

VLIV ADSORPCE POLUTANTŮ NA RYCHLOST JEJICH FOTOKATALYTICKÉ DEGRADACE

KAMILA BEZDĚKOVÁ a MICHAL VESELÝ

Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
e-mail: bezdekova@fch.vutbr.cz

Došlo dne 5.II.2002

Klíčová slova: fotokatalýza, degradace, TiO₂, sol–gel, adsorpce

Obsah

1. Úvod
 - 1.1. Oxid titaničitý
 - 1.2. Aplikace fotokatalyzátoru TiO₂
2. Kinetika fotokatalytických reakcí
 - 2.1. Mechanismus Langmuira a Hinshelwooda
3. Adsorpce organických polutantů
4. Používané sorbenty
 - 4.1. Oxid křemičitý
 - 4.2. Oxid hlinitý
 - 4.3. Aktivní uhlí
 - 4.4. Zeolity
5. Metody přípravy systému sorbent–fotokatalyzátor
 - 5.1. Proces sol–gel
 - 5.2. Příprava TiO₂ hydrolyzou TiCl₄
 - 5.3. Suspenze TiO₂
 - 5.4. Zapouzdření TiO₂ v zeolitu
6. Charakteristika fotochemických reakcí
 - 6.1. Kvantový výtěžek
 - 6.2. Relativní účinnost fotonů
7. Závěr

1. Úvod

Odstraňování organických polutantů z odpadních vod a ovzduší představuje vzhledem k rozmachu průmyslu velice aktuální problém. Doposud používané metody jako adsorpce, spalování, extrakce, membránová separace apod. často jednoduše přenášejí polutant z jedné fáze do jiné, trvalé odstranění je však problémem^{1,2}.

Fotochemické reakce, konkrétně využití záření s vhodnou vlnovou délkou a příslušného polovodiče jako fotokatalyzátoru, vedou k redoxnímu odbourávání látek organických i anorganických. Výhodami těchto reakcí je práce při laboratorní teplotě, tlaku, využití vzdušného kyslíku jako oxidantu, relativně široké použití a v neposlední řadě práce bez přídavku rozpouštědel. Dominantní postavení mezi práškovými fotokatalyzátory (ZnO, SnO₂, WO₃, ZnS, CdS) připadá fotoaktivním polovodičům na bázi TiO₂.

Problematikou fotokatalytických degradačních reakcí však stále zůstává jejich relativně nízká rychlost. Řešením by mo-

hlo být dopování částic oxidu titaničitého kovy, např. platinou a rovněž zvýšení koncentrace degradovaného substrátu na povrchu TiO₂ prostřednictvím vhodného sorbentu, který nevykazuje fotoaktivitu (kap. 3.).

1.1. Oxid titaničitý

Oxid titaničitý TiO₂ má vlastnosti vhodné k použití ve fotokatalytických reakcích: vysoká účinnost, fotostabilita, biologická nezávadnost, nerozpustnost ve vodě a nízká cena.

Jeho katalytická aktivita je dána především velikostí jeho částic, povrchovou plochou, schopností adsorbovat látky, distribucí pórů, krystalickou formou. Odlišnosti tří modifikací souvisejí s fázovými tepelnými přeměnami. Dvě ze tří modifikací TiO₂, rutil a anatas (šířka zakázaného pásu je pro rutil 3,02 eV a pro anatas 3,2 eV), patří mezi fotokatalyticky nejvíce používané, přičemž anatas vykazuje nejvyšší fotokatalytickou aktivitu. Vzhledem k šířce zakázaného pásu je TiO₂ polovodič, který absorbuje UV-A oblast slunečního spektra.

Není ovšem využíván pouze k částečné či totální mineralizaci látek, ale také k jejich syntézám³. Fotokatalytické reakce nejsou specifické, lze je využít k degradaci širokého spektra látek. Mezi organické sloučeniny, které byly fotokatalýzou úspěšně mineralizovány ve vodných roztocích, patří např. fenol^{4–8}, chlorované deriváty fenolu^{9–12}, nitroderiváty^{13–16} a amidoderiváty¹⁴.

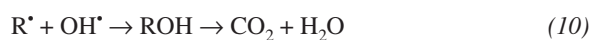
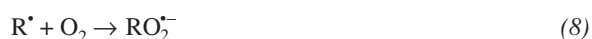
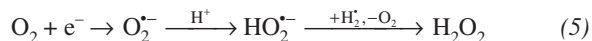
Ozařováním částic TiO₂ UV zářením s vlnovou délkou pod 400 nm dochází v polovodiči ke generaci páru elektron/díra (e_{cb}^- / h_{vb}^+)



Vznikající částice mohou reagovat navzájem



nebo s částicemi adsorbovanými na povrchu polovodiče, což vede ke vzniku různých radikálů



Nerovnovážná distribuce elektronů a děr způsobuje re-

dukční nebo oxidační procesy s adsorbovanými částicemi nebo povrchovými skupinami na TiO_2 .

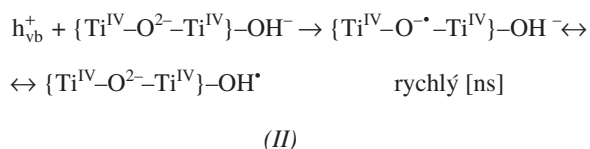
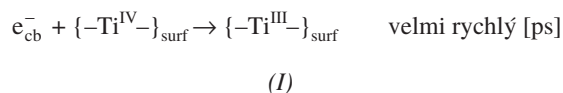
Řídící silou pro heterogenní transfer elektronu je rozdíl energií mezi vodivostním pásem polovodiče a redukčním potenciálem akceptorního redox páru¹³, obecně A/A^- .

$$\Delta E = E_{cb} - E_{A/A^-} \quad (11)$$

Ve vodných provzdušňovaných suspenzích fotogenerované elektrony ochotně reagují s povrchově adsorbovaným molekulárním kyslíkem za vzniku superoxidového radikálu (5), z něhož vzniká následnými reakcemi peroxid vodíku¹⁷.

Pozitivní díry jsou zachyceny na povrchu polovodiče, kde reagují buď s povrchově vázanými molekulami vody nebo hydroxidovými ionty sorbovanými na částici za vzniku hydroxylových radikálů (rovnice 3, 4); o těchto se předpokládá, že jsou hlavními reakčními částicemi. Na povrchu polovodičové částice tak probíhají redukční a oxidační pochody. Celkový objem vrstvy separace náboje (oblast, kde se účinně separují elektrony a díry) je pro fotokatalyzátor dané kvality tím vyšší, čím menší jsou jeho částice. Elektrony a díry snadněji dosáhnou povrchu v době svého života, jestliže je jejich střední volná difuzní dráha větší než průměr částic. Snahou je tedy připravovat polovodičové fotokatalyzátory koloidních rozměrů, což ovšem s sebou nese problémy s jejich odstraňováním.

Přítomnost povrchově adsorbovaných radikálů OH^\bullet je obtížně experimentálně prokazatelná z důvodu krátké doby života těchto částic ve vodném prostředí, nicméně experimenty „spin-trapping“ s koloidním oxidem titaničitým ozařovaným UV zářením prokázaly přítomnost volných radikálů generovaných pravděpodobně reakcemi hydroxylových radikálů¹⁸. Tyto částice nemigrují daleko od povrchových aktivních center a reakce radikálů s molekulami organického substrátu probíhají buď na povrchu TiO_2 nebo ve vzdálenosti několika atomů od povrchu^{19,20}. Síly působící mezi adsorbovaným radikálem OH^\bullet a iontem Ti^{IV} totiž brání radikálům OH^\bullet migrovat z povrchu oxidu titaničitého (schéma I, II).



Děje probíhající na povrchu částice TiO_2 jsou bezpochyby velice ovlivňované adsorpcí, a tedy povrchovým nábojem, který je dán hodnotou pH roztoku.

1.2. Aplikace fotokatalyzátoru TiO_2

Nejčastější aplikace fotokatalyzátoru spočívá ve vytvoření jeho suspenze ve vodném roztoku mineralizované látky. Vzhledem k nutnosti odstraňování polovodičových částic ze suspenze po reakci (opětovné použití fotokatalyzátoru) je snahou imobilizovat fotokatalyzátor na různé nosiče, což ovšem také

vede ke snížení jeho specifického povrchu, a tedy ke snížení účinnosti reakce.

Materiály sloužící jako nosiče fotokatalyzátoru jsou velmi různorodé, např. oxid křemičitý SiO_2 , a to v různé formě (písek, deska, síť), aktivní uhlí, zeolity, oxid hlinitý Al_2O_3 , polyethylenový film, teflon (viz kap. 3.).

Krátkou zmínku si rovněž zaslouží možnost využití slunečního záření pro degradaci látek. Slunce dodává 0,2–0,3 molu fotonů $\cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. V podstatě se používají dva typy reaktorů, a to nejčastěji v oblastech USA, Španělska, Portugalska a Austrálie²¹, kde jsou pro tyto systémy vhodné klimatické podmínky.

2. Kinetika fotokatalytických reakcí

Fotokatalytické degradace organických látek probíhající v jejich vodných roztocích v přítomnosti polovodiče coby fotokatalyzátoru jsou reakce heterogenní. Jde o reakce uskutečňující se na fázovém rozhraní roztok organické látky – tuhý TiO_2 . Tyto procesy se často popisují kinetickým modelem Langmuira a Hinshelwooda (model L–H); a jejich mechanismus je obdobný mechanismu katalytického cyklu²².

2.1. Mechanismus Langmuira a Hinshelwooda

Model vychází z předpokladů, že při rovnováze je počet adsorpčních míst konstantní, na jedno adsorpční místo se váže pouze jedna molekula substrátu, nedochází k žádnému ireverzibilnímu blokování adsorpčního místa a rychlost adsorpce je vyšší než následná chemická reakce²⁰.

Fotokatalytická oxidace organických sloučenin na povrchu ozařovaného polovodiče může probíhat čtyřmi způsoby²³:

- i) mezi dvěma adsorbovanými částicemi,
- ii) mezi radikálem v roztoku a adsorbovaným substrátem,
- iii) mezi radikálem vázaným na povrchu částice a substrátem v roztoku,
- iv) mezi částicemi v roztoku.

O způsobu reakce rozhoduje chemická povaha reagujících částic, resp. jejich schopnost adsorpce na povrchu fotokatalyzátoru. V případě použití sorbentu se předpokládá, že reakce probíhá na povrchu polovodiče.

Pokud se průběh závislosti rovnovážného množství látky adsorbované určitým množstvím adsorbentu na koncentraci látky (adsorpční isoterma) podobá Langmuirově adsorpční isotermě, je mechanismus typu L–H (cit.²⁴).

Rychlost fotokatalytické degradace organických látek na povrchu TiO_2 polovodiče v přítomnosti kyslíku pak může být dobře popsána modifikovanou rovnicí L–H

$$r = k \Theta_{\text{O}_2} \Theta \quad (12)$$

kde r je rychlost reakce, Θ_{O_2} frakce povrchu katalyzátoru obsazená kyslíkem a Θ frakce povrchu obsazená substrátem.

Selektivní adsorpce substrátu na centrech $\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{OH}$ lze popsat vztahem

$$\Theta = \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (13)$$

kde K je adsorpční konstanta substrátu a c jeho koncentrace.

Podobným vztahem lze vyjádřit i adsorpce kyslíku, jehož

Tabulka I
Kinetické mechanismy oxidačních reakcí²⁵

Mechanismus	Kinetická rovnice	Lineární tvar rovnice
Marsův-van Krevelenův	$r = \frac{k_{\text{ox}}k_{\text{red}}P_{\text{O}_2}''P_{\text{R}}''}{k_{\text{ox}}P_{\text{O}_2}'' + k_{\text{red}}P_{\text{R}}''}$	$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_{\text{red}}P_{\text{R}}''} + \frac{1}{k_{\text{ox}}P_{\text{O}_2}''}$
Stavově ustálená adsorpce	$r = \frac{k_{\text{ox}}k_{\text{red}}P_{\text{O}_2}''P_{\text{R}}''}{k_{\text{ox}}P_{\text{O}_2}'' + a k_{\text{red}}P_{\text{R}}''}$	$\frac{1}{r} = \frac{1}{k_{\text{red}}P_{\text{R}}''} + \frac{a}{k_{\text{ox}}P_{\text{O}_2}''}$
Eleyův-Ridealův	$r = \frac{kK_{\text{O}_2}''P_{\text{O}_2}''P_{\text{R}}''}{1 + K_{\text{O}_2}''P_{\text{O}_2}''}$	$\frac{1}{r} = \frac{1}{kP_{\text{R}}''} \left(1 + \frac{1}{K_{\text{O}_2}''P_{\text{O}_2}''} \right)$
Langmuirův-Hinshelwoodův (jeden typ aktivních center)	$r = \frac{kK_{\text{O}_2}''K_{\text{R}}''P_{\text{O}_2}''P_{\text{R}}''}{(1 + K_{\text{O}_2}''P_{\text{O}_2}'' + K_{\text{R}}''P_{\text{R}}'')^2}$	nemá lineární formu, r prochází maximem, které odpovídá hodnotě $k/4$
Langmuirův-Hinshelwoodův (dva typy aktivních center)	$r = \frac{kK_{\text{O}_2}''K_{\text{R}}''P_{\text{O}_2}''P_{\text{R}}''}{(1 + K_{\text{O}_2}''P_{\text{O}_2}'')(1 + K_{\text{R}}''P_{\text{R}}'')}$	$\frac{1}{r} = \frac{1}{kK_{\text{O}_2}''K_{\text{R}}''} (K_{\text{O}_2}'' + 1/P_{\text{O}_2}'')(K_{\text{R}}'' + 1/P_{\text{R}}'')$

Pozn.: r je rychlost reakce, k je rychlostní konstanta, k_{ox} , k_{red} jsou rychlostní konstanty oxidace, resp. redukce, K_{O_2} a K_{R} jsou adsorpční koeficienty O_2 a R, R je oxidující se látka, a je stechiometrický koeficient.

koncentrace v průběhu reakce zůstává konstantní, a tudíž ji lze zahrnout do konstanty k' . Diferenciální rovnice změny koncentrace látky v průběhu fotodegradace má po úpravách tvar

$$r = -\frac{dc}{dt} = k' \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (14)$$

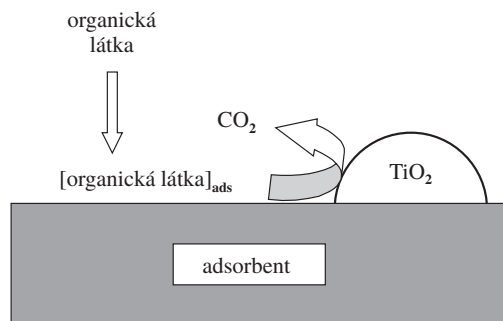
Kromě zmiňovaného mechanismu L–H se používají pro popis fotodegradací reakcí další mechanismy²⁵. Mechanismus Mars-van Krevelena se týká oxidačně-redukčních dějů na povrchu katalyzátoru. Pevná látka se chová jako „mezireaktant“, anionty kyslíku na jejím povrchu jsou oxidujícími částicemi, které jsou regenerovány plynným kyslíkem. Mechanismus Eleyův-Ridealův popisuje reakce mezi adsorbova-

ným kyslíkem a plynným reaktantem R. Pro všechny tlaky P_{R} zůstává rychlost reakce prvního řádu vzhledem k R. V některých případech je nutno tento mechanismus využít v kombinaci s modelem L–H pro výpočet kinetických dat v určitých oblastech tlaků, např. při fotokatalytické degradaci plynného propan-2-olu na ZnO nebo oxidu uhelnatého na TiO_2 (cit.²⁴). V případě modelu L–H se rozlišují dva případy, rozdíl spočívá v tom, zda jsou reaktanty adsorbované na stejných typech aktivních center nebo na rozdílných. Poslední z uvedených modelů označovaný jako model SSA (stationary – state adsorption) je založen na oxidačně-redukční reakci adsorbované fáze.

3. Adsorpce organických polutantů

Částice TiO_2 (polární, amfoterní) mají obvykle nízkou schopnost adsorbovat organické polutanty²⁶, a tudíž se organické látky, označované jako terčové, vyskytují v nízkých koncentracích (ppm) na adsorpčních centrech fotokatalyzátoru, kde samotná degradace probíhá²⁷. Lze tedy předpokládat, že rychlost fotodekompozice polutantů bude malá. Možnou strategií zvýšení rychlosti fotodegradace je použití adsorbentů jako nosičů pro TiO_2 ; ty zajišťují vysokou koncentraci terčové látky v okolí fotokatalyzátoru TiO_2 (obr. 1). Mezi používané adsorbenty patří aktivní uhlí^{26,28}, oxid křemičitý a hlinitý^{29–31} a zeolity^{26,29,32}.

Terčová sloučenina musí být výhradně adsorbovaná na sorbentním nosiči a dále musí být rychle oxidovaná fotokatalyzátorem. Volba nosiče je velice důležitá. Pokud je totiž



Obr. 1. Reakční model fotoindukované mineralizace látky na systému sorbent– TiO_2 (cit.³³)

adsorpce substrátu na něj příliš silná, nevede to ke zvýšení rychlosti fotodekompozice a adsorpce látky je zodpovědná za snížení koncentrace. V případě zanedbatelné adsorpce zase nedochází ke zvýšení koncentrace substrátu v blízkosti katalyzátoru, a tedy ani ke zrychlení reakce.

Rychlost fotokatalytického degradačního procesu, při kterém dochází k dekompozici molekul adsorbované látky, není pro většinu látek výrazně ovlivněna aktuálním umístěním molekul, tj. tím, zda se molekuly nachází v roztoku, na povrchu katalyzátoru nebo na povrchu jiného inertního nosiče. Vysoká rychlost výměny molekul sloučeniny může být příčinou rychlého „zásobení“ reaktivního povrchu molekulami degradované látky. Ke vzrůstu fotoaktivity dochází vlivem zvýšení adsorpce organické látky na povrch fotokatalyzátoru, zvětšení povrchové plochy na nosič ukotvených polovodičových částic a v případě zeolitů také vlivem účinnější separace fotogenerovaných elektronů a děr elektrickým polem mřížky zeolitů.

Důležitým parametrem je velikost částic nosiče; menší částice nosiče umožňují TiO_2 lépe se dispergovat na jejich povrchu. Při kalcinaci fotokatalyzátoru, tj. fáze jeho přípravy procesem sol–gel, je tak omezeno sintrování částic. Částice fotokatalyzátoru jsou tedy menší ve srovnání s fotokatalyzátorem, při jehož přípravě nebyl nosič použit. Ovšem se zmenšováním částic nosiče se objevují problémy se separací fotokatalyzátoru.

4. Používané sorbenty

4.1. Oxid křemičitý

Oxid křemičitý je často používaný, jeho mřížka nemá náboj a patří mezi polární sorbenty³³. Vzniká vysrážením gelu kyseliny křemičité z roztoku křemičitanu sodného přidávkem HCl. Velikost pórů bývá 5–20 nm a dá se regulovat podmínkami zpracování.

Substrátem často studovaným fotokatalytickou degradací jsou barviva. Použitím fotokatalyzátoru obsahujícího adsorbent (SiO_2) lze dosáhnout výrazného urychlení reakce, jak dokazuje fotodegradace Rhodaminu-6G (R-6G) (cit.³⁴). Oxid titaničitý není vzhledem ke svým vlastnostem schopen je sorbovat na svém povrchu na rozdíl od oxidu křemičitého. Rychlost dekompozice závisí na poměru zastoupení jednotlivých oxidů ve fotokatalyzátoru ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$), při hodnotě 30/70 je reakce třikrát rychlejší v porovnání se samotným TiO_2 (komerční označení Degussa).

Oxid křemičitý působící jako sorbent ovlivňuje i rychlost degradace fenolu³³. Příčinou se zdá být existence fáze TiOSi na rozhraní $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, která má vlastnosti silných kyselin. Rychlostní konstanta pro degradaci fenolu v přítomnosti samotného TiO_2 je $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, pro systém $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ je $6,7 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Ze skupiny ketonů byla studována fotodekompozice acetofenonu³³. V rámci této studie byl zkoumán i vliv použitého alkoholu při přípravě fotokatalyzátoru. Alkohol sloužící jako část rozpouštědla se zúčastňuje výměny ligandů při procesu sol–gel a ovlivňuje difúzi pozitivně nabitých částic $\text{Ti}(\text{OH})_x(\text{OR})_y^{n+}$. Poněvadž methanol je polárnější a má menší viskozitu než pentan-2-ol, hydrolyza a difúze probíhají lépe a částice TiO_2 jsou větší než v prostředí pentan-2-olu. Během tepelného

zpracování sice dochází ke zvětšení částic, ale jejich konečná velikost je dána především jejich velikostí v koloidu. Zvýšení fotoaktivity samotného TiO_2 od methanolu k pentan-2-olu svědčí o tom, že fotoaktivita je úměrná poklesu velikosti krystalů, a to pravděpodobně z důvodu větší řídicí síly pro přenos náboje, který byl excitován v částicích oxidu. Alkohol ovlivňuje nejenom velikost částic, ale i krystalickou strukturu připraveného oxidu titaničitého. Rozdíl v množství odbouraného acetofenonu při použití samotného TiO_2 a v přítomnosti adsorbentu činí okolo 25 %, pokud byl použit při přípravě methanol a ethanol. Pro propan-2-ol, butan-1-ol a pentan-2-ol se tyto procentuální rozdíly acetofenonu zmenšují. Při degradaci byly použity dva typy adsorbentu, které se liší velikostí částic, a to 8,3 nm a 7,7 nm. V případě, kdy byl použit fotokatalyzátor s menšími částicemi sorbentu, došlo za 1 hodinu ke 40 % odbourání acetofenonu, u větších částic došlo za stejnou dobu ke 31 % ztrátě látky. Menší částice oxidu křemičitého umožňují účinnější rozptýlení částic TiO_2 , takže výsledný fotokatalyzátor má vyšší fotoaktivitu³³.

Na příkladu chlorovaných derivátů fenolu, konkrétně 2,4-dichlorfenolu (2,4-DCP), byl studován také vliv velikosti částic použitého sorbentu³⁵. K přípravě systému byl použit SiO_2 o velikosti částic 0,06–0,20 mm a s průměrem pórů 10 nm (SiO_2 100) a dále SiO_2 58 s částicemi velkými 4–8 mm o průměru pórů 14 nm. Reaktivity fotokatalyzátorů s různými sorbenty připravenými z tetraisopropoxidu titaničitého byly srovnány s fotokatalyzátorem, na jehož přípravu byl použit TiO_2 Degussa P25. Na povrch dvou typů adsorbentu SiO_2 100 a 58 byl Degussa P25 ukotven termicky³⁵. S růstem obsahu TiO_2 ve fotokatalyzátoru se zvyšuje i množství spotřebovaného 2,4-dichlorfenolu, např. při zastoupení TiO_2 0,83 hm.% jde o 9 % spotřebu 2,4-DCP, při 2,8 hm.% TiO_2 je spotřeba polutantu 38 %. V případě použití termicky ukotvené Degussy P25 je spotřeba 2,4-DCP 23 %, obsah TiO_2 je přibližně 16,7 hm.% (cit.³⁵).

4.2. Oxid hlinitý

Připravuje se vypálením hydroxidu nebo dusičnanu hlinitého, ztrátou vody vzniká velké množství úzkých pórů.

Chlorované a fluorované deriváty fenolů jsou častými polutanty, a jsou tedy i předmětem studia. Vliv adsorpce na rychlost jejich fotokatalytické degradace byl studován v přítomnosti Al_2O_3 (cit.³⁶) dekafluorobifenyl (DFBP) je na tento typ nosiče silně adsorbován a výměna mezi oxidem hlinitým a titaničitým je pomalá, což se projeví na hodnotě rychlostní konstanty ($(7,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), jako fotokatalyzátor byl použit TiO_2 P25. Naopak pokud je DFBP sorbován na oxid křemičitý a dekompozice probíhá vlivem TiO_2 P25, je rychlost jeho degradace vyšší, rychlostní konstanta je $(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. V případě, kdy je použit pouze TiO_2 , probíhá reakce rychle, rychlostní konstanty jsou $(7,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ při $h\nu \geq 300 \text{ nm}$ a $(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ při $h\nu \geq 340 \text{ nm}$. Je třeba zdůraznit, že při použití sorbentů není nutné odstraňovat fotokatalyzátor, dochází k jeho samovolné sedimentaci. Rychlejší výměny mezi povrchy oxidů je schopen pentafluorofenol (PFP), důsledkem je rychlejší degradace. Molekuly DFBP jsou tedy silně sorbované, rychlost degradace je malá a výměna molekul této látky mezi póry, příp. povrchem inertního nosiče a aktivními místy fotokatalyzátoru je krokem, který určuje rychlost celé reakce.

Přítomnost oxidu hlinitého ovlivňuje rovněž rychlost fotokatalytické degradace fenolu. Koncentrace tohoto sorbentu ovlivňuje hodnotu rychlostní konstanty už méně, čemuž nasvědčují hodnoty rychlostních konstant³⁰ pro poměry zastoupení jednotlivých oxidů TiO₂/Al₂O₃. Pro poměr 25/75 je rychlostní konstanta 2,5·10⁻³ min⁻¹, pro 50/50 je 3,0·10⁻³ min⁻¹ a pro 75/25 je její hodnota 3,9·10⁻³ min⁻¹. Výrazněji ovlivňuje Al₂O₃ rychlost degradace kyseliny salicylové³⁰. Při procentuálním zastoupení TiO₂ ve fotokatalyzátoru TiO₂/Al₂O₃ 75–90 % je zmíněný fotokatalyzátor dvakrát účinnější než TiO₂ Degussa. Při přípravě fotokatalyzátoru byl použit postup sol-gel a vzniklý systém oxidů spolu jen velmi málo chemicky interaguje. Takto připravený TiO₂ má menší specifický povrch než Al₂O₃, tzn. velikost specifického povrchu systému oxidů je dána obsahem oxidu hlinitého. Optimální vlastnosti TiO₂/Al₂O₃ při poměru 75/25 jsou dány příznivou rovnováhou mezi zvýšením reaktivity samotných aktivních míst TiO₂ vlivem adsorpce molekul kyseliny salicylové v blízkosti těchto míst a ztrátou aktivity fotokatalyzátoru, která je zapříčiněna náhradou TiO₂ fotoinaktivním Al₂O₃.

4.3. Aktivní uhlí

Aktivní uhlí (AC) patří mezi nepolární adsorbenty. Povrch aktivního uhlí je často tvořen až z 90 % mikropóry. Přípravuje se zuhelněním dřeva, kostí, krve, cukru a jiných organických látek.

V suspenzním uspořádání reakce byla provedena fotokatalytická degradace fenolu³⁷ tak, že v roztoku fenolu byla suspendována směs oxidu titaničitého a aktivního uhlí. Synergický účinek dokazuje zvýšení rychlostní konstanty 1. řádu 2,5 krát. V průběhu této reakce byl sledován vznik hlavních meziproductů, hydrochinonu a benzochinonu, a byl porovnán s reakcí, při které byl použit samotný TiO₂. Identifikovány byly stejné meziproducty, ovšem v mnohem menší koncentraci, a došlo rovněž k rychlejší degradaci. Z uvedeného lze usuzovat, že reakční mechanismy v případě použití směsi TiO₂ + fotoinaktivní aktivní uhlí a samotného TiO₂ jsou stejné. Synergický efekt je způsoben silnou adsorpcí molekul fenolu na aktivní uhlí následovanou jejich transferem k oxidu titaničitému, kde dochází k jejich fotokatalytické degradaci. Transfer probíhá přes rozhraní TiO₂/AC a hnací silou je koncentrační gradient. Toto rozhraní je vytvořeno pouhým smícháním obou látek v suspenzi. Stopy fenolu zůstávají sorbovány na aktivním uhlí, i když veškerý fenol z roztoku byl podroben fotodekompozici.

Aktivní uhlí bylo dále využito při degradaci herbicidní látky propyzamidu, tj. 3,5-dichlor-*N*-(1,1-dimethylprop-2-yn-1-yl)benzamidu^{28,38}. K přípravě fotokatalyzátoru se sorbentem AC bylo opět využito procesu sol-gel. Dekompozice

propyzamidu na CO₂ při použití samotného TiO₂ proběhla asi z 15 % za 120 minut. Dále byly použity fotokatalyzátory s různým množstvím TiO₂ ukotveného na AC, vyjádřeno v hm.% TiO₂/AC. Použitím 33 % TiO₂/AC bylo dosaženo asi 33% dekompozice na CO₂ za stejnou dobu. Kompletní degradace propyzamidu na CO₂ proběhla za 1 hodinu při použití 80 % TiO₂/AC.

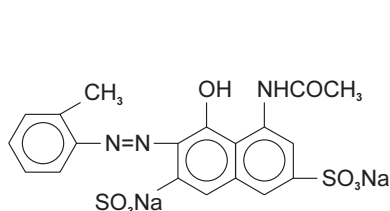
Stejná látka byla dekomponována v přítomnosti různých sorbentů, přičemž množství TiO₂ se neměnilo. S rostoucí hodnotou adsorpční konstanty roste i rychlost produkce CO₂. Nejvyšší je pro aktivní uhlí, následují oxid křemičitý, mordenit a pro TiO₂ bez adsorbentu je rychlost nejmenší²⁸. Rovněž byl prostudován mechanismus reakce a srovnán její průběh v přítomnosti samotného TiO₂ a při použití AC jako sorbentu. Mezi mechanismy reakcí nebyly pozorovány rozdíly, co se týče vzniku meziproductů. Rozdílné je ovšem jejich chování; v případě TiO₂ bez sorbentu jsou intermediáty rozpuštěné v kapalně fázi, zatímco v přítomnosti AC je jich velká část sorbována. To znamená, že sorbent kumuluje nejenom samotný polutant, ale i látky vznikající v průběhu jeho degradace. Jakmile tedy substráty difundují k rozhraní adsorbent/TiO₂, fotokatalytická reakce proběhne postupně a vede až ke kompletní mineralizaci bez akumulace meziproductů. Použití sorbentu zajistí rychlý transport molekul degradované látky k TiO₂, reakce probíhající na povrchu fotokatalyzátoru je tedy rychlejší ve srovnání s reakcí probíhající v roztoku, tj. v případě použití samotného oxidu titaničitého.

Prostudovány byly také chlorované deriváty methanu²⁶ v přítomnosti AC. Opět bylo zaznamenáno zvýšení rychlosti ve srovnání s reakcí pouze s TiO₂.

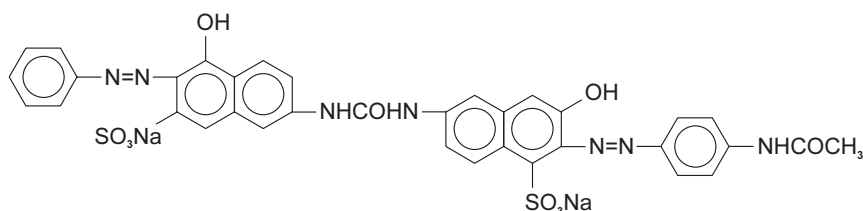
4.4. Zeolity

Zeolity jsou krystalické aluminosilikáty obecného vzorce M_{x/m}[(AlO₂)_x(SiO₂)_y].mH₂O s $x/y \leq 1$, kde m je počet molekul vody. Mají velkou povrchovou plochu a adsorpční kapacitu. Adsorpční vlastnosti zeolitů mohou být kontrolovány a modifikovány z hydrofobních na hydrofilní. Velikost pórů se pohybuje v rozmezí 0,5–1,2 nm; aktivní místa mohou být vytvořena pro specifické použití³⁹.

Azobarviva představují nejširší skupinu průmyslově používaných barviv, okolo 50 % všech používaných barviv. Jejich odstraňování je stále velkým problémem, jsou odolné biologických procesům. Pro azobarviva je typická vazba –N=N–, která je nejreaktivnější a podléhá oxidaci pozitivními dírami nebo hydroxylovými radikály nebo redukcí elektrony z vodivostního pásu. Hydroxylové radikály jsou převládajícími částicemi způsobujícími degradaci při vysokém pH. Při degradaci dochází k odbarvování systému, porušuje se tedy konjugovaný systém dvojných vazeb zahrnující azoskupiny;



Acid Red 3B



Direct Fast Scarlet 4BS

(III)

ale dochází i k destrukci benzenových a naftalenových kruhů v molekule.

Fotodegradace dvou vybraných barviv, Acid Red 3B a Direct Fast Scarlet 4BS (schéma III) byla provedena v přítomnosti TiO₂ ukotveného na adsorbentech, kterými byly různé typy zeolitů, 13-X, Na-Y, 4A (cit.⁴⁰). Tyto zeolity se liší poměrem Si/Al. Pro 13-X je jeho hodnota 1,8, pro Y je 3,2 a pro 4A je hodnota poměru 1,2. Jejich polaritu se tedy liší, což se projeví na schopnosti sorbovat molekuly barviv a posléze na rychlosti jejich dekompozice. Větší poměr Si/Al znamená nižší polaritu zeolitu, hliník působí jako kyselá centra Lewisovské povahy, která jsou schopna stabilizovat reaktivní meziprodukty. Je potřeba zohlednit i velikost degradovaných molekul. Specifický povrch a velikost otvorů jsou pro sorbent typu 13X větší než pro Y a 4A. Tyto faktory způsobují, že zeolity podporují adsorpci molekul vody, hydroxylových iontů a molekul barviv, a to vede ke zvýšení fotoaktivity. Podle fotokatalytické aktivity lze seřadit připravené fotokatalyzátory následovně: zeolit 13X>Y>4A (cit.⁴⁰).

Zeolity typu X a Y byly použity pro přípravu fotokatalyzátoru, jehož aktivita byla studována na degradaci acetofenu. Oba typy zeolitů mají průměr pórů okolo 0,74 nm a jde o aluminosilikáty, které se liší poměrem Si/Al. U zeolitu X je tento poměr 1,4, zeolit Y je polárnější, poměr Si/Al má hodnotu 2,4. Fotoaktivita je silně ovlivněna způsobem jejich přípravy a také teplotou kalcinace. Nejvyšší fotoaktivitu vykazoval fotokatalyzátor, jehož nosič má nižší hodnotu poměru Si/Al.

Rombický typ zeolitu sumárního vzorce (Ca, K₂, Na₂)Al₂Si₁₀O₂₄·6H₂O, mordenit, se vyznačuje výbornými sorpčními schopnostmi. Vliv adsorpce, resp. velikosti adsorpční konstanty na rychlost fotodekompozice, byly sledovány na propionaldehydu^{41,42}. V případě, že adsorbent má malou adsorpční konstantu, množství sorbovaného propionaldehydu je malé z důvodu nízké adsorpční síly, rychlost dekompozice je určena množstvím sorbovaného propionaldehydu. Se zvýšením adsorpční konstanty se zvyšuje i množství adsorbovaného propionaldehydu. Ovšem pokud je adsorpční konstanta příliš vysoká, adsorbovaný aldehyd není schopen transferu k aktivnímu místu oxidu titaničitého. Rychlost dekompozice je určena rychlostí zásobování částic TiO₂ adsorbovaným propionaldehydem z nosiče, který přiléhá k částici TiO₂. Nejvyšší rychlosti dekompozice polutantu bylo dosaženo v případě, kdy adsorbent vykazuje střední hodnotu adsorpční konstanty; v tomto případě je adsorbováno velké množství aldehydu a zároveň jsou jeho molekuly ještě mobilní. Nárůst adsorpční konstanty na čtyřnásobek při použití různých adsorbentů má za následek až řádové zvětšení rychlostní konstanty degradace propionaldehydu⁴¹. Na druhé straně zvýšení konstanty adsorpce 10 krát při použití aktivního uhlí s sebou nese pokles hodnoty rychlostní konstanty na polovinu maximální hodnoty rychlostní konstanty, které bylo dosaženo při použití mordenitu jako adsorbentu⁴¹.

Organické sloučeniny obsahující dusík jsou předmětem zájmu jakožto polutanty, které jsou toxickými pesticidy a herbicidy. Příkladem je pyridin, hořlavina široce používaná při syntéze vitaminů, léků, při výrobě pryže, jako fungicid³². Aktivita fotokatalyzátoru připraveného procesem sol-gel s mordenitem jako sorbentem je větší než v případě samotného TiO₂. Systém TiO₂/mordenit byl imobilizován na skleněnou desku. Pyridin je schopný sorbovat na oxid titaničitý, ovšem tato adsorpce je slabší než na mordenit. Rychlost degradace

pyridinu je pak třikrát větší při použití TiO₂/mordenit ve srovnání s TiO₂ (cit.³²).

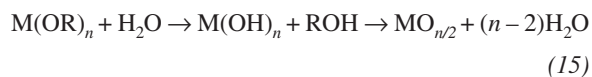
5. Metody přípravy systému sorbent-fotokatalyzátor

Jak už bylo uvedeno v předcházejícím odstavci, systém sorbent-fotokatalyzátor může vykazovat při fotokatalytické degradaci látek synergický efekt; dochází tedy ke zvýšení účinnosti degradace ve srovnání s reakcemi, kde byl použit pouze fotokatalyzátor. V následující části je uvedeno několik způsobů přípravy tohoto systému.

5.1. Proces sol-gel

Použitím procesu sol-gel lze připravit fotokatalyzátor s velkým specifickým povrchem, vysoké čistoty a homogenity. Touto metodou je také možné získat relativně jednoduše dopované materiály.

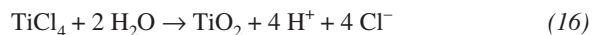
Podstatou solu-gelu je tvorba vazby mezi kovem a kyslíkem M–O–M při nízkých teplotách regulovatelným způsobem (volba rozpouštědla a jeho množství, pH reakční směsi apod.). Jako prekurzory oxidů kovů se používají jejich alkoxidy M(OR)_n. Tyto mají snahu reagovat se všemi sloučeninami obsahujícími hydroxylové skupiny, tedy i s vodou. Při hydrolyze se alkylová skupina nahrazuje vodíkem. Alkoxidy ve vodném prostředí hydrolyzují a polykondenzací vytvářejí lineární nebo prostorové polymerní útvary; roztok alkoxidů se tak mění na sol a v dalším průběhu reakce na gel. Souhrnně lze tento proces vyjádřit rovnicí



Nejčastěji používanými alkoxidy kovů jsou tetraizopropoxid a tetrabutoxid titaničité. Tetrabutoxid titaničitý se často používá pro přípravu imobilizovaných vrstev oxidu titaničitého na různé nosiče, např. na skleněné tkaniny⁴³.

5.2. Příprava TiO₂ hydrolyzou TiCl₄

Jako prekurzory nanokrystalického oxidu titaničitého mohou být použity anorganické titaničité soli. Jejich výhodou je ve srovnání s alkoxidy nižší cena. Nejčastěji je tímto prekurzorem chlorid titaničitý TiCl₄ (cit.^{36,44,45}). Bylo zjištěno, že přídavek malého množství síranu (NH₄)₂SO₄ ovlivňuje velikost částic TiO₂ a také jeho modifikaci. Vzniklé částice jsou jemnější než při použití alkoxidu, produktem je anatas⁴⁵. Proces tvorby lze popsat následující rovnicí vyjadřující hydrolyzu TiCl₄



Z vodného roztoku TiCl₄ byl za teploty okolo 273 K syntetizován nanokrystalický oxid titaničitý ve formě anatasu nebo směsi anatasu a rutilu. Přídavek malého množství síranu amonného podporuje vznik anatasu a inhibuje transformaci anatasu na rutil, prášek je tedy anatasem po kalcinaci při 923 K a 2 hodinách tepelného zpracování, přeměna na rutil probíhá při 923 K. Pokud nebyl při reakci použit SO₄²⁻, byl vznikající

prášek směsí obou modifikací a při kalcinaci při 873 K se anatas začal transformovat na rutil. Tato teplota je přibližně stejná jako při použití alkoxydového prekurzoru. Koncentrace síranových iontů má vliv na velikost vznikajících částic. Jejich přídavek podporuje vznik anatasové fáze při nižší teplotě, velikost částic připraveného fotokatalyzátoru je menší než 7 nm a velikost specifického povrchu stanovená pomocí izothermy BET byla větší než $189 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Přítomnost síranů totiž urychluje růst klastrů TiO_2 v anatasové fázi.

5.3. Suspenze TiO_2

Jiný způsob přípravy systému fotokatalyzátor–sorbenť vyčází ze suspenze TiO_2 ve vodě (pH–2,5), k níž se přidá nosič (příprava systému v ultrazvuku). Většina rozpouštědla je poté odpařena zahřáním za stálého míchání a dosušením, posledním krokem je kalcinace^{35,42}. Nevychází se tedy ze žádného prekurzoru oxidu titaničitého, ale přímo z komerčně dostupného TiO_2 .

5.4. Zapouzdření TiO_2 v zeolitu

Jde o metodu inkorporace oxidu titaničitého do dutin zeolitu typu NH_4Y , příp. NaY prostřednictvím iontové výměny mezi zeolitem a vodným roztokem soli titanu $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (částice TiO^{2+} mají větší pozitivní náboj ve srovnání s NH_4^+) (cit.⁴⁶). Analýzou takto připraveného systému fotokatalyzátor–sorbenť bylo zjištěno, že všechny částice Ti jsou přítomné uvnitř dutin zeolitu, a dále, že zapouzdřené částice Ti jsou shluky malých částic TiO_2 různé velikosti a mají charakter polovodiče TiO_2 . Účinnost tohoto systému byla posuzována prostřednictvím fotochemické redukce barviva sumárního vzorce $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_2$ (1,1'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichlorid) na jeho radikál⁴⁶. Byly porovnávány tři systémy lišící se typem fotokatalyzátoru, a to: Degussa P25, fotokatalyzátor připravený iontovou výměnou a samotná sůl titanu $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Za daných podmínek posledně jmenovaný systém nevykazoval vznik radikálů MV^{++} vůbec a koloidní P25 měl dvakrát menší účinnost než systém připravený iontovou výměnou⁴⁶.

6. Charakteristika fotochemických reakcí

6.1. Kvantový výtěžek

Základní charakteristikou každé fotochemické reakce je její kvantový výtěžek^{47,48}. Je definován jako poměr rychlosti fotochemické reakce v_f a rychlosti absorpce záření v_a . Pro případy obtížně geometricky definovatelných reaktorů a pro rozsáhlé intervaly vlnových délek užívaného záření je vhodnější užít fotochemickou definici kvantového výtěžku v homogenní fázi: celkový kvantový výtěžek $\Phi_{\text{celkový}}$ vyjadřuje podíl množství molekul přeměněných reaktantů nebo vzniklých produktů N_{mol} a množství kvant absorbovaných reaktantem (reaktanty) nebo fotokatalyzátorem N_f

$$\Phi_{\text{celkový}} = \frac{N_{\text{mol}}}{N_f} \left[\frac{\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}}{\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}} \right] = \frac{\text{rychlost reakce}}{\text{rychlost absorpce záření}} \quad (17)$$

Protože množství absorbovaných fotonů N_f je experimentálně obtížně stanovitelné z důvodu odrazu, rozptýlu, propustnosti (pro transparentní koloidy) a absorpce suspendovanými částicemi, nelze použít vztah pro výpočet kvantového výtěžku zahrnující dopadající záření, aniž bychom se nedopustili u heterogenních systémů poměrně velké nepřesnosti. Stanovení této charakteristiky fotoreakcí je ztíženo skutečností, že ovlivňujícími faktory jsou i geometrie reaktoru, zdroj světla a vlastnosti fotokatalyzátoru.

Kvantový výtěžek může být tedy popsán v heterogenním prostředí stejným způsobem jako pro homogenní fotochemii, pokud množství skutečně absorbovaných fotonů nebo část záření absorbovaná pevným katalyzátorem může být stanovena vhodnou spektroskopickou metodou⁴⁹. Uváděný kvantový výtěžek je zdánlivý kvantový výtěžek, ve skutečnosti nižší hodnota skutečného kvantového výtěžku⁵⁰ (zdánlivý kvantový výtěžek je často označován jako fotochemická účinnost založená na celkovém množství fotonů dopadajících do reaktoru).

6.2. Relativní účinnost fotonů

Pro heterogenní fotokatalýzu je jednodušší provést jakýsi odhad účinností procesů. Přesněji, pomocí standardní organické látky a standardního fotokatalyzátoru se získá hodnota standardního kvantového výtěžku Φ_{stand} . Kvantový výtěžek Φ pro fotodegradaci daného substrátu je pak dán součinem Φ_{stand} a relativní účinnosti fotonů ξ_r

$$\Phi = \xi_r \cdot \Phi_{\text{stand}} \quad (18)$$

Jako standardní látka byl zvolen fenol⁴⁷. Molekulární struktura fenolu je totiž přítomná v mnohých organických polutanech. Standardním fotokatalyzátorem byl oxid titaničitý Degussa P25.

Pokud jsou účinnosti fotonů ξ_r pro testovaný substrát a pro standardní aktinometr (fenol) získány za stejných experimentálních podmínek, není potřeba měřit tok fotonů. Platí tedy

$$\xi_r = \frac{\text{rychlost rozkladu substrátu}}{\text{rychlost rozkladu fenolu}} \quad (19)$$

pokud byly obě rychlosti naměřeny při stejných podmínkách.

Užití relativní účinnosti fotonů ξ_r umožňuje srovnání účinností reakcí prováděných v různých laboratořích. Hodnoty ξ_r mohou dále poskytovat informace o ochotě různých organických substrátů podléhat fotodegradaci a o rychlosti takovýchto degradačních reakcí. Ovšemže je ξ_r významná z hlediska jejího použití k odhadu kvantového výtěžku. Metoda relativní účinnosti fotochemické reakce je jednoduchá a nevyžaduje složité přístrojové vybavení. Může být upravena na kvantový výtěžek pro fotokatalytickou oxidaci daného substrátu.

7. Závěr

Fotochemická reakce s aplikací polovodiče–fotokatalyzátoru je velmi důležitou reakcí v oblasti environmentální chemie. Ke kompletní oxidaci polutantů dochází v průběhu několika hodin bez vzniku cyklických produktů.

V poloprovodních podmínkách byly odzkoušeny fotore-

aktory určené k mineralizaci organických nečistot ve vodě. Tyto pokusy však ukázaly značné nároky na vyšší účinnost použitého fotokatalyzátoru. A právě tento problém by mohl řešit synergický efekt systému TiO₂-adsorbent, kde fotoaktivní místa na povrchu oxidu titaničitého jsou zásobována molekulami polutantů prostřednictvím adsorbentu, jenž má větší schopnost adsorpce polutantů než samotný TiO₂. Vhodnými sorbenty se ukázaly být oxid křemičitý, aktivní uhlí a zeolity.

LITERATURA

- Rajeshwar K.: Chem. Ind. (London) 1996, 454.
- Weichgrebe D., Volgelpohl A., Bockelmann D., Bahnmann D.: J. Catal. 56, 128 (1991).
- Sclafani A., Palmisano L., Farneti G.: Chem. Commun. 1997, 529.
- Brezová V., Blažková A., Karpinský L., Grošová J., Havlínová B., Jorík V., Čeppan M.: J. Photochem. Photobiol., A 109, 177 (1997).
- Tsai S.-J., Cheng S.: Catal. Today 33, 227 (1997).
- Blažková A., Csölleová I., Brezová V.: J. Photochem. Photobiol., A 113, 251 (1998).
- Chen D., Ray A. K.: Appl. Catal., B 23, 143 (1999).
- Augugliaro V., Palmisano L., Sclafani A.: Toxicol. Environ. Chem. 16, 89 (1988).
- Theurich J., Lindner M., Bahnmann D. W.: Langmuir 12, 6368 (1996).
- Stafford U., Gray K. A., Kamat P. V.: J. Catal. 167, 25 (1997).
- Guillard Ch., Disdier J., Herrmann J.-M., Lehaut C., Chopin T., Malato S., Blanco J.: Catal. Today 54, 217 (1999).
- Giménez J., Curcó D., Qeral M. A.: Catal. Today 54, 228 (1999).
- Brezová V., Blažková A., Šurina I., Havlínová B.: J. Photochem. Photobiol., A 107, 233 (1997).
- Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Serpone N., Hidaka H.: J. Photochem. Photobiol., A 109, 171 (1997).
- Tanaka K., Luesaiwong W., Hisanaga T.: J. Mol. Catal. 122, 67 (1997).
- Sánchez L., Peral J., Doménech X.: Electrochim. Acta 42, 1877 (1997).
- Tada H.: Langmuir 12, 966 (1996).
- Brezová V., Staško A.: J. Catal. 147, 79 (1994).
- Tada H., Akazawa M., Kubo Y., Ito S.: J. Phys. Chem. 102, 3782 (1998).
- Kratochvílová K., Klíma J., Ludvík J.: Chem. Listy 89, 470 (1995).
- Dillert R., Bahnmann D.: Newsletter 52, 33 (1994).
- Junkers J. C. a kol.: Chemická kinetika. NČAV, Praha 1963.
- Fernández-Ibáñez P., Malato S., Nieves F. J.: Catal. Today 54, 195 (1999).
- Sabate J., Anderson M. A., Kikkawa H., Edwards M., Hill C. G.: J. Catal. 127, 167 (1991).
- Serpone N., Pelizzetti E.: Photocatalysis, Fundamentals and Applications. Wiley, New York 1987.
- Torimoto T., Okawa Y., Takeda N., Yoneyama H.: J. Photochem. Photobiol., A 103, 153 (1997).
- Pozzo R. L., Baltanás M. A., Cassano A. E.: Catal. Today 39, 219 (1997).
- Torimoto T., Ito S., Kuwaba S., Yoneyama H.: Environ. Sci. Technol. 30, 1275 (1996).
- Xu Y., Langford C. H.: J. Phys. Chem. 101, 3115 (1997).
- Anderson C., Bard A. J.: J. Phys. Chem. 101, 2611 (1997).
- Nishikawa H., Takahara Y.: J. Mol. Catal. 172, 247 (2001).
- Sampath S., Uchida H., Yoneyama H.: J. Catal. 149, 189 (1994).
- Xu Y., Zheng W., Liu W.: J. Photochem. Photobiol., A 122, 57 (1999).
- Anderson C., Bard A. J.: J. Phys. Chem. 99, 9882 (1995).
- Lepore G. P., Persaud L., Langford C. H.: J. Photochem. Photobiol., A 98, 103 (1996).
- Minero C., Catozzo F., Pelizzetti E.: Langmuir 8, 481 (1992).
- Matos J., Laine J., Herrmann J.-M.: Appl. Catal., B 18, 281 (1998).
- Uchida H., Itoh S., Yoneyama H.: Chem. Lett. 1993, 1995.
- Tomkiewicz M.: Catal. Today 58, 115 (2000).
- Zhu C.: Chemosphere 41, 303 (2000).
- Takeda N., Torimoto T., Sampath S., Kuwabata S., Yoneyama H.: J. Phys. Chem. 99, 9986 (1995).
- Takeda N., Ohtani M., Torimoto T., Kuwabata S., Yoneyama H.: J. Phys. Chem. 101, 2644 (1997).
- Mikula M., Brezová V., Čeppan M., Pach L., Karpinský L.: J. Mater. Sci. Lett. 14, 615 (1995).
- Howe R. F., Grätzel M.: J. Phys. Chem. 89, 4495 (1985).
- Zhang Q.-H., Gao L., Guo J.-K.: Nanostruct. Mater. 11, 1293 (1999).
- Liu X., Iu K.-K., Thomas J. K.: Chem. Phys. Lett. 195, 163 (1992).
- Serpone N.: J. Photochem. Photobiol., A 94, 191 (1996).
- Bezděková K., Veselý M., Lapčík L.: Chem. Pap. 53, 149 (1999).
- Sun L., Bolton R.J.: J. Phys. Chem. 100, 4127 (1996).
- Cunningham J., Sedláček P.: J. Photochem. Photobiol., A 77, 255 (1994).

K. Bezděková and M. Veselý (Chemical Faculty, Technical University, Brno): The Influence of Adsorption of Pollutants on the Rate of Their Photocatalytic Degradation

Photocatalytic degradation of various organic pollutants has been proposed as a viable alternative in decontamination of waste water or drinking water. The rate of photoinduced heterogeneous reactions on semiconductor particles is usually influenced by the concentration of pollutants. Since the concentrations of the pollutants to be decomposed often lie in the ppm range or less, their low-frequent collision with TiO₂ photocatalysts makes the mineralization rate very low. In addition, the rate is also influenced by the adsorption ability of the polar surface of TiO₂. A promising way to achieve the goal could be the use of adsorbents (SiO₂, activated carbon, zeolites) as supporting materials for TiO₂. Titanium dioxide can be anchored to supports using various procedures, e.g. hydrolysis of alkoxides. Inert supports for TiO₂ loading are effective in enhancing the photodecomposition rate because they concentrate substrates around TiO₂ particles.