, methylenová modř, methylová violet 2B, UV

ABSTRACT

In this work, an apparatus and a testing method for photocatalytic activity of composite materials based on titanium dioxide and zinc oxide were developed. Dyes Acid Orange 7, Methylene blue and Methyl violet 2B served as a model compounds for degradation. Anatase phase of titanium dioxide in form of nanopowder (particle size 468 nm) was used as a standard photocatalyst for optimization of testing method. A focused UV lamp was used as a source of light at the wavelength 365 nm, suspension of dye and photoactive semiconductor was stirred the whole degradation time. Photocatalytic activity was determined by measuring changes of absorbance of dye solutions. Another step was testing of different powders of zinc oxide. These powders were prepared by heating of appropriate precursors at various temperatures. Photocatalytic activity of the tested powders was compared to their other specific characteristics. Testing method was proved to be sensitive enough to distinguish various types of photocatalysts.

Keywords: Titanium dioxide, Zinc oxide, photocatalysis, Acid orange 7, Methylene blue, Methyl violet 2B, UV

Zde bych rád poděkoval paní Ing. Marii Dvořáčkové, Ph.D. za užitečné rady a připomínky k vypracování mé diplomové práce. Poděkování rovněž patří Ing. Michalovi Machovskému, Ph.D., jenž připravil testované fotokatalyzátory a poskytl k nim potřebné informace.

Své díky bych rád vyjádřil i mé rodině za podporu během celé doby studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLOVODIČOVÉ MATERIÁLY	13
1.1 PÁSOVÁ STRUKTURA PEVNÝCH LÁTEK	13
1.2 HETEROGENNÍ FOTOKATALYTICKÁ OXIDACE	14
1.3 POLOVODIČE POUŽÍVANÉ PRO FOTOKATALÝZU	15
1.3.1 Oxid titaničitý.....	15
1.3.2 Oxid zinečnatý	17
1.4 SYNTÉZA FOTOAKTIVNÍCH POLOVODIČŮ	17
1.5 IMOBILIZACE FOTOAKTIVNÍCH POLOVODIČŮ	18
2 POSTUPY TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY	20
3 RYCHLOST FOTOKATALYTICKÝCH REAKCÍ	27
4 APLIKACE FOTOKATALYTICKÉ OXIDACE V OBLASTI ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ	29
4.1.1 Čištění vzduchu	29
4.1.2 Čištění spalin.....	30
4.1.3 Čištění vody	31
II PRAKTICKÁ ČÁST	32
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
5.1 CHEMIKÁLIE.....	33
5.2 PŘÍSTROJE	34
5.3 METODY STANOVENÍ.....	35
5.3.1 Stanovení pH	35
5.3.2 Stanovení velikosti krystalů	35
5.3.3 Stanovení střední velikosti částic	36
5.3.4 Stanovení specifického povrchu	36
5.3.5 Stanovení koncentrace modelových látek.....	37
5.3.6 Stanovení organického uhlíku	37
5.3.7 Stanovení termogravimetrických křivek	38
5.3.8 Pozorování optických vlastností	38
5.3.9 Stanovení fotokatalytické účinnosti prášků oxidu zinečnatého	38
6 VÝSLEDKY A DISKUZE	39
6.1 METODA TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY MATERIÁLŮ - NÁVRH A OPTIMALIZACE TESTOVACÍ METODY	39
6.1.1 Fotodegradace modelových látek UV zářením bez přítomnosti fotokatalyzátoru.....	42
6.1.2 Degradace modelových látek v přítomnosti různého množství fotokatalyzátoru.....	43
6.1.3 Vyhodnocení celkového úbytku modelového barviva oranže II stanovením úbytku celkového organického uhlíku ze vzorku	47
6.1.4 Vyhodnocení optimalizace metodiky.....	48
6.2 PŘÍPRAVA, CHARAKTERIZACE A TESTOVÁNÍ PRÁŠKŮ OXIDU ZINEČNATÉHO	49
6.2.1 Oxid zinečnatý připravený z peroxidu zinku	49

6.2.2 Oxid zinečnatý připravený ze šřavelanu zinečnatého.....	56
ZÁVĚR	62
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	63
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	68
SEZNAM OBRÁZKŮ	69
SEZNAM TABULEK.....	71
SEZNAM PŘÍLOH.....	72

ÚVOD

V dnešní době je známo několik perzistentních organických polutantů, které jsou velmi odolné vůči konvenčním degradačním či separačním metodám. Proto jsou neustále vyvíjeny nové postupy, kterými lze zneškodnit i těžce odbouratelné látky, přičemž společným rysem všech těchto postupů by mělo být jednoduché technické provedení příslušných reaktorů společně s únosnými ekonomickými aspekty provozu. Jednou z nejvíce zkoumaných metod je heterogenní fotokatalytická oxidace. Principem této metody je destrukce škodlivin v přítomnosti polovodičového fotokatalyzátoru a UV záření, kdy ve struktuře polovodiče dochází k přesunu elektronu do vodivostního pásu a tím i vzniku vakance. Tyto dva elementy poté redukují, potažmo oxidují látky sorbované na povrchu polovodiče za vzniku radikálů s velmi silným oxidačním potenciálem, který je dostatečný k odbourání široké škály organických látek.

Dodnes bylo syntetizováno mnoho polovodičů převážně na bázi oxidu titaničitého a zinečnatého, jejichž fotokatalytická aktivita se různí v závislosti na jejich struktuře, velikosti částic, měrném povrchu, použitých aditivech či prekurzorech, atd. Z toho důvodu je vhodné veškeré připravené fotokatalyzátory testovat a určit tak jejich účinnost při odbourávání modelových znečišťujících látek.

Cílem této práce je sestavit a otestovat vhodnou aparaturu, ve které by mohlo měření fotokatalytické aktivity probíhat. Jako modelové látky posloužila barviva, neboť jejich koncentraci lze velice jednoduše určit díky spektrometrickým metodám. Testované fotokatalyzátory na bázi oxidu zinečnatého byly připraveny žiháním vhodných prekurzorů při různých teplotách a jejich fotokatalytická aktivita byla porovnána s jejich ostatními specifickými vlastnostmi zjištěných pomocí termické analýzy, skenovací elektronové mikroskopie, měření specifického povrchu metodou BET a rentgenové difraktometrie.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLOVODIČOVÉ MATERIÁLY

1.1 Pásová struktura pevných látek

Při shlukování atomů pevných látek do krystalové struktury dochází k deformaci jednotlivých energetických hladin elektronů. Vzhledem k velmi malé vzdálenosti jednotlivých jader tvoří tyto hladiny kvazispojitě energetické pásy. Ty si lze představit jako různě široké úseky v různé vzdálenosti od jader, ve kterých se mohou (povolené pásy) nebo naopak nemohou (zakázané pásy) vyskytovat elektrony různých energií. Poslední pás, který je ještě zaplněn elektrony, se nazývá pásem valenčním, první neobsazený pásem vodivostním. V případě, že se v látce mezi těmito dvěma pásy nevyskytuje žádný zakázaný pás, může mezi nimi docházet k volnému pohybu elektronů. Taková látka se pak označuje za vodič. Pakliže se mezi nimi vyskytuje, nemohou se elektrony za standardních podmínek z valenční sféry přesunout do vodivostní. K přesunu může dojít pouze za dodání dostatečného množství tepelné, světelné či elektrické energie, která je přímo úměrná šířce zakázaného pásu. Takovéto látky se v závislosti na velikosti zakázaného pásu nazývají polovodiče či nevodiče [1].

K exaktnímu rozdělení pevných látek na vodiče, polovodiče a nevodiče (izolanty) se nejčastěji používá veličina zvaná měrný elektrický odpor, která kvantifikuje ochotu látky vést elektrický proud. Měrný elektrický odpor vodičů se pohybuje v intervalu $10^{-6} \Omega \cdot m$ až $10^{-8} \Omega \cdot m$, v případě polovodičů pak v rozmezí $10^{-4} \Omega \cdot m$ až $10^8 \Omega \cdot m$. Měrný odpor je však silně závislý na teplotě, zatímco v případě kovů s rostoucí teplotou stoupá, u polovodičů je tomu naopak [2].

Druhou možností, jak od sebe vodivé a nevodivé látky odlišit, je vyjádření šířky zakázaného pásu formou energie, kterou je třeba elektronu dodat k jeho překonání. Jelikož jsou hodnoty této energie velice malé, udávají se v takzvaných elektronvoltech (eV), přičemž jeden elektronvolt je roven přibližně $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ [2]. V případě fotokatalytických polovodičů je zdrojem energie elektromagnetické záření dostatečné vlnové délky. Je-li známa šířka zakázaného pásu, lze potřebnou vlnovou délku záření vypočítat podle vztahu 1:

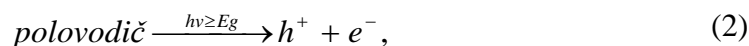
$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E}, \quad (1)$$

Kde λ značí vlnovou délku elektromagnetického záření, h je Planckova konstanta, c je rychlost světla a E je energie zakázaného pásu v joulech [2].

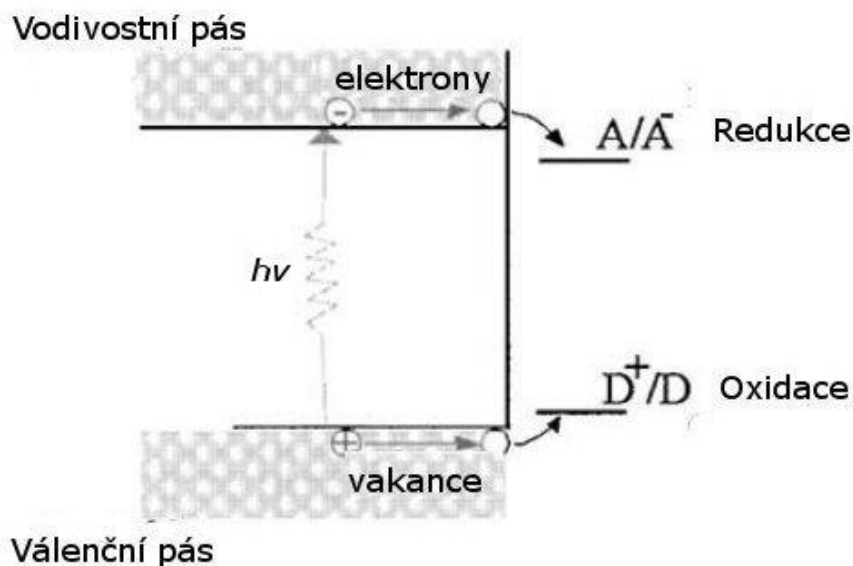
1.2 Heterogenní fotokatalytická oxidace

Jako heterogenní fotokatalytická oxidace se označuje reakce, při které dochází k oxidaci organických látek na fázovém rozhraní mezi fotokatalytickým polovodičem (pevná fáze) a tekutinou obsahující degradované látky. Tento způsob odbourávání organických látek patří mezi takzvané pokročilé oxidační procesy (AOP – Advanced Oxidation Processes) [3].

Při absorpci dostatečně silného UV záření dochází ve struktuře polovodiče k přesunu elektronu (e^-) z valenčního do vodivostního pásu, přičemž po sobě elektron zanechá kladné nabitou vakanci (h^+), jak ukazuje reakce (2) [3,4]:

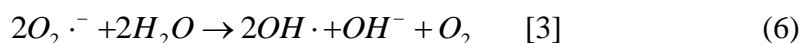
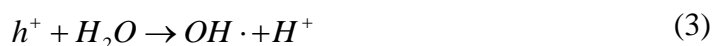


kde ν je vlnčet elektromagnetického záření a E_g energie zakázaného pásu polovodiče. Jak uvolněný elektron, tak vzniklá vakance poté migrují k povrchu polovodiče, na kterém dochází ke změně oxidačního stavu adsorbovaných látek pomocí elektronů (látka A se redukuje na A^-) či pomocí vakancí (látka D se oxiduje na D^+). Celý proces je zachycen na obrázku 1.



Obr. 1. Schéma fotoindukované redukce a oxidace na povrchu fotokatalyzátoru [5].

K degradaci organických látek pak může docházet několika mechanismy. Mnoho studií předpokládá, že nejvýraznějším oxidačním činidlem jsou hydroxylové radikály vznikající interakcí vody s kladně nabitou vakancí podle reakce 3. V některých pracích [6-8] je tento fakt ovšem vyvrácen s tím, že tato reakce nemůže probíhat, a za hlavní oxidační činidlo je považována kladně nabitá vakance. Je-li v systému přítomen kyslík, dochází ke generaci superoxidového radikálu reakcí 4. V systému samozřejmě probíhá celá řada dalších reakcí, například generace OH radikálu z hydroxylového aniontu (reakce 5) či ze superoxidového radikálu (reakce 6).



Samozřejmým a častým jevem je ovšem i rekombinace páru elektron-vakance a to ve velmi vysoké míře 99% všech generovaných párů. To, zda převládá odbourávání organických látek vlivem kladně nabitých děr, hydroxylových radikálů vznikajících z vody či radikálů ze samotné degradované látky, závisí jak na povaze fotokatalyzátoru, teplotě okolí či pH, ale i na vlastnostech odbourávané organické látky. Každá látka má totiž svou typickou degradační dráhu a její meziprodukty mohou v menší či větší míře průběh fotokatalýzy ovlivnit [9].

1.3 Polovodiče používané pro fotokatalýzu

Dodnes je známo široké množství fotoaktivních polovodičů, jedná se například o oxid wolframový, oxid železitý, sulfid zinečnatý, stroncium titanát, atd. Tyto fotokatalyzátory jsou ovšem často nestabilní a mohou v průběhu fotodegradace korodovat. Naopak velmi účinnými polovodiči jsou oxid zinečnatý a zejména pak oxid titaničitý.

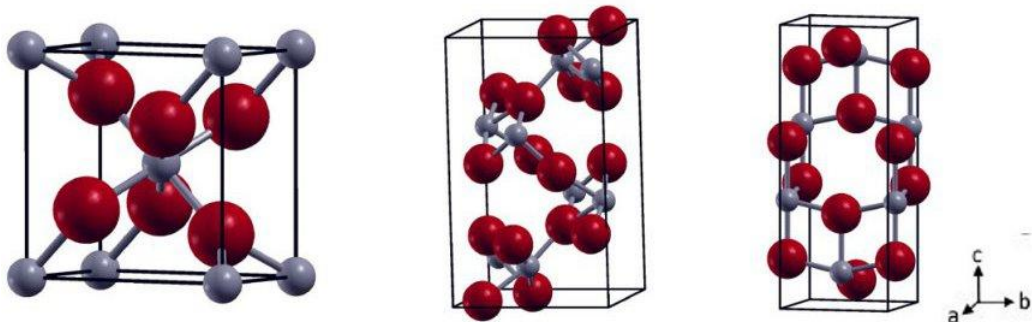
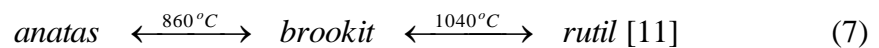
1.3.1 Oxid titaničitý

Oxid titaničitý je v dnešní době nejpoužívanějším fotokatalyzátorem [10]. Je ve vodě a ve zředěných kyselinách nerozpustný, rozpouští se v horké koncentrované kyselině sírové [11]. Pro fotokatalýzu má řadu vynikajících vlastností, je například vysoce odolný proti oděru či korozi, chemicky inertní, komerční dostupný, relativně tvrdý, superhydrofilní či netoxický [12]. V přírodě se vyskytuje ve třech krystalových modifikacích, jako anatas,

brookit a rutil. Primitivní buňky jednotlivých modifikací jsou zobrazeny na obrázku 2, kde větší červené kuličky znázorňují kyslík, menší šedé titan. Přehled rozměrů těchto buněk je pak uveden v tabulce 1.

- Anatas – tetragonální struktura, tvrdost 5,5-6,0, barva tmavě modrá až žlutá, šířka zakázaného pásu 3,30 eV. K fotokatalýze se používá nejčastěji.
- Brookit – romboická struktura, tvrdost 5,5-6,0, barva žlutohnědá, červenohnědá až černá.
- Rutil – tetragonální struktura, tvrdost 6,0-6,5, barva žlutá, červená až černá, šířka zakázaného pásu 3,05 eV [13,14].

Jednotlivé modifikace mohou mezi sebou přecházet při dosažení potřebné teploty, jak znázorňuje reakce 7:



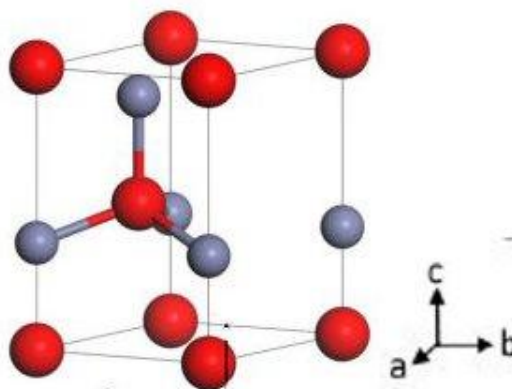
Obr. 2. Primitivní buňky rutilu, brookitu a anatasu [15].

Tab. 1. Délky stran primitivních buněk rutilu, brookitu a anatasu [15].

Minerál	Délka stěny [\AA]		
	a	b	c
rutil	2,954	4,587	4,587
brookit	5,145	5,447	9,184
anatas	3,782	3,782	9,502

1.3.2 Oxid zinečnatý

Oxid zinečnatý je amfoterní sloučeninou, při rozpouštění v kyselém prostředí z něj vznikají zinečnaté soli, zatímco v zásaditém prostředí tvoří zinečnatany. V přírodě jej lze najít ve formě hexagonálního minerálu zinkitu, jehož primitivní buňka je znázorněna na obrázku 3, kde větší červené kuličky představují atomy kyslíku, menší šedé atomy zinku. Rozměry primitivní buňky činí $a = b = 3,29$; $c = 5,29 \text{ \AA}$ [16]. V průmyslu se oxid zinečnatý používá nejčastěji jako zinková běloba [11].



Obr. 3. Primitivní buňka zinkitu [16].

1.4 Syntéza fotoaktivních polovodičů

Podstatou syntézy všech fotoaktivních polovodičů je úprava vhodného prekurzoru fyzikálně-chemickými metodami. Často jsou k výchozím materiálům přidávány příměsi, jež mají za úkol zvýšit účinnost polovodiče či jeho citlivost ve viditelné oblasti světla. Těmito příměsemi jsou fotokatalyzátory takzvaně dopovány. Obvyklými dopanty jsou molekuly dusíku, fluoru, ale i různé kovové prvky [18-21]. Při syntéze fotokatalyzátorů se dbá hlavně na optimální velikost aglomerátů a vhodnou pórovitost za účelem dosažení ideálního měrného povrchu. Dvěma základními metodami přípravy jsou sol-gel a solvotermální syntéza.

- **Sol-gel**

Příkladem této metody může být výroba oxidu titaničitého z TiCl_4 v ethanolu. V roztoku nejprve dochází ke vzniku $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, v dalším kroku (gelaci) pak produkt adsorbuje vzdušnou vodu, čímž se mění na $\text{Ti}(\text{OH})_4$. Ten následně polymeruje za vzniku

vazeb Ti-O-Ti. Morfologii výsledného prášku je možno upravit například pomocí ultrazvuku [14,22].

- **Solvotermální syntéza**

Další z metod je solvotermální syntéza, kdy je prekurzor vložen do vhodného organického rozpouštědla, například toluenu. Směs je ohřívána po dobu dvou hodin na teplotu 400°C. Vzniklý oxid titaničitý se pak promývá methanolem. V případě, že se jako rozpouštědlo používá voda, jedná se o hydrotermální syntézu [14]. V některých případech není třeba používat rozpouštědlo a prekurzor je pouze žhán při optimální teplotě.

Jednotlivé práškové polovodiče lze charakterizovat několika parametry, z hlediska fotokatalýzy však patří mezi významné vlastnosti specifický povrch, velikost krystalů, velikost částic samotných a složení.

Baudyš a kolektiv ve své práci [17] testovali několik komerčních prášků oxidu titaničitého ve snaze najít korelaci mezi jednotlivými parametry a fotoaktivitou práškových polovodičů. Fotokatalytická účinnost byla testována pomocí degradace roztoku oranže II jakožto modelové látky. Souvislost mezi výše zvýšenými parametry a fotoaktivitou se ovšem prokázat nepodařilo, neboť i prášky, které mají malý specifický povrch či obsahují vedle anatasu i méně aktivní formu TiO₂ rutil, mohou vykazovat vysokou fotokatalytickou účinnost.

1.5 Imobilizace fotoaktivních polovodičů

Z praktického hlediska je odbourávání organických látek ve vodných suspenzích pomocí volně rozptýleného fotokatalyzátoru velmi náročné. Důvodem je nutnost po degradaci polutantů polovodič odstranit, aby jím voda nebyla kontaminována, ale také aby nedocházelo k jeho ztrátě. Tento krok lze eliminovat nanesením polovodiče na vhodný nosič, který lze ze suspenze snadno odstranit, či takový nosič, který bude neustále přítomen v čistícím systému (například dno a stěny reaktoru). Takovýto nosič však musí splňovat některá důležitá kritéria, například musí být silně adhezivní vůči polovodiči, musí na sebe sorbovat odbourávané látky, nesmí snižovat fotokatalytickou aktivitu polovodiče a měl by mít dostatečně velký specifický povrch [23]. Mezi často používané nosiče patří borosilikátové sklo, aktivní uhlí, silikagely, polymery a mnohé další. Základními metodami imobilizace jsou:

- **Metoda sol-gel**

Na základě provedení lze tuto metodu rozdělit na dip coating a spread rating. V prvním případě je do nádoby s gelem (viz sol-gel v kapitole 1.4) vložen nosič. Ten je posléze vytažen určitou rychlostí, která je přímo úměrná požadované tloušťce vrstvy. Při sprej coating je malé množství gelu umístěno do středu nosiče, který se poté otáčí. Tím dochází k postupnému pokrytí jeho povrchu. Parametry vrstvy jsou pak v obou případech závislé jak na viskozitě a rychlosti vysychání gelu, tak na povaze nosiče [23,24].

- **Termální zpracování**

Oproti ostatním postupům má tato metoda dvě hlavní výhody: je jednoduchá a k fixaci polovodiče na nosič není zapotřebí žádný prekurzor. Jako nosiče mohou sloužit polymerní matrice (PE, PET), které při vysokých teplotách zvyšují míru své adheze vůči fotokatalyzátoru [23].

- **Chemická depozice v plynné fázi**

Výhodou chemické depozice v plynné depozice je vytvoření fotokatalytické vrstvy i na velmi porézních matriálech. Způsoby depozice se od sebe liší v závislosti na povaze prekurzoru i nosiče, na požadované tloušťce fotoaktivní vrstvy a na reakci prekurzoru, která při imobilizaci probíhá. Za vysoké teploty a tlaku je nosič vystaven působení plynné fáze obsahující těkavé prekurzory. Ty se pak na povrchu nosiče rozkládají a tvoří tak tenkou vrstvu [23].

- **Elektroforetická depozice**

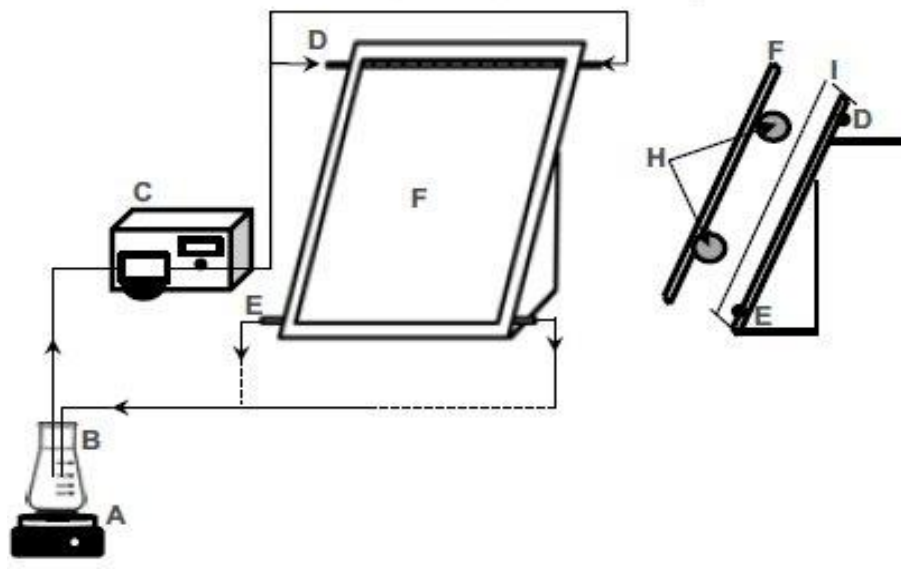
Imobilizace probíhá pomocí pohybu fotokatalyzátoru k elektrodě ve stejnosměrném elektrickém poli. Takto lze snadno vytvořit fotoaktivní vrstvu na kovovém nosiči. Oxidace polutantu pak může probíhat ve fotochemickém reaktoru s dvěma elektrodami, z nichž anoda nese vrstvu polovodiče [23].

2 POSTUPY TESTOVÁNÍ FOTOKATALYTICKÉ AKTIVITY

Testování fotokatalytické aktivity všech polovodičů probíhá principiálně stejně. Jedná se o rozklad modelové látky za přístupu UV záření, jehož zdrojem bývá nejčastěji UV lampa, nicméně jsou uskutečňovány i testy, ve kterých se uplatňuje UV složka slunečního záření [25]. Testování probíhá buďto v roztoku nebo na imobilizované vrstvě. V případě vodné suspenze je vhodné množství fotokatalyzátoru umístěno do reakční nádoby s roztokem modelové látky o známé koncentraci a objemu. Směs je neustále promíchávána pomocí magnetického míchadla. V některých studiích [26,27] se před vlastním ozařováním směsi nechává ustavit adsorpční rovnováha za tmy, neboť porézní typy fotokatalyzátorů jsou schopny snížit koncentraci modelové látky v roztoku pouhou sorpcí bez vlastní degradace [28]. Poté probíhá testování za přístupu UV záření. Experiment musí být navržen tak, aby nedocházelo k degradaci pomocí UV složky slunečního záření. Ve vhodných intervalech se pak odebírá malé množství vzorku, které je nejprve třeba zbavit fotokatalyzátoru, jenž by mohl znehodnotit výsledky analýzy. Proto se vzorky filtrují přes filtry o dostatečně malé pórovitosti, odstředují v centrifugách či se ponechají ve tmě, aby polovodič sedimentoval. V takto upraveném vzorku se posléze stanovuje koncentrace modelové látky. Zpočátku je vhodné odebírat vzorky v kratších časových úsecích, protože rychlost degradace exponenciálně klesá. Standardní doba testování se pohybuje v rozmezí dvou až tří hodin do úplného odbourání modelové látky. Graficky se pak znázorní získaná závislost koncentrace modelové látky na čase degradace, kterou je možné proložit vhodným kinetickým modelem.

Při testování na imobilizované vrstvě je polovodič nanesen na vhodném nosiči, nejčastěji na skle. Testování pak může probíhat v reakční nádobce, jejíž dno tvoří právě imobilizovaná vrstva. Tato metoda je v podstatě totožná s metodou testování v suspenzi, jediným rozdílem je právě zachycení polovodiče na podkladu. Běžněji se uplatňuje průtočný systém, v němž roztok modelové látky proudí přes imobilizovanou vrstvu, která je ozařována UV lampou. Jedno z možných uspořádání experimentu s fixovaným polovodičem je znázorněno na obrázku 4. Tato aparatura byla použita Pereirou a kolektivem k degradaci xanthenových barviv [29]. Zásobní roztok s modelovou látkou (B) je míchán na magnetickém míchadle (A). Pomocí čerpadla (C) se roztok přivádí k vrchní části (D) imobilizovaného polovodiče (F), po kterém roztok stéká samospádem. Poté roztok odtéká (E) zpět do zásobníku. Fotokatalyzátor je neustále ozařován dvěma UV lampami (H). Ve zvolených

časových rozestupech se odebrává předem určené množství vzorku, jehož analýzou se zjistí koncentrace modelové látky v roztoku.



Obr. 4. Schéma aparatury pro testování imobilizovaných vrstev (Pereira a kol. 2013).

Jako modelová látka může sloužit jakákoliv sloučenina. Velmi oblíbenou skupinou modelových látek jsou barviva [30-32]. Například azobarviva se dodnes průmyslově využívají, tudíž jsou přítomny ve složkách životního prostředí, navíc je lze jednoduše spektrometricky stanovit. Mezi nejčastěji používaná barviva patří oranž II a methylenová modř.

Měření fotokatalytické aktivity pomocí barviv ovšem provází řada úskalí, které ve své práci zmiňuje Krýsa a kolektiv [33]. Patří mezi ně absorpce UV záření samotným barvivem, která jednak snižuje účinnost procesu, ale podílí se i na destabilizaci a tím i degradaci molekul barviva. Vzhledem k složitější struktuře barviv je navíc problémem poměrně bohaté spektrum meziproduktů. I navzdory těmto problémům je ovšem měření fotoaktivity pomocí barviv dostačující metodou k porovnání účinností jednotlivých fotokatalyzátorů. K přesnějšímu stanovení fotokatalytické účinnosti se aplikují i jednodušší organické látky, které sice nelze spektrometricky stanovit, jejich degradační dráha je ovšem mnohem jednodušší. Častými modelovými látkami jsou například 4-chlorfenol, kyselina octová či kyselina šťavelová. Koncentrace těchto organických látek se nejběžněji stanovuje pomocí kapalinové chromatografie [30,34].

Vzhledem k tomu, že existuje značné množství druhů fotokatalyzátorů (například s různými středními průměry zrna, různých tvarů či příměsí), usiluje se v současné době o zavedení standardních metod objektivního zhodnocení aktivity těchto polovodičů. Za tímto účelem vznikají i ISO normy, kterých je dnes celkem osm [35].

- **ISO 10678; 2010, Určení fotokatalytické aktivity tuhých povrchu ve vodném roztoku degradací methylenové modři.**

Při tomto testování je nejprve skleněný podklad o povrchu 10 cm^2 s imobilizovanou vrstvou fotokatalyzátoru ozařován UVA lampou o výkonu větším než $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ po dobu 24-72 hodin. Poté je k tomuto podkladu upevněn skleněný válec o průměru 3-4,7 cm. Do takto vzniklé nádoby se vpraví 35 ml roztoku methylenové modři (MM) o koncentraci $2\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a ponechá 12 hodin ve tmě. Po uplynutí této doby se pomocí UV/Vis spektrofotometru změří koncentrace MM. Pokud klesne pod $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, je třeba pokus s roztokem MM opakovat. Pokud koncentrace pod tuto hodnotu neklesne, do systému se přidá dalších 35 ml roztoku MM o koncentraci $10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ a nádoba se přikryje UV transparentním sklíčkem. Následně je roztok ozařován UVA lampou o výkonu $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ a co 20 minut promíchán. Aktuální koncentrace MM se měří na UV/Vis spektrofotometru, a to buď pomocí odebíraných vzorků, které se po změření navrátí do systému, či přímo v reakční nádobce. Během reakce je potřeba udržovat teplotu na $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Účinnost vrstvy fotokatalyzátoru ξ_{MM} lze pak spočítat pomocí rovnice 8:

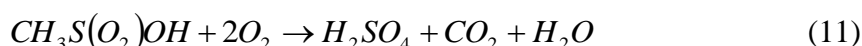
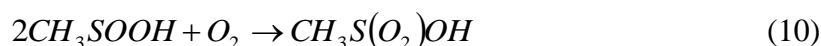
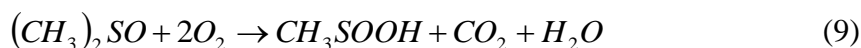
$$\xi_{MM} = \frac{100 \cdot v_{MM}}{I_{UV}}, \quad (8)$$

kde v_{MM} značí rychlost blednutí barviva, což je počet odbouraných molekul aktivní plochou fotokatalyzátoru za sekundu, a I_{UV} je počet fotonů dopadající na aktivní plochu fotokatalyzátoru za sekundu [35].

- **ISO 10676; 2010, Testovací metoda pro účinnost čištění vody polovodičovými fotokatalytickými materiály měřením schopnosti tvorby aktivního kyslíku.**

Před vlastním experimentem je opět testovaný fotokatalyzátor ve formě vrstvy na sklíčku o povrchu 10 cm^2 vystaven UVA záření z lampy o výkonu $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ po dobu delší než 5 hodin. Dalším krokem je spuštění cirkulace vody obsahující $10^{-3} \%$ dimethylsulfoxidu (DMSO) jakožto standardní látky. Průtok je zajišťován peristaltickým čerpadlem. Výška hladiny nad vrstvou fotokatalyzátoru činí 5 mm. Fotokatalýza probíhá 5 ho-

din, během kterých je DMSO nejprve oxidován na methylsulfinovou (reakce 9) a posléze methylsulfonovou (reakce 10) kyselinu. Konečným produktem je pak kyselina sírová (reakce 11).



Ve vhodných časových intervalech se odebírají vzorky, ve kterých se měří koncentrace DMSO pomocí iontové či plynové chromatografie. Výsledkem je graf závislosti koncentrace DMSO na době ozařování. Efektivita testovaného polovodiče se pak vyjadřuje jako poločas rozpadu DMSO, který se vypočte dle vztahu 12:

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_1}, \quad (12)$$

kde k_1 značí rychlostní konstantu reakce prvního řádu (viz kapitola 3) [35].

- **ISO 22197, Testovací metody pro určení účinnosti čištění vzduchu polovodičovými fotokatalytickými materiály.**

K čištění vzduchu dnes existují tři ISO normy, které se od sebe liší modelovými látkami. Těmi jsou oxid dusnatý, acetaldehyd a toluen. Aparatura je ve všech případech totožná, polutant se mísí se vzduchem o vlhkosti 50 % při 25 °C. Směs poté proudí k fotokatalyzátoru o rozměrech 50x10x5 mm, který je ozařován UVA lampou. Koncentrace látky ve vzduchu je měřena před vstupem i po výstupu z fotoreaktoru. Doporučené parametry pro stanovení fotokatalytické aktivity a vhodné metody analýzy pro jednotlivé polutanty obsahuje tabulka 2. Výstupem všech metod je časová závislost koncentrace polutantu.

Tab. 2. Vybrané parametry testovacích metod pro oxid dusnatý, acetaldehyd a toluen.

Polutant	Koncentrace [ppmv]	Průtok [dm ³ .min ⁻¹]	Doba testu [h]	Celková dávka polutantu [μmol]
Oxid dusnatý	1,0	3,0	5,0	40,2
Acetaldehyd	5,0	1,0	3,0	40,2
Toluen	1,0	0,5	3,0	4,2

Je-li za standardní látku zvolen oxid dusnatý, je nejprve nutné po dobu minimálně 5 hodin ozařovat testovaný polovodič UVA lampou o výkonu větším než $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Během procesu dochází k oxidaci oxidu dusnatého na kyselinu dusitou, následně pak na kyselinu dusičnou. Koncentrace NO se měří pomocí chemiluminiscenčního detektoru, v případě měření vznikajících dusičnanových iontů se používá iontová chromatografie.

Pokud je fotokatalytická účinnost sledována pomocí acetaldehydu, je fotokatalyzátor před samotným experimentem vystaven UVA záření lampy o výkonu přesahujícím $1,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, a to 16 – 24 hodin. Prvním meziproduktem při degradaci acetaldehydu je kyselina octová, která se následně štěpí na kyselinu mravenčí a formaldehyd. Tyto sloučeniny jsou pak zcela mineralizovány na oxid uhličitý, jehož koncentraci lze sledovat pomocí infračervené spektroskopie. Pakliže se zjišťuje koncentrace acetaldehydu, uplatňuje se jako koncovka plynová chromatografie s plamenově ionizačním detektorem.

V případě použití toluenu jako standardní látky je testovaný polovodič před testem ošetřen stejným způsobem, jako v případě použití acetaldehydu. Toluén je nejprve oxidován na benzaldehyd, posléze na kyselinu benzoovou a poté na oxid uhličitý. Stejně jako v případě acetaldehydu se koncentrace toluenu měří pomocí plynové chromatografie s plamenově ionizačním detektorem [35].

- **ISO 27447; 2009, Testovací metoda pro určení antibakteriální aktivity polovodičových fotokatalytických materiálů.**

Norma popisuje dva způsoby stanovení antibakteriální aktivity polovodičů, kterými jsou filmová adhezivní metoda a skleněná adhezivní metoda.

Jako bakteriální kultury u filmové adheze slouží *Staphylococcus Aureus* nebo *E coli*. Vybraná kultura je nejprve naočkována na živnou půdu a inkubována 16 až 24 hodin při 37°C . Po uplynutí této doby se kultura přeočkuje na nové kultivační médium a opět inkubuje za stejných podmínek. Malá část bakteriální kultury se poté přenesení do živného roztoku. Pomocí optického mikroskopu či změřením absorbance se zjistí přesný počet bakteriálních buněk v suspenzi, která je nutnou živným roztokem naředit tak, aby se počet buněk pohyboval v intervalu $6,7 \cdot 10^5 - 2,6 \cdot 10^6 \text{ CFU} \cdot \text{ml}^{-1}$.

V případě skleněné adhezivní metody jsou používány bakterie *Staphylococcus Aureus* a *Klebsiella Pneumoniae*. Kultura je nanášena živné médium a inkubována 24 – 48 hodin. Poté se přemísť do Erlenmeyerovy baňky o objemu 100 ml, která obsahuje 20 ml živného roztoku. Tato suspenze se inkubuje dalších 24 hodin za stálého míchání. 0,4 ml

tohoto roztoku je poté nepipetováno opět do Erlenmeyerovy baňky o objemu 100 ml s 20 ml živného roztoku. Tato směs je následně míchána, dokud počet buněk v 1 ml roztoku nevzroste na 10^7 . Poté se roztok 20krát naředí, čímž je připraven k testu.

Při aplikaci filmové adhezivní metody probíhá testování v Petriho misce, na jejímž dnu je umístěn sterilizovaný filtrační papír. Do misky se poté přidá 4 až 6 ml sterilizované vody. Na papír se položí skleněná tyčinka ve tvaru U, která nese testovaný polovodič o rozměrech 50x50x10 mm. Na něj se napipetuje 0,15 ml bakteriální suspenze, která se zakryje adhezivním filmem, čímž dojde k jejímu rozptýlení na ploše polovodiče. Poté se na misku se umístí skleněné víčko. Tímto způsobem se připraví 6 vzorků. Tři z nich se ponechají 8 hodin ve tmě, další tři vzorky jsou 8 hodin ozařovány, přičemž výkon lampy závisí na předpokládaném umístění fotokatalyzátoru v interiéru (u okna, v místnosti bez oken, atd.) Dále je třeba připravit 9 vzorků bez polovodičové vrstvy, z nichž tři slouží na přesné určení množství buněk před experimentem, tři na stanovení počtu buněk po 8hodinovém ozařování a zbylé tři na stanovení počtu buněk po osmi hodinách ve tmě. Antibakteriální účinnost ΔR se následně vypočítá podle vztahu 13:

$$\Delta R = \log \frac{B_L}{C_L} - \log \frac{B_D}{C_D}, \quad (13)$$

kde B_L značí počet buněk po osmi hodinách ozařování bez polovodičové vrstvy, C_L počet buněk po osmi hodinách ozařování s polovodičovou vrstvou, B_D počet buněk po osmi hodinách ve tmě bez polovodičové vrstvy a C_D počet buněk po osmi hodinách ve tmě s polovodičovou vrstvou.

Uspořádání u skleněné adhezivní metody je podobné jako u metody filmové, nicméně na skleněnou tyčinku ve tvaru U je nejprve položeno sterilizované sklíčko, na které je umístěna látka s fotokatalyticky aktivním povrchem. Objem pipetované bakteriální suspenze činí v tomto případě 0,15 ml. Vyhodnocení jakož i průběh experimentu je totožný s filmovou adhezivní metodou [35].

- **ISO 27448; 2009, Testovací metoda samočisticí účinnosti polovodičových fotokatalytických materiálů.**

Fotokatalyzátor nanesený na sklíčko o ploše 10 cm^2 je nejprve 24 hodin ozařován UVA lampou o výkonu 2 mW.cm^{-2} . Poté je na jeho povrch nanesena kyselina olejová, což lze provést ručně či máčením. V prvním případě se na polovodičovou plochu nepipetuje 200 μl kyseliny a rozetře po povrchu. Pokud je zvolena druhá metoda, je sklíčko s foto-

katalyzátorem máčeno v 0,5% roztoku kyseliny olejové v n-hexanu, načež je 15 minut sušeno při 70 °C. Na takto upravený vzorek je na pět různých míst nanese kapka vody a změřen úhel smáčivosti Θ . Poté je vzorek ozařován UVA lampou o výkonu $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (byl-li fotokatalyzátor máčen v roztoku kyseliny olejové), popřípadě $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ (byla-li kyselina nanese ručně) a ve vhodných časových intervalech měřen úhel smáčivosti. Ten by měl vlivem odbourávání kyseliny olejové neustále klesat, neboť povrch fotokatalyzátoru se stává stále více hydrofilnějším. Výstupem této metody je pak závislost úhlu smáčivosti na čase [35].

- **ISO 10677; 2011, Zdroje ultrafialového záření pro testování polovodičových fotokatalytických materiálů.**

Jedním z klíčových faktorů testování fotokatalytické aktivity je i výběr vhodné lampy. Dnes se uplatňují dva typy zdrojů záření, kterými jsou UVA fluorescenční lampy a xenonové lampy. V případě UVA fluorescenčních lamp je zdrojem luminiscence buďto europiem dopovaný tetrafluoroboritan (rozsah záření 368-371 nm) či křemičitan barnatý dopovaný olovem (rozsah záření 350-353 nm). Předpokládá-li se, že bude v případě testovaného polovodiče zdrojem UV záření Slunce, doporučuje se k zjištění fotoaktivity lampa xenonová [35].

3 RYCHLOST FOTOKATALYTICKÝCH REAKCÍ

Jedním z nejpoužívanějších typů vyhodnocení fotokatalytické účinnosti je stanovení rychlostní konstanty fotodegradace. Vzhledem k velkému množství probíhajících reakcí je ovšem obtížné průběh fotokatalýzy matematicky exaktně popsat, proto je vyjádření rychlostní rovnice fotodegradace i nadále předmětem bádání několika vědeckých pracovišť. Dnes nejpoužívanějšími modely jsou kinetika nultého a prvního řádu či Langmuir-Hinshelwoodův (LH) mechanismus.

- **Kinetika nultého řádu**

V tomto případě není rychlost degradace ovlivněna koncentrací žádného reaktantu, platí tedy vztah:

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_0 \quad , \quad (14)$$

kde r ($mg.l^{-1}.min^{-1}$) značí rychlost reakce, c ($mg.l^{-1}$) koncentraci látky, t (min) čas a k_0 rychlostní konstantu nultého řádu. Ze vztahu plyne že, křivka závislosti koncentrace degradované látky na čase je lineární, což neodpovídá standardnímu průběhu fotokatalytické degradace. Vykazuje-li testovaný systém tento trend navzdory přítomnosti fotokatalyzátoru, lze testovaný polovodič označit za fotokatalyticky málo aktivní či koncentraci modelové látky vůči koncentraci fotokatalyzátoru za příliš vysokou [36].

- **Kinetika prvního řádu**

V případě, že je rychlost reakce ovlivněna měnící se koncentrací reaktantu, závislost množství látky v systému na čase degradace se prokládá exponenciálou. Jedná se tedy o kinetiku prvního řádu, kdy lze rychlost degradace vyjádřit rovnicí:

$$r = \frac{dc}{dt} = k_1 c \quad (15)$$

Pro rychlostní konstantu prvního řádu pak platí vztah:

$$k_1 = \left(-\ln \frac{c}{c_0} \right) \cdot \frac{1}{t} \quad [36] \quad (16)$$

- **LH mechanismus**

LH mechanismus vychází z předpokladu, že fotokatalytická degradace látky v roztoku probíhá v pěti základních krocích, kterými jsou:

- a) Transport organické látky k povrchu polovodiče.
- b) Adsorpce organické látky na povrch polovodiče.
- c) Reakce (degradace) organické látky.
- d) Desorpce produktu.
- e) Transport produktu od povrchu polovodiče [5].

Jako krok určující rychlost reakce se předpokládá adsorpce reaktantu na povrch. Proto model zavádí do výpočtu rychlosti reakce rovnovážnou adsorpční konstantu K systému degradovaná látka-fotokatalyzátor ($l.mg^{-1}$). Rychlost reakce se pak vyjadřuje vztahem:

$$r = -\frac{dc}{dt} = \frac{k_r Kc}{1 + Kc} \quad , \quad (17)$$

kde k_r značí rychlostní konstantu ($mg.l^{-1}.min^{-1}$). K odhadnutí parametrů k_r a K se používá tvar rovnice 8 po linearizaci:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r Kc} \quad (18)$$

Tato závislost se posléze vynese do grafu, přičemž osu x tvoří hodnoty $1/r$ a osu y hodnoty $1/c$, úsek vzniklé lineární rovnice je reciprokou hodnotou rychlostní konstanty k_r .

Je-li součin Kc několikanásobně menší než 1, (sorpce na povrch katalyzátoru je zanedbatelná) lze rovnici 17 napsat ve tvaru:

$$r = k_r Kc \quad , \quad (19)$$

kde součin k_r a K je roven rychlostní konstantě prvního řádu k_1 . Rovnice 19 je tedy totožná s rovnicí 15 a lze konstatovat, že hraje-li adsorpce reaktantu na povrch polovodiče minimální roli, průběh degradace je možno popsat kinetikou prvního řádu [37].

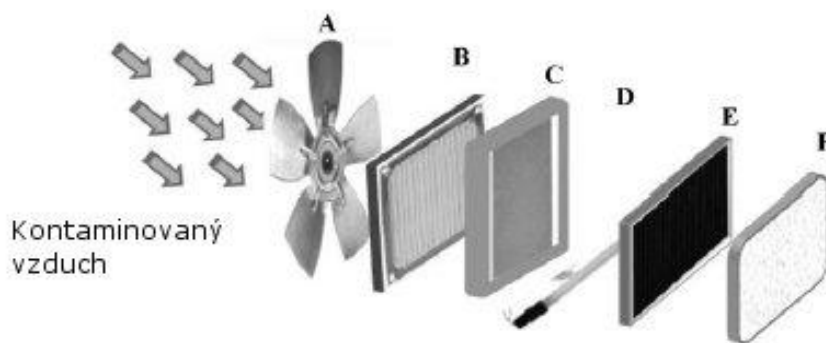
4 APLIKACE FOTOKATALYTICKÉ OXIDACE V OBLASTI ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

4.1.1 Čištění vzduchu

Fotoindukovanou katalytickou oxidací lze využít k čištění vzduchu jak v interiéru budov, tak v jejich exteriéru.

Nejčastějšími znečišťujícími látkami uvnitř budov jsou acetaldehyd, formaldehyd, oxid uhelnatý, aromatické sloučeniny, oxidy dusíku či těkavé organické látky. V některých případech se objevuje i znečištění bakteriální. K odstranění nečistot slouží čisticí aparáty skládající se z několika komponent. Příkladem může být systém znázorněný na obrázku 5, kde pomocí ventilátoru (A) prochází kontaminovaný vzduch nejprve přes HEPA filtr (B) k samotnému polovodiči (C), který je ozařován lampou (D). Jako dočištění pak může fungovat filtr s aktivním uhlím (E) či ionizátor vzduchu (G).

Čištění ovzduší pomocí fotokatalyzátorů ve vnitřních prostorech se ovšem potýká s řadou problematických aspektů. Prvním z nich je zajištění průchodu vzduchu z celého prostoru přes polovodičový filtr. Dále je nutné, aby docházelo k dostatečné adsorpci kontaminantu na povrch fotokatalyzátoru. Významným problémem mohou být i některé toxické meziprodukty (například fosgen vznikající oxidací trichloretylenu [38]). Negativně může účinnost čištění ovlivnit i nadměrná vlhkost vzduchu.



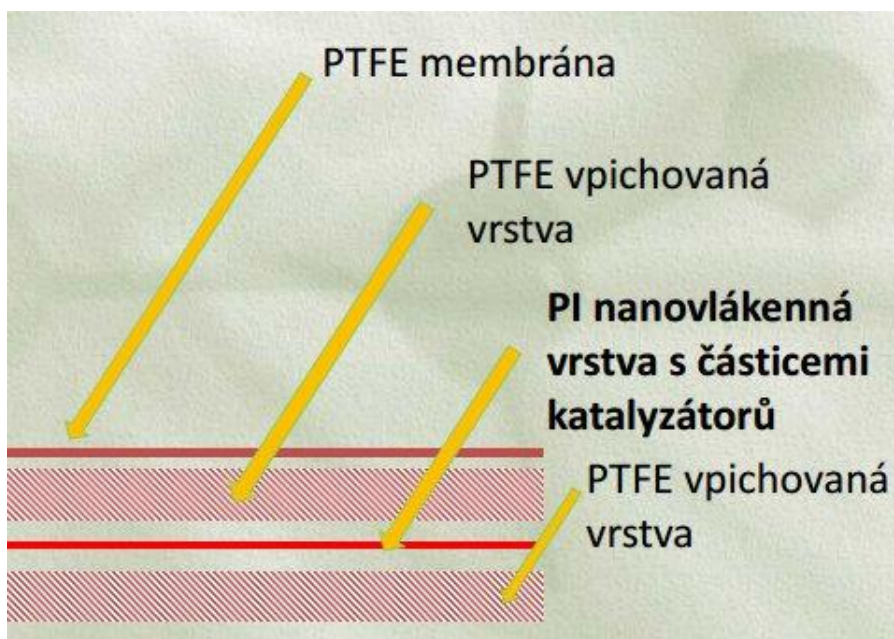
Obr. 5. Příklad uspořádání aparatury k čištění vzduchu.

V případě čištění venkovního ovzduší se uplatňují velké povrchy s fotoaktivní složkou například ve formě omítky budovy, která obsahuje oxid titaničitý. V tomto případě se pak hovoří o takzvaných samočisticích vrstvách. Tyto čisticí povrchy nevznikají výhradně za účelem fotokatalýzy, jako využitelné plochy slouží už hotové konstrukce, jako jsou cesty, chodníky, střechy atd. Hlavním zdrojem UV záření je zde Slunce. I tento způsob dekon-

taminace vzduchu se potýká s podobnými problémy, jaké byly zmíněny v případě čištění vzduchu interiéru [39].

4.1.2 Čištění spalin

Spalování je dnes z environmentálního hlediska jeden z nejpříjemnějších způsobů nakládání s odpady. Potýká se ovšem s jednou velkou nevýhodou, kterou je zvýšená koncentrace polutantů ve spalinách. Těmito polutanty jsou například polychlorované dibenzo-p-dioxiny či polychlorované dibenzofurany, jejichž únik do okolního ovzduší může mít velmi negativní dopad na živé složky prostředí. Zejména dioxiny jsou totiž považovány za jedny z nejjedovatějších známých látek. Michal Komárek a kolektiv [40] se proto pokoušejí o vývoj vysoce účinných kompozitních filtrů, které by byly schopny škodlivé látky degradovat pomocí fotokatalytické vrstvy, jež by v nich byla obsažena. Uspořádání vrstev filtru je znázorněno na obrázku 6.



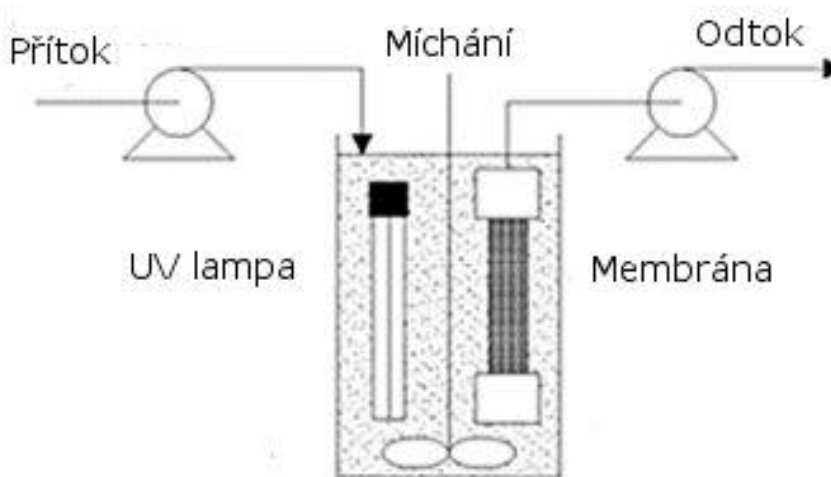
Obr. 6. Uspořádání vrstev kompozitního filtru sloužícího k odstranění škodlivin ze spalin.

Jednou z klíčových vlastností těchto filtrů je teplotní odolnost. Z toho důvodu je fotokatalyzátor nanesen na polyamidových nanovláčkách, které jsou stabilní do teploty 265 °C [40].

4.1.3 Čištění vody

Odstraňovat polutanty z vody lze pomocí imobilizovaného fotokatalyzátoru, ale i fotokatalyzátoru ve formě vodné suspenze. Upřednostňován je druhý způsob a to z důvodu vyšší účinnosti, neboť při imobilizaci má polovodič menší aktivní povrch. Nevýhodou degradace v roztoku je nutnost separovat polovodič z čištěné vody. Tuto separaci lze provádět standardními fyzikálními postupy, kterými jsou například sedimentace či membránová filtrace.

Nutnost separace fotokatalyzátoru odpadá při použití takzvaného hybridního membránového fotoreaktoru, jenž je znázorněn na obrázku 7, neboť díky instalované membráně je polovodičový prášek neustále přítomen v suspenzi. K oddělení prášku od čištěné vody jsou vhodné membrány používané při mikrofiltraci, ultrafiltraci či nanofiltraci, záleží na požadované kvalitě odtoku a velikosti částic v suspenzi. Čištění je také možno intenzifikovat nanesením fotokatalyzátoru na povrch nebo do pórů membrány.



Obr. 7. Schéma hybridního membránového fotoreaktoru.

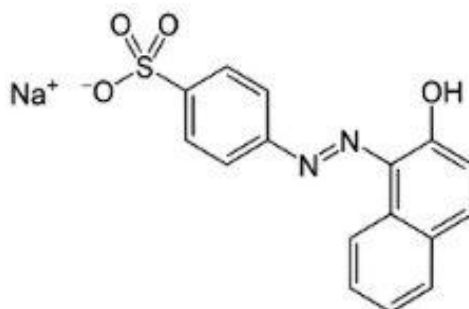
K zajištění správného chodu reaktoru je zapotřebí optimalizovat několik důležitých parametrů, kterými jsou dávkované množství fotokatalyzátoru, pH, provzdušňování za účelem vzniku superoxidového radikálu, vhodná vlnová délka UV lampy či teplota [41].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

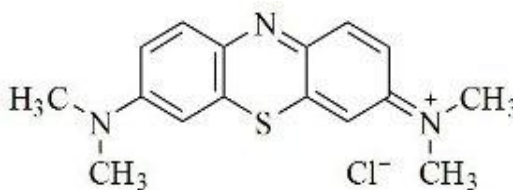
5.1 Chemikálie

- Oranž II ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$), $M_r = 350,32 \text{ g.mol}^{-1}$, strukturní vzorec znázorněn na obrázku 8.



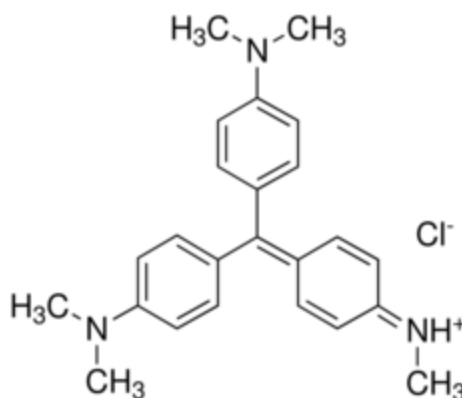
Obr. 8. Struktura Oranže II.

- Methylenová modř ($C_{16}H_{18}N_3SCl$), $M_r = 319,85 \text{ g.mol}^{-1}$, strukturní vzorec znázorněn na obrázku 9.



Obr. 9. Struktura methylenové modři.

- Methylová violeť 2B ($C_{24}H_{28}N_3Cl$), $M_r = 393,96 \text{ g.mol}^{-1}$, strukturní vzorec znázorněn na obrázku 10.



Obr. 10. Struktura methylové violeti 2B.

- Destilovaná voda, testované fotokatalyzátory TiO_2 a ZnO

5.2 Přístroje

Zdroje UV záření

- Fokusovaná UV lampa C10 A-SH, intenzita $9000 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve vzdálenosti 40 cm, vlnová délka 365 nm
- Fokusovaná UV lampa C10 A-HE, intenzita $4000 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve vzdálenosti 40 cm, vlnová délka 365 nm

Komponenty testovací aparatury

- Magnetické míchadlo, míchadélko
- Váženka se skleněným víčkem se zábrusem, propustná pro UV záření nad 300 nm (proměřeno na spektrofotometru Unicam UV 500)
- Temperační komůrka, kádinka 50 ml
- Úchytný aparát
- Termostat ultratermostat mLw U2C, Německo

Přístroje k charakterizaci fotokatalyzátorů

- Přístroj na měření střední velikosti částic Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, Velká Británie
- Thermogravimetr Q 500, TA Instruments, Spojené státy americké
- Rentgenový difraktometr PANalytical X'Pert PRO MPD, Nizozemsko
- Přístroj na měření měrného povrchu BELSORP, Japonsko
- Skenovací elektronový mikroskop Tescan, VEGA//LMU, Česká republika

Přístroje a pomůcky k analýze roztoků modelových látek

- Spektrofotometr UV/Vis Varian Cary 300, Spojené státy americké
- Spektrofotometr Spekol 11, Německo
- Analyzátor celkového organického uhlíku TOC-5000 A. Shimadzu Corp., Rakousko
- 1 cm kyvety skleněné, polystyrenové
- pH metr Ino Lab pH 735 fy WTW

- Analytické váhy Kern 770, Německo

Pomůcky k odběru a úpravě vzorků

- Injekční stříkačky plastové, 3 ml a 5 ml
- Pipeta Eppendorf, 1 ml
- Jednorázové PTFE filtry, průměr pórů 0,2 μm
- Běžné laboratorní pomůcky

Software k vyhodnocování dat

- Origin 7.0
- Belsorp Adsorption/Desorption Data Analysis

5.3 Metody stanovení

5.3.1 Stanovení pH

pH bylo měřeno po kalibraci pH přístroje pomocí pufrů s hodnotami pH 4 a 7 na přístroji Ino Lab pH 735 fy WTW.

5.3.2 Stanovení velikosti krystalů

Ke změření velikosti krystalů byl použit rentgenový difraktometr PANalytical X'Pert PRO MPD. V něm dochází k interakci práškového vzorku s elektromagnetickým zářením o vlnové délce menší, než jsou meziatomové vzdálenosti ve struktuře krystalu. Atomy krystalů mohou tvořit různě orientované rovnoběžné roviny, které (svírají-li se zdrojem záření vhodný úhel) zesilují záření. V průběhu měření se tedy zaznamenává změna intenzity difraktovaného záření v závislosti na poloze rentgenky. Velikost krystalů D (nm) se poté vypočítá pomocí Scherrerovy rovnice:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad , \quad (20)$$

kde K je parametr charakterizující tvar krystalů (l), B šířka vhodného difrakčního píku v polovině jeho výšky (rad) a θ Braggův úhel, který svírá rentgenový paprsek s rovinou krystalu.

5.3.3 Stanovení střední velikosti částic

Střední velikost částic byla určena pomocí dynamického rozptylu světla v přístroji Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments. Po ozáření analyzovaného prášku v suspenzi laserem dochází k rozptylu světla do všech směrů. Dochází-li ke konstruktivní interferenci, detektor zaznamená zvýšení intenzity záření podobně jako u rentgenové difraktometrie. Výsledkem je tedy obraz se světlými a tmavými body, který se ovšem v čase mění, neboť měřené částice v roztoku vykazují Brownův pohyb. Větší částice se v roztoku pohybují pomaleji, zatímco menší rychleji. To má za následek různou rychlost slábnutí intenzity v jednotlivých místech obrazce. Dochází-li tedy k rychlému poklesu intenzity, detekované záření bylo způsobeno malou částicí a naopak, klesá-li intenzita pomalu, bylo záření rozptýleno velkou částicí. Po vyhodnocení detekovaných obrazců v jednotlivých časech lze pak sestavit distribuční křivkou částic.

5.3.4 Stanovení specifického povrchu

Specifický povrch byl stanoven na přístroji BELSORP pomocí metody BET (Brunauerova, Emmettova a Tellerova teorie). Podstatou této metody je postupná sorpce plynu (v tomto případě dusíku) na povrch vzorku. Důležitou rovnicí při vyhodnocování je BET izoterma, jež má tvar:

$$\frac{p}{V_a \cdot (p_0 - p)} = \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} + \frac{1}{V_m \cdot C}, \quad (21)$$

kde p představuje parciální tlak sorbovaného plynu, p_0 tlak sytých par sorbovaného plynu, V_a objem sorbovaného plynu, V_m objem monomolekulární vrstvy sorbovaného plynu a C bezrozměrnou konstantu udávající míru sorpce. Měřeny jsou veličiny p , p_0 a V_a , které jsou poté zaneseny do grafu, kde osu x tvoří hodnoty p/p_0 a osu y levá strana rovnice (21). Veličiny V_m a C lze poté určit ze směrnice a úseku přímky, přičemž právě parametr V_m je klíčový, neboť pomocí něj lze spočítat specifický povrch A_{spe} pomocí rovnice 22:

$$A_{spe} = \frac{V_m \cdot N \cdot s}{m \cdot V}, \quad (22)$$

kde N značí Avogadrovu konstantu, s plochu průřezu jedné molekuly sorbovaného plynu, m hmotnost sorbentu a V molární objem plynu.

5.3.5 Stanovení koncentrace modelových látek

Koncentrace modelových látek byla určována na spektrofotometru UV/Vis Cary 300 Conc či na Spekolu 11. Při interakci molekul barviv s elektromagnetickým zářením o vlnové délce 200-800 nm dochází k absorpci kvanta energie, která se projeví excitací vazebných či nevazebných elektronů molekuly do vyšších energetických hladin, tedy do antivazebných orbitalů. Vlivem předání energie elektronům dojde ke snížení světelného toku záření, které je přímo úměrné koncentraci látky v roztoku. K vyjádření poklesu intenzity slouží veličina transmitance T , která se počítá dle vztahu 23:

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad , \quad (23)$$

kde Φ vyjadřuje světelný tok záření po výstupu z absorpčního prostředí (vzorek v kyvetě) a Φ_0 světelný tok záření před vstupem do absorpčního prostředí.

K praktickému vyjádření poklesu světelného toku se pak používá absorbance A , jež je s transmitancí ve vztahu 24:

$$A = -\log T \quad (24)$$

Absorbanci lze také vyjádřit pomocí známého Lambert-Beerova zákona:

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda cl \quad , \quad (25)$$

kde ε_λ značí absorpční molární koeficient při určité vlnové délce, c koncentraci látky v roztoku a l délku kyvety se vzorkem.

5.3.6 Stanovení organického uhlíku

Organický uhlík byl analyzován na přístroji Schimadzu TOC 5000. Prvním krokem je stanovení celkového uhlíku, kterému předchází katalyzovaná oxidace všech organických látek při teplotě 670 °C, čímž jsou tyto kompletně mineralizovány na oxid uhličitý. Vzorek poté vstupuje do nedisperzního infračerveného detektoru, kde oxid uhličitý interaguje s infračerveným zářením. Záření je molekulou absorbováno, čímž dochází ke změně rotačních a vibračních stavů molekuly. Absorpce záření se projeví snížením jeho intenzity, z čehož lze odvodit koncentraci látky ve vzorku.

Poté se měří koncentrace anorganicky vázaného uhlíku (oxid uhličitý, hydrogenuhlíčitany, uhličitany a kyselina uhličitá), kdy se nejprve vzorek okyselí pomocí kyseliny fosforečné, aby došlo k převedení veškerého anorganického uhlíku na oxid uhličitý. Množství

oxidu uhličitého se poté stanovuje stejným způsobem jako uhlík celkový. Koncentrace organického uhlíku se pak získá odečtením celkového uhlíku od uhlíku anorganického [34].

5.3.7 Stanovení termogravimetrických křivek

Termogravimetrické křivky byly vyhotoveny pomocí přístroje Q 500, TA Instruments. Podstatou této metody je sledování změny hmotnosti vzorku v závislosti na zvyšující se teplotě, díky čemuž lze určit, v jakém intervalu teplot dochází k transformaci prekurzoru a jaká je výtěžnost reakce.

5.3.8 Pozorování optických vlastností

Morfologie jednotlivých prášků byla zjišťována pomocí skenovacího elektronového mikroskopu Tescan, VEGA//LMU. Principem tohoto pozorování je detekce projevů interakce preparátu s proudem urychlených elektronů, který uniká ze zahřívaného wolframového vlákna. Během této interakce může dojít k odrazení elektronů, k uvolnění sekundárních či Augerových elektronů, ale i ke vzniku luminiscence či rentgenového záření. Obraz povrchu je poté vyhodnocen pomocí detekce sekundárních a odražených elektronů.

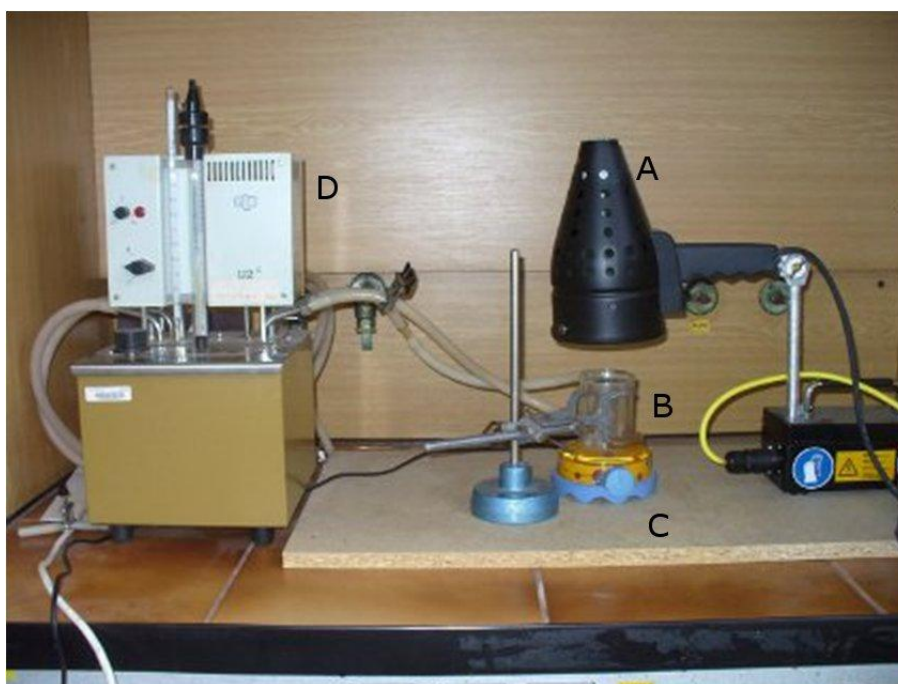
5.3.9 Stanovení fotokatalytické účinnosti prášků oxidu zinečnatého

Při testování fotokatalytických účinků činil reakční objem 50 ml roztoku barviva v kádince o objemu 50 ml umístěné v temperační nádobce. K testování byla použita fokusovaná UV lampa C10 A-HE ve vzdálenosti 10 cm od hladiny vzorku. Dávka všech fotokatalyzátorů byla zvolena na 20 mg. Ve vhodných časových intervalech byl odebírán 1 ml vzorku, aby nedocházelo k prudké změně reakčního objemu. Vzorek byl následně umístěn do jednorázové polystyrenové kyvety s délkou absorpčního prostředí 1 cm. Poté byl vzorek třikrát naředěn destilovanou vodou kvůli dosažení dostatečného objemu ke stanovení absorbance roztoku v kyvetě. Vzorky byly analyzovány druhý den, aby došlo k sedimentaci prášku na dno kyvety. Do doby analýzy byly kyvety uchovány ve tmě.

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

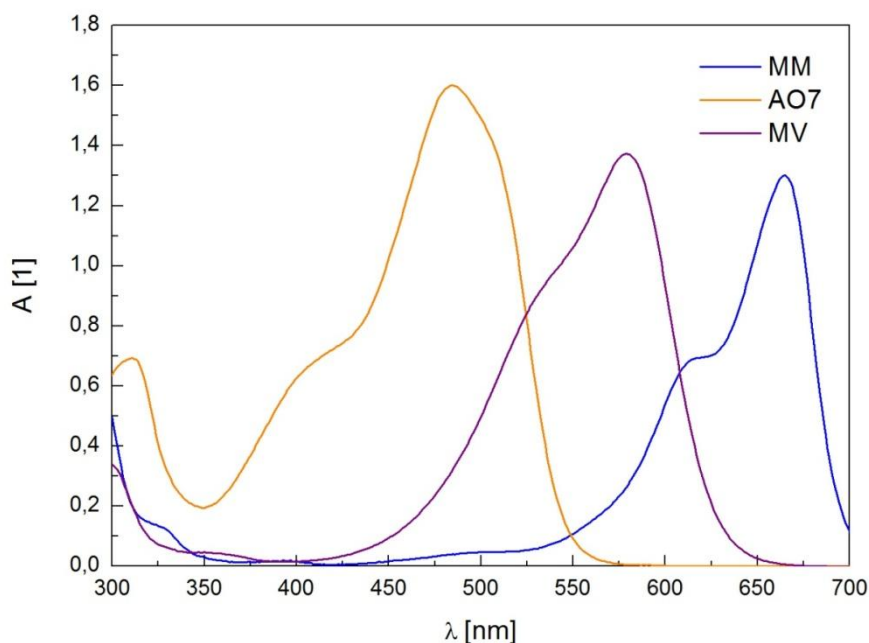
6.1 Metoda testování fotokatalytické aktivity materiálů - Návrh a optimalizace testovací metody

Na základě literární studie a dostupných součástí byla navržena a dále testována následující aparatura pro stanovení fotokatalytické aktivity práškových materiálů oxidu titaničitého a oxidu zinečnatého. Veškeré testování fotoaktivity práškových polovodičů se uskutečňovalo v digestoři, jejíž výsuvné okno bylo polepeno alobalem. Tím bylo zabráněno průniku slunečního záření do prostoru a tím ovlivnění naměřených hodnot. Jako standardní prášek k optimalizaci metody byl vybrán oxid titaničitý anatasového typu od firmy Degussa se střední velikostí částic 468 nm, zdrojem záření byla fokusovaná UV lampa C10 A-SH s intenzitou $9000 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ ve vzdálenosti 40 cm a s vlnovou délkou 365 nm. Účinnost fotokatalytické oxidace byla zkoumána při degradaci modelových látek v temperovaném i netemperovaném systému za neustálého míchání. Teplota na 25°C byla zprostředkována termostatem. V případě systému bez kontroly teploty byla temperovací komůrka nahrazena skleněnou váženkou se skleněným víkem se zábrusem o objemu 50 ml. Vzdálenost lampy od hladiny vzorku činila 15 cm. Uspořádání testovací aparatury při temperaci systému je naznačeno na obrázku 11, kde A představuje zdroj UV záření, B temperovací komůrku umístěnou na magnetickém míchadle (C), D je termostat.



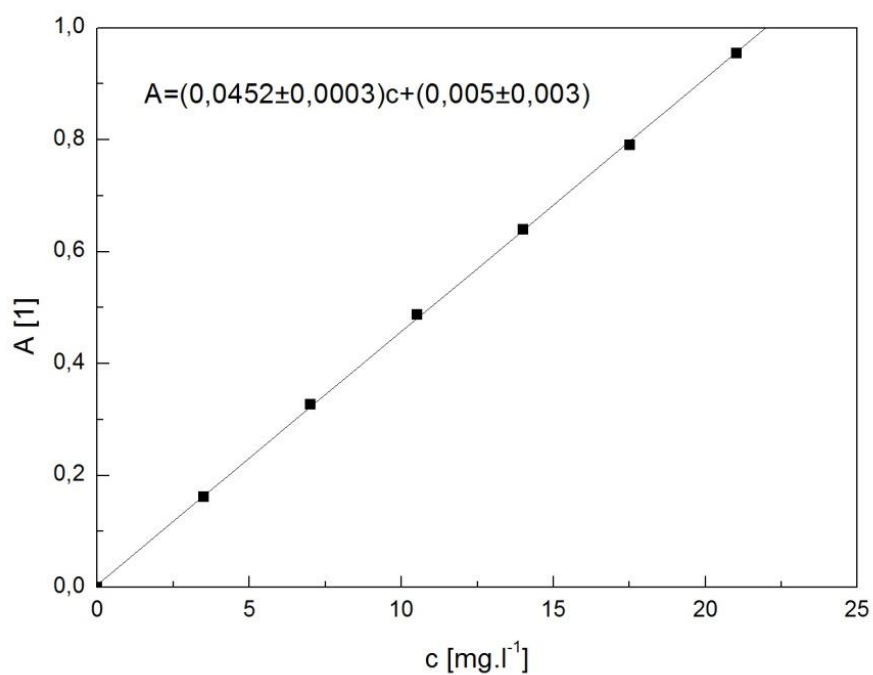
Obr. 11. Uspořádání testovací aparatury.

Jako modelové látky byly použity oranž II (AO7), methylenová modř (MM) a methylová violet 2B (MV). Na obrázku 12 jsou znázorněna absorpční spektra modelových látek měřených při koncentracích $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ u oranže II, $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ u methylenové modři a $3,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ u methylové violeti 2B.

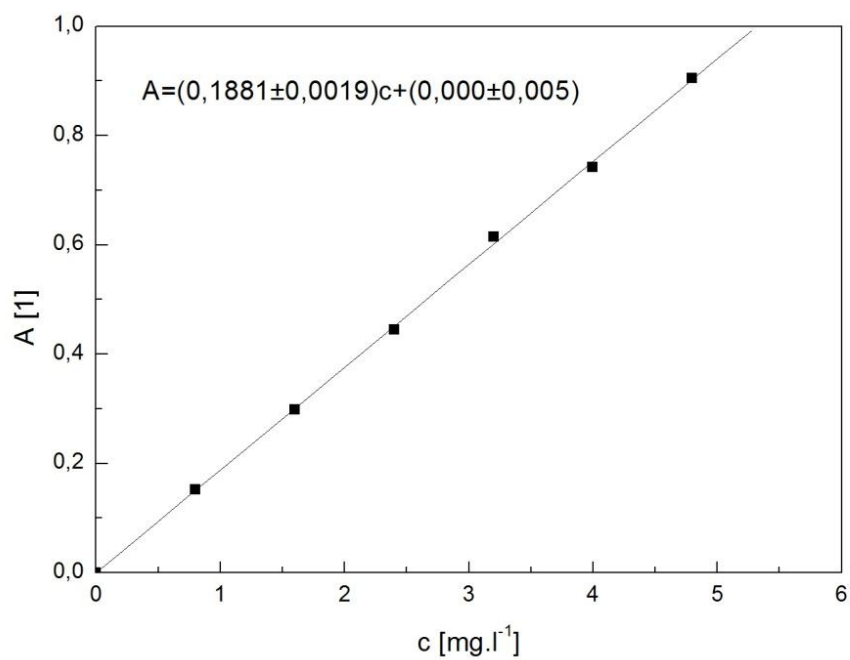


Obr. 12. Absorpční spektra oranže II, methylenové modři a methylové violeti.

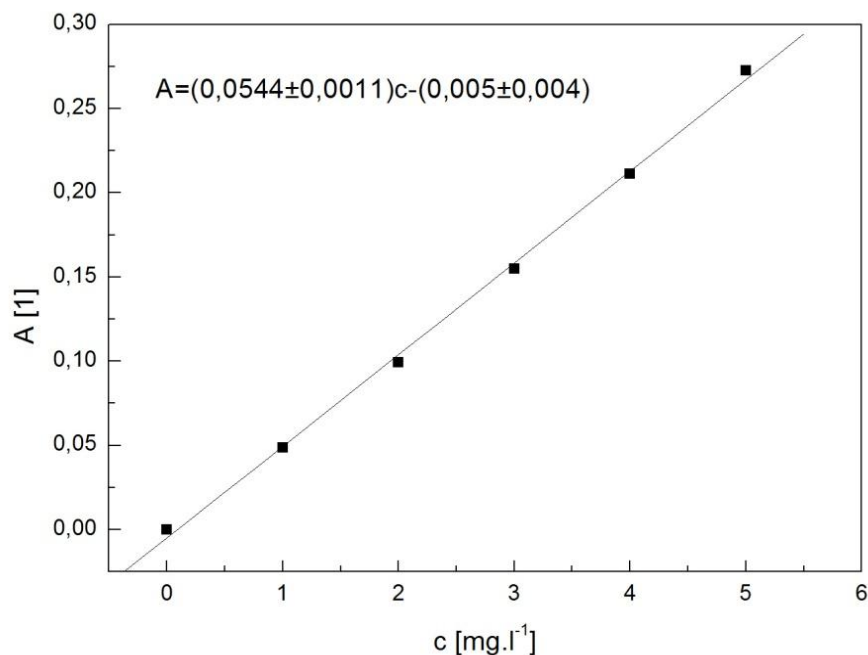
Při vlnové délce 365 nm barviva absorpce barviv zanedbatelná, nedochází tedy k markantnímu zkreslení výsledků. Absorpční maximum se v případě oranže II nachází při 485 nm, u methylenové modři 665 nm, u methylové violeti 580 nm. Oranž II a methylenová modř vykazují vedle svých maxim náhlý pokles strmosti, a to v 430 nm v případě oranže a v 613 nm u modři. Tato menší ramena jsou způsobena tautomery příslušného barviva. V případě oranže se jedná o azo (430 nm) a hydrazo (485 nm) tautomerii [42], methylenová modř se krom své standardní struktury vyskytuje v roztoku ještě jako dimer (613 nm) [43]. Míra degradace barviv v dalších experimentech byla měřena na Spekolu 11 při vlnových délkách absorpčních maxim. Průběžná koncentrace látek v roztocích pak byla zjištěna přepočtem absorbance na koncentraci pomocí lineárních rovnic kalibračních křivek. Kalibrační závislosti včetně rovnic jsou znázorněny na obrázku 13 pro oranž II, obrázku 14 pro methylenovou modř a obrázku 15 pro methylovou violet.



Obr. 13. Kalibrační křivka oranže II.



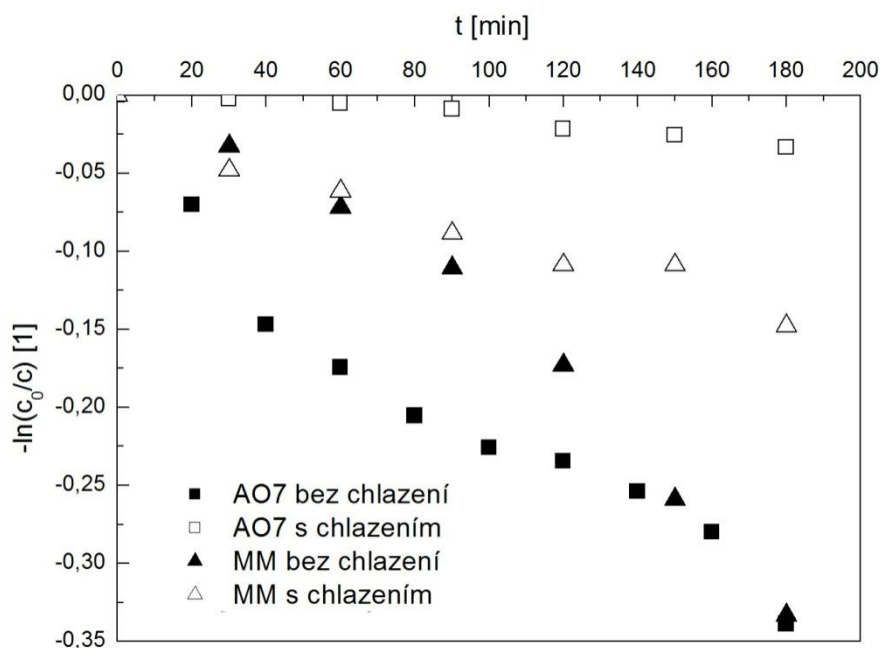
Obr. 14. Kalibrační křivka methylenové modři.



Obr. 15. Kalibrační křivka methylové violeti 2B.

6.1.1 Fotodegradace modelových látek UV zářením bez přítomnosti fotokatalyzátoru

Prvním pokusem bylo vystavení 50 ml roztoků modelových látek UV záření bez prášku oxidu titaničitého. Počáteční koncentrace barviv v těchto roztocích byly zvoleny tak, aby se naměřené hodnoty absorbance pohybovaly v rozmezí 0-1, čemuž odpovídaly koncentrace $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ pro oranž II a $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ pro methylenovou modř. V pravidelných časových intervalech pak bylo odebíráno 5 ml vzorku. Koncentrace barviv byla stanovena na spektrofotometru Spekolu 11 při vlnových délkách absorpčních maxim barviv, tj. 485 nm pro oranž II a 665 nm pro methylenovou modř. Průběh degradací obou barviv za kontrolované teploty i bez ní je naznačen na obrázku 16.



Obr. 16. Graf závislosti poklesu koncentrace na čase při degradaci oranže II ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) a methylenové modři ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) s i bez chlazení za přítomnosti UV záření.

Z průběhu závislostí je patrné, že při zvolených koncentracích dochází obtížněji k degradaci oranže II. Oranž II v temperovaném systému se tedy jeví jako optimální standardní látka, neboť samotné UV záření na ni nemá takový vliv. Lze ovšem těžko odhadnout, zda by se stejný trend zachoval i v roztoku s TiO_2 , neboť samotná degradace UV zářením se může projevit v ještě větší míře [33]. Nelze proto jednoznačně určit, jaké barvivo je k testování fotokatalytické aktivity nejvhodnější.

6.1.2 Degradace modelových látek v přítomnosti různého množství fotokatalyzátoru

V tomto testu byl sledován průběh degradace oranže II při různých koncentracích oxidu titaničitého, které se od sebe mnoho nelišily. K testu bylo opět použito 50 ml roztoku oranže II o koncentraci $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$, ovšem s různými koncentracemi TiO_2 (150, 200 a 250 mg.l^{-1}). Nejprve byla sledována degradace oranže II ve skleněné váženice bez teploty. Během reakce teplota rostla, ovšem nikdy nepřesáhla $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Teplota pravděpodobně ovlivňuje celý proces degradace – viz předchozí pokus, proto byla poté prováděna fotodegradace stejné modelové látky při ustálené teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ve zvolených časových intervalech bylo pomocí plastové injekční stříkačky odebráno 5 ml vzorku, který byl následně přefiltrován přes jednorázový PTFE filtr s průměrem pórů $0,2 \text{ } \mu\text{m}$. Takto upravený vzorek byl umístěn do 1 cm kyvety a analyzován na Spekolu 11 při vlnové délce 485 nm . Výsled-

ky měření jsou shrnuty v tabulce 3 pro koncentraci TiO_2 150 mg.l^{-1} , v tabulce 4 pro TiO_2 200 mg.l^{-1} a v tabulce 5 pro TiO_2 250 mg.l^{-1} a graficky jsou znázorněny na obrázcích 17, 18 a 19.

Tab. 3. Přehled hodnot absorbancí a vypočtených koncentrací oranže II při koncentraci TiO_2 150 mg.l^{-1} v temperovaném i netemperovaném systému.

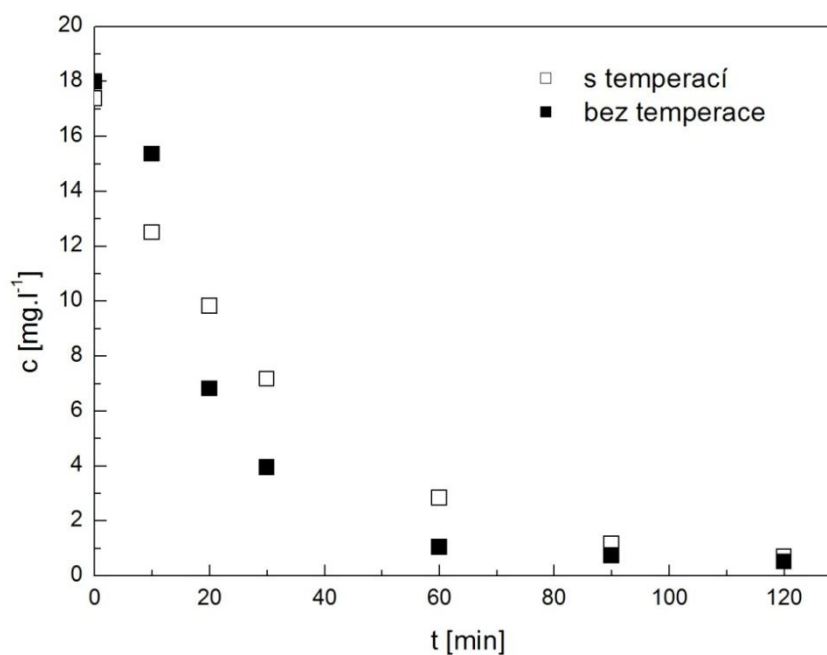
t [min]	s temperací		bez temperace	
	A [1]	$C_{\text{oranž II}}$ [mg.l^{-1}]	A [1]	$C_{\text{oranž II}}$ [mg.l^{-1}]
0	0,790	17,37	0,818	17,99
10	0,570	12,50	0,699	15,35
20	0,449	9,82	0,313	6,81
30	0,329	7,17	0,183	3,94
60	0,133	2,83	0,052	1,04
90	0,058	1,17	0,038	0,73
120	0,036	0,69	0,028	0,51

Tab. 4. Přehled hodnot absorbancí a vypočtených koncentrací oranže II při koncentraci TiO_2 200 mg.l^{-1} v temperovaném i netemperovaném systému.

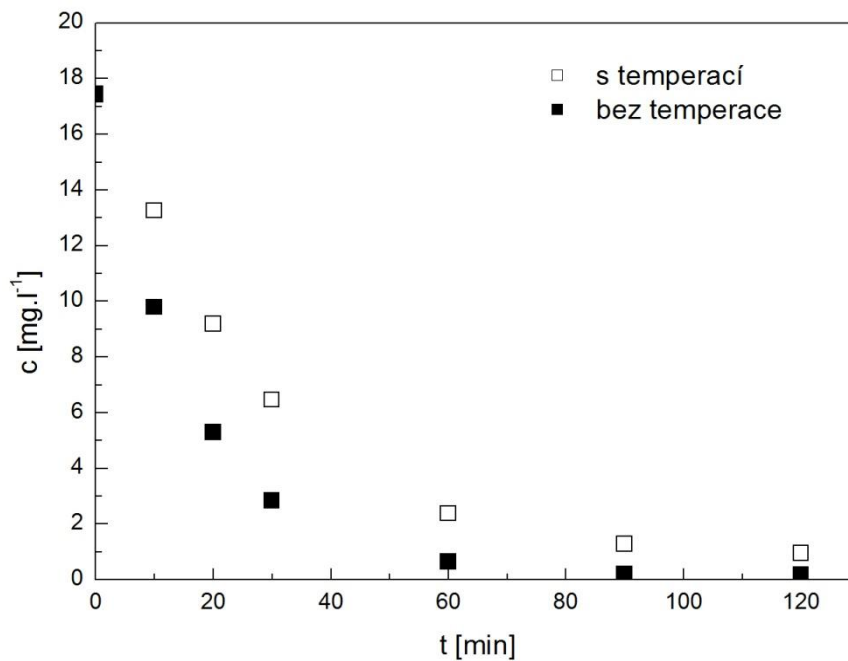
t [min]	s temperací		bez temperace	
	A [1]	$C_{\text{oranž II}}$ [mg.l^{-1}]	A [1]	$C_{\text{oranž II}}$ [mg.l^{-1}]
0	0,792	17,41	0,794	17,46
10	0,604	13,25	0,447	9,78
20	0,420	9,18	0,244	5,29
30	0,297	6,46	0,133	2,83
60	0,112	2,37	0,034	0,64
90	0,063	1,28	0,014	0,20
120	0,048	0,95	0,013	0,18

Tab. 5. Přehled hodnot absorbcí a vypočtených koncentrací oranže II při koncentraci TiO_2 250 mg.l^{-1} v temperovaném i netemperovaném systému.

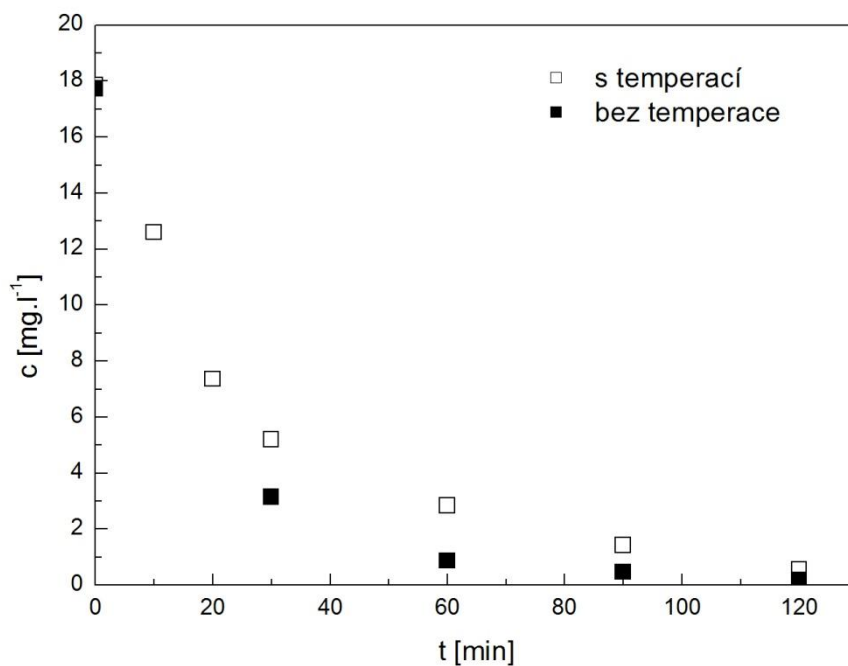
t [min]	s temperací		bez temperace	
	A [1]	$c_{\text{oranž II}}$ [mg.l^{-1}]	A [1]	$c_{\text{oranž II}}$ [mg.l^{-1}]
0	0,812	17,85	0,806	17,72
10	0,574	12,59		
20	0,337	7,35		
30	0,240	5,20	0,147	3,14
60	0,133	2,83	0,044	0,86
90	0,069	1,42	0,026	0,46
120	0,030	0,55	0,013	0,18



Obr. 17. Závislost koncentrace oranže II na čase degradace při koncentraci TiO_2 150 mg.l^{-1} .



Obr. 18. Závislost koncentrace oranže II na čase degradace při koncentraci TiO_2 200 mg.l^{-1} .



Obr. 19. Závislost koncentrace oranže II na čase degradace při koncentraci TiO_2 250 mg.l^{-1} .

Závislosti z obrázku 17, 18 a 19 byly proloženy modelem kinetiky prvního řádu pomocí programu Origin 7.0. Zjištěné rychlostní konstanty jsou shrnuty v tabulce 6.

Tab. 6. Přehled rychlostních konstant degradace při různých koncentracích TiO_2 v temperovaném i netemperovaném systému.

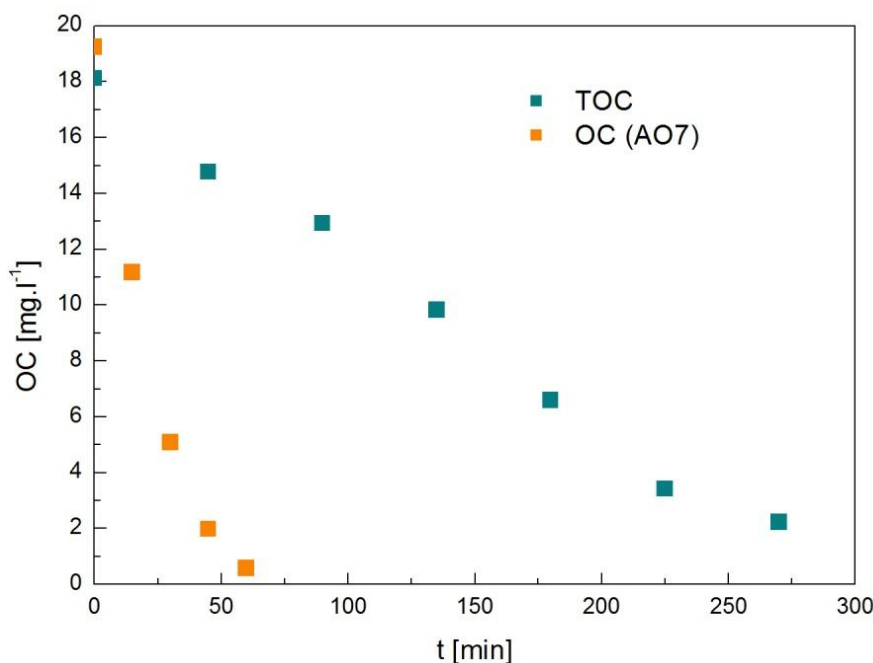
c [mg.l ⁻¹]	s temperaturací	bez teemperace
	k ₁ [min ⁻¹]	k ₁ [min ⁻¹]
150	0,0299 ± 0,0014	0,044 ± 0,012
200	0,034 ± 0,003	0,0604 ± 0,0001
250	0,044 ± 0,005	0,0601 ± 0,0019

Ve všech měřeních se ukázalo, že odbourávání modelové látky oranže II za stálé teemperace probíhá pomaleji. V případě temperovaného systému roste rychlostní konstanta se zvyšující se koncentrací TiO_2 . Metoda je tedy velmi citlivá na změnu koncentrace fotokatalyzátoru v roztoku. Podobný trend se nevyskytuje u systému netemperovaného, kde mají koncentrace TiO_2 200 a 250 mg.l⁻¹ v podstatě totožné rychlostní konstanty, ovšem to může být způsobeno absencí hodnot koncentrace oranže II v dobách 10 a 20 minut při koncentraci TiO_2 250 mg.l⁻¹. V těchto časech totiž probíhá degradace nejrychleji, proto hodnoty koncentrace modelové látky v těchto dobách značně ovlivňují výslednou hodnotu rychlostní konstanty. U všech 6 měření rychlost degradace s časem exponenciálně klesá, což lze vysvětlit snižující se koncentrací barviva a také rostoucím množstvím meziproduktů degradace v roztoku, které konkurují barvivu v obsazování aktivních míst na povrchu TiO_2 . Je ovšem také možné, že nezanedbatelný podíl UV záření absorbují vznikající meziprodukty, čímž by mohlo docházet ke zkreslení výsledků. Směs meziproduktů a barviva byla stanovena v následujícím pokusu jako celkový organický uhlík (TOC).

6.1.3 Vyhodnocení celkového úbytku modelového barviva oranže II stanovením úbytku celkového organického uhlíku ze vzorku

Cílem tohoto experimentu bylo průběžné zaznamenání koncentrace celkového organického uhlíku obsaženého v meziproduktech degradace. Koncentrace organického uhlíku výhradně z oranže II byla pak zjištěna změřením absorbance vzorku na Spekolu 11, přepočtem na koncentraci a posléze i na organický uhlík. Počáteční koncentrace oranže II činila 1.10⁻⁴ mol.l⁻¹, koncentrace TiO_2 pak 660 mg.l⁻¹. Na obrázku 20 je ukázáno průběžné celkové množství uhlíku stanovené v odebraném vzorku na analyzátoru Shimadzu (TOC) a množství uhlíku obsaženého v oranži, které bylo vypočteno z koncentrace barviva stano-

veného na spektrofotometru z kalibrační křivky (na obr. označeno jako OC (AO7)). Odečtením příslušných hodnot v jednotlivých časech degradace lze tedy získat aktuální koncentraci organického uhlíku výhradně z meziproductů.



Obr. 20. Závislost koncentrace organického uhlíku obsaženého v oranži II (AO7) a celkového organického uhlíku (TOC) na čase degradace.

Zatímco oranž II byla kompletně odbourána během první hodiny degradace, trvalo ještě dalších zhruba 270 minut, než byly zmineralizovány všechny organické látky. Anorganický uhlík nebyl zjištěn žádný, což lze vysvětlit neustálým mícháním systému, čímž docházelo k vytěšňování oxidu uhličitého, který průběžně vznikal. Navíc se během degradace neustále snižovala hodnota pH, z počáteční hodnoty 5,81 kleslo pH na 4,57. V takto kyselém pH se na základě hydrogenuhličitanové rovnováhy vyskytuje anorganický uhlík téměř výhradně ve formě oxidu uhličitého.

6.1.4 Vyhodnocení optimalizace metodiky

Na základě výsledků pokusů z kapitol 6.1.1-6.1.3 byl pro další práci k testování zvolen temperovaný systém kvůli zachování stálých podmínek během degradace. Fotokatalytická oxidace barviv je doprovázena jejich fotolýzou, tyto dva mechanismy degradace od sebe nelze separovat, proto jsou výsledky testování mírně zkresleny.

Při přípravě reakčního systému je třeba dbát na přesně navázení fotokatalyzátoru, neboť i menší odchylky se mohou promítnout do rychlostní konstanty degradace. Vzhledem k tomu, že optimalizace metody probíhala pouze s jedním typem fotokatalyzátoru, je vždy třeba optimální koncentraci barviva či množství fotokatalyzátoru v systému stanovit experimentálně a to tak, aby během doby testování došlo k úplnému odbarvení roztoku.

Během testování jednoho typu fotokatalyzátoru se vyskytly problémy s usazováním prášku u stěny chladičí nádobky. Ve snaze sedimentaci zabránit byl v systému zvýšen počet otáček za minutu, což na druhou stranu vedlo k setrvávání fotokatalyzátoru u hladiny vzorku. Z tohoto důvodu byla do temperanční nádobky umístěna kádinka o objemu 50 ml, která měla průměr dna jen o málo větší, než byla délka míchadla, a jako ideální počet otáček byl zvolen 250 rpm. Během testování byl pak prostor mezi vnitřní stěnou temperanční nádobky a vnější stěnou kádinky vyplněn destilovanou vodou, aby neustále docházelo k temperaci systému.

6.2 Příprava, charakterizace a testování prášků oxidu zinečnatého

Na fotokatalytickou účinnost bylo testováno celkem devět prášků oxidu zinečnatého, jež byly syntetizovány a charakterizovány v Centru polymerních systémů UTB. Jednotlivé prášky byly připraveny žiháním peroxidu zinku či šřavelanu zinečnatého při různých teplotách. V následujícím textu je každý prášek označen vzorcem jeho prekurzoru a teplotou žihání (např. ZnO₂ 900). Všechny prášky byly charakterizovány pěti metodami:

- Termogravimetrická analýza
- Skenovací elektronová mikroskopie
- Měření BET specifického povrchu
- Rentgenová difraktometrie
- Fotokatalytická aktivita

6.2.1 Oxid zinečnatý připravený z peroxidu zinku

- **Příprava**

Peroxid zinku byl získán rozpuštěním 4,2 g komerčního oxidu zinečnatého v 350 ml 25-29% roztoku amoniaku. Aby došlo ke kompletnímu rozpuštění ZnO, bylo do roztoku přidáno 14 ml peroxidu vodíku. Systém byl poté míchán po dobu 15 minut. Po následné

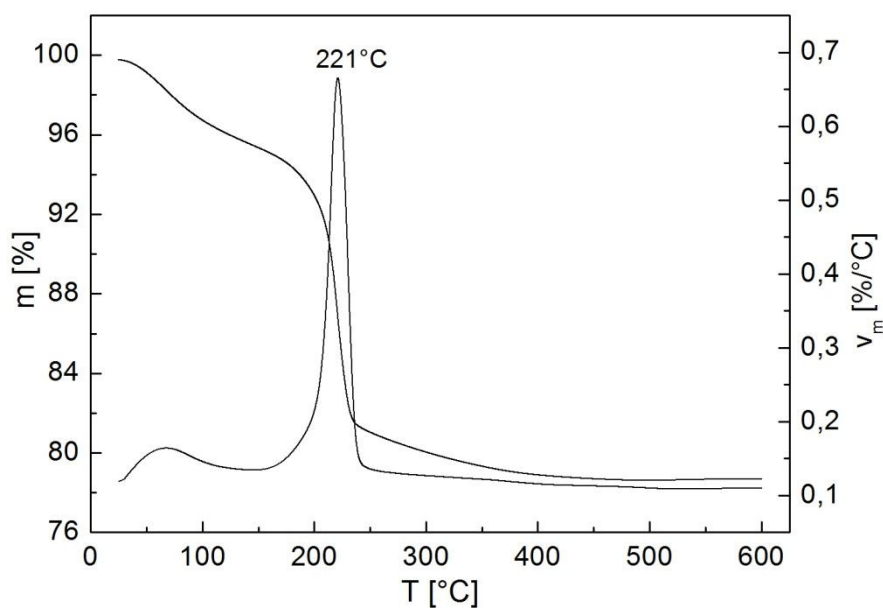
filtraci roztoku byl vzniklý ZnO_2 umístěn na Petriho misku a přes noc ponechán v digestoři, aby byl zbaven vlhkosti. Jednotlivé prášky byly pak připraveny termolýzou ZnO_2 v hliníkových kelímcích. Rychlost nárůstu teploty v peci činila $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, prášek byl žihán 2 hodiny při požadované teplotě.

- **Charakteristika**

Proces konverze ZnO_2 na ZnO lze popsat rovnicí:



Rozmezí teplot, ve kterém dochází k této transformaci, bylo zjištěno termogravimetrickou analýzou (obrázek 21). Teplotu, při které je rychlost úbytku hmotnosti největší (a dochází tedy nejrychleji ke vzniku ZnO), lze pak vypočítat pomocí první derivace termogravimetrické křivky.

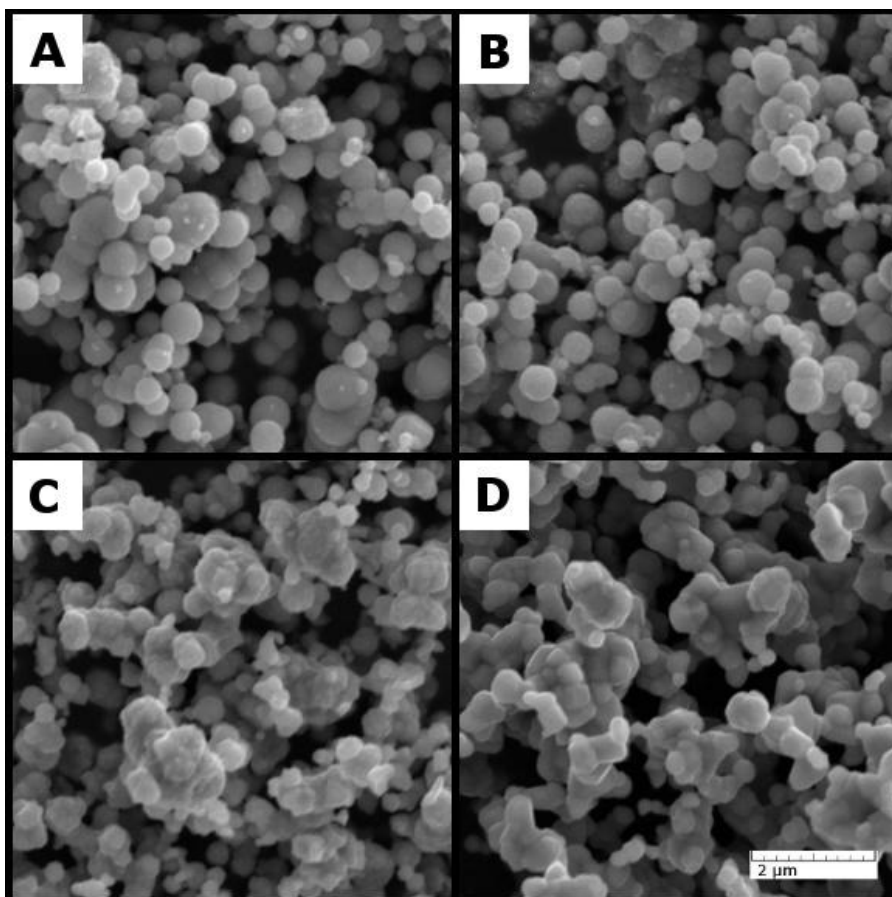


Obr. 21. Graf závislosti hmotnosti vzorku ZnO_2 na teplotě.

V rozmezí teplot $25\text{-}180\text{ }^\circ\text{C}$ dochází k úbytku hmotnosti, který je možno vysvětlit odpařením zbytkového množství vody z povrchu ZnO_2 . Transformace ZnO_2 na ZnO probíhala v intervalu $180\text{-}400\text{ }^\circ\text{C}$, nejrychleji pak při teplotě $221\text{ }^\circ\text{C}$. Při teplotách vyšších než $400\text{ }^\circ\text{C}$ byla hmotnost vzorku konstantní, lze tedy usuzovat, že v tomto intervalu teplot byl již ZnO_2 kompletně přeměněn.

- **Morfologické vlastnosti**

Vybrané prášky byly analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Pořízené snímky prášků ZnO₂ 300 (A), ZnO₂ 500 (B), ZnO₂ 700 (C) a ZnO₂ 900 (D) při zvětšení 30000x jsou zkompletovány na obrázku 22.



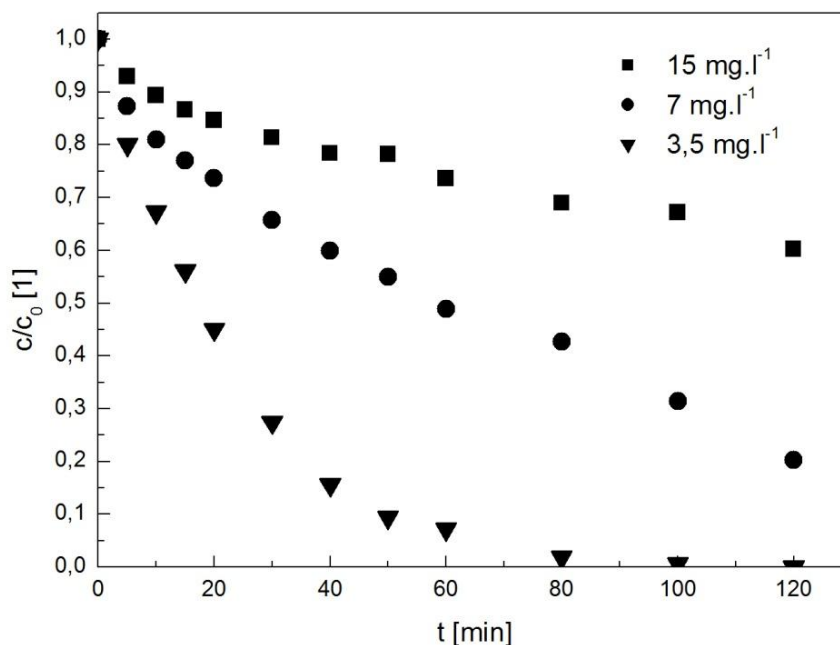
Obr. 22. Snímky prášků ZnO₂ 300 (A), ZnO₂ 500 (B), ZnO₂ 700 (C) a ZnO₂ 900 (D).

Z obrázku lze vypožorovat, že při teplotě nad 700 °C dochází ke slinování jednotlivých kuliček do větších agregátů, čímž dochází i ke snížení měrného povrchu. Změřený BET specifický povrch skutečně vykazoval klesající tendenci, neboť činil pro ZnO₂ 300 37,0 m².g⁻¹, pro ZnO₂ 500 6,3 m².g⁻¹, a pro ZnO₂ 900 1,2 m².g⁻¹. Ukázka vyhodnocení měrného povrchu prášku ZnO₂ 300 pomocí programu Belsorp Adsorption/Desorption Data Analysis je předmětem přílohy PI.

- **Měření fotokatalytické aktivity a velikosti krystalů**

K testování jednotlivých prášků oxidu zinečnatého byla jako modelová látka zvolena methylová violet' 2B. Před vlastním testováním bylo ovšem třeba experimentálně určit

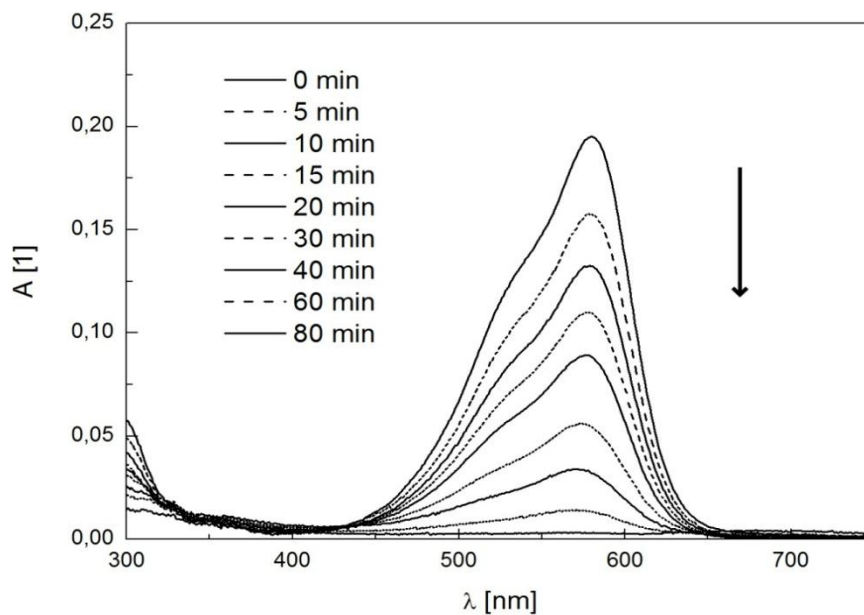
vhodnou počáteční koncentraci methylové violeti a to tak, aby během dvou hodin testování došlo k úplnému odbarvení vzorku. Testovány byly roztoky o koncentracích 15 mg.l^{-1} , 7 mg.l^{-1} a $3,5 \text{ mg.l}^{-1}$. Fotokatalyzátorem byl prášek oxidu zinečnatého ZnO_2 900. Průběžný pokles koncentrací všech tří roztoků je znázorněn na obrázku 23.



Obr. 23. Průběh fotodegradace práškem ZnO_2 900 při různých počátečních koncentracích methylové violeti.

Z obrázku 23 je patrné, že při koncentracích 15 a 7 mg.l^{-1} bylo po dvou hodinách degradace v roztoku stále přítomno barvivo. Z tohoto důvodů byly všechny fotokatalyzátory testovány při počáteční koncentraci methylové violeti $3,5 \text{ mg.l}^{-1}$. To, jak se při této koncentraci během degradace mění absorpční spektrum methylové violeti, je pak znázorněno na obrázku 24.

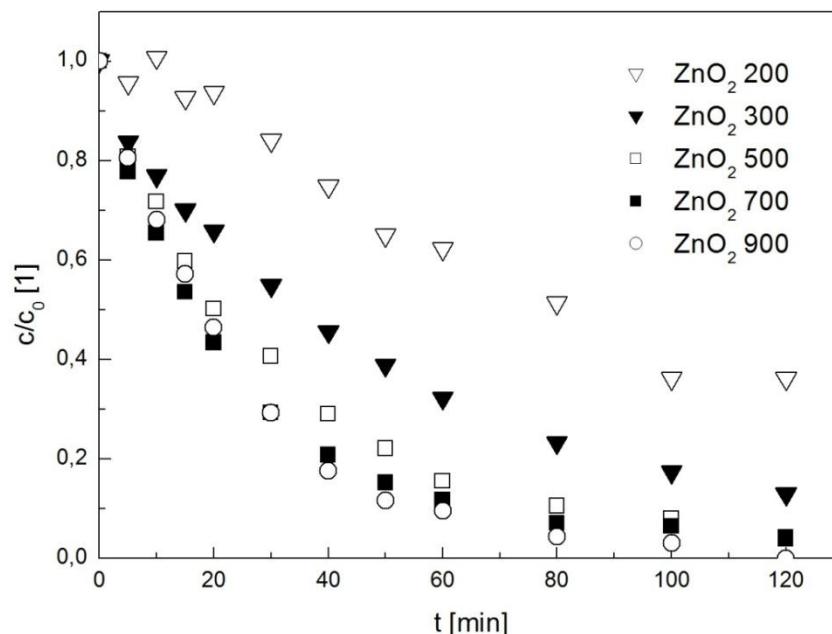
V následujícím experimentu již byla porovnávána fotokatalytická aktivita prášků značených ZnO_2 200, ZnO_2 300, ZnO_2 500, ZnO_2 700 a ZnO_2 900. Změny koncentrace methylové violeti pro všechny tyto prášky jsou shrnuty v tabulce 7, graficky je pak průběh fotodegradace znázorněn obrázkem 25.



Obr. 24. Změna absorpčního spektra methylové violeti během degradace.

Tab. 7. Koncentrace methylové violeti v různých časech degradace pro jednotlivé prášky připravených ze ZnO_2 .

t [min]	koncentrace methylové violeti [mg.l ⁻¹]				
	ZnO ₂ 200	ZnO ₂ 300	ZnO ₂ 500	ZnO ₂ 700	ZnO ₂ 900
0	3,22	3,70	3,82	3,45	3,68
5	3,08	3,10	3,09	2,68	2,96
10	3,25	2,84	2,74	2,26	2,50
15	2,99	2,59	2,28	1,85	2,10
20	3,02	2,43	1,92	1,50	1,71
30	2,71	2,03	1,55	1,01	1,08
40	2,41	1,69	1,11	0,72	0,65
50	2,10	1,44	0,84	0,52	0,43
60	2,01	1,19	0,59	0,40	0,35
80	1,66	0,86	0,40	0,25	0,16
100	1,17	0,64	0,30	0,22	0,11
120	1,17	0,48	0,16	0,14	0,00

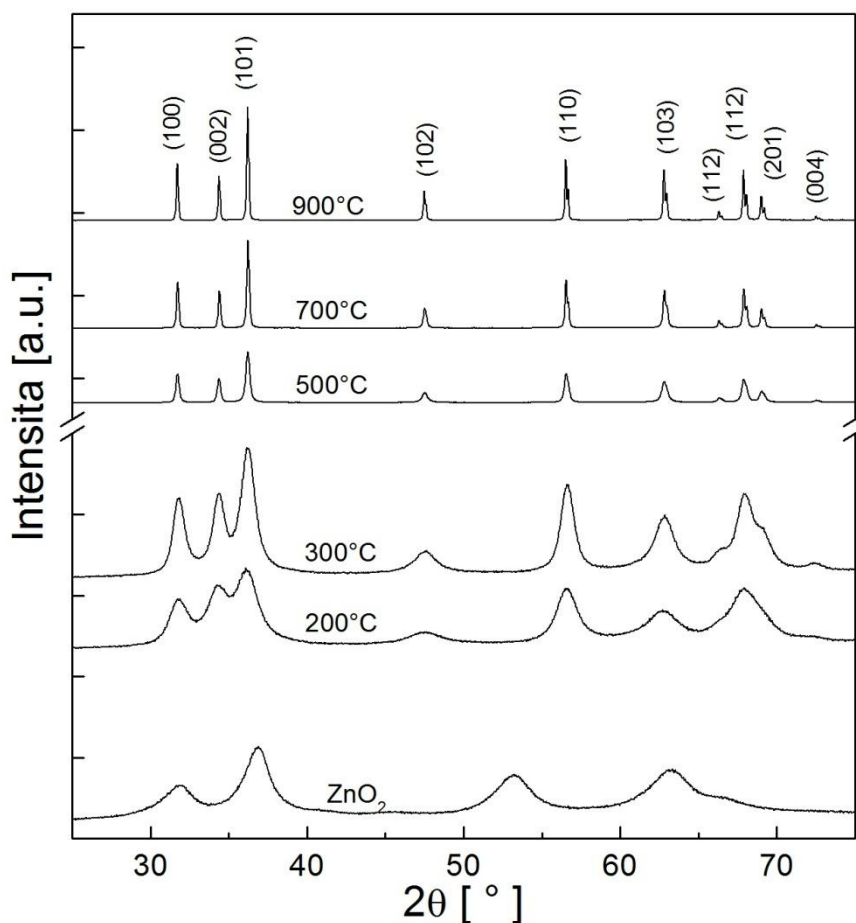


Obr. 25. Graf závislosti koncentrace methylové violeti na čase degradace pro jednotlivé prášky připravených ze ZnO_2 .

Rychlost degradace jednotlivých prášků z obrázku 25 byla vyhodnocena pomocí kinetiky prvního řádu (ukázka viz příloha PII). Rychlostní konstanty k_1 jsou uvedeny v tabulce 8 zároveň s velikostí krystalů D jednotlivých prášků, jež byla zjištěna pomocí rentgenového difraktometru. Šířka difrakčního píku v polovině jeho výšky potřebná k dosažení do Scherrerovy rovnice (20) byla získána proložení píku v programu Origin 7.0 (viz příloha PIII). Záznam rentgenových spekter jednotlivých typů fotokatalyzátorů je znázorněn na obrázku 26.

Tab. 8. Přehled rychlostních konstant a velikostí krystalů jednotlivých prášků připravených ze ZnO_2 .

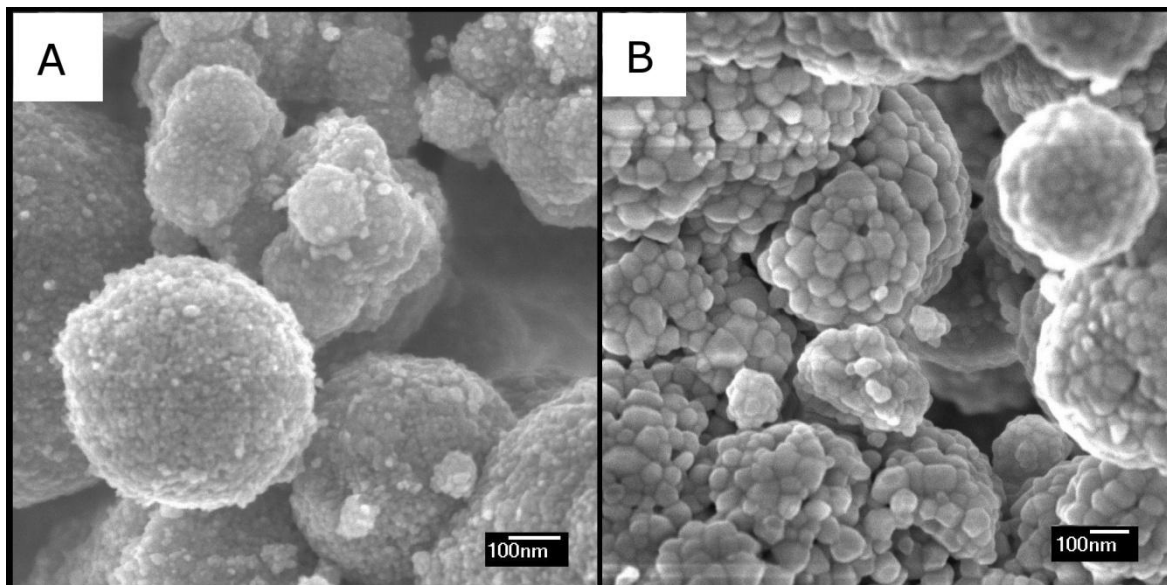
Prášek	k_1 [min^{-1}]	D [nm]
ZnO_2 200	$0,005 \pm 0,004$	6,5
ZnO_2 300	$0,0210 \pm 0,0017$	10,0
ZnO_2 500	$0,0335 \pm 0,0016$	37,1
ZnO_2 700	$0,0443 \pm 0,0012$	55,9
ZnO_2 900	$0,0400 \pm 0,0015$	66,7



Obr. 26. Rentgenová spektra jednotlivých prášků připravených ze ZnO_2 .

Rychlostní konstanty uvedené v tabulce 8 se s teplotou žíhání prekurzoru zvyšují až po teplotu 700, kdy už k růstu fotokatalytické aktivity nedocházelo. Rychlostní konstanta prášku ZnO_2 200 činí $(0,005 \pm 0,004) \text{ min}^{-1}$, nelze tedy vyloučit, že skutečná hodnota je rovna nule. Proto byla závislost v případě tohoto prášku proložena i kinetickým modelem nultého řádu s výsledkem $k_0=(0,0195 \pm 0,0011) \text{ mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$, kdy již lze nulovou hodnotu rychlostní konstanty vyloučit. Aplikace kinetiky nultého řádu navíc koresponduje s termogravimetrickou křivkou, neboť při teplotě žíhání 200 °C dochází k transformaci ZnO_2 na ZnO ve velmi malé míře a fotokatalytická účinnost je tedy zanedbatelná. Výsledné rychlostní konstanty také odpovídají naměřeným rentgenovým spektrům z obrázku 26. U prášků ZnO 200 a ZnO 300 se sice projevují charakteristické píky pro oxid zinečnatý, jsou ovšem velmi široké, což svědčí o jistém podílu amorfnní fáze. Oproti tomu píky u prášků ZnO 500, ZnO 700 a ZnO 900 jsou velmi úzké, prášky tedy mají uspořádanou strukturu. Jako ideální teplotu žíhání lze tedy stanovit 500°C či 700 °C. S teplotou žíhání stoupá i

velikost krystalů. To, jak se krystaly projevují na povrchu prášků ZnO_2 300 (A) a ZnO_2 500 (B), je znázorněno na obrázku 27. Lze pozorovat, že při teplotě žíhání $500\text{ }^\circ\text{C}$ jsou již krystaly na povrchu polovodiče snadno rozpoznatelné.



Obr. 27. Snímek povrchu prášku ZnO_2 300 (A) a ZnO_2 500 (B).

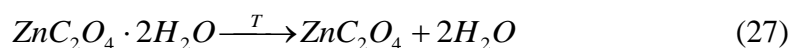
6.2.2 Oxid zinečnatý připravený ze šťavelanu zinečnatého

- **Příprava**

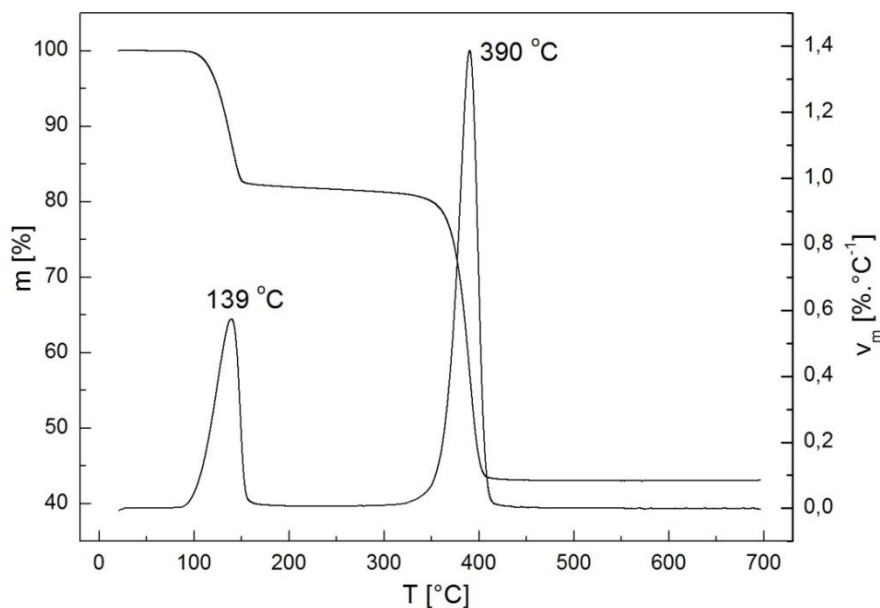
Šťavelan zinečnatý byl získán srážením 200 ml roztoku kyseliny šťavelové o koncentraci $0,05\text{ mol.l}^{-1}$ a 400 ml roztoku octanu zinečnatého o koncentraci $0,05\text{ mol.l}^{-1}$. Systém byl pět minut míchán, poté přefiltrován a sušen při teplotě $42\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin. Jednotlivé prášky pak byly připraveny termickým rozkladem prekurzoru. Teplota v peci rostla rychlostí $10\text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$, prášek byl žíhán 1 hodinu při požadované teplotě.

- **Charakteristika**

Termolýza prekurzoru probíhá ve dvou krocích:



Průběh termogravimetrické křivky šťavelanu zinečnatého ukazuje obr. 28.

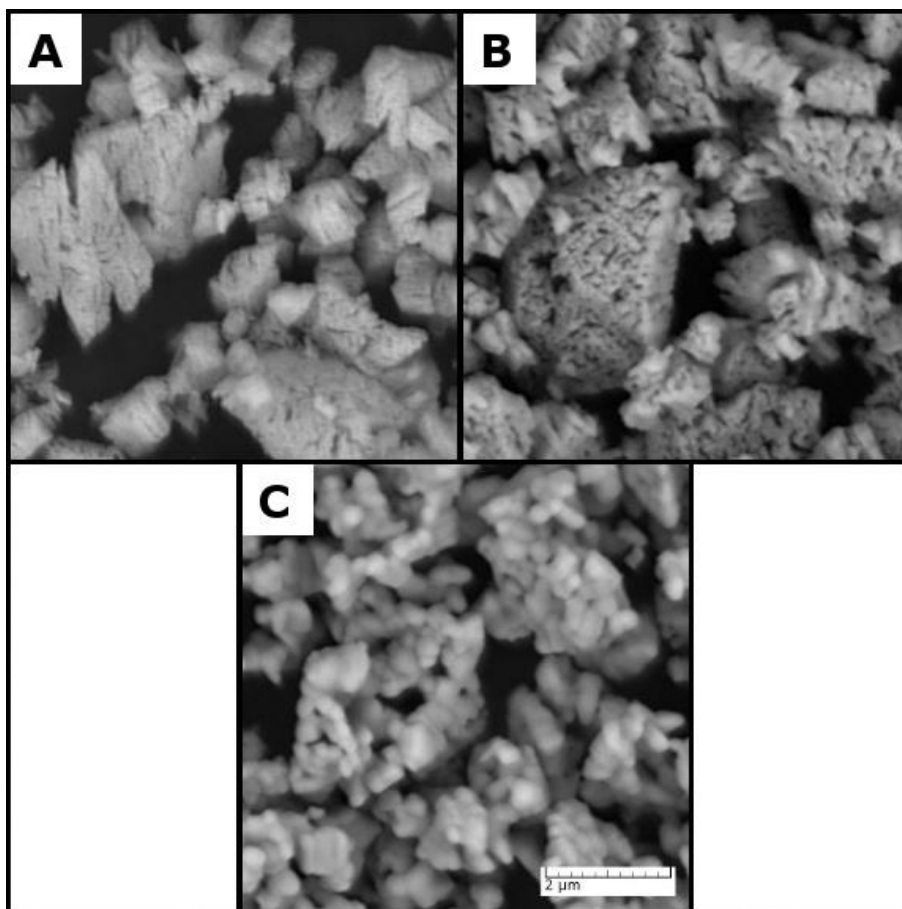


Obr. 28. Graf závislosti hmotnosti vzorku ZnC_2O_4 na teplotě.

Z obrázku 28 je patrné, že k odstranění molekul vody z dihydrátu šťavelanu zinečnatého dochází v rozmezí teplot 95-150 °C, nejrychleji pak při teplotě 139 °C. Samotná konverze prekursoru na ZnO nastává při 330 °C a končí při 415 °C. Nejrychleji vzniká ZnO za teploty 390 °C.

- **Morfologické vlastnosti**

Pomocí skenovacího elektronového mikroskopu byly pořízeny snímky prášků ZnC_2O_4 500 (A), ZnC_2O_4 700 (B) a ZnC_2O_4 900 (C) při zvětšení 30000. Jednotlivé snímky jsou shrnuty v obrázku 29.



Obr. 29. Snímky prášků ZnC_2O_4 500 (A), ZnC_2O_4 700 (B) a ZnC_2O_4 900 (C).

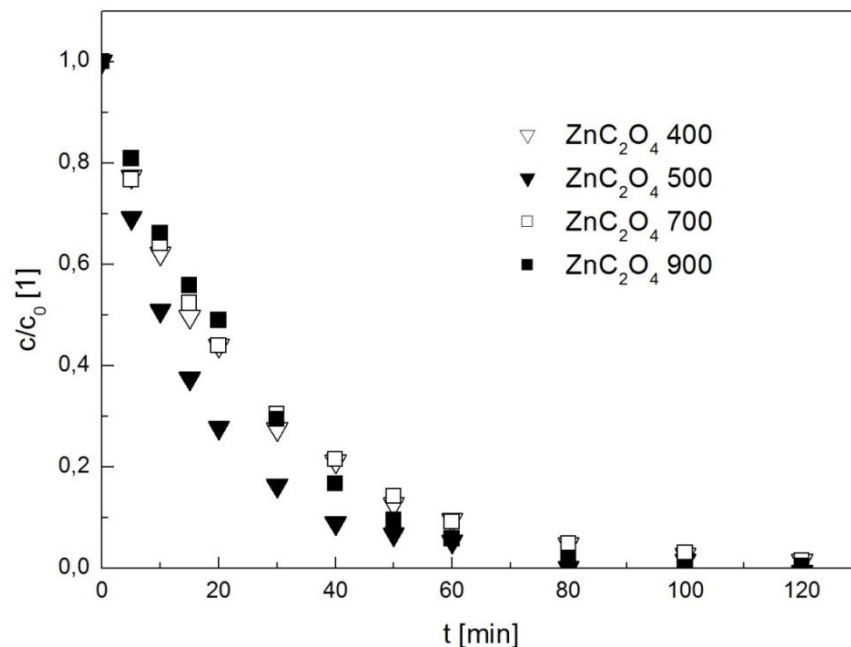
Stejně jako v případě peroxidu zinku i zde docházelo při vyšších teplotách ke slinování nanočástic a tím i k poklesu měrného specifického povrchu, který činil pro ZnC_2O_4 400 $29,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ZnC_2O_4 500 $10,0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ZnC_2O_4 700 $3,4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a ZnC_2O_4 900 $1,7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

- **Měření fotokatalytické aktivity a velikosti krystalů**

Porovnávány byly prášky ZnC_2O_4 400, ZnC_2O_4 500, ZnC_2O_4 700 a ZnC_2O_4 900. Testování probíhalo stejně jako v případě prekurzoru ZnO_2 . Koncentrace methylové violeti v průběhu fotodegradace v přítomnosti jednotlivých prášků jsou uvedeny v tabulce 9, graficky jsou znázorněny obrázkem 30.

Tab. 9. Koncentrace methylové violeti v různých časech degradace pro jednotlivé prášky připravených ze ZnC_2O_4 .

t [min]	c [mg.l ⁻¹]			
	ZnC ₂ O ₄ 400	ZnC ₂ O ₄ 500	ZnC ₂ O ₄ 700	ZnC ₂ O ₄ 900
0	3,53	3,74	3,86	5,16
5	2,75	2,62	2,98	4,20
10	2,23	1,95	2,50	3,45
15	1,80	1,46	2,06	2,92
20	1,60	1,11	1,75	2,58
30	1,04	0,69	1,24	1,58
40	0,82	0,42	0,90	0,94
50	0,53	0,34	0,63	0,58
60	0,42	0,28	0,44	0,39
80	0,25	0,09	0,28	0,19
100	0,18	0,15	0,21	0,10
120	0,14	0,07	0,15	0,12

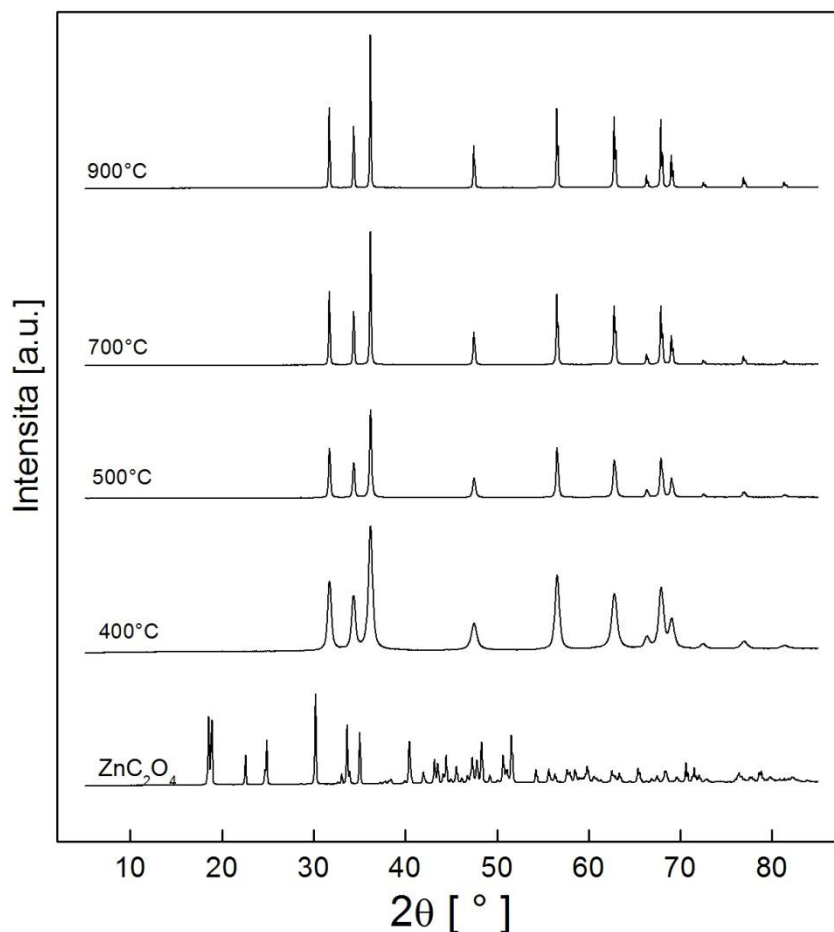


Obr. 30. Graf závislosti koncentrace methylové violeti na čase degradace pro jednotlivé prášky připravených ze ZnC_2O_4 .

Jednotlivé rychlostní konstanty ze závislostí z obrázku 30 a velikost krystalů jsou uvedeny v tabulce 10. Rentgenová spektra prášků jsou znázorněny na obrázku 31.

Tab. 10. Přehled rychlostních konstant a velikostí krystalů jednotlivých prášků připravených ze ZnC_2O_4 .

Prášek	k_1 [min^{-1}]	D [nm]
ZnC_2O_4 400	$0,0438 \pm 0,0018$	21,0
ZnC_2O_4 500	$0,066 \pm 0,003$	47,1
ZnC_2O_4 700	$0,0413 \pm 0,0016$	67,8
ZnC_2O_4 900	$0,0391 \pm 0,0019$	79,3



Obr. 31: Rentgenová spektra jednotlivých prášků připravených ze ZnC_2O_4 .

V případě prekursoru šťavelanu zinečnatého docházelo nejrychleji k degradaci pomocí prášku ZnC_2O_4 500, jehož rychlostní konstanta činí $k_1 = (0,066 \pm 0,003) \text{ min}^{-1}$. Prášek

ZnC_2O_4 400 na základě rentgenového spektra sice ještě nemá zcela uspořádanou strukturu, ale i tak vykazuje dobrou fotokatalytickou účinnost, velmi podobnou práškům ZnC_2O_4 700 a ZnC_2O_4 900. Žiháním nad teplotu $500\text{ }^\circ\text{C}$ tedy dochází k poklesu fotokatalytické aktivity, což může být způsobeno klesáním specifického měrného povrchu. Podobně jako u ZnO_2 i zde s rostoucí teplotou žihání roste velikost krystalů. Optimální teplota žihání šřavelanu zinečnatého tedy činí $500\text{ }^\circ\text{C}$, s vyšší teplotou již fotokatalytická aktivita klesá.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývá problematikou testování fotokatalytické aktivity práškových polovodičů. Za tímto účelem byla sestrojena aparatura a ověřena testovací metoda, jejíž princip spočívá v odbourávání modelové látky v roztoku za přítomnosti UV záření a testovaného fotokatalyzátoru. Za modelové látky byla zvolena barviva oranž II, methylová modř a methylová violet 2B na základě snadného stanovení jejich koncentrace v roztoku. Testovány byly prášky oxidu zinečnatého, které byly syntetizovány ze dvou různých prekurzorů.

Při optimalizaci metody se ukázalo, že samotná barviva podléhají fotolýze, nicméně ta se neprojevuje natolik, aby zcela zkrasila výsledky testování. Metoda je totiž velmi citlivá na koncentraci fotokatalyzátoru v roztoku a i malé odchylky v množství polovodiče se projevují na hodnotě rychlostní konstanty fotodegradace. Po odstranění veškerého barviva z roztoku se v systému stále vyskytuje organicky vázaný uhlík ve formě meziproductů degradace. Odbarvením roztoku tedy není zajištěna úplná mineralizace barviva.

Pomocí testovací metody byla zjišťována fotokatalytická účinnost prášků ZnO získaných žíháním peroxidu zinku při různých teplotách. Ukázalo se, že s rostoucí teplotou žíhání roste i fotokatalytická účinnost, přičemž prášky žíhané při teplotách 700 a 900 °C jsou již srovnatelně fotokatalyticky aktivní. Tyto výsledky korespondují s rentgenovými spektry i termogravimetrickou analýzou.

Druhou testovanou sadou prášků byl ZnO připravený ze šťavelanu zinečnatého. V tomto případě probíhala degradace nejrychleji pomocí prášku žíhaného při teplotě 500 °C. Při vyšších teplotách již fotokatalytická aktivita klesala.

Závěrem lze konstatovat, že testovací metoda je navzdory fotolýze barviv dostatečně citlivá k porovnání fotokatalytické aktivity práškových polovodičů. Z testovaných prášků vykazoval největší účinnost ZnO připravený hodinovým žíháním šťavelanu zinečnatého při teplotě 500 °C. Tento prášek by tedy teoreticky mohl sloužit k odbourávání malých množství organických látek ze znečištěného vzduchu či kapalin.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JURŠÍK, František. *Anorganická chemie kovů*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2002. 152 s. ISBN 80-708-0504-8.
- [2] SVOBODA, Emanuel. *Přehled středoškolské fyziky*. 3. vyd. Praha: Prometheus, 1998. 496 s. ISBN 80-719-6116-7.
- [3] DUŠEK, Libor. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické listy* [online]. 2010, č. 104 [cit. 2014-12-27]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf
- [4] NAKATA, Kazuya, FUJISHIMA, Akira. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews*, 2012, s. 169-189.
- [5] KOKORIN, Alexander, BAHNEMANN, Detlef. *Chemical physics of nanostructured semiconductors*. Boston: VSP, 2003. ISBN 90-676-4382-3.
- [6] VALENCIA, Sergio, CATAÑO, Francisco, RIOS, Luis, MARÍN Juan. A new kinetic model for heterogeneous photocatalysis with titanium dioxide: Case of non-specific adsorption considering back reaction. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2011, s. 300-304 [cit. 2014-01-15]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337311001287>
- [7] MONTOYA, J.F., VELÁSQUEZ J.A., SALVADOR, P. The direct–indirect kinetic model in photocatalysis: A reanalysis of phenol and formic acid degradation rate dependence on photon flow and concentration in TiO₂ aqueous dispersions. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2009, s. 50-58 [cit. 2014-01-15]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337311001287>
- [8] MONLLOR-SATOCA, Damián, GÓMEZ, Roberto, GONZÁLEZ-HIDALGO Manuel, Pedro RESTREPO, MARÍN Juan. The “Direct–Indirect” model: An alternative kinetic approach in heterogeneous photocatalysis based on the degree of interaction of dissolved pollutant species with the semiconductor surface. *Catalysis Today* [online]. 2007, s. 247-255 [cit. 2014-01-16]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586107005032>
- [9] ZHANG, Junwei, FU, Dafang, GAO, Haiying, DENG Lin. Mechanism of enhanced photocatalysis of TiO₂ by Fe³⁺ in suspensions. *Applied Surface Science*. 2011, s. 1294-1299.

- [10] NAKATA, Kazuya, OCHIAI, Tsuyoshi, MURAKAMI, Taketoshi, FUJISHIMA, Akira, MARÍN, Juan. Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta* [online]. 2012, s. 103-111 [cit. 2014-01-21]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433211013456>
- [11] KAMENÍČEK, Jiří. *Anorganická chemie*. 4. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2009. ISBN 978-80-244-2387-6.
- [12] ZBOŘILOVÁ, Zdeňka. *Fotokatalytická aktivita hybridních vrstev oxidu titaničitého a křemičitého* [online]. Brno, VUT, 2013 [cit. 2013-12-27]. Dostupné z: https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/20869/DP_Z_Zborilova.pdf?sequence=1.
- [13] KORBEL, Petr, Novák, Milan. *Kompletní encyklopedie minerálů: přehled více než 600 nerostných druhů a variet*. 2. vyd. Čestlice: Rebo Productions, 2009, 296 s. ISBN 80-723-4339-4.
- [14] MACWAN, D. P., DAVE Pragnesh N, CHATURVEDI Shalini. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science*. 2011, roč. 46, č. 11, s. 3669-3686.
- [15] ESCH, Tobit R., GADACZEK, Immanuel, BREDOW, Thomas. Surface structures and thermodynamics of low-index of rutile, brookite and anatase – A comparative DFT study. *Applied Surface Science*. 2014, č. 288. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169433213018680>
- [16] HERNG, T. S., KUMAR, A., ONG, C. S., FENG, Y. P., LU, Y. H., DING, J. Investigation of the non-volatile resistance change in noncentrosymmetric compounds. *Scientific Reports*. 2012, č. 2. Dostupné z: <http://www.nature.com/doi/10.1038/srep00587>
- [17] BAUDYS, Michal, ZLÁMAL, Martin, KRÝSA, Josef, JIRKOVSKÝ, Jaromír, KLUSON, Petr. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2012, č. 106 s. 297-311. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11144-012-0438-0>
- [18] RICHARDSON, P.L., PERDIGOTO, Marisa L.N., WANG W., LOPES Rodrigo J.G.. Manganese- and copper-doped titania nanocomposites for the photocatalytic

- reduction of carbon dioxide into methanol. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2012, s. 200-207 [cit. 2014-01-10].
- [19] LIN, Yu-Chih, LEE Ho-Shan. Effects of TiO₂ coating dosage and operational parameters on a TiO₂/Ag photocatalysis system for decolorizing Procion red MX-5B. *Journal of Hazardous Materials*. 2010, s. 462-470.
- [20] WANG, Chong, HU, Qianqian, HUANG, Jiquan, WU Lan, DENG, Zhonghua, LIU, Zhuguang, LIU, Yang, CAO, Yongge. Efficient hydrogen production by photocatalytic water splitting using N-doped TiO₂ film. *Applied Surface Science* [online]. 2013, s. 188-192 [cit. 2014-01-17]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389410003328>
- [21] BALEK, V., ŠUBRT, J., VEČERNÍČKOVÁ, E., MITSUHASHI, Li, D., HANEDA, T., H.: Characterization of the nitrogen-doped titania photocatalyst prepared by spray pyrolysis, *The 8th Mediterranean Conference on Calorimetry and Thermal Analysis*, Palermo, Italy, 2007.
- [22] ZHU, Yongfa, ZHANG, Li, GAO Chong, CAO, Lili. The synthesis of nanosized TiO₂ powder using a sol-gel method with TiCl₄ as a precursor. *Journal of Material Science*. 2000, č. 35, s. 4049-4054.
- [23] SHAN, Ang Ying, GHAZI, Tinia Idaty Mohd., RASHID, Suraya Abdul. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2010, č. 389, s. 1-8.
- [24] BATTAL, A., TATAR D., KOCYIGIT, A., DUZGUN, B. Comparison effect of spin speeds and substrate layers on properties of doubly doped tin oxide thin films prepared by sol-gel spin coating method. *Journal of Ovonic Research*. 2014, č. 2, s. 23-34.
- [25] MALATO, S., FERNÁNDEZ-IBÁÑEZ, P., MALDONADO, M. I., BLANCO J., GERNJAK, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today* [online]. 2009, s. 1-59 [cit. 2014-01-15]. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736707002178>
- [26] BOURAS, Panagiotis, LIANOS, Panagiotis, Synergy Effect in the Combined Photodegradation of an Azo Dye by Titanium dioxide Photocatalysis and Photo-

- Fenton Oxidation: A review. *Catalysis Letters*. 2008, č. 3-4, s. 220-225. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10562-008-9466-9>.
- [27] AGUEDACH, Abdelkahhar, BROSILLON, Stephan, MORVAN, Jean, LHADI, El Kbir. Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO₂ coated on non woven paper with SiO₂ as a binder: A review. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, č. 2, s. 250-256.
- [28] EL SALIBY, Ibrahim, ERDEI, Laszlo, KIM, Jong-Ho, SHON, Ho Kyong. Adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue over hydrogen–titanate nanofibres produced by a peroxide method: A review. *Water Research*. 2013, č. 12, s. 4115-4125.
- [29] PEREIRA, Luciana, PEREIRA, Raquel, OLIVEIRA, Catarina S., APOSTOL, Laura, GAVRILESCU, Mariana, PONS, Marie-Noëlle, ZAHRAA, Orfan, MADALENA ALVES, Maria. UV/ TiO₂ Photocatalytic Degradation of Xanthene Dyes. *Photochemistry & Photobiology*. 2013, s. 33-39.
- [30] KRÝSA, Josef, PAUŠOVÁ, Šárka, ZLÁMAL, Martin, MILLS, Andrew. Photoactivity assessment of TiO₂ thin films using Acid Orange 7 and 4-chlorophenol as model compounds. Part I: Key dependencies. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*. 2012, s. 66-71.
- [31] SADIK, W. A. Decolourization of an Azo Dye by Heterogeneous Photocatalysis. *Process Safety & Environmental Protection: Transactions of the Institution of Chemical Engineers Part B*. 2007, s. 515-520.
- [32] LIU, Shizhen, SUN, Hongqi, LIU, Shaomin, WANG Shaobin. Graphene facilitated visible light photodegradation of methylene blue over titanium dioxide photocatalysts. *Chemical Engineering Journal*. 2013, s. 298-303.
- [33] KLUSOŇ, Petr, HEJDA, Stanislav, KOUDELKOVÁ, Lucie, HEJDOVÁ, Milada, KRÝSA, Josef. Lze objektivně srovnávat aktivitu heterogenních fotokatalyzátorů v kapalně fázi?. *Chemické listy* [online]. 2011, č. 105, s. 738-744 [cit. 2013-12-28]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_10_738-744.pdf
- [34] HECIAK, Aleksandra, MORAWSKI, Antoni W., GRZMIL Barbara, MOZIA Sylwia. Cu-modified TiO₂ photocatalysts for decomposition of acetic acid with simultaneous formation of C₁–C₃ hydrocarbons and hydrogen. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2013, s. 108-114.

- [35] MILLS, Andrew, HILL, Claire, ROBERTSON, Peter K.J.. Overview of the current ISO tests for photocatalytic materials. *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*. 2012, roč. 237, s. 7-23.
- [36] BARTOVSKÁ, Lidmila. *Chemická kinetika*. Verze 1.0. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008, 1 CD-ROM. ISBN 978-80-7080-670-8.
- [37] KUMAR, K. Vasanth, PORKODI K., ROCHA F. Langmuir–Hinshelwood kinetics – A theoretical study. *Catalysis Communications* [online]. 2008, s. 82-84 [cit. 2014-01-15].
- [38] VASILACHE, Traian, LAZAR, Iuliana, STAMATE, Marius, NEDEFF, Valentin, LAZAR, Gabriel LAZAR. Possible environmental risks of photocatalysis used for water and air depollution case of phosgene generation. *APCBEE Procedia*. 2013, č. 5, s. 181-185.
- [39] PAZ, Yaron. Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010, roč. 99, s. 448-460.
- [40] KOMÁREK, Michal. Vývoj kompozitních katalyticky aktivních filtračních materiálů pro čištění spalin. *Ústav pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, Technická univerzita v Liberci, Česká republika*. Dostupné z: <http://cxi.tul.cz/projekty-vav/seminare/06-11-Komarek.pdf>
- [41] CHONG, Meng Nan, JIN, Bo, CHOW, Christopher W.K., SAINT, Chris. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*. 2010, roč. 44, s. 2997-3027.
- [42] ZHANG, Shu-Juan, YU, Han-Qing, LI, Qian-Rong. Radiolytic degradation of Acid Orange 7: A mechanistic study. *Chemosphere*. 2005, č. 7, s. 1003-1011.
- [43] MURUGAN, Karuppiah, RAO, Tata N., GANDHI, Ashutosh S., MURTY, B.S.. Effect of aggregation of methylene blue dye on TiO₂ surface in self-cleaning studies: A mechanistic study. *Catalysis Communications*. 2010, č. 6, s. 518-521. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1566736709004543>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AO7	Oranž II
AOP	Pokročilé oxidační procesy
BET	Brunauerova, Emmettova a Tellerova teorie
CFU	Kolonie tvořící jednotky
DMSO	Dimethylsulfoxid
HEPA	Velmi účinný filtr pro vzduchové částice
LH	Langmuir-Hinshelwoodův model
MM	Methylenová modř
MV	Methylová violet' 2B
OC	Organický uhlík
PE	Polyethylen
PET	Polyethylentereftalát
ppmv	Počet objemových jednotek na milion
PTFE	Polytetrafluorethylen
rpm	Otáčky za minutu
TOC	Celkový organický uhlík
UV	Ultrafialový
UVA	Ultrafialový – typ A

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Schéma fotoindukované redukce a oxidace na povrchu fotokatalyzátoru [5].</i>	14
<i>Obr. 2. Primitivní buňky rutilu, brookitu a anatasu [15].</i>	16
<i>Obr. 3. Primitivní buňka zinkitu [16].</i>	17
<i>Obr. 4. Schéma aparatury pro testování imobilizovaných vrstev (Pereira a kol. 2013).</i>	21
<i>Obr. 5. Příklad uspořádání aparatury k čištění vzduchu.</i>	29
<i>Obr. 6. Uspořádání vrstev kompozitního filtru sloužícího k odstranění škodlivin ze spalin.</i>	30
<i>Obr. 7. Schéma hybridního membránového fotoreaktoru.</i>	31
<i>Obr. 8. Struktura Oranže II.</i>	33
<i>Obr. 9. Struktura methylenové modři.</i>	33
<i>Obr. 10. Struktura methylové violeti 2B.</i>	33
<i>Obr. 11. Uspořádání testovací aparatury.</i>	39
<i>Obr. 12. Absorpční spektra oranže II, methylenové modři a methylové violeti.</i>	40
<i>Obr. 13. Kalibrační křivka oranže II.</i>	41
<i>Obr. 14. Kalibrační křivka methylenové modři.</i>	41
<i>Obr. 15. Kalibrační křivka methylové violeti 2B.</i>	42
<i>Obr. 16. Graf závislosti poklesu koncentrace na čase při degradaci oranže II ($5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) a methylenové modři ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$) s i bez chlazení za přítomnosti UV záření.</i>	43
<i>Obr. 17. Závislost koncentrace oranže II na čase degradace při koncentraci TiO_2 150 mg.l^{-1}.</i>	45
<i>Obr. 18. Závislost koncentrace oranže II na čase degradace při koncentraci TiO_2 200 mg.l^{-1}.</i>	46
<i>Obr. 19. Závislost koncentrace oranže II na čase degradace při koncentraci TiO_2 250 mg.l^{-1}.</i>	46
<i>Obr. 20. Závislost koncentrace organického uhlíku obsaženého v oranži II (AO7) a celkového organického uhlíku (TOC) na čase degradace.</i>	48
<i>Obr. 21. Graf závislosti hmotnosti vzorku ZnO_2 na teplotě.</i>	50
<i>Obr. 22. Snímky prášků ZnO_2 300 (A), ZnO_2 500 (B), ZnO_2 700 (C) a ZnO_2 900 (D).</i>	51
<i>Obr. 23. Průběh fotodegradace práškem ZnO_2 900 při různých počátečních koncentracích methylové violeti.</i>	52

<i>Obr. 24. Změna absorpčního spektra methylové violeti během degradace.....</i>	<i>53</i>
<i>Obr. 25. Graf závislosti koncentrace methylové violeti na čase degradace pro jednotlivé prášky připravených ze ZnO₂.</i>	<i>54</i>
<i>Obr. 26. Rentgenové spektrum jednotlivých prášků připravených ze ZnO₂.</i>	<i>55</i>
<i>Obr. 27. Snímek povrchu prášku ZnO₂ 300 (A) a ZnO₂ 500 (B).</i>	<i>56</i>
<i>Obr. 28. Graf závislosti hmotnosti vzorku ZnC₂O₄ na teplotě.</i>	<i>57</i>
<i>Obr. 29. Snímky prášků ZnC₂O₄ 500 (A), ZnC₂O₄ 700 (B) a ZnC₂O₄ 900 (C).</i>	<i>58</i>
<i>Obr. 30. Graf závislosti koncentrace methylové violeti na čase degradace pro jednotlivé prášky připravených ze ZnC₂O₄.</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 31: Rentgenové spektrum jednotlivých prášků připravených ze ZnC₂O₄.</i>	<i>60</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Délky stran primitivních buněk rutilu, brookitu a anatasu [15].</i>	16
<i>Tab. 2. Vybrané parametry testovacích metod pro oxid dusnatý, acetaldehyd a toluen.</i>	23
<i>Tab. 3. Přehled hodnot absorbancí a vypočtených koncentrací oranže II při koncentraci TiO₂ 150 mg.l⁻¹ v temperovaném i netemperovaném systému.</i>	44
<i>Tab. 4. Přehled hodnot absorbancí a vypočtených koncentrací oranže II při koncentraci TiO₂ 200 mg.l⁻¹ v temperovaném i netemperovaném systému.</i>	44
<i>Tab. 5. Přehled hodnot absorbancí a vypočtených koncentrací oranže II při koncentraci TiO₂ 250 mg.l⁻¹ v temperovaném i netemperovaném systému.</i>	45
<i>Tab. 6. Přehled rychlostních konstant degradace při různých koncentracích TiO₂ v temperovaném i netemperovaném systému.</i>	47
<i>Tab. 7. Koncentrace methylové violeti v různých časech degradace pro jednotlivé prášky připravených ze ZnO₂.</i>	53
<i>Tab. 8. Přehled rychlostních konstant a velikostí krystalů jednotlivých prášků připravených ze ZnO₂.</i>	54
<i>Tab. 9. Koncentrace methylové violeti v různých časech degradace pro jednotlivé prášky připravených ze ZnC₂O₄.</i>	59
<i>Tab. 10. Přehled rychlostních konstant a velikostí krystalů jednotlivých prášků připravených ze ZnC₂O₄.</i>	60

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Vyhodnocení měrného povrchu prášku peroxidu zinku žíhaného při teplotě 300 °C.

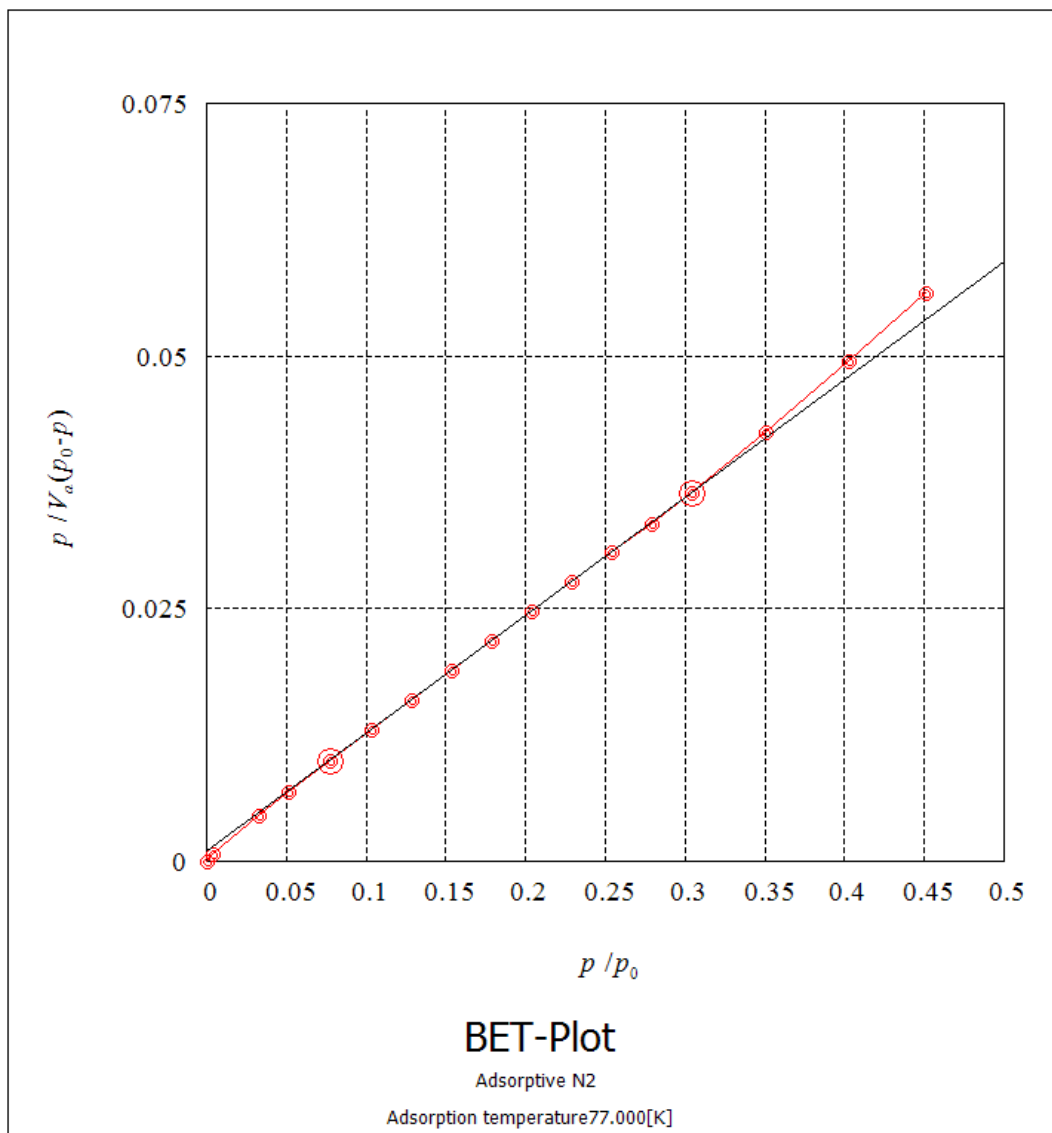
Příloha P II: Vyhodnocení rychlostní konstanty prášku peroxidu zinku žíhaného při teplotě 900 °C.

Příloha P III: Vyhodnocení šířky difrakčního píku v polovině jeho výšky pro prášek peroxidu zinku žíhaného při teplotě 900 °C.

PŘÍLOHA P I: VYHODNOCENÍ MĚRNÉHO POVRCHU PRÁŠKU PEROXIDU ZINKU ŽÍHANÉHO PŘI TEPLITĚ 300 °C.

Belsorp Adsorption/Desorption Data Analysis Software - Ver 6.3.0.0

BEL Japan, Inc.

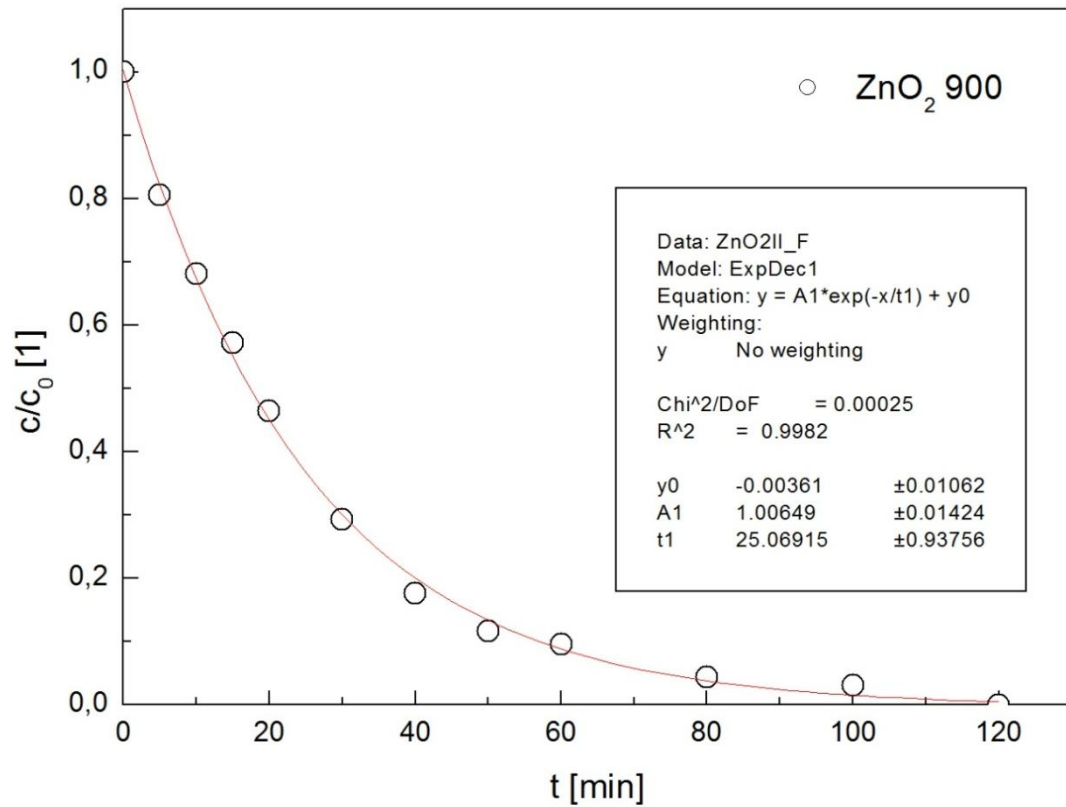


○ ZnO2_300C.DAT
 ZnO2_300C
 kulicky
 Leak amount -0.163Pa/min

Sample weight	0.2134	[g]	Date of measurement	14/03/05
Saturated vapor pressure	97.710	[kPa]	Time of measurement	5:38:39

V_m	8.5010	[cm ³ (STP) g ⁻¹]	$a_{s,BET}$	3.7000E+01	[m ² g ⁻¹]
C	122.14		Total pore volume($p/p_0=0.988$)	7.2331E-02	[cm ³ g ⁻¹]
Mean pore diameter	7.8195	[nm]			

**PŘÍLOHA P II: VYHODNOCENÍ RYCHLOSTNÍ KONSTANTY
PRÁŠKU PEROXIDU ZINKU ŽÍHANÉHO PŘI TEPLITĚ 900 °C.**



**PŘÍLOHA P III: VYHODNOCENÍ ŠÍŘKY DIFRAKČNÍHO PÍKU
V POLOVINĚ JEHO VÝŠKY PRO PRÁŠEK PEROXIDU ZINKU
ŽÍHANÉHO PŘI TEPLOTĚ 900 °C.**

