



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

ELEKTROASISTOVANÁ FOTOKATALÝZA V REAKTORU S TIŠTĚNÝMI ELEKTRODAMI

ELECTROASSISTED PHOTOCATALYSIS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Markéta Filipská

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1354/2018
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Markéta Filipská**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

Název bakalářské práce:

Elektroasistovaná fotokatalýza v reaktoru s tištěnými elektrodami

Zadání bakalářské práce:

1. Prostudujte relevantní literární zdroje a sestavte rešerši shrnující současný stav poznání o elektrofotokatalytických procesech ve vodných elektrolytech
2. Navrhněte a sestavte planární fotoelektrochemický článek s tištěnými elektrodami
3. Prostudujte vliv přepětí na rychlost degradace modelového polutantu
3. Připravte vzorky izolačních mezivrstev materiálovým tiskem
4. Prostudujte vztah mezi intezitou ozáření a Faradaickou účinností

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Markéta Filipská
student(ka)

doc. Ing. Petr Dzik, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá fotoelektrochemickými články, kde se jako fotoanoda používá oxid titaničitý nanesený na vodivém FTO skle a jako protielektroda se zde využívá zlatá elektroda. Práce se také zaměřuje na prostudování vztahu mezi intenzitou ozáření a Faradaickou účinností a dále vlivem přepětí na rychlost degradace modelového polutantu, kterým je v tomto případě Acid Orange 7. Elektrické vlastnosti byly měřeny pomocí zaznamenávání procházejícího fotoproudu.

Cílem této bakalářské práce bylo prostudování vlivu materiálového složení fotoanody a jeho souvislost s intenzitou ozáření, rychlostí degradačního procesu modelového polutantu a proudem.

ABSTRACT

This thesis is focused on photoelectrochemical cells, where as photocathode is used titanium dioxide coated on conductive FTO glass and as counter electrode is used gold electrode. Thesis is also focused on relationship between intensity of irradiation and Faradaic efficiency and also influence of the overvoltage to the rate of degradation of the model pollutant, in this case Acid Orange 7. Electrical properties were measured by recording values of photocurrent.

The aim of this thesis was to study influence material composition of photoanode and connection with intensity of irradiation, rate of degradation process of model pollutant and current.

KLÍČOVÁ SLOVA

oxid titaničitý, elektrofotokatalýza, Acid Orange 7, elektrochemické články, Faradaická účinnost

KEYWORDS

titanium dioxide, electrophotocatalysis, Acid Orange 7, electrochemical cells, Faradaic efficiency

FILIPSKÁ, Markéta. *Elektroasistovaná fotokatalýza v reaktoru s tištěnými elektrodami* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-22]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116376>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Petr Dzik.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat svému vedoucímu doc. Ing. Petru Dzikovi, PhD. za odborné vedení, cenné připomínky a čas, který mi věnoval při psaní této bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům za podporu a trpělivost.

OBSAH

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | ÚVOD | 7 |
| 2 | SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY | 8 |
| 2.1 | Oxid titaničitý | 8 |
| 2.2 | Fotoelektrochemie | 9 |
| 2.3 | Fotokatalýza | 9 |
| 2.3.1 | Mechanismus fotokatalýzy | 9 |
| 2.3.2 | Principy fotokatalýzy v přítomnosti polovodiče | 10 |
| 2.3.2.1 | Reakce na povrchu TiO ₂ | 11 |
| 2.3.3 | Fotoelektrochemické články | 12 |
| 2.4 | Imobilizace tenkých vrstev TiO ₂ | 13 |
| 2.4.1 | Sol-gelová metoda | 14 |
| 2.4.2 | Dip-Coating | 14 |
| 2.4.3 | Spin-Coating | 15 |
| 2.4.4 | Úprava nanesených vrstev | 15 |
| 2.5 | Použité analytické metody | 15 |
| 2.5.1 | Ultrafialová a viditelná spektrometrie | 15 |
| 2.5.1.1 | Transmitance | 15 |
| 2.5.1.2 | Absorbance | 16 |
| 2.5.1.3 | Lambert-Beerův zákon | 16 |
| 2.6 | Kinetický model | 16 |
| 2.7 | Faradaická účinnost | 16 |
| 3 | CÍL PRÁCE | 17 |
| 4 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 18 |
| 4.1 | Chemikálie a použítá zařízení | 18 |
| 4.1.1 | Chemikálie | 18 |
| 4.1.2 | Přístroje a příslušenství | 18 |
| 4.1.3 | Software | 18 |
| 4.2 | Použité roztoky | 19 |
| 4.2.1 | Acid Orange 7 | 19 |
| 4.3 | Příprava tenkých vrstev oxidu titaničitého na FTO sklo | 20 |
| 4.3.1 | Nanášení vzorku na substrát a jeho úprava | 20 |

| | | |
|----------|------------------------------------|-----------|
| 4.4 | Měření ve vsádkovém reaktoru | 21 |
| 4.4.1 | EFK+ degradace AO7 | 22 |
| 4.4.2 | EFK degradace AO7 | 22 |
| 4.4.3 | FK degradace AO7 | 22 |
| 5 | VÝSLEDKY A DISKUZE | 23 |
| 5.1 | EFK+ degradace AO7 | 23 |
| 5.2 | EFK degradace AO7 | 26 |
| 5.3 | FK degradace AO7 | 27 |
| 6 | ZÁVĚR | 31 |
| 7 | LITERATURA A ZDROJE | 33 |

1 ÚVOD

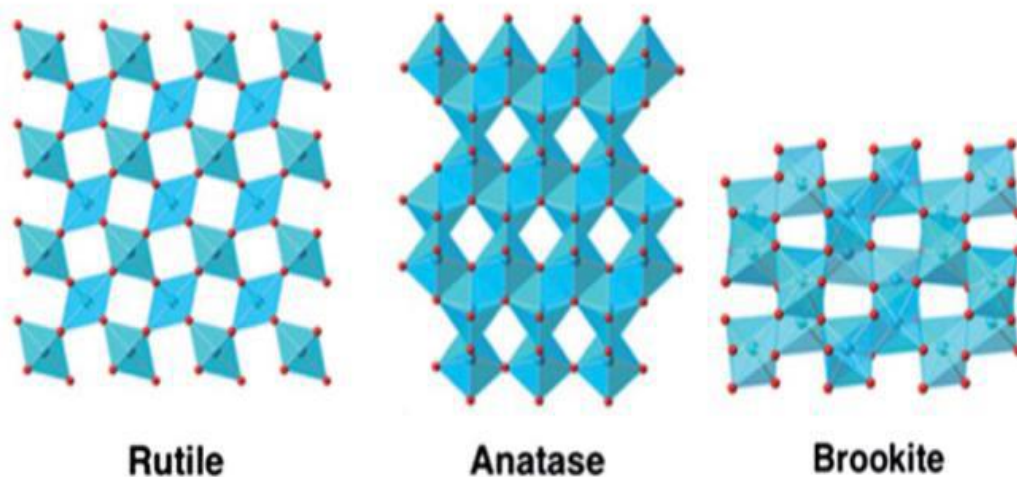
V dnešní době je jedním z největších problémů po celém světě přítomnost organických a dalších těžko odbouratelných látek v odpadních a pitných vodách. Předpokládá se, že tento problém bude stále růst díky zvyšujícímu se počtu obyvatel na Zemi, ale také i díky stavbě průmyslových zón, které „vysypávají“ odpad (barviva, sulfáty a toxické látky) do vody, a tím ji znečišťují. A jelikož klasická chemická, mechanická nebo biologická úprava už není dostačující, muselo se přistoupit na pokročilejší degradační procesy, které by byly účinné a zároveň šetrné k životnímu prostředí. Možným dostačujícím způsobem čištění je v současnosti proces označovaný jako AOPs (Advanced oxidation processes), který lze využít v kombinaci s klasickým čištěním vod. Mezi procesy typu AOPs lze také zařadit fotokatalýzu na polovodičových materiálech. Jedním z nejvyužívanějších polovodičů je oxid titaničitý, který je schopen při ozáření UV zářením mineralizovat přítomné toxické látky, bakterie, barviva a další polutanty. Při takovéto katalýze dochází k produkci hydroxylových radikálů, které poté reagují s polutanty a odbourávají je.

Oxid titaničitý lze využít ve formě suspenze nebo ve formě imobilizovaných částic. Forma suspenze však není příliš vhodná, jelikož je nutné, po dokončení reakce, oddělit katalyzátor od roztoku. Tento problém však lze vyřešit tak, že se oxid titaničitý použije ve formě tenké vrstvy, která bude nanesena na vodivém substrátu. Tím se také zvyšuje kvantový výtěžek celé reakce a urychlí se celý degradační proces. V takovém případě lze tedy odbourávat polutanty z odpadních i pitných vod šetrným způsobem k životnímu prostředí.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Oxid titaničitý

Titan je sedmý nejrozšířenější kov v zemské kůře. V malém množství se vyskytuje téměř v každém nerostu a oxid titaničitý je jeho nejběžnější sloučeninou, která se získává se z minerálu ilmenitu. Jde o bílou krystalickou látku, nerozpustnou ve zředěných kyselinách, která se vyskytuje za běžných teplot ve třech polymorfních modifikacích: rutil, anatas a brookit. Ze všech tří modifikací je termodynamicky nejstálější formou rutil. Je to z toho důvodu, že se vyskytuje nejčastěji ve vyvřelých horninách. Anatasová a brookitová forma jsou nestálé při vyšších teplotách. V případě, že jsou vystaveny tyto formy vyšším teplotám, přecházejí do stabilnější modifikace rutilu. V rutilové modifikaci jsou atomy kyslíku a titanu těsně u sebe, a proto má tato modifikace největší hustotu. Rutil společně s anatasem se vyskytují v tetragonální struktuře, která je zobrazena na Obrázku 1, brookit se v přírodě nachází ve struktuře romboické a jeho struktura je zobrazena na témže obrázku. V každé formě má titan koordinační číslo 6, ale díky různým strukturám našla každá z forem různé využití. [1] [2] [3]



Obrázek 1: Uspořádání polymorfních modifikací oxidu titaničitého [4]

Oxid titaničitý má mnoho příznivých vlastností. První z nich je jak dostupnost cenová, tak i přírodní. V přírodě se však vyskytuje zbarvený a musí se zpracovávat náročnými postupy. Mezi nejpoužívanější postupy patří chloridová a síranová metoda. Síranová metoda se používá při zpracování ilmenitu, ale není vhodná pro zpracování rutilu, jelikož se nerozpouští v kyselinách. Chloridová metoda se využívá při zpracování rud, které jsou bohaté na TiO₂.

Další příznivou vlastností je extrémní bělost a vysoký index lomu ve viditelné části spektra. Velké krystaly jsou průhledné, ale jemně namleté částice mají tak vysoký index lomu, že mohou vytvářet vysoce neprůhledné vrstvy. Není toxický a má dlouhou životnost. Díky tomu, že je odolný vůči UV záření se také přidává do opalovacích krémů. Ve farmaceutickém průmyslu se využívá jako složka různých tablet, v potravinářském průmyslu zase do mléčných výrobků a dalších potravin, které je třeba vybělit. Další oblastí využití je výroba nátěrových hmot, inkoustů a barev, přidává se také do křídového papíru, aby se jevil bělejší.

Pro své velmi dobré optické a elektrické vlastnosti se v podobě nanočástic uplatňuje jako fotokatalyzátor při odbourávání polymerů a organických látek z odpadních vod, dále v solárních člancích a při samočištění. [1] [5]

2.2 Fotoelektrochemie

Podle mezinárodní unie UIPAC je fotoelektrochemie oblast chemie, která vznikla spojením více oborů. Konkrétně spojením fotochemických a elektrochemických metod pro studium oxidačně–redukčních dějů v oblasti excitovaných stavů molekul nebo iontů. V obecném pojetí lze říci, že se jedná o obor chemie, který se zabývá popisem interakcí mezi ultrafialovým, viditelným nebo infračerveným zářením a elektrochemickými systémy. [6]

2.3 Fotokatalýza

Název fotokatalýza vznikl spojením slov fotochemie a katalýza. Toto spojení zahrnuje světlo a katalyzátor, které jsou nutné pro zrychlený průběh reakce. Fotokatalýza se také podle povahy substrátu může rozdělovat na homogenní a heterogenní. Homogenní katalýza nastává v případě, že katalyzátor je ve stejném skupenství jako výchozí látky. Pokud je katalyzátor v odlišném skupenství, pak probíhá heterogenní katalýza.

Fotokatalytické systémy se také používají pro degradační reakce, kdy dochází k mineralizaci organických látek, které jsou přítomné v roztoku. Nevýhodou fotokatalytických reakcí je oddělení fotokatalyzátoru, který je přítomný ve formě suspenze, od reakčního roztoku. Toto oddělení je pak možné jen pomocí ultracentrifugy při vysokých otáčkách. [7] [8]

2.3.1 Mechanismus fotokatalýzy

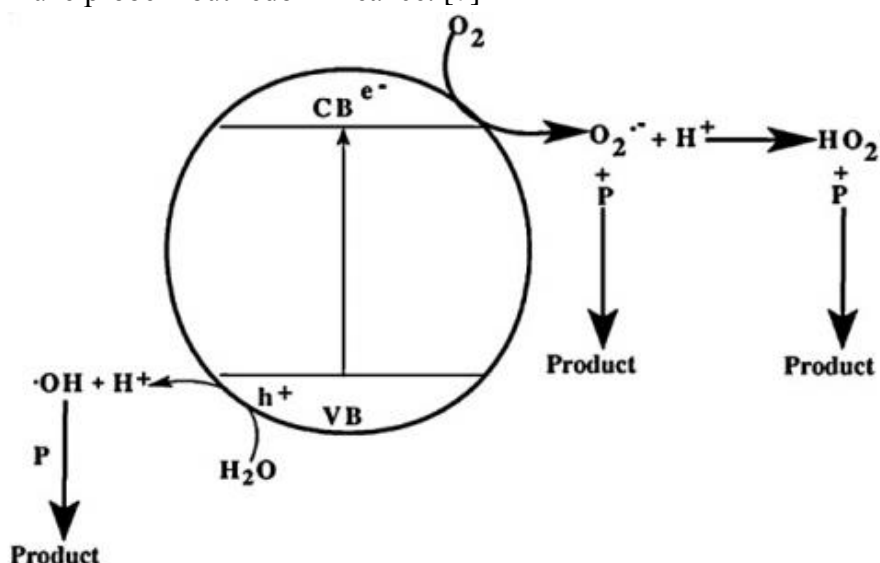
Fotokatalytická oxidace organických látek probíhá mechanismem heterogenní katalýzy, jelikož katalyzátor má jiné skupenství než výchozí látky. Tento děj se dá rozdělit do 5 následných dějů:

1. Transport výchozích látek k povrchu katalyzátoru.
2. Adsorpce výchozích látek na povrchu katalyzátoru.
3. Chemická reakce na povrchu katalyzátoru.
4. Desorpce produktů z povrchu katalyzátoru.
5. Transport produktů od povrchu katalyzátoru.

Popis celého procesu heterogenní katalýzy se zjednodušuje tím, že se píše kinetická rovnice jen pro řídicí děj a ostatní děje se považují za rovnovážné. U následných dějů je řídicím dějem děj nejpomalejší. Bývá jím nejčastěji chemická reakce na povrchu katalyzátoru. [8]

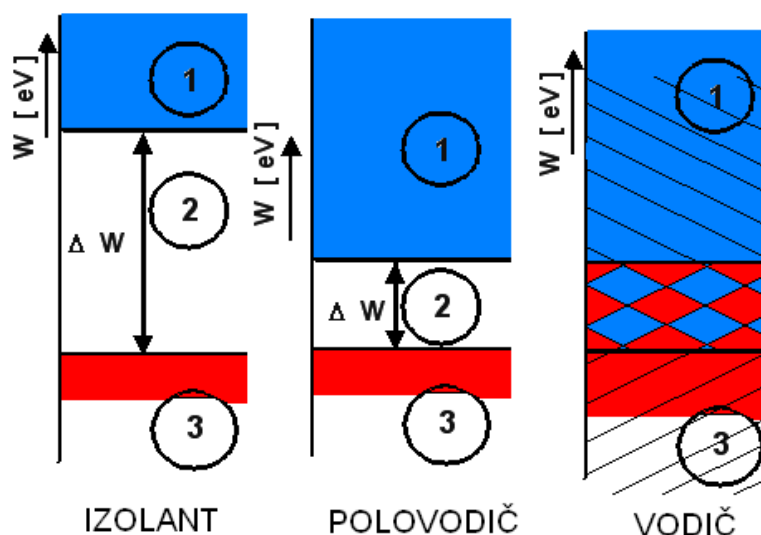
2.3.2 Principy fotokatalýzy v přítomnosti polovodiče

V polovodiči se nachází energetické hladiny elektronů, které jsou seskupeny do různých energetických pásů. Pás, který je zaplněný nejvýše, obsahuje elektrony v základním stavu, se nazývá valenční (VB), zatímco pás, který je nejnižší a je prázdný, se nazývá vodivostní (CB). Energetický rozdíl mezi těmito pásy udává nejdůležitější parametr polovodičů. Tento parametr se nazývá šířka zakázaného pásu (E_g) a udává, zda je daná látka polovodičem nebo izolátorem. Polovodiče mají šířku zakázaného pásu menší než 3 eV, naopak šířka zakázaného pásu izolátoru je větší než 3 eV. Pokud polovodič absorbuje foton s energií větší, než je šířka jeho zakázaného pásu, dojde k přenosu elektronu z valenčního pásu do vodivostního a ke tvorbě páru elektron-díra na povrchu polovodičové částice. V případě, že není přítomný žádný vhodný akceptor energie, je tato energie disipována rekombinací za dobu několika nanosekund. V případě, že je přítomný vhodný akceptor, který by zachytil elektron nebo díru, k rekombinaci nedochází a může proběhnout redoxní reakce. [7]



Obrázek 2: Zjednodušené schéma mechanismu aktivace polovodičového fotokatalyzátoru. [9]

Velká část fotodegradacních reakcí organických látek využívá schopnost fotogenerovaných děr oxidovat, zároveň však musí být přítomna i redukovatelná látka, která vystupuje jako akceptor elektronů a bude se redukovat. Každý polovodič má jinou šířku zakázaného pásu, proto je při fotokatalytických reakcích důležitá jejich znalost a možnost vhodného použití. Z velkého množství známých polovodičů je nejlepší pro fotokatalytické reakce právě oxid titaničitý, jelikož má dobrou fotoelektrochemickou stabilitu ve vodných roztocích a dobrou polohu energetických pásů a využívá se tedy hlavně pro čištění odpadních vod. Nejčastější modifikací pro tyto účely forma anatasu. [7]

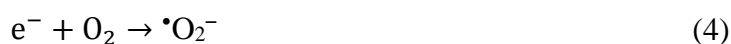


Obrázek 3: Pásový model vodiče, polovodiče, izolantu; 1. vodivostní pásmo, 2. šířka zakázaného pásma, 3. valenční pásmo [10]

Na Obrázku 3 jsou znázorněny pásové modely vodiče, polovodiče a izolantu. Z tohoto schématického obrázku je zřejmé, že vodič nemá žádnou šířku zakázaného pásma, takže elektrony mohou volně přecházet mezi vodivostním a valenčním pásem. V případě polovodiče lze říci, že šířka zakázaného pásu je malá a po dodání dostatečné energie se elektrony mohou přesunout do vodivostního pásu a stávají se tak vodivými. Naopak izolant má široký zakázaný pás a není tak možné, aby elektrony, ani po dodání energie, přešly do vodivostního pásu.

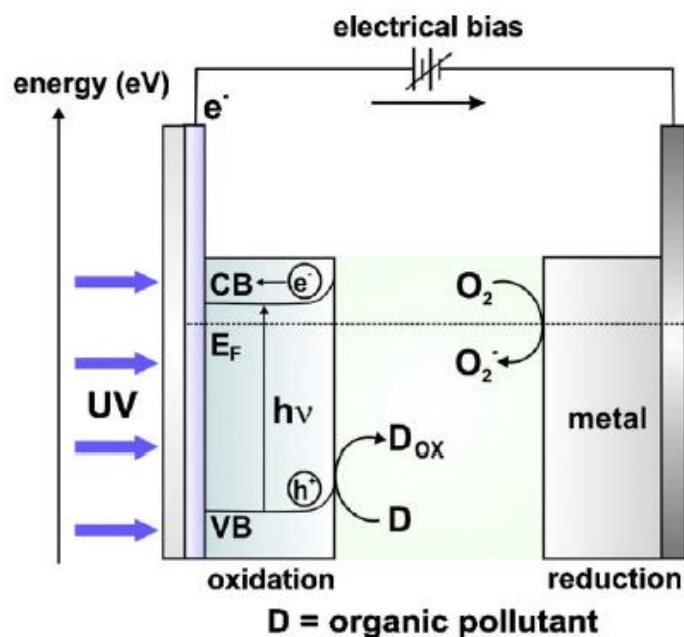
2.3.2.1 Reakce na povrchu TiO_2

Pro popis fotokatalytické reakce na povrchu oxidu titaničitého lze použít tyto rovnice:



Při ozáření oxidu titaničitého fotony o větší energii, než je šířka jeho zakázaného pásu, jsou generovány nosiče náboje (elektrony a díry). Ty z nich, které nezreagují v procesu rekombinace, vykonávají přenos elektronů na rozhraní mezi polovodičem a kapalinou, která obsahuje oxidující se nebo redukující se látky. Ty nosiče náboje, které spolu zpětně zrekombinují, uvolní teplo (2), což je nežádoucí jev. Rovnice (3) znázorňuje reakci vytvořené volné valence (h^+) s naadsorbovanou vodou a následný vznik hydroxylových radikálů. V rovnici (4) je uvedena reakce, kdy elektron, vzniklý po absorpci záření, reaguje s naadsorbovaným kyslíkem (z důvodu jednodušší redukce) za vzniku superoxidového radikálu. V případě N-typu oxidového polovodiče vedou díry (h^+) ve valenčním pásmu přímo (5) nebo prostřednictvím OH^\bullet radikálů (6) k oxidaci rozpuštěné látky v roztoku. Pokud se superoxidové a hydroxylové radikály neúčastní degradačních procesů, nakonec vytvoří vodu a

kyslík. Rekombinace fotogenerovaných pozitivních děr a elektronů uvnitř polovodiče je odpovědná za poměrně nízký kvantový výtěžek fotokatalytické degradace. Způsob zvýšení separace nábojů (elektronů a děr) a následné zvýšení kvantového výtěžku je možné, pokud je polovodičový fotokatalyzátor uložen na vodivém substrátu. Takto je fotokatalytická reakce efektivnější. Proces, kdy dochází k fotokatalýze a je vloženo na celý systém napětí se nazývá elektrofotochemická reakce. Při tomto procesu se dosahuje vyšších kvantových výtěžků reakce, jelikož se generované pozitivní díry a elektrony okamžitě separují. Elektrony projdou elektrickým obvodem na kovovou katodu. [11]



Obrázek 4: Schematické znázornění fotoelektrochemické degradace [11]

2.3.3 Fotoelektrochemické články

Fotoelektrochemické články jsou podle mezinárodní unie UIPAC definovány jako články, ve kterých současně vzniká proud a napětí po absorpci ultrafialového, viditelného nebo infračerveného záření jednou nebo více elektrodami. Takové články se označují DSSC (z anglického Dye Sensitized Solar Cells). Od fotovoltaických článků se liší tím, že ve fotovoltaických člancích je náboj přenášen pouze elektrony, naproti tomu v fotoelektrochemických je náboj přenášen jak elektrony, tak i dírami. [6] [17]

Každý elektrochemický článek se skládá z katody a anody, které jsou vodivě spojeny a jsou ponořeny do elektrolytu. Anoda nemůže být ze stejného materiálu jako katoda, jelikož by nedocházelo k přenosu náboje, a tím pádem ani k redukci či oxidaci. Pracovní elektroda je po potažení vodivou vrstvou oxidu označována jako fotoanoda. Jedním z nejvíce používaných materiálů pro takové vrstvy je právě oxid titaničitý. [18]

Modifikované elektrody je možné připravovat různými způsoby, z nichž nejpřímější je příprava pomocí anodické oxidace kovů, která je schopná poskytnout oxidické potažení s různou topologií. Další způsob modifikace je například nanášení tenkých vrstev. [19]

Nejčastěji používané vodivé materiály, jako podkladové vrstvy pro fotoanody tvořené oxidem titaničitým, jsou transparentní vodivé oxidy (TCOs). Do této kategorie se řadí například ITO vrstvy (indiem dopovaný oxid cíničitý) nebo FTO (fluorem dopovaný oxid cíničitý). Tyto vrstvy jsou naneseny na transparentním substrátu, nejčastěji na skle. Takové vrstvy jsou v současnosti velmi atraktivní nosiče z důvodu vysoké transparentnosti a dobré vodivosti. Používají se ale i v jiných aplikacích. [19]

Materiál protielektrody – katody, není stěžejní. Důležité je pouze to, aby materiál byl odolný proti okolním vlivům, z hlediska možné koroze, a aby byl schopen dostatečné elektrické vodivosti. Nesmí však být ze stejného materiálu jako anoda, protože poté by neprobíhala oxidace či redukce. [20]

Při použití běžně navržených reaktorů, které obsahují elektrolyt s nízkou iontovou silou je limitujícím faktorem průchod proudu článkem při běžném napětí. U řady elektrochemických článků lze přidat podpurný elektrolyt. Ten však nemůže být přidáván do aplikací, jako je například odbourávání polutantů z pitné vody. [19]

2.4 Imobilizace tenkých vrstev TiO_2

Oxid titaničitý, jako fotokatalyzátor, je využíván v mnoha různých formách jako například ve formě prášku, který je suspendován v roztoku, nebo ve formě tenkých vrstev, které jsou naneseny na vhodných substrátech. Celkový objem separace náboje (oblast, kde je nejúčinnější separace elektronů a děr) je pro fotokatalyzátor tím vyšší, čím menší jsou jeho částice. Menší částice zajišťují totiž větší povrch fotokatalyzátoru, a tím pádem se elektrony a díry k němu snadněji dostanou v době jejich života. Dále se také předpokládá, že hrají důležitou roli aktivní centra. Práškový polovodič, jelikož má menší povrch, obsahuje více aktivních center. Nevýhodou suspendovaného prášku v roztoku je jeho zpětné oddělení od roztoku. Je to v průmyslovém měřítku finančně nákladnější a technologicky nevýhodné. Aby se vyřešil tento problém, využívá se v dnešní době metody nanášení oxidu titaničitého na vhodné substráty různými technikami.

Zvolené substráty společně s katalyzátory musí splňovat základní podmínky pro imobilizaci. První z nich je silná přilnavost mezi substrátem a fotokatalyzátorem, další je dostatečná plocha pro imobilizaci a v neposlední řadě také afinita katalyzátoru ke znečišťující látce. Mezi jedny z nejpoužívanějších substrátů patří sklo, silikagel nebo polymery, mezi méně používané se řadí například kovy a aktivní uhlí. [7] [9]

Pokud jde o přípravu aktivní formy fotokatalyzátoru, rozlišují se různé chemicko-fyzikální metody. Tyto metody se rozdělují na dvě hlavní části. První je příprava mokrou cestou (wet coating), kam patří například sol-gelová metoda, která vede ke tvorbě čistého oxidu titaničitého ve formě kompozitů nebo porézních filmů. Druhou částí je příprava oxidu titaničitého z plynné fáze. Do této skupiny se řadí Depozice chemickým napařováním (CVD), což je široce využívaná technika, která slouží k ovrstvování různých povrchů za krátký časový interval. V tomto případě jsou reakční složky přiváděny v plynném stavu a za vysokých teplot se rozkládají. Další metoda, která se řadí ke druhé části se nazývá Depozice fyzikálním napařováním (PVD). [12]

Při vytváření vrstev je ale nutné brát ohled i na výsledný charakter vrstev a jejich použití. Krystalová struktura, povrch, poréznost a další vlastnosti ovlivňují fotokatalytickou aktivitu. Z tohoto důvodu jsou vhodné techniky využívající metody nanášení suspenzí fotokatalyzátorů nebo roztoků jejich prekurzorů, mezi které patří například spin - coating (rotační nanášení), dip - coating (nanášení vytahováním z roztoku) a další různé tiskové techniky. [12]

2.4.1 Sol-gelová metoda

Tato technika je široce využívána hlavně pro své výhody jako jsou relativně nízká cena a široký výběr velikostí a materiálu substrátu. Tento proces zahrnuje disperzi koloidních částic suspendovaných v tekuté matrici. Koloidní suspenze může být následně převedena na viskózní gely a poté na pevné materiály během sol-gelového procesu.

Příprava fotokatalyzátoru touto cestou spočívá v použití prekurzorů jako je například alkoxid titaničitý, chlorid titaničitý nebo halogenid titanu. Tyto prekurzory se zahřejí na velmi vysokou kalcinační teplotu, aby se dosáhlo požadovaných krystalických vlastností a přilnutí k substrátu. Během zahřívání spolu reagují hydroxylové skupiny z povrchu katalyzátoru a z povrchu substrátu, čímž dojde uvolnění molekuly vody a vytvoří se vodíkový můstek. To má za následek větší přilnavost katalyzátoru k substrátu. [9]

2.4.2 Dip-Coating

Metoda dip-coatingu je široce rozšířená metoda za účelem imobilizace tenkých vrstev. Tato technika je velmi oblíbená jak v laboratorním, tak i v průmyslovém měřítku díky jednoduchému postupu, nízkým nákladům a vysokou kvalitou povlaků. Skládá se ze tří etap. Nejdříve se substrát ponoří do roztoku prekurzoru a poté se pomalu vytahuje konstantní rychlostí (stejně jako při ponořování). Po smáčení je nutné tuto vrstvu ještě upravit, dochází k odpaření rozpouštědla, které je na povrchu substrátu. [13]

2.4.3 Spin-Coating

Spin-coating je poměrně rychlá a jednoduchá metoda potahování substrátu tenkými vrstvami. Substrát, který má být pokryt tenkou vrstvou, je připevněn na otočnou část zařízení, povlakový roztok se poté nanese na substrát a nastaví se rychlosti otáček. Vlivem rotace dochází k rovnoměrnému rozptýlení povlakového roztoku na povrchu substrátu. Tento proces nanášení byl v minulosti hodně studován, proto je známo několik faktorů, které ovlivňují konečnou tloušťku vrstvy, která je výsledkem. [14]

2.4.4 Úprava nanesených vrstev

Po nanesení aktivních vrstev oxidu titaničitého je nutné je dále upravit. Tyto vrstvy mohou například obsahovat příměsi z nanášení inkoustu. Inkoust může obsahovat funkční přísady, které slouží k upravení vlastností inkoustu nebo výsledné vrstvy. Přirozené nebo nucené sušení mokré tenké vrstvy má jen zřídka uspokojivý výsledek. Tato skutečnost má za následek nutnost dále opracovávat a fixovat vrstvy na substrát. [15]

V dnešní době existuje několik různých technik, které se využívají pro fixaci tenkých vrstev. Jednou z nejjednodušších úprav vrstev nanesených mokrou cestou je termální spékání. Tenké vrstvy se vytvrzují při teplotách kolem 350 °C po dobu 30 minut, aby se odstranily všechny organické složky. Toto spékání však není možné v případě, že jsou použity substráty citlivé na vysokou teplotu. Toto by vedlo ke zhoršení kvality substrátu. Jako alternativní metody lze využít úpravu pomocí UV záření, plazmatické ošetření nebo laserové spékání. [16]

2.5 Použité analytické metody

2.5.1 Ultrafialová a viditelná spektrometrie

Základním principem UV-VIS spektrometrie je absorpce ultrafialového a viditelného záření zředěnými roztoky molekul. Absorpce tedy probíhá v rozmezí vlnových délek 200 až 800 nm. Při absorpci takového záření dochází ke změně elektronové konfigurace a k excitaci valenčních elektronů na vyšší excitační hladiny. V excitovaném stavu látka zůstává pouze krátký čas, jehož doba je 10^{-8} s. Poté se látka vrací zpět do základního stavu deexcitačními mechanismy. Aby bylo spektrofotometrické měření spolehlivé, musí platit, že absorbované záření, odraz a rozptyl světla se mohou zanedbat. [21] [22]

2.5.1.1 Transmittance

Transmittance T neboli rozpustnost je jednou ze základních veličin, která vyjadřuje relativní část prošlého záření. Může být maximálně jednotková, a proto se často vyjadřuje v procentech. Vypočítá se jako poměr intenzity záření prošlého Φ a dopadajícího Φ_0 . V případě, že se transmittance rovná jedné, nedochází k absorpci záření. [21]

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (7)$$

2.5.1.2 Absorbance

Další důležitou veličinou je absorbance A . Absorbance se vypočítá jako záporný dekadický logaritmus transmitance. Může nabývat hodnot od jedné do nekonečna. Vyjadřuje schopnost látek absorbovat záření o určitých vlnových délkách. [22]

$$A = -\log T = -\log \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (8)$$

2.5.1.3 Lambert-Beerův zákon

Lambert-Beerův zákon je matematické vyjádření mezi intenzitou dopadajícího a prošlého záření, délkou absorbující vrstvy a koncentrací analytu. Vztah obsahuje také molární absorpční koeficient ε , který je pro každou látku jiný, jelikož záleží na daných podmínkách při konkrétní vlnové délce. Je to konstanta. Tloušťka absorbující vrstvy odpovídá šířce kyvety. Tento zákon platí pro zředěné roztoky a přísně monochromatické záření a to jak v homogenních, tak i v heterogenních systémech. Závislost absorbance na koncentraci je přímková. Směrnice takové závislosti udává molární absorpční koeficient. [21] [22]

$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon \quad (9)$$

2.6 Kinetický model

U jednotlivých měření byla data klesajících koncentrací AO7 proložena přímkou lineární regrese, z jejíž rovnice byla poté získána reakční rychlost nultého řádu. Tento řád reakcí předpokládá, že ve zředěném roztoku se při konstantní intenzitě ozáření generuje stále stejné množství fotogenerovaných nosičů náboje, a tím dochází k lineárnímu poklesu koncentrací. Rychlostní konstanta se vypočítá podle vzorce:

$$[A] - [A]_0 = -k \cdot t \quad (10)$$

, kde A je okamžitá koncentrace roztoku, A_0 je počáteční koncentrace, t je čas a k je rychlostní konstanta reakce. Výsledná reakční rychlost má jednotku $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

2.7 Faradaická účinnost

Pro popis vztahu mezi intenzitou ozáření, rychlostí reakce a procházejícím proudem byla u elektrofotokatalytických dějů vypočítána faradaická účinnost. Je to bezrozměrná veličina, která vyjadřuje účinnost počátečního kroku reakce. Výhodou tohoto výpočtu je, že dochází k eliminaci proměnných a lze tento výpočet použít pro různé reakční podmínky a poté srovnávat výsledky. Tuto veličinu lze definovat také jako počet elektronů, které jsou potřeba k přeměně jedné molekuly. Jinými slovy lze říci, že tato veličina vyjadřuje konkurenci mezi oxidací vody a oxidované látky. Vypočítá se podle vzorce:

$$f = \frac{\frac{dc}{dt} \cdot V \cdot F}{i} \quad (11)$$

, kde f je faradaická účinnost, dc/dt je reakční rychlost v $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, V je objem v dm^3 , F je Faradayova konstanta, která má hodnotu $96\,485,34 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ a i je procházející proud v jednotkách A.

3 CÍL PRÁCE

Cílem teoretické části je prostudování současného stavu využití fotoelektrochemických článků k degradačním reakcím vodných polutantů. V experimentální části se bakalářská práce zaměřuje na stanovení kinetiky degradační reakce modelového polutantu (Acid Orange 7) a dále na vliv podmínek jako například intenzita ozáření nebo vložené napětí na fotoelektrochemický článek. Experimentální část se také zaměřuje na tři druhy měření. První způsob je v elektrofotokatalytickém režimu při vkládaném napětí 1 V, druhý způsob je v režimu zkratovaném (neprochází žádné napětí) pouze jsou připojeny krokosvorky a posledním způsobem je běžná fotokatalýza. Všechny tyto režimy byly proměřeny při intenzitě ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Dále byl režim běžné fotokatalýzy a elektrofotokatalýzy s napětím 1 V proměřen při intenzitách ozáření $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $0,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Chemikálie a použítá zařízení

4.1.1 Chemikálie

- Destilovaná voda
- Oxid titaničitý PK20, Centrum Organické chemie s.r.o
- Acid Orange 7
- Dowanol, Sigma Aldrich
- Isobutanol, PENTA s.r.o

4.1.2 Přístroje a příslušenství

- Analytické váhy Sartorius
- Automatické pipety Lasany
- Křemenná kyveta pro UV 15 x 40 x 70 mm
- Laboratorní pec Elsklo
- Laboratorní sklo
- Magnetické míchadlo LabEgg
- Multimetr UNI-T UT71A
- Vsádkový fotochemický reaktor
- Ultrazvuk P S02000A Ultrasonic Compact Cleaner 1,25 l Powersonic
- UV zdroj-lampa Sylvania BL350
- Zdroj napětí Basetech BT 153
- Radiometr Gigahertz-Optic X97 s čidlem pro měření UV 315–400 nm
- Spektrometr Helios α
- Automatický aplikátor TQC
- Vláknový spektrometr Red Tide USB650

4.1.3 Software

- Microsoft Office Word 2016
- Microsoft Office Excel 2016
- Ocean View 1.6.7
- OriginPro 2018b
- UT71A/B Interface program 1.00
- Vision V3.50

4.2 Použité roztoky

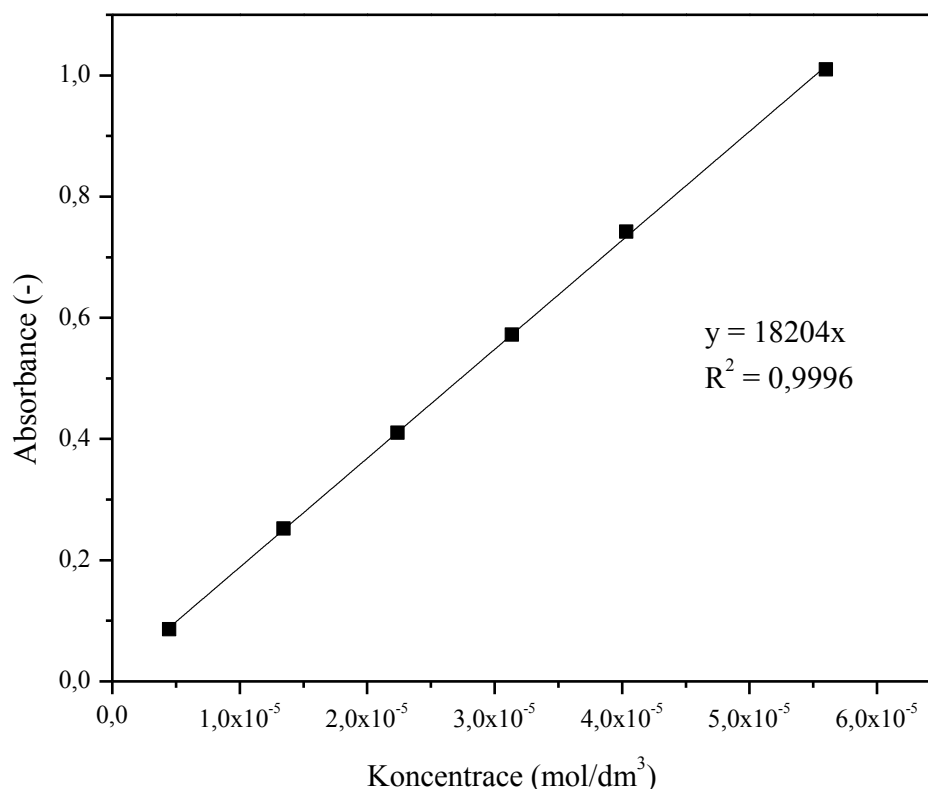
4.2.1 Acid Orange 7

Zásobní roztok egacidové oranži (AO7) byl připraven navážením potřebného množství pevné látky tak, aby absorpance výsledného roztoku, při vlnové délce $\lambda = 484 \text{ nm}$, byla $A = 1$. Výsledná koncentrace roztoku byla vypočítána na $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. Navážka tedy byla 0,0196 g. Poté byla kvantitativně převedena do odměrné baňky o objemu 1 000 ml a rozpuštěna v destilované vodě. Krystalky barviva, které se špatně rozpouštěly, byly poté rozpuštěny pomocí ultrazvuku. Následně byla odměrná baňka doplněna po rysku a řádně promíchána. Takto připravený roztok o koncentraci $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ byl následně zředěn destilovanou vodou do odměrné baňky o objemu 2 000 ml v poměru 1:3 a dále byl používán jako zásobní roztok pro jednotlivá měření. Koncentrace tohoto zásobního roztoku byla $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

Připravený roztok o koncentraci $5,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ byl použit pro kalibrační roztoky. Tyto roztoky byly připravovány do odměrných baněk o objemu 25 ml. Objem původního roztoku byl pokaždé pipetován do baňky a následně doplněn destilovanou vodou po rysku a poté promíchán. Objemy původního roztoku a destilované vody a jejich výsledné koncentrace jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 1).

Tabulka 1: Tabulka objemů a koncentrací kalibrační řady

| Roztok č. | Objem zásobního roztoku (ml) | Objem destilované vody (ml) | Výsledná koncentrace (mol/l) |
|-----------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| 1 | 25 | 0 | $5,60 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 | 18 | 7 | $4,03 \cdot 10^{-5}$ |
| 3 | 14 | 11 | $3,14 \cdot 10^{-5}$ |
| 4 | 10 | 15 | $2,24 \cdot 10^{-5}$ |
| 5 | 6 | 19 | $1,34 \cdot 10^{-5}$ |
| 6 | 2 | 23 | $4,48 \cdot 10^{-6}$ |



Obrázek 5: Kalibrační křivka AO7 pro maxima při 484 nm

4.3 Příprava tenkých vrstev oxidu titaničitého na FTO sklo

Ovrstvovací směs se skládá ze tří částí, kterými jsou rozpouštědlo, fotokatalyzátor a pojivo. Konečná směs byla smíchána ze zásobních roztoků v různých poměrech. Koncentrace zásobního roztoku oxidu titaničitého byla 20 hm. % TiO₂, který byl rozpuštěn v Dowanolu, koncentrace organokřemičitého kondenzátu pojiva byla 20 hm. % pojiva, které bylo rozpuštěno v ethanolu a jako rozpouštědlo byl použit isobutanol, díky kterému byla upravena viskozita výsledné ovrstvovací směsi.

Pro tato měření byla použita směs složená z 1 ml roztoku TiO₂ a pojiva v poměru 6:2 a 2 ml isobutanolu. Doba mletí oxidu titaničitého byla 8 hodin.

4.3.1 Nanášení vzorku na substrát a jeho úprava

Jako substrát bylo použito FTO (fluorine doped tin oxide) sklo. Tato skla byla nejdříve ponořena do Dowanolu a na dobu jedné minuty vložena pod ultrazvuk, aby se vyčistila od nečistot. Vzorky byly poté nanášeny na tento substrát pomocí automatického aplikátoru filmu TQC. Tento aplikátor dokáže zajistit, aby vrstva byla nanášena rovnoměrně a přesně. Vrstvy byly nanášeny pomocí Mayerovy tyče na vodivou stranu skla. Tato tyč je vyrobena z nerezové

oceli, na kterou je navinut ocelový drát. Tento navinutý drát zajišťuje lepší rozvrstvení nanášené směsi a směs je pak více homogenní. V tomto případě byla použita Mayerova tyč o šířce 30 μm .

Po nanesení vrstvy byl vzorek dále upraven žíháním v peci, která měla teplotu 450 $^{\circ}\text{C}$. Žíhání probíhalo po dobu 30 minut. Úprava byla nutná z důvodu zvýšení fotokatalytických vlastností, odpaření pojiva a síťování k substrátu. Po takovéto úpravě by měly vzorky odolávat namáhání.

4.4 Měření ve vsádkovém reaktoru

Měření ve vsádkovém reaktoru probíhala ve třech různých režimech. Prvním byla prostá fotokatalýza (FK), dalším byla elektrofotokatalýza s přepětím 1 V (EFK+) a poslední byla elektrofotokatalýza bez přepětí (EFK), což je fotokatalýza v takzvaném zkratovaném režimu. Před každou reakcí byla změřena intenzita ozáření, poté bylo nastaveno temnostní a světelné spektrum u slepého vzorku a následně byl do kyvety pipetován polutant (AO7) v objemu 32 ml a vložen elektrochemický článek, jehož fotoanoda byla tvořena oxidem titaničitým na vodivém skle a protielektrodou byla zlatá elektroda. Při elektrofotokatalytických (EFK a EFK+) měřeních byl zapojen zdroj elektrického napětí spolu s multimetrem, který zaznamenával procházející proud. Reaktor byl zcela zakryt pomocí kartonové krabice tak, aby měření nebylo ovlivňováno okolím. Spektrum polutantu bylo zaznamenáváno pomocí vláknového spektrofotometru Red TideUSB650 do programu OceanView. Při elektrofotokatalytických reakcích byl zaznamenáván procházející proud pomocí multimetru a data byla ukládána pomocí programu UT71A/B Interface. Ukončení reakce nastalo po snížení původní koncentrace na polovinu. Všechna měření probíhala ve speciální aparatuře zobrazené na Obrázku 6.

Tabulka 2: Shrnutí podmínek pro jednotlivé typy degradačních měření

| Číslo měření | Označení experimentu | Intenzita ozáření ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) | Vložené napětí (V) |
|--------------|----------------------|--|--------------------|
| 1 | EFK+ | 2 | 1 |
| 2 | EFK+ | 1 | 1 |
| 3 | EFK+ | 0,5 | 1 |
| 4 | EFK | 2 | 0 |
| 5 | FK | 2 | 0 |
| 6 | FK | 1 | 0 |
| 7 | FK | 0,5 | 0 |

4.4.1 EFK+ degradace AO7

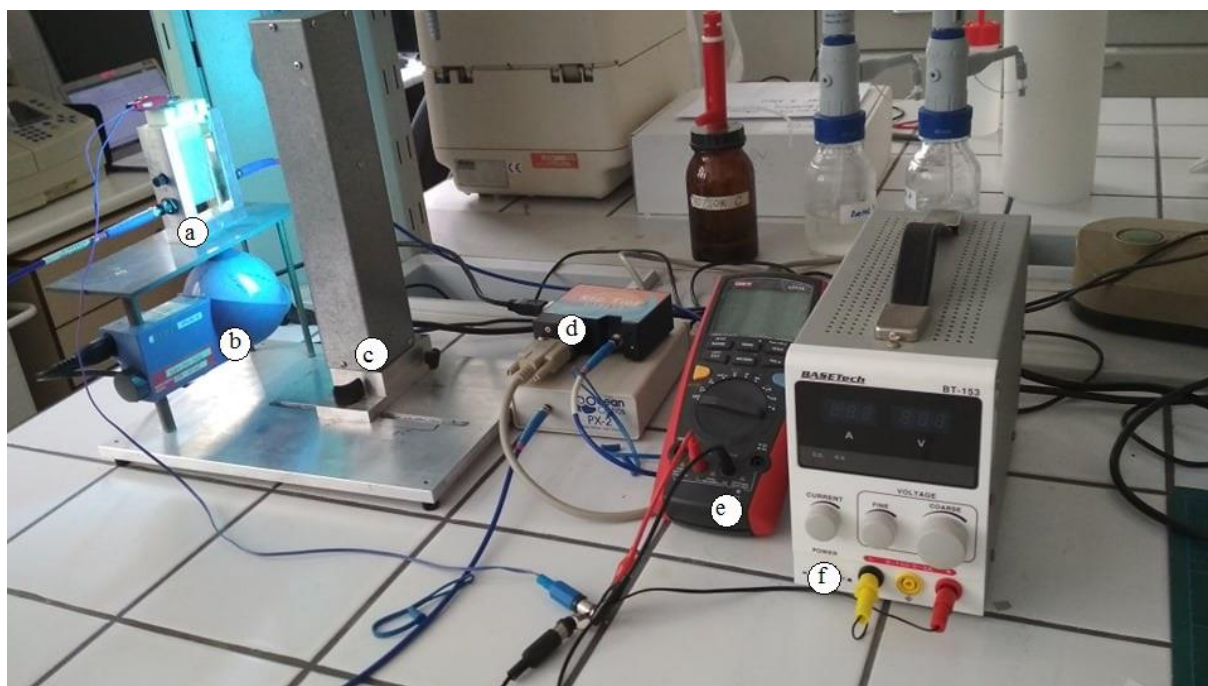
Elektrofotokatalytická degradace probíhala při konstantním míchání a při třech různých intenzitách ozáření. A to při intenzitách $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $0,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Do roztoku o koncentraci $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ byl vložen elektrochemický článek a připojen zdroj napětí s 1 V.

4.4.2 EFK degradace AO7

Degradační reakce byla pozorována pouze při intenzitě ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Do roztoku v kyvetě o koncentraci $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ byl vložen elektrochemický článek s připojením na zdroj napětí o 0 V. Reakce probíhala za konstantního míchání.

4.4.3 FK degradace AO7

Prostá fotokatalytická degradační reakce probíhala taktéž za konstantního míchání a při třech různých intenzitách ozáření. Při $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $0,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Do roztoku o koncentraci $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ byl vložen elektrochemický článek bez připojení zdroje napětí.

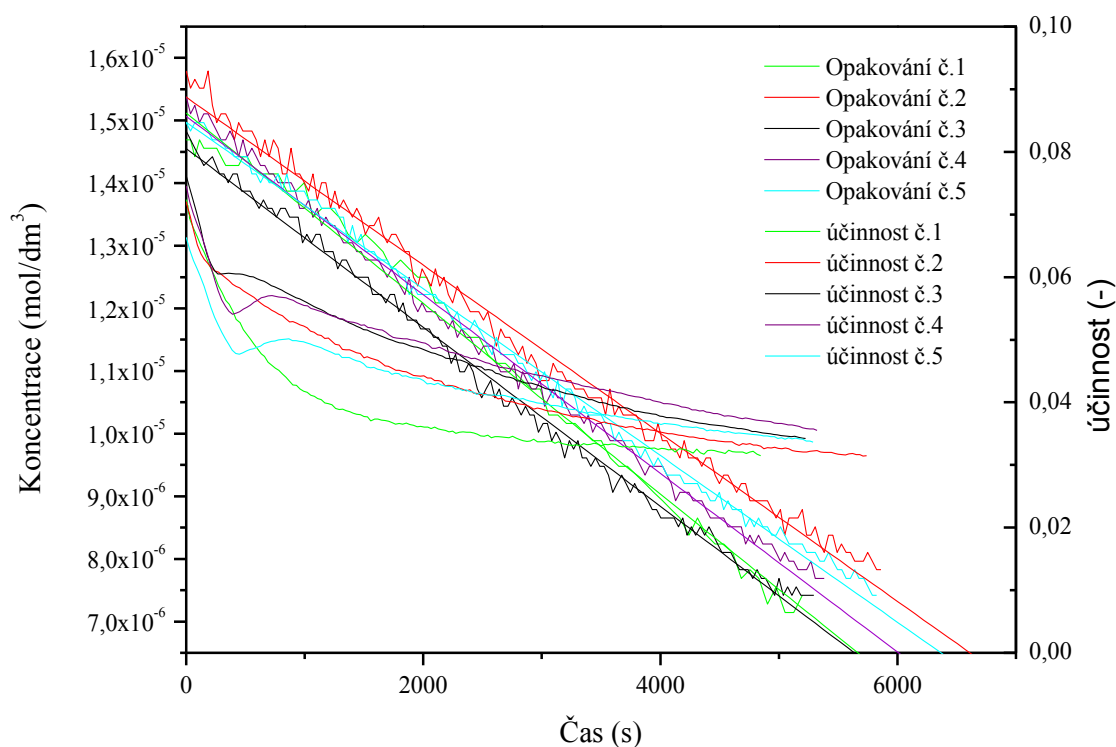


Obrázek 6: Aparatura pro měření degradačních reakcí AO7 (a – kyveta s elektrochemickým článkem, b – míchadlo, c – UV lampa, d – spektrofotometr, e – amperometr, f – zdroj napětí)

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

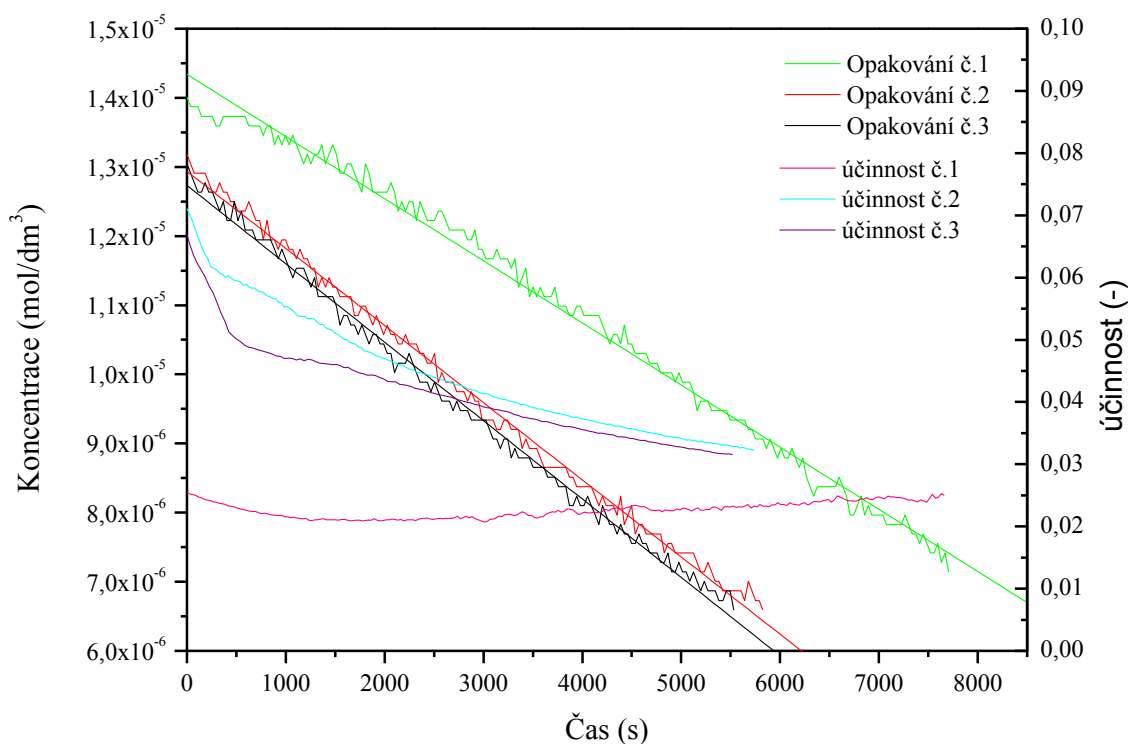
5.1 EFK+ degradace AO7

Měření elektrofotokatalytické reakce v tomto případě probíhalo při napětí 1 V a intenzitě ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Byla zaznamenána klesající koncentrace v čase a taktéž postupně klesající účinnost reakce. Jak je patrné z Obrázku 7, pokles koncentrace v čase dosahuje hodnot kolem 6 000 sekund, než se dostane na polovinu počáteční koncentrace. Tyto reakce se však při třetím měření začínají zkracovat a ustalovat se na téměř stejných hodnotách. Tím pádem je reprodukovatelnost reakce dostačující. Účinnost při této intenzitě ozáření se na počátku každé reakce pohybuje kolem sedmi procent. Při prvních dvou reakcích nejdříve pozvolna klesá a poté se ustaluje na konstantní hodnotě. Při dalších reakcích je počáteční pokles účinnosti prudký, ale poté se nepatrně zvýší a poté zase zvolna klesá. V porovnání s ostatními typy EFK+ je tato reakce ze všech nejrychlejší. Přispívá k tomu i intenzivnímu generování volných nosičů náboje, které zajišťují průběh oxidace a redukce.



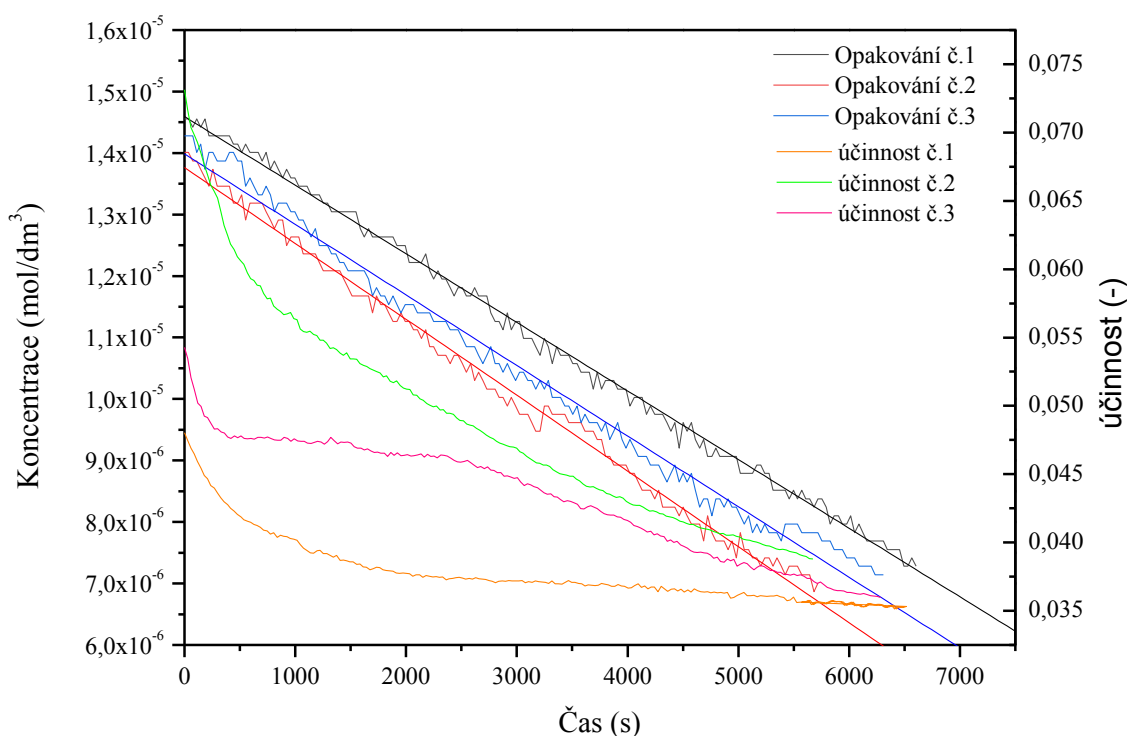
Obrázek 7: Graf závislosti úbytku počátečních koncentrací AO7 na čase při postupně klesající účinnosti degradační reakce. Degradační křivky jsou proloženy přímkami lineární regrese, z nichž je poté vypočítána rychlostní konstanta. Při této reakci byla intenzita ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Na pravé svislé ose jsou hodnoty účinností reakcí, vlevo na svislé ose jsou hodnoty koncentrací AO7. Všechny reakce probíhaly při napětí 1 V.

Druhá degradační reakce v elektrofotokatalytickém režimu s napětím 1 V probíhala při intenzitě ozáření $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Počáteční reakce při této intenzitě byla ze všech měření nejpomalejší a na hodnotu poloviční koncentrace se dostala za necelých 8 000 sekund. Další dvě reakce se na polovinu počáteční koncentrace dostaly v čase kolem 6 000 sekund. V porovnání s reakcí při intenzitě ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ je tato reakce pomalejší. Liší se hlavně v záznamu první reakce. Celkově má tento typ reakce nejnižší průměrnou rychlostní konstantu z elektrofotokatalytických režimů. Hodnoty účinností se pohybují při první reakci na necelých třech procentech. Na rozdíl od následujících reakcí, které mají hodnotu účinnosti na počátku kolem sedmi procent a postupně klesají, je hodnota první reakce velmi nízká. Ve srovnání těchto hodnot s hodnotami z předešlého typu EFK+ jsou tyto reakce o něco méně účinné. Poslední dvě reakce v tomto typu měření se téměř shodují jak v čase, tak i v účinnostech, takže reprodukovatelnost reakcí je dostatečně prokázána.



Obrázek 8: Graf závislosti úbytku koncentrací AO7 na čase a postupně klesající účinnosti degradačních reakcí. Úbytky koncentrací jsou proloženy přímkami lineární regrese, z jejichž rovnic je vypočítána průměrná rychlostní konstanta. Toto měření probíhalo při intenzitě ozáření $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ a vloženým napětím 1 V. Vpravo na svislé ose jsou vidět hodnoty účinnosti degradační reakce a vlevo jsou hodnoty koncentrací AO7.

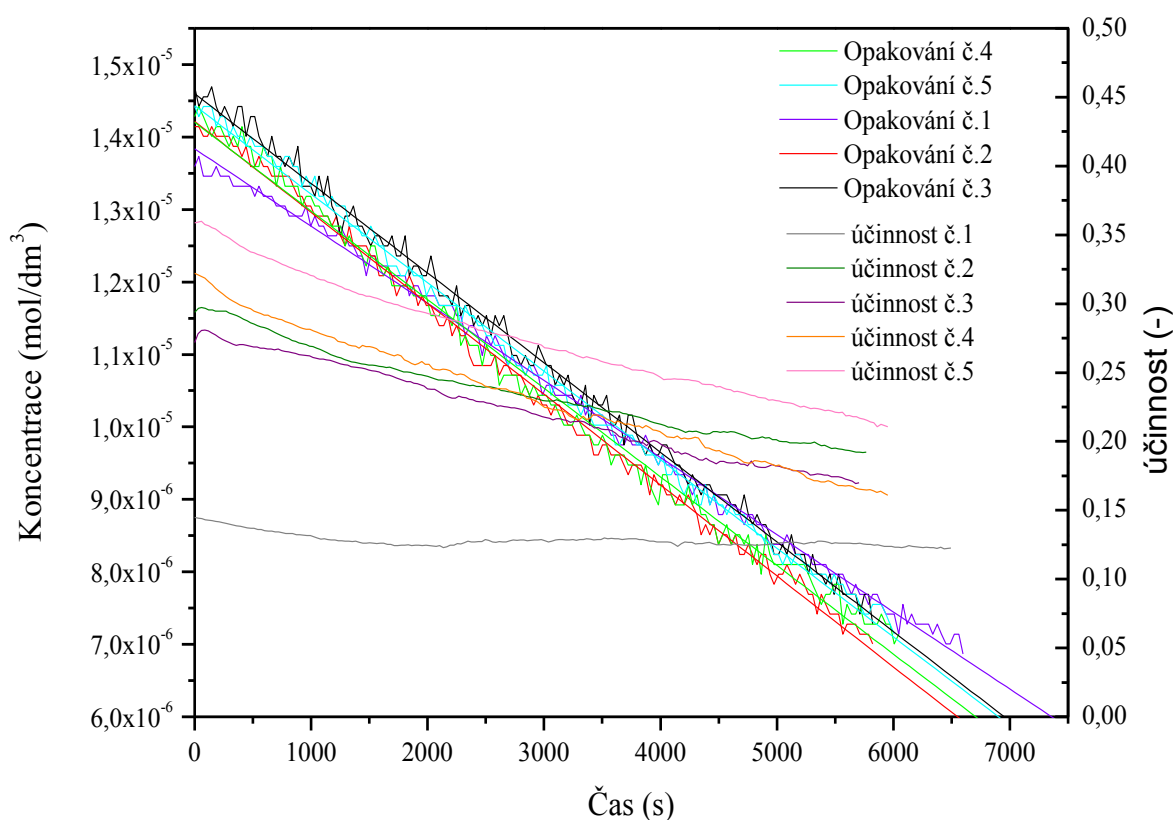
Poslední měření v elektrofotokatalytickém režimu s napětím 1 V probíhalo při intenzitě ozáření $0,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Jak je z Obrázku 9 vidět, počáteční reakce byla ze všech nejpomalejší. Tak je tomu při všech počátečních reakcích při elektrofotokatalytickém režimu s vloženým napětím 1 V. Celkově má tento typ reakce o něco vyšší průměrnou rychlostní konstantu, nicméně se zásadně neliší. U tohoto měření však následující dvě reakce probíhají téměř stejně dlouho, ale jejich účinnosti se zvláště na počátku reakce hodně liší. Nejnižší účinnost vykazuje první reakce, která dosahuje hodnoty kolem 4,5 procent. Následující reakce má účinnost nejvyšší a její počáteční hodnota překračuje 7 procent. Poslední reakce se na počátku blíží k účinnosti první reakce, ale je nepatrně vyšší. Všechny tři účinnosti se však na konci reakce téměř ustalují na jedné hodnotě. Z Obrázku 9 je také zřejmé, že druhá reakce má nejstrmější pokles účinnosti na rozdíl od první a poslední reakce, kdy je pokles pozvolný a poté se ustaluje na jedné hodnotě. V porovnání s předchozími intenzitami ozáření lze konstatovat, že tato intenzita ozáření vykazuje nejmenší účinnost reakce ze všech typů EFK+, jelikož se negenerují nosiče nábojů takovou rychlostí, aby zajistili rychlejší oxidaci a redukci, a tím vyšší účinnost reakce.



Obrázek 9: Graf závislosti úbytku počátečních koncentrací roztoku AO7 na čase. Závislosti poklesu koncentrací jsou proloženy přímkami lineární regrese, z nichž je dále vypočítána průměrná rychlostní konstanta. Dále jsou v grafu zaznamenány také účinnosti degradačních reakcí, při kterých byl vzorek ozářen intenzitou $0,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Na svislé ose vpravo jsou hodnoty účinnosti a vlevo jsou hodnoty koncentrací AO7 v daném čase. Tato reakce probíhala při vloženém napětí 1 V.

5.2 EFK degradace AO7

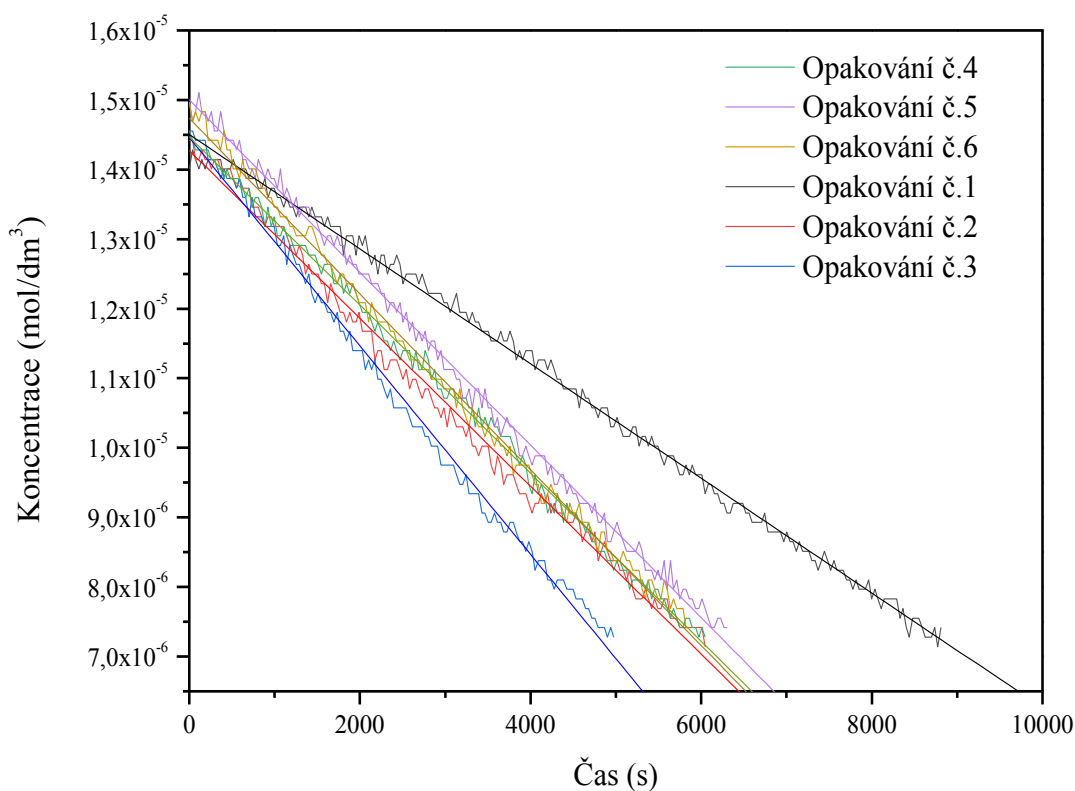
Na Obrázku 10 jsou zobrazeny degradační křivky AO7, kdy degradace probíhala ve zkratovaném režimu, pouze s připojením krokosvorek. Tento typ reakce je podle vypočtených průměrných rychlostních konstant třetí nejrychlejší reakce. Degradace všech reakcí v tomto režimu probíhala téměř konstantními rychlostmi, čímž byla prokázána dostatečná reprodukovatelnost reakce. Pouze první reakce byla delší a dosahovala 8 000 sekund než se dostala na polovinu počáteční koncentrace. Jak je z Obrázek 10 zřejmé, účinnost všech reakcí v této sérii klesá téměř lineárně, pouze první křivka účinnosti je téměř konstantní po celou dobu reakce. Poslední reakce tohoto typu má nejvyšší počáteční účinnost, zbylé reakce mají počáteční hodnoty téměř stejné a pohybují se kolem 30-ti procent. V porovnání se všemi měřeními při intenzitě ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ je tato reakce nejpomalejší.



Obrázek 10: Graf závislosti klesajících koncentrací AO7 na čase. Tyto křivky jsou proloženy regresními přímkami, z jejichž rovnice je poté vypočtena průměrná rychlostní konstanta. V grafu jsou také znázorněny klesající účinnosti reakcí. Reakce probíhala při zkratovaném elektrofotokatalytickém režimu pouze za připojení krokosvorek. V tomto režimu byla intenzita záření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Vpravo na svislé ose jsou hodnoty účinnosti reakce a vlevo na svislé ose jsou hodnoty klesající koncentrace.

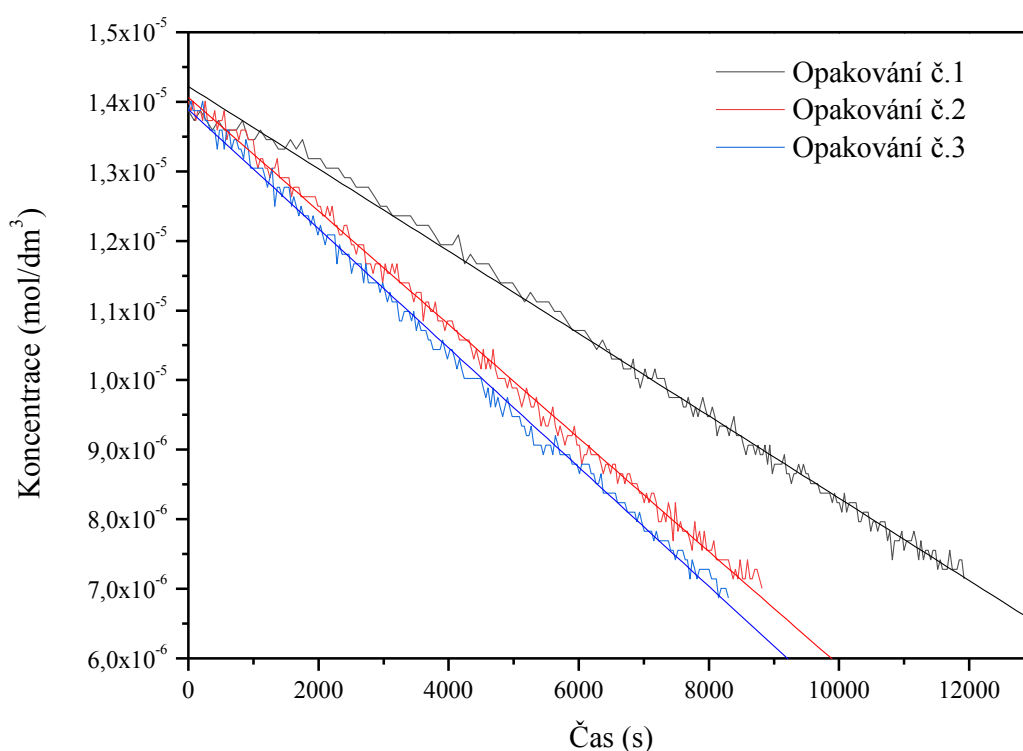
5.3 FK degradace AO7

Prosté fotokatalytické měření v tomto případě probíhalo při intenzitě ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ bez připojeného napětí. Podle průměrných rychlostních konstant nultého řádu je to druhá nejrychlejší reakce ze všech typů. Jak je z Obrázku 11 zřejmé, první reakce v této sérii je časově nejnáročnější a probíhá téměř 8 500 sekund. Ostatní reakce v tomto typu měření mají téměř konstantní rychlost degradace. Poklesu na polovinu počáteční koncentrace je dosaženo po uplynutí necelých 6 500 sekund. Lze tedy usoudit, že reprodukovatelnost reakcí je na velmi vysoké úrovni. Reakce při této intenzitě ozáření jsou ze všech reakcí ve fotokatalytickém režimu nejrychlejší. Díky vysoké intenzitě ozáření jsou rychleji generovány nosiče náboje, které urychlují degradační reakce, jelikož probíhá oxidace polutantu AO7. V porovnání se všemi typy měření, které probíhaly při intenzitě ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, je tato fotokatalytická reakce druhá nejpomalejší.



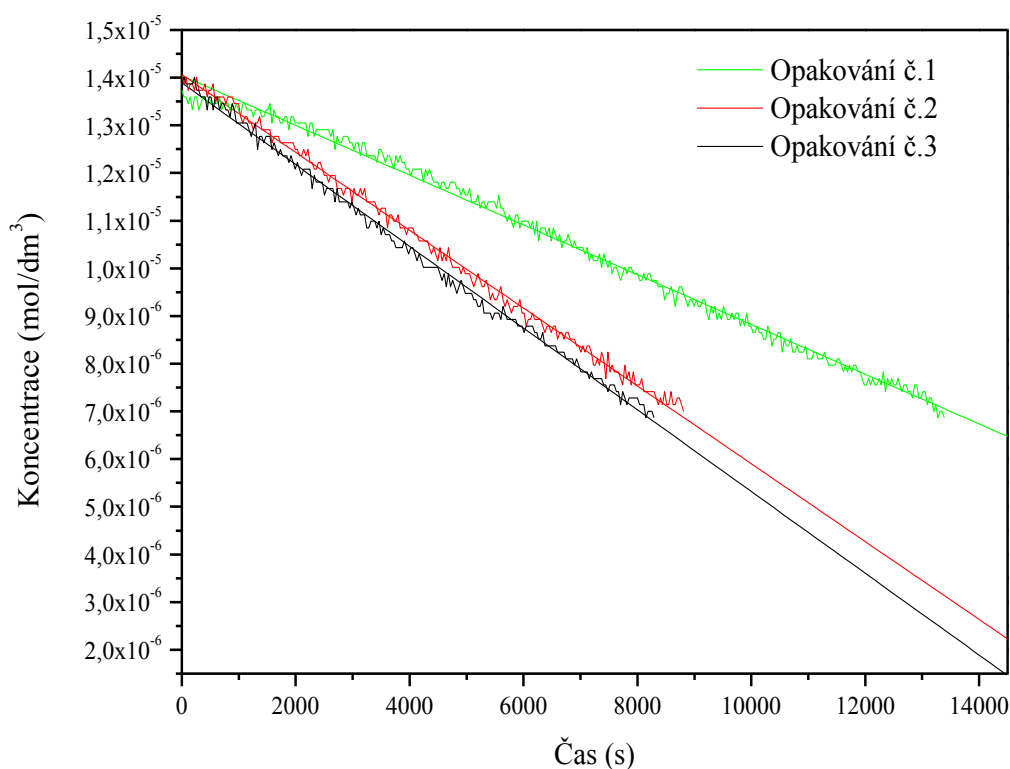
Obrázek 11: Graf závislosti klesajících koncentrací AO7 bez vloženého napětí na čase. Závislosti degradačních reakcí jsou proloženy přímkami lineárních regresí, z jejichž rovnic je poté vypočtena průměrná rychlostní konstanta. Toto měření probíhalo při intenzitě ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Tento typ fotokatalytického měření probíhal při intenzitě ozáření $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Jak je vidět z Obrázku 12, rychlost všech reakcí v této sérii se proti předešlému měření (při intenzitě ozáření $2 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) prodlužuje. Celkově má tento typ reakce druhou nejnižší průměrnou rychlostní konstantu ze všech typů fotokatalytických měření (FK). U první reakce dosahuje křivka na časové ose 12 000 sekund, což je zatím nejpomalejší reakce. Tento čas se však u následujících dvou reakcí zkracuje na 9 000 sekund a lze tak říci, že i tato reakce je velmi dobře reprodukovatelná. Při srovnání tohoto typu reakce s reakcí EFK+ při intenzitě ozáření $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ je zřejmé, že reakce v elektrofotokatalytickém režimu je rychlejší než prostá fotokatalýza, a to z důvodu připojeného napětí na článek a okamžité separaci nosičů náboje, což zabrání jejich rekombinaci, a tím snížení výtěžku reakce.



Obrázek 12: Graf závislosti poklesu koncentrací AO7 bez vloženého napětí na čase a při intenzitě ozáření $1 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Degradční křivky jsou proloženy přímkami lineárních regresí, z jejichž rovnic je vypočítána průměrná hodnota rychlostní konstanty.

Poslední měření ve fotokatalytickém režimu probíhalo při intenzitě ozáření $0,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Rychlost degradačních reakcí byla nejdelší ze všech měření, jak je vidět i z Obrázku 13. Při první reakci se dosáhlo poloviční koncentrace po 13 000 sekundách, což ve srovnání se všemi měřeními jakéhokoliv typu, bylo nejdelší. U následujících dvou reakcí se čas zkrátil asi na 9 000 sekund. Vzhledem k tomu, že jsou druhá a třetí reakce téměř totožné, lze říci, že je zde zaručena velmi dobrá reprodukovatelnost procesu. V porovnání s elektrofotokatalytickým režimem, kdy bylo na článek vkládáno napětí 1 V, lze říci, že EKF+ je mnohem rychlejší, jelikož poloviční koncentrace bylo dosaženo po 6 500 sekundách, a to z důvodu okamžité separace nosičů náboje.

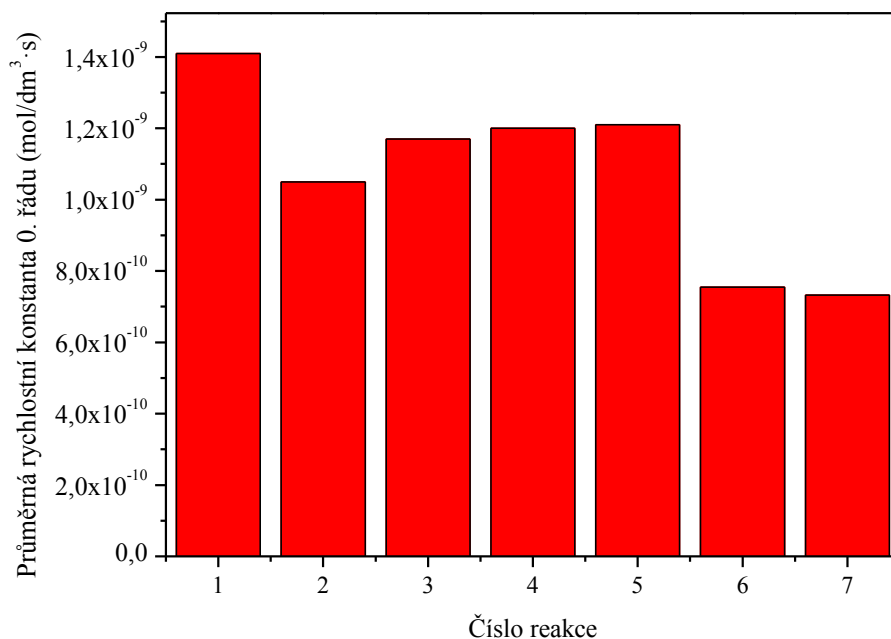


Obrázek 13: Graf závislosti úbytku koncentrací AO7 na čase. Tyto závislosti jsou proloženy přímkami lineárních regresí, z jejichž rovnic je pak vypočítána průměrná rychlostní konstanta. Toto měření probíhalo při intenzitě ozáření $0,5 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.

V Tabulce 3 jsou shrnuty všechny průměrné hodnoty rychlostních konstant všech typů reakcí. Z tabulky vyplývá, že nejrychlejší byla degradace AO7 byla u elektrofotokatalytického režimu s přepětím 1 V při intenzitě ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Druhou celkově nejrychlejší byla fotokatalýza při stejné intenzitě. Jako třetí nejrychlejší podle výpočtu dle nultého řádu reakce byla EFK bez napětí. Čtvrtou nejrychlejší reakcí je EFK+ při intenzitě $0,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pátou nejrychlejší reakcí je reakce EFK+ při intenzitě $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Tato rychlost se však zásadně neliší od čtvrté reakce. Nejpomalejšími reakcemi jsou reakce šestá a sedmá, což jsou fotokatalytické reakce s intenzitami $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ a $0,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Tyto rychlostní konstanty se od sebe také téměř neliší.

Tabulka 3: Shrnutí průměrných rychlostních konstant nultého řádu

| Číslo reakce | Označení experimentu | Intenzita ozáření ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$) | Průměrná rychlostní konstanta 0.řádu ($\text{mol}/\text{dm}^3 \cdot \text{s}$) |
|--------------|----------------------|--|--|
| 1 | EFK+ | 2 | $1,41 \cdot 10^{-9}$ |
| 2 | EFK+ | 1 | $1,05 \cdot 10^{-9}$ |
| 3 | EFK+ | 0,5 | $1,17 \cdot 10^{-9}$ |
| 4 | EFK | 2 | $1,20 \cdot 10^{-9}$ |
| 5 | FK | 2 | $1,21 \cdot 10^{-9}$ |
| 6 | FK | 1 | $7,55 \cdot 10^{-10}$ |
| 7 | FK | 0,5 | $7,32 \cdot 10^{-10}$ |



Obrázek 14: Sloupcový graf průměrných rychlostních konstant nultého řádu jednotlivých reakcí

6 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo prostudování kinetiky elektrofotokatalytických a fotokatalytických degradačních reakcí AO7 s počáteční koncentrací $1,4 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Tyto reakce probíhaly při třech různých intenzitách ozáření a ve třech různých režimech: s vkládaným napětím 1 V (EFK+), ve zkratovaném režimu při 0 V (EFK) a v běžném fotokatalytickém režimu bez napětí (FK). Z experimentální části vyplývají tyto výsledky:

Při stanovování rychlosti degradační reakce AO7 v elektrofotokatalytickém režimu s vloženým napětím 1 V (EFK+) byla nejrychleji probíhající reakcí reakce s intenzitou ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Další reakce v tomto režimu probíhaly pomaleji z důvodu menší intenzity ozáření ($0,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$), a tím pádem i pomalejšího generování pozitivních děr a elektronů, které by byly schopny oxidačních a redukčních reakcí v roztoku.

Studování kinetiky elektrofotokatalytického režimu bez vkládaného napětí (EFK) probíhalo pouze při jedné intenzitě ozáření a to při $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Lze říci, že z hlediska času je tato reakce stále pomalejší, než v předchozím režimu s vkládaným napětím 1 V. V časovém srovnání se tato reakce přibližuje reakcím EFK+ s intenzitou ozáření $0,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, která probíhala 6 500 vteřin.

Posledním režimem, ve kterém byly proměřovány degradační reakce, byl režim prosté fotokatalýzy (FK). Tento typ reakcí byl nejpomalejší ze všech, protože docházelo ke zpětné rekombinaci volných pozitivních děr a elektronů. Proto degradace na poloviční koncentraci trvala nejdéle. Z tohoto typu reakcí byla stále nejrychlejší degradace při intenzitě ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$. Díky nejvyšší intenzitě záření docházelo k rychlejšímu generování nosičů náboje, a tím k oxidaci a redukci.

Z hlediska účinností reakcí byla nejúčinnější reakce ve zkratovaném režimu (EFK), která dosahovala 30-ti procent. Tato skutečnost vyplývá z toho, že zde procházely relativně malé proudy, a tak přestože roztok byl velmi zředěný a nebylo na elektrodách dostatek barviva, rychlost konkurenčních reakcí (redukce kyslíku a oxidace vody) byla malá. Účinnosti při elektrofotokatalytickém měření s přepětím 1 V (EFK+) byly nižší, protože vyšší hodnoty procházejícího fotoproudu způsobily nárůst rychlostí konkurenčních reakcí a tedy v konečném důsledku snížení faradaické účinnosti vztážené na studované barvivo. Při intenzitě ozáření $2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ probíhala degradace nejrychleji a také nejúčinněji. Účinnosti se pohybovaly kolem sedmi procent a snižovaly se ke třem procentům. Při intenzitě ozáření $1 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ byla počáteční účinnost také rovna sedmi procentům a při intenzitě ozáření $0,5 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ měla počáteční účinnost hodnotu kolem pěti procent. Pokles účinnosti pozorovaný během reakce lze vysvětlit nárůstem rychlosti konkurenčních reakcí degradačních produktů barviva. Během experimentu jsme pozorovali úbytek barviva, ale protože jde o velkou molekulu, na úplnou oxidativní degradaci je zapotřebí mnoho kroků. V průběhu reakce tedy narůstá koncentrace degradačních meziproductů a ty konkurují barvivo. Pozorujeme nárůst procházejícího fotoproudu, avšak účinnost vztážená na barvivo klesá, protože jen část procházejícího fotoproudu se použije na oxidaci barviva, zbytek jde na reakce spojené s degradačními produkty.

Na základě naměřených dat v této práci by v budoucnu bylo jistě zajímavé prostudovat také kinetiku nejen oxidace v prvním kroku, ale i oxidaci fragmentů, na které se původní molekula rozpadla.

7 LITERATURA A ZDROJE

- [1] GREENWOOD, N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [2] TOUŽÍN, Jiří. *Stručný přehled chemie prvků*. V Tribunu EU vyd. 1. Brno: Tribun EU, 2008. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-7399-527-0.
- [3] VÁVRA, Václav a Zdeněk LOSOS. Oxidy s oktaedrickou strukturou. *Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. Brno: Přírodovědecká fakulta Masarykova univerzita, Brno, 2013 [cit. 2018-11-26]. Dostupné z: http://mineralogie.sci.muni.cz/kap_7_5_oxidy/kap_7_5_oxidy.htm#7.5.2.4.
- [4] KUMAR, S. a K. RAO. Polymorphic phase transition among *the titania crystal structures using a solution-based* approach: from precursor chemistry to nucleation process. *Nanoscale* [online]. 2014, 6(20), 11574-11632 [cit. 2018-11-26]. DOI: 10.1039/C4NR01657B. ISSN 2040-3364. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/2014/nr/c4nr01657b>
- [5] JIN, Taiyi a Maths BERLIN. Titanium. Handbook on the *Toxicology of Metals* [online]. Volume II. Elsevier, 2015, s. 1287-1296 [cit. 2018-11-26]. DOI: 10.1016/B978-0-444-59453-2.00057-3. ISBN 9780444594532. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444594532000573>
- [6] BRASLAVSKY, Silvia, André BRAUN, Alberto CASSANO, Alexei EMELINE, Marta LITTER, Leonardo PALMISANO, Valentin PARMON a Nick SERPONE. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011). *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2011, 83(4), 931-1014 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1351/PAC-REC-09-09-36. ISSN 1365-3075. Dostupné z: <http://www.degruyter.com/view/j/pac.2011.83.issue-4/pac-rec-09-09-36/pac-rec-09-09-36.xml>
- [7] LAPČÍK, Lubomír. *Fyzikální chemie II: praktikum*. Vyd. 2. Brno: Vysoké učení technické, 2000. ISBN 80-214-1550-9.
- [8] MALIJEVSKÝ, Anatol, Stanislav LABÍK, Josef NOVÁK a Ivona MALIJEVSKÁ. *Breviář z fyzikální chemie. 1. vyd.* Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2000, 280 s. ISBN 80-7080-403-3.
- [9] SHAN, Ang, Tinia GHAZI a Suraya RASHID. Immobilisation of *titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review*. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2010, 389(1-2), 1-8 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.053. ISSN 0926860X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X10006344>
- [10] Pásmový model látky. In: SPŠSE Levice [online]. Levice: SPŠSE Levice, b.r. [cit. 2018-11-28]. Dostupné z: http://www.spslevice.sk/ucebnice/elektronika/3_1_2_pasmovy_model.htm
- [11] SHINDE, P.S., P.S. PATIL, P.N. BHOSALE, A. BRÜGER, G. NAUER, M. NEUMANN-SPALLART a C.H. BHOSALE. UVA and solar light assisted photoelectrocatalytic

- degradation of AO7 dye in water using spray deposited TiO₂ thin films. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2009, **89**(1-2), 288-294 [cit. 2018-12-04]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2009.02.025. ISSN 09263373. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337309000472>
- [12] VESELÝ, Michal. Fotokatalýza od teorie k aplikacím: Photocatalysis from *theory to application* : teze přednášky k profesorskému jmenovacímu řízení v oboru Fyzikální chemie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2016. ISBN 978-80-214-5414-9.
- [13] PUETZ, J. a M. A. AEGERTER. Dip Coating *Technique*. AEGERTER, Michel A., ed. a Martin MENNIG, ed. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users [online]. Boston, MA: Springer US, 2004, s. 37-48 [cit. 2018-12-20]. DOI: 10.1007/978-0-387-88953-5_3. ISBN 978-1-4419-5455-8. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-88953-5_3
- [14] BIRNIE, D. P. Spin Coating Technique. AEGERTER, Michel A., ed. a Martin MENNIG, ed. Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users [online]. Boston, MA: Springer US, 2004, s. 49-55 [cit. 2018-12-21]. DOI: 10.1007/978-0-387-88953-5_4. ISBN 978-1-4419-5455-8. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-88953-5_4
- [15] SHAN, Ang Ying, Tinia Idaty Mohd. GHAZI a Suraya Abdul RASHID. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General* [online]. 2010, 389(1-2), 1-8 [cit. 2018-12-20]. DOI: 10.1016/j.apcata.2010.08.053. ISSN 0926860X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926860X10006344>
- [16] HOMOLA, Tomáš, Petr DZIK, Michal VESELÝ, Jakub KELAR, Mirko ČERNÁK a Martin WEITER. Fast and Low-Temperature (70 °C) Mineralization of Inkjet Printed Mesoporous TiO₂ Photoanodes Using Ambient Air Plasma. *ACS Applied Materials & Interfaces* [online]. 2016, **8**(49), 33562-33571 [cit. 2018-12-19]. DOI: 10.1021/acsami.6b09556. ISSN 1944-8244. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.6b09556>
- [17] ŠIMA, Jozef. Fotochémiá: princípy a aplikácie. 1. vyd. Bratislava: Slovenská technická univerzita, 2011. ISBN 978-80-227-3440-0.
- [18] DZIK, Petr, Michal VESELÝ, Marcela KRÁLOVÁ a Michael NEUMANN-SPALLART. Inkjet printed interdigitated cells for photoelectrochemical oxidation of aqueous pollutants. In: 4th Annual International Conference on Sustainable Energy and Environmental Sciences (SEES 2015) [online]. Global Science & Technology Forum (GSTF), 2015, s. - [cit. 2018-12-21]. DOI: 10.5176/2251-189X_SEES15.51. Dostupné z: https://www.dropbox.com/s/5jm0c43dczti3c8/SEES_2015_Proceedings_Paper_29.pdf?dl=0

- [19] DZIK, Petr, Michal VESELÝ, Martina PACHOVSKÁ a Michael NEUMANN-SPALLART. *All-printed planar photoelectrochemical cells with digitated cathodes for the oxidation of diluted aqueous pollutants*. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2017, **24**(14), 12547-12555 [cit. 2018-12-21]. DOI: 10.1007/s11356-016-7385-7. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-016-7385-7>
- [20] DZIK, Petr, Michal VESELÝ, Marcela KRÁLOVÁ a Michael NEUMANN-SPALLART. *Ink-jet printed planar electrochemical cells*. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. 2015, 178, 186-191 [cit. 2018-11-06]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.09.030. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337314005645>
- [21] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.*
- [22] SOMMER, Lumír. *Teoretické základy analytické chemie II. 1. vyd. Brno: Vysoké učení technické, 1995. ISBN 80-214-0659-3.*