

## LZE OBJEKTIVNĚ SROVNÁVAT AKTIVITU HETEROGENNÍCH FOTOKATALYZÁTORŮ V KAPALNÉ FÁZI?

PETR KLUSON<sup>a,\*</sup>, STANISLAV HEJDA<sup>b</sup>, LUCIE KOUDELKOVÁ<sup>b</sup>, MILADA HEJDOVÁ<sup>b</sup> a JOSEF KRÝSA<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, <sup>b</sup> Fakulta životního prostředí, Universita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem, Králova výšina 3132, 400 96 Ústí n. L., <sup>c</sup> Fakulta chemické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6  
kluson@icpf.cas.cz

Došlo 25.3.11, přijato 26.5.11.

Klíčová slova: azobarviva, heterogenní fotokatalýza, oxid titaničitý, fotokatalytická oxidace

### Obsah

1. Úvod
2. Azobarviva jako (ne)vhodné modelové sloučeniny
3. Je možné hledat zobecnění „na straně“ fotokatalyzátoru?
4. Lze nalézt odpovídající kinetický model?
5. Závěr

### 1. Úvod

Fotoaktivní oxid titaničitý je v současnosti používán v řadě aplikačních podob v mnoha odlišných komerčních produktech. Jejich využití je různé, mnohé z nich však vycházejí ze schopnosti oxidu titaničitého odbourávat organické sloučeniny fotoindukovaným oxidativním mechanismem. Při heterogenní fotokatalytické oxidaci absorbuje polovodič, v tomto případě světlocitlivý oxid titaničitý, foton s energií vyšší než je šířka jeho zakázaného pásu. Tento proces vede k vytržení elektronu z valenční oblasti a jeho přenesení do oblasti vodivosti. Excitovaný elektron zanechává ve valenční sféře kladně nabitou vakanci, která vykazuje významné oxidační vlastnosti. Tento děj je společný pro všechny typy oxidu titaničitého. V případě krystalické struktury anatasu je jeho účinek pravděpodobně ještě znásoben značnou hydrofilitou a následnou tvorbou vysoce reaktivních OH radikálů vznikajících reakcí kladně nabitých vakancí se sorbovanými molekulami vody.

Je zřejmé, že pro objektivní posouzení různé úrovně fotokatalytické aktivity (strukturně) odlišných typů oxidu

titaničitého je žádoucí zavedení standardních srovnávacích postupů. V tomto našem příspěvku se zabýváme především úvahami, které tuto možnost spíše zpochybňují, a to jak z pohledu běžně používaných modelových látek, tak z úhlu pohledu samotného heterogenního fotokatalyzátoru.

### 2. Azobarviva jako (ne)vhodné modelové sloučeniny

Nejoblíbenějším nástrojem používaným pro porovnávání aktivit různých typů oxidu titaničitého<sup>1–18</sup> je zřejmě heterogenní fotokatalytická oxidace azobarviv ve vodném prostředí za přítomnosti UV-A záření. Přestože jde téměř výhradně o modelové systémy, není tato volba z praktického hlediska zcela mylná. Především v rozvojových zemích se více než 25 % použitých barev „ztrácí“ v životním prostředí, přičemž až 70 % všech používaných barev jsou právě azo sloučeniny<sup>12,13,15</sup>. Stejně tak z hlediska výhradně modelového není tato volba při zběžném uvážení nevýhodná. Pokles koncentrace azobarviva je možné posoudit snadno spektrálně. Navíc azobarviva vykazují relativně vysoké fotoabsorpční (extinkční) koeficienty, a proto lze určovat barevné změny v roztoku i při velmi nízkých koncentracích.

Ovšem skutečnost, že azobarviva výrazně absorbují světlo ve viditelné části spektra, značí, že fotochemická reakce může být indukována jak fotoabsorpcí v této oblasti, tak fotoabsorpcí v UV spektrální části prostřednictvím fotokatalyzátoru<sup>16,19–22</sup>. Navíc, fotodegradační mechanismus typického azobarviva je zpravidla složitý a fotoabsorpce jednotlivých meziproduktů nezanedbatelná. Z praktického hlediska se při testech zaměřených na rychlé srovnání fotokatalytické účinnosti několika typů oxidu titaničitého těmto degradačním mechanismům pozornost příliš nevěnuje. Nezapomínejme však, že degradační mechanismus se může značně lišit právě podle typu použitého fotokatalyzátoru. Jedním z „výsledků“ je, že nelze v žádném případě vyhodnotit skutečný kvantový výtěžek celého děje, pouze tzv. zdánlivý kvantový výtěžek počátečního reakčního kroku<sup>19–22</sup>.

Samostatným problémem je i volba pro fotokatalytický test nejvhodnějšího azobarviva<sup>4,6,7,14,19–22</sup>. Použitých molekulárně odlišných azobarviv byly v literatuře již popsány desítky.

Některá mají svá uplatnění i jako součásti průmyslově používaných barviv, jiná se v praxi již nepoužívají (např. vzhledem ke své primární toxicitě nebo problematickému osudu v životním prostředí) a slouží výhradně jako modelové sloučeniny. V obou případech je však nutné volbu důkladně zvážit. Jako příklad zmíníme tři často používaná azobarviva označovaná zkratkami AO7, RO16 and AY11.

Jejich chemické názvy jsou uvedeny v tab. I a chemické struktury na obr. 1a,b,c.

Je zřejmé, že kromě strukturního molekulárního motivu společného pro všechny azosloučeniny,  $-N=N-$ , jsou tyto látky velmi odlišné. Zákonitě bude odlišná i jejich interakce s fotony v různých oblastech světelného spektra (obr. 2). Na základě posouzení těchto spekter se jako jediný vhodný kandidát z této trojice azobarviv jeví AO7. Absorpční spektrum této látky vykazuje jeden hlavní pás s maximem uprostřed intervalu 450 až 550 nm. Jeho absorpce fotonů v blízké UV oblasti je nevýznamná. Podob-

né chování ve viditelné části spektra vykazuje i RO16, ovšem v tomto případě se přidává schopnost interagovat s fotony pokrývající svou energií prakticky celou UV blízkou oblast (přibližně 350 až 420 nm). Velmi podobné chování pak můžeme pozorovat i pro AY11, zde s určitým červeným posunem a delší koncovou prodlevou sahající přibližně až k 500 nm.

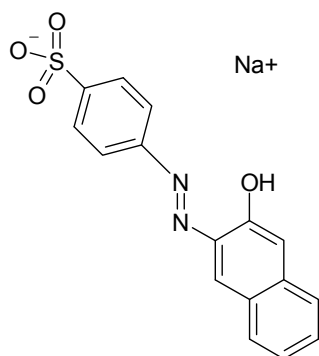
Vzhledem k tomu, že absorpční hrana oxidu titaničitého se nalézá právě v blízké UV oblasti<sup>23–25</sup>, jak bude diskutováno později, pokrývají emisní spektra lamp, běžně používaných v heterogenních fotokatalytických experimentech, důkladně právě tuto oblast (340–400 nm). V této souvislosti je pak zcela zřejmé, že nelze oddělit od sebe fotoindukovanou fotolýzu barviva a fotoindukovanou katalytickou oxidaci barviva<sup>4–7,16,22</sup>. Pochopitelně se zpravidla vede nejprve jednoduchý test s osvětlením bez fotokatalyzátoru. Ovšem důkladnější závěry z tohoto zjednodušeného měření nelze činit ze zřejmých důvodů. Těmi jsou především možnost uplatnění tzv. fotosenzitivizujícího jevu, při kterém barvivo spolupůsobí s fotokatalyzátorem, pro který „získává“ fotony jako primárně absorbující médium<sup>26</sup>. Stejně tak separátně vedený test nevypovídá nic o konkurenčnosti obou z fyzikálního hlediska zcela odlišných dějů<sup>27,28</sup>.

Dalším problémem je skutečnost, že roztok barviva vždy absorbuje část světla, aniž by muselo nutně docházet k jeho fotolýze. Na povrch  $TiO_2$  pak dopadá světlo o nižší intenzitě. I tato skutečnost znemožňuje srovnání rychlostí odbourávání modelových barviv mající různá absorpční spektra.

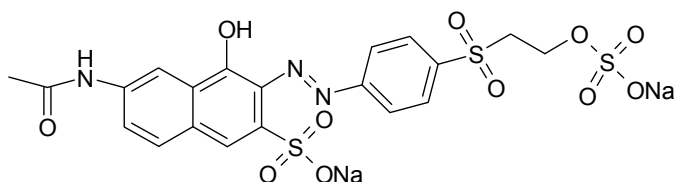
Tabulka I

Příklady tří často používaných azobarviv

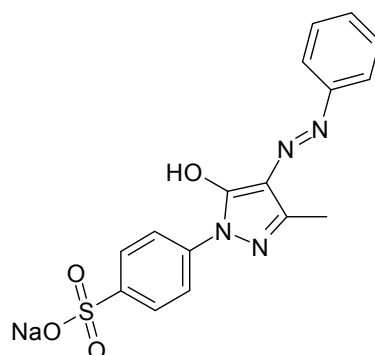
| Genetický název<br>v angličtině | Sumární vzorec                                                                   | Mol. hmotnost<br>[g mol <sup>-1</sup> ] |
|---------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| „Acid Orange 7“ (AO7)           | C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S                | 350,30                                  |
| „Reactive Orange 16“ (RO16)     | C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> O <sub>11</sub> S <sub>3</sub> Na | 617,53                                  |
| „Acid Yellow 11“ (AY11)         | C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S                  | 358,37                                  |



a

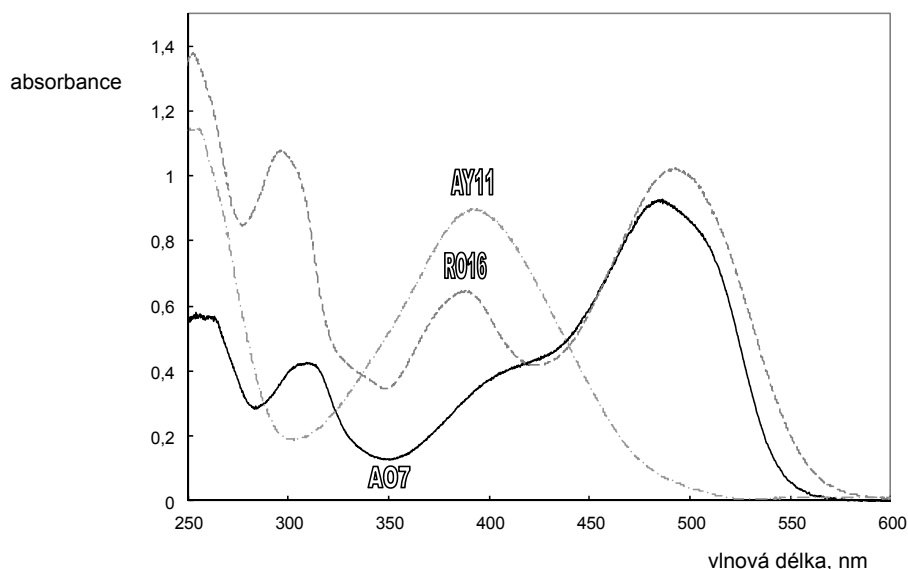


b



c

Obr. 1. Chemické struktury AO7, RO16 a AY11



Obr. 2. Absorpční spektra azobarviv AO7, RO16 a AY11 ( $c_{\text{AZB}} = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ )

Vyjasnění těchto skutečností pro konkrétní reakční systém není zcela jednoduché. V nedávné minulosti jsme podobný důkladný přístup dokumentovali např. pro skupinu fotosenzitivních ftalocyaninů<sup>29–33</sup>, ovšem v jednodušším homogenním uspořádání. V naprosté většině modelových přeměn s azobarvivy popisovaných v literatuře nejsou tyto jevy náležitě zohledňovány. Je tedy třeba zdůraznit, že kinetické srovnání dvou modelových systémů, tedy heterogenních fotokatalytických reakcí, byť se stejným katalyzátorem, avšak odlišnou modelovou sloučeninou není v principu možné. Navíc, a to je velmi typické, tyto reakce bývají obvykle vedeny s polychromatickým zdrojem záření. V těchto případech je jakékoliv zobecnění výsledků již zcela nesmyslné.

### 3. Je možné hledat zobecnění „na straně“ fotokatalyzátoru?

Zaměřme se nyní na samotný fotokatalyzátor. Obecně se věří, že k získání mimořádného heterogenního fotokatalyzátoru je nutné připravit materiál s mnoha mimořádnými strukturálními a jinými vlastnostmi (homogenní distribuce velikosti částic, uspořádaná (nano)struktura, vysoký povrch s podílem určitého typu pórů, zvláštní zastoupení jednotlivých krystalických fází  $\text{TiO}_2$  se vzájemným synergickým efektem, jednotná povrchová morfologie, atd.)<sup>34–39</sup>. Není pochyb o tom, že určité korelace mezi strukturou fotokatalyzátoru a jeho fotokatalytickou aktivitou nalézt lze<sup>16,40</sup>, ale v žádném případě nelze tyto korelace, případně

následné srovnávání fotokatalyzátorů, provádět (interpretovat) jen na základě odlišné krystalické fáze, specifického povrchu, velikosti částic, atd. Kromě několika velmi obecných principů nejsme zpravidla schopni uvést, která z vlastností fotokatalyzátoru je tou „důležitou“, odpovědnou za jeho mimořádně dobré nebo mimořádně špatné vlastnosti, a jaké jejich kombinace přinášejí kýžený efekt. Toto je zásadní rozdíl od klasického konceptu heterogenní katalýzy.

Elegantním řešením je přijmout fotokatalytickou aktivitu jen jako relativní hodnotu a vztahovat ji k určitému, vhodně zvolenému standardu. Zpravidla jím bývá oxid titaničitý pod označením Evonik P25 (např. cit.<sup>41–45</sup>). Srovnání je pak možné, zobecnění výsledků nikoliv.

Velký počet publikací, především z asijských zemí (např. cit.<sup>46–51</sup>), každoročně přináší informace o tom, že zvláštní tvar nanočástic oxidu titaničitého a jejich uspořádání zásadním způsobem zvýšily pozorovanou aktivitu, ve srovnání se vzorky, jež mají shodné složení, avšak postrádají tyto tvarové a jiné zvláštnosti.

Tyto materiály jsou většinou esteticky velmi působivé a zřejmě i uspokojivě aktivní, ovšem v žádné z těchto prací nenajdeme informaci o tom, jak lze tyto tvarové a jiné zvláštnosti korelovat s rychlostní rovnicí. Tyto práce jsou charakteristické naprostou vzájemnou inkonzistencí stran činěných závěrů. V některých případech je prokázáno, že nelze reakci vést s katalyzátorem bez příspěvku rutilové fáze, v dalších je tato skutečnost vyvrácena, případně je do diskuse „zatažen“ ještě brookit nebo amorfni forma<sup>52,53</sup>. Zcela protikladné jsou názory na význam (smysl) specifické

kého povrchu fotokatalyzátoru, rozsah povrchové ireverzibilní hydroxylace, podíl agregace elementárních částic, atd.<sup>54–57</sup>

Uveďme v této souvislosti například, že vysoká nanoskopická jednotnost (uniformita) může naopak významně přispívat ke snížení fotokatalytické aktivity. V mnoha vlastních měřeních jsme exaktně prokázali<sup>58–61</sup>, že snížená schopnost udržet životnost fotoexcitovaného páru „elektron – kladně nabitá vakance“ značně souvisí právě s uniformitou vzorovaných (templátovaných) materiálů s vysokou vnitřní uspořádaností. Každý mezičásticový přechod působí jako rekombinační centrum<sup>16,58,59,62</sup>, na kterém zanikají aktivní species, aniž by se účastnily chemické reakce. A protože je těchto bariérových přechodů u nanoskopických uspořádaných částic velké množství, je i rychlost rekombinace vysoká<sup>62</sup>. Související měření je možné vést velmi přesně s použitím optoelektrochemické aparatury s monochromatickým zdrojem světla, přičemž získané výsledky jsou v uvedeném smyslu jednoznačné<sup>58–61</sup>.

Stejně tak, na rozdíl od standardní heterogenní katalýzy, je v případě heterogenní fotokatalýzy velmi diskutabilní pozitivní vliv vysokého specifického povrchu, tedy povrchu získaného z příspěvků mezo a mikropórů. Není výjimkou, že několikanásobně vyšší fotokatalytickou aktivitu vykazují vzorky s povrchem nepřesahujícím  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , ve srovnání s  $\text{TiO}_2$  obdobného složení, avšak s povrchem nad  $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Přitom interpretovat tuto skutečnost je poměrně snadné – ve vnitřní struktuře fotokatalyzátoru je tma, a tudíž tam nemohou probíhat přímo fotoindukované děje<sup>63,64</sup>. Protože právě tyto skutečnosti jsou všeobecně opomíjeny, jsou jim věnovány i některé pasáže v následující kapitole.

Dále je třeba uvést, že v místě interakce povrchu katalyzátoru s fotonem dochází v důsledku fotoexcitačního děje k vytvoření pozitivně nabitě elektronové vakance, která díky své vysoké reaktivitě podléhá dalším přeměnám. Kromě již zmíněných hydroxylových radikálů mohou vznikat, paralelně nebo konkurenčně, další aktivní formy, jako např. superoxidové anion radikály, hydroperoxy radikály, peroxid vodíku nebo singletní kyslík<sup>66–68</sup>. Všechny tyto formy mají tendenci difundovat vnitřní strukturou katalyzátoru, která se samozřejmě liší pro jednotlivé materiály.

Odlišná je ovšem i míra tvorby (zastoupení) těchto jednotlivých aktivních forem. Jejich životnost je ve standardním experimentálním uspořádání velmi krátká a znemožňuje objektivní posouzení, která z forem vzniká a uplatňuje se v signifikantní míře v případě konkrétního fotokatalyzátoru\*. Toto je další skutečnost, specifická pro heterogenní fotokatalýzu, která komplikuje přímé porovnání aktivit různých vzorků.

#### 4. Lze nalézt odpovídající kinetický model?

Nejrozšířenějšími rychlostními rovnicemi používanými pro vyhodnocení kinetických parametrů v případě heterogenních katalytických reakcí jsou modely Langmuir-Hinshelwoodova typu (L-H) nebo běžná tzv. mocninová kinetika. Na rozdíl od standardních heterogenních katalytických reakcí je ovšem i zde nutné počítat s řadou problematických (mylných) předpokladů (např. cit.<sup>69–82</sup>).

Mocninová kinetika vychází v případě heterogenní fotokatalytické reakce z experimentálně dobře ověřené skutečnosti<sup>70,72</sup>, že většinu těchto fotochemických přeměn můžeme popsat pomocí pseudo prvního řádu. Kinetika prvního řádu je založena na předpokladu, že rychlost reakce je úměrná koncentraci výchozí látky v roztoku. Toto dobře platí pro fotokatalytické reakce v homogenním uspořádání. Pokud je tento předpoklad použit pro heterogenní katalytické reakce, zpravidla popisuje průběh reakce, přesto, že koncentrace substrátu by měla odrážet koncentraci na povrchu katalyzátoru a nikoliv v roztoku (cit.<sup>16,19–22,53</sup>). Možným vysvětlením je, že reakce probíhá ve skutečnosti v difuzním režimu. Jinými slovy, koncentrace na povrchu se vždy blíží takřka nule, substrát díky vysoké reaktivitě povrchových species reaguje prakticky okamžitě po dosažení povrchu. Rychlost difuze je pak úměrná koncentraci substrátu v roztoku, a proto jsou běžně pozorovány lineární závislosti mezi rychlostí reakce a koncentrací oxidované sloučeniny. Tato skutečnost je v přímém rozporu s tím, že prakticky ve všech textech se uvádí, že reakce jsou vedeny výhradně v kinetickém režimu.

Uplatnění transportu hmoty souvisí i s přenosem aktivních forem vznikajících po dopadu světla na povrch fotokatalyzátoru dostupný pro fotony<sup>71,73,79,81,82</sup>. Jak jsme již uvedli, většina jeho vnitřní struktury se nalézá mimo oblast dopadu fotonů (platí především v případě katalyzátorů s vysokým specifickým povrchem). Vznikající aktivní formy difundují vnitřní strukturou materiálu až do okamžiku svého zániku nebo účasti v chemické reakci. Je zřejmé, že difuzní parametry se liší pro jednotlivé fotokatalyzátory. Reakce probíhající v difuzním režimu jsou z hlediska porovnání kinetických parametrů neporovnatelné, pokud k nim přistupujeme jako k reakcím vedeným v přísně kinetickém režimu. Nutno podotknout, že práce, které by se zaměřily na popis vyhodnocení efektivních difuzních koeficientů v případě katalyzátorů na bázi fotoaktivních polovodičů se prakticky nevyskytují.

Kinetická data, která bychom mohli považovat za obecněji platná, nezískáme ovšem ani v případě použití kinetiky L-H typu, která považuje povrchovou reakci za krok určující rychlost<sup>69,74,78</sup>. V některých případech pozorujeme odpovídající (z pohledu standardní heterogenní katalýzy) korelaci mezi rychlostí fotokatalytické reakce

\* Možností je využít deuterovaná rozpouštědla, ve kterých je např. střední doba zániku singletního kyslíku až 100x delší než v běžných rozpouštědlech<sup>31</sup>

a velikostí specifického povrchu, a to v případě, že reakce je omezena difuzí nebo povrchovou reakcí<sup>83</sup>. Ovšem v převažující většině případů není rozsah specifického povrchu fotokatalyzátoru přímo úměrný velikosti rychlostní konstanty. K tomu dochází pouze tehdy, je-li povrch dosažitelný pro fotony s odpovídající vlnovou délkou takřka identický s celkovým specifickým povrchem, tedy u fotokatalyzátorů s nízkým podílem mezopórů a s nulovým příspěvkem mikropórů. Je typické, že aktivní materiál s povrchem 20x vyšším vykazuje několikanásobně nižší fotoaktivitu než vzorek takřka výhradně obsahující jen široké transportní póry. Ovšem ani toto není vždy pravidlem při konečném zhodnocení projevů reakce, protože, jak jsme již dokumentovali, „ve hře“ je mnoho dalších participujících jevů, které se ve výsledné fotoaktivitě odrážejí.

Dále je třeba zdůraznit, že reakční řád vzhledem k fotonům (mají vlnový i částicový charakter) není přesně nula, jak bývá zjednodušeně užíváno. To znamená, že koncentrace fotonů zachycených na povrchu má význam, což opět znevýhodňuje fotokatalyzátory s vysokým povrchem. Vlnová délka fotonového toku související s energií zakázaného pásu běžných polovodičů TiO<sub>2</sub> je přibližně o jeden řád vyšší než je průměr pórů mezoporézní fotokatalyticky aktivní hmoty. Fotonový tok není nikdy ideálně kolmý k povrchu katalyzátoru a úloha odrazu a rozptylu světla se zpravidla přeceňuje. Stejně tak není nikdy ideální porézní struktura, která je u běžných i speciálních materiálů vždy velmi vzdálena od ideální představy kolmých, neporušených cylindrických nebo štěrbinových pórů. Skutečností je spíše velké množství přerušení spojnic a vedlejších cest, které neumožňují efektivní průnik světelného paprsku do vnitřní struktury katalyzátoru<sup>62–64,73</sup>. Výsledkem je obrovské množství bezprostředních kolizí fotonů s povrchem, velká disipace energie a vznik excitovaných aktivních forem. Jen velmi malá část z nich se však nakonec účastní chemické reakce, o čemž svědčí výrazně nízké kvantové výtěžky tohoto typu reakcí (obvykle mezi 0,01 až 0,9 %). Je zřejmé, že při porovnávání dvou, byť velmi příbuzných fotokatalyzátorů, nelze počítat s jejich identickým vnitřním uspořádáním, které může souviset například s odlišným počtem rekombinačních center, odlišnou vnitřní porézní strukturou, velikostí částic, atd., navzdory shodnému krystalickému složení a podobné velikosti specifického povrchu.

## 5. Závěr

Pro název našeho příspěvku jsem zvolili otázku: Lze objektivně srovnávat aktivitu heterogenních fotokatalyzátorů v kapalné fázi? Odpovědí, kterou jsme se snažili formou úvah nalézt, je: NELZE. Jak bylo uvedeno, důvodů je velmi mnoho. Nalézají se jak na straně fotoaktivního materiálu, tak dílem i na straně typického modelového reaktantu. Proto je standardizace těchto procesů spíše problematická. Výsledkem měření nemohou být data s obecnější platností. Pouze jakési srovnání, že fotokatalyzátor A z připravené série je aktivnější než fotokatalyzátor B.

Hlubší interpretace důvodů vyžaduje velmi striktní modelové uspořádání, např. užití fotonických monokrystalů, možná i přísně monodisperzního materiálu, a dále selektivní zhášec některé z generovaných povrchových aktivních forem, namísto modelového reaktantu. Tento přístup je však zcela výjimečný a z praktického hlediska neschůdný.

*Autoři si dovoľují poděkovat Ministerstvu průmyslu a obchodu ČR za finanční podporu projektu Recheba FR-TII/065. SH dále děkuje Fakultě životního prostředí UJEP v Ústí nad Labem za poskytnutou technickou podporu při vybavení Laboratoře heterogenních fotokatalytických procesů (Interní podpora IGA).*

## LITERATURA

- Grzechulska-Damszel J., Mozia S., Morawski W.: *Catal. Today* 156, 295 (2010).
- Zarei M., Khataee R., Ordikhani-Seyedlar R., Fathini M.: *Electrochim. Acta* 55, 7259 (2010).
- Bansal P., Singh D., Sud D.: *Rev. Envi. Sci. BioTechnol.* 9, 87 (2010).
- Soutsas K., Karayannis V., Poulis I., Riga A., Ntampogliotis K., Spiliotis X., Papapolymerou G.: *Desalination* 250, 345 (2010).
- Zlamal M., Krysa J., Jirkovsky J.: *Catal. Lett.* 133, 160 (2009).
- Mozia S., Morawski A.W., Toyoda M., Inagaki M.: *Desalination* 241, 97 (2009).
- Konstantinou I. K., Albanis T. A.: *Appl. Catal., B* 49, 1 (2004).
- Zita J., Krysa J., Mills A.: *J. Photochem. Photobiol., A* 203, 119 (2009).
- Chen F., Xie Y., Zhao J., Lu G.: *Chemosphere* 44, 1159 (2001).
- Goncalves M. S. T., Oliveira-Campos A. M. F., Pinto E. M. M. S., Plasencia P. M. S., Queiroz M. J. R. P.: *Chemosphere* 39, 781 (1999).
- Tanaka K., Padermpole K., Hisanaga T.: *Water Res.* 34, 327 (1999).
- Lachheb H., Puzenat E., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Guillard C., Herrmann J. M.: *Appl. Catal., B* 39, 75 (2002).
- Zhu Ch., Wang L., Kong L., Yang X., Wang L., Zheng S., Chen F., MaiZhi F., Zong H.: *Chemosphere* 41, 303 (2000).
- Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W.: *Catal. Today* 49, 1 (2004).
- Likodimos V., Dionysiou D., Falaras P.: *Rev. Envi. Sci. BioTechnol.* 9, 87 (2010).
- Ohtani B.: *Chem. Lett.* 37, 216 (2008).
- Bernardini C., Cappelletti G., Dozzi M. V., Selli E.: *J. Photochem. Photobiol., A* 211, 185 (2010).
- Rajeshwar K., Osugi M. E., Chanmanee W., Chenthamarakshan C. R., Zaroni M. V. B., Kajitvichyanukul P., Krishnan-Ayer R.: *J. Photochem. Photobiol., C, Photochem. Rev.* 9, 171 (2008).
- Herrmann J. M.: *J. Photochem. Photobiol., A* 216, 85

- (2010).
20. Herrmann J. M.: *Appl. Catal.*, B 99, 461 (2010).
  21. Emeline A. V., Ryabchuk V. K., Serpone N.: *J. Phys. Chem.*, B 109, 18515 (2005).
  22. Ollis D. F.: *Top. Catal.* 35, 217 (2005).
  23. Das S. K., Bhunia M. K., Bhaumik A.: *Dalton Trans.* 39, 4382 (2010).
  24. Kment S., Kmentova H., Kluson P., Krysa J., Hubicka Z., Cirkva V., Gregora I.: *J. Colloid Interface Sci.* 348, 198 (2010).
  25. Bosc F., Ayrat A., Keller N., Keller V.: *J. Solar Ener. Eng.* 130, 1 (2008).
  26. Duncan W. R., Prezhdo O. V.: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 58, 143 (2007).
  27. Wei X., Xie T., Xu D., Zhao Q., Pang S., Wang D.: *Nanotechnology* 19, 1 (2008).
  28. Katoh R., Furube A., Yamanaka K., Morikawa T.: *J. Phys. Chem. Lett.* 1, 3261 (2010).
  29. Kment S., Kluson P., Drobek M., Kuzel R., Kohout M., Hubicka Z.: *Thin Solid Films* 517, 5274 (2009).
  30. Kluson P., Drobek M., Kalaji A., Karaskova M., Rakusan J.: *Res. Chem. Intermed.* 35, 103 (2009).
  31. Kluson P., Drobek M., Kalaji A., Zarubova S., Rakusan J.: *J. Photochem. Photobiol.* 199, 267 (2008).
  32. Drobek M., Kluson P., Kalaji A., Krejčíková S., Krysa J., Cajthaml T., Rakušan J.: *Appl. Catal.*, B 80, 321 (2008).
  33. Kluson P., Drobek M., Strask T., Krysa J., Rakusan J., Karaskova M.: *J. Mol. Catal.*, A 272, 213 (2007).
  34. Kluson P., Luskova H., Solcova O., Matejova L., Cajthaml T.: *Mater. Lett.* 61, 2931 (2007).
  35. Kluson P., Cajthaml T., Kalaji M.: *Chem. Biochem. Eng. Quart.* 17, 183 (2003).
  36. Pelentridou K., Stathatos E., Lianos P., Drakopoulos V.: *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10, 6093 (2010).
  37. Zukalova M., Kalbac M., Kavan L., Exnar I., Haeger A., Gratzel M.: *Progr. Solid State Chem.* 33, 253 (2005).
  38. Di Fonzo F., Casari C. S., Russo V., Brunella M. F., Li Bassi A., Bottani C. E.: *Nanotechnology* 20, 1 (2009).
  39. Kandiel T.A., Dillert R., Feldhoff A., Bahnemann D.W.: *J. Phys. Chem.*, C 114, 4909 (2010).
  40. Ohtani B., Mahaney O.O.P., Amano F., Murakami N., Abe R.: *J. Adv. Oxid. Technol.* 13, 247 (2010).
  41. O'Rourke Ch., Mills A.: *J. Photochem. Photobiol.*, A 216, 261 (2010).
  42. Aguiar C., Angelo J., Madeira L.M., Mendes A.: *Catal. Today* 151, 77 (2010).
  43. Qin X., Jing L., Tian G., Qu Y., Feng Y.: *J. Hazard. Mater.* 172, 1168 (2009).
  44. Du P., Bueno-Lopez A., Verbaas M., Almeida A.R., Makkee M., Moulijn J.A., Mul G.: *J. Catal.* 260, 75 (2008).
  45. Mikula M., Brezova V., Ceppan M., Pach L., Karpinsky L.: *J. Mat. Sci. Lett.* 14, 615 (1995).
  46. Zhang Y., Wang D., Pang S., Lin Y., Jiang T., Xie T.: *Appl. Surf. Sci.* 256, 7217 (2010).
  47. Amano F., Yasumoto T., Mahaney O. O. P., Uchida S., Shibayama T., Terada Y., Ohtani B.: *Top. Catal.* 53, 455 (2010).
  48. Amano F., Yasumoto T., Shibayama T., Uchida S., Ohtani B.: *Appl. Catal.*, B 89, 583 (2009).
  49. Kang X., Chen Sh.: *J. Mater. Sci.* 45, 2696 (2010).
  50. Chen J., Hua Z., Yan Y., Zakhidov A., Baughman R. H., Xu L.: *Chem. Commun.* 46, 1872 (2010).
  51. Chung S. L., Wang C. M.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 57, 76 (2011).
  52. Ismail A. A., Kandiel T. A., Bahnemann D. W.: *J. Photochem. Photobiol.*, A 216, 183 (2010).
  53. Ohtani B., Ogawa Y., Nishimoto S.: *J. Phys. Chem.*, B 101, 3746 (1997).
  54. Soler-Illia G. J., Sanchez C., Lebeau B., Patarin J.: *Chem. Rev.* 102, 4093 (2002).
  55. Kluson P., Kacer P., Cajthaml T., Kalaji M.: *J. Mater. Chem.* 11, 644 (2001).
  56. Kluson P., Luskova H., Cajthaml T., Solcova O.: *Thin Solid Films* 495, 18 (2006).
  57. Deiana Ch., Fois E., Coluccia S., Martra G.: *J. Phys. Chem.*, C 114, 21531 (2010).
  58. Bartkova H., Kluson P., Bartek L., Drobek M., Cajthaml T., Krysa J.: *Thin Solid Films* 515, 8455 (2007).
  59. Kment S., Kluson P., Stranak V., Virostko P., Krysa J., Hubicka Z.: *Acta* 54, 3352 (2009).
  60. Kluson P., Morozova M., Solcova O., Zlamal M., Krysa J., Kment S. and Steck T.: *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 52, 398 (2009).
  61. Kment S., Hubicka Z., Kluson P., Krysa J., Kmentova H., Olejnicek J., Slater M., Jastrabik L.: *Catal. Today* 161, 8 (2011).
  62. Ikeda S., Sugiyama N., Murakami S., Kominami H., Kera Y., Noguchi H., Uosaki K., Torimoto T., Ohtani B.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5, 778 (2003).
  63. Ryabchuk V.: *Int. J. Photoenerg.* 6, 95 (2004).
  64. Waldner G., Krysa J.: *Electrochim. Acta* 50, 4498 (2005).
  65. Novotna P., Krysa J., Maixner J., Kluson P., Novak P.: *Surf. Coat. Technol.* 204, 2570 (2010).
  66. Sun C. H., Liu L. M., Selloni A., Lu G. Q., Smith S. C.: *J. Mater. Chem.* 20, 10319 (2010).
  67. Satuf M. L., Brandi R. J., Cassano A. E., Alfano O. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 6643 (2005).
  68. Hirakawa T., Daimon T., Kitazawa M., Ohguri N., Koga Ch., Negishi N., Matsuzawa S., Nosaka Y.: *J. Photochem. Photobiol.*, A 190, 58 (2007).
  69. Li Puma G., Salvado-Estivill I., Obee T. N., Hay S. O.: *Sep. Purif. Technol.* 67, 226 (2009).
  70. Mladenova D., Dushkin C., Li Puma G.: *J. Adv. Oxid. Technol.* 11, 477 (2008).
  71. Torimoto T., Aburakawa Y., Kawahara Y., Ikeda S., Ohtani B.: *Chem. Phys. Lett.* 392, 220 (2004).
  72. Dutta S., Parsons S. A., Bhattacharjee C., Jarvis P., Datta S., Bandyopadhyay S.: *Chem. Eng. J.* 155, 674 (2009).
  73. Jarandehi A., Golpayegani M. K., De Visscher A.:

- Appl. Catal., B 84, 65 (2008).
74. Li Y., Sun S., Ma M., Ouyang Y., Yan W.: Chem. Eng. J. 142, 147 (2008).
  75. Sleiman M., Vildozo D., Ferronato C., Chovelon J. M.: Appl. Catal., B 77, 1 (2007).
  76. Serpone N.: J. Adv. Oxid. Technol. 10, 111 (2007).
  77. Mehrotra K., Yablonsky G. S., Ray A. K.: Ind. Eng. Chem. Res. 42, 2273 (2003).
  78. Serrano B., De Lasa H.: Chem. Eng. Sci. 54, 3063 (1999).
  79. Mills A., Wang J., Ollis D. F.: J. Phys. Chem., B 110, 14386 (2006).
  80. Ollis D. F.: J. Phys. Chem., B 109, 2439 (2005).
  81. Murzin D. Y.: React. Kinet. Catal. Lett. 89, 277 (2006).
  82. Emeline A. V., Ryabchuk V., Serpone N.: J. Photochem. Photobiol., A 133, 89 (2000).
  83. Kavan L., Gratzel M., Gilbert S. E., Klemenz C., Scheel H. J.: J. Am. Chem. Soc. 118, 6716 (1996).

**P. Klusoň<sup>a</sup>, S. Hejda<sup>b</sup>, L. Koudelková<sup>b</sup>, M. Hejdo-  
váb, and J. Krýsa<sup>c</sup>** (<sup>a</sup> *Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic,*  
<sup>b</sup> *Faculty of Environment, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem,* <sup>c</sup> *Faculty of Chemical Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Is It Possible to Compare Activities of Heterogeneous Photocatalysts in Aqueous Phase?**

A vast number of papers claim that the extraordinary shape or ordered nanostructures of photocatalyst particles account for the observed activity, which is different from the ordinary photocatalyst particles. The very high uniformity and alignment of nanoparticles may even reduce their photocatalytic activity due to increasing numbers of interparticle barriers acting as efficient recombination centers whenever an excited electron passes over. Titania shows a high activity in reducing oxygen under photoirradiation. This is due to its ability to drive oxidation using positive holes and intermediate species produced by them. These intermediates (mainly hydroxyl radicals, superoxide anion radicals, hydroperoxy radicals, hydrogen peroxide, and singlet oxygen), which vary depending on the structural features of an individual photocatalyst, diffuse into the internal structure of the catalyst. However, the short lifetimes of these species make it difficult to determine the extent of their participation in the actual photocatalytic reaction. The authors are confident that general conclusions cannot be made except for a few particular cases when catalysts, are produced with the intention of focusing just on a single structural variable. Kinetic data are always related to a chosen internal standard and cannot be extended to another model reactant.