

KONCEPCE DYNAMICKÉHO AKTIVNÍHO CENTRA V HETEROGENNÍ FOTOKATALYTICKÉ OXIDAČNÍ REAKCI

PETR KLUSOŇ^{a,b}, JOSEF KRÝSA^c, PETR STAVÁREK^a, STANISLAV HEJDA^a, HANA VYCHODILOVÁ^a, PETR DZIK^d, MICHAL VESELÝ^d a PAVEL KRÝSTYŇÍK^{a,e}

^a Ústav chemických procesů Akademie věd České republiky, v.v.i., Rozvojová 135/2, 160 00 Praha 6, ^b Ústav pro životní prostředí PrF UK v Praze, Benátská 2, 128 01 Praha 2, ^c Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^d Fakulta chemická, VUT v Brně, Purkyňova 464, 612 00 Brno, ^e Fakulta životního prostředí, UJEP v Ústí nad Labem, Králova výšina 3132/7, 400 96 Ústí nad Labem
kluson@icpf.cas.cz

Došlo 22.1.18, přijato 11.4.19.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: aktivní centrum, reakční rychlost, foton, transportní jevy, fotoindukovaná aktivita

Obsah

1. Úvod
2. Koncepte dynamického aktivního centra
 - 2.1. Primární a sekundární fotoindukovaná aktivita
 - 2.2. Kvalitativní charakteristiky dynamického aktivního centra
 - 2.3. Kvantifikace počtu dostupných dynamických aktivních center
3. Závěr

1. Úvod

Většina matematických formalismů popisujících v heterogenní katalýze rychlost chemické reakce je založena na určité definici, kvantifikaci a porovnání vlastností typického aktivního centra (místa). To zpravidla mívá podobu metalických krystalitů s určitou více, či méně uniformní distribucí těchto částic na vnitřním povrchu katalytického nosiče. Pro popis se používají charakteristické vlastnosti a některé doprovázející jevy. Těmi jsou krystalinita, krystalické fázové složení, velikost částic, preferenční přítomná a pro reakci dostupná krystalická rovina, specifický povrch, povrchová disperzita, přítomnost vedlejších prvků a dopantů, chemisorpční vlastnosti, povrchová aci-

dita nebo bazicita a jevy jako „spill-over“ vodíku, silné interakce kov-nosič atd. Pokud opomineme otravu katalyzátoru a další možnosti jeho deaktivace, aktivní místo (centrum) je stabilní v čase a většina jeho základních vlastností je konstantní. Změřená kinetická data mohou být objektivně vyhodnocena a použita pro interpretaci kinetických vlastností skupiny katalyzátorů použitých v konkrétní chemické reakci. Přímé porovnání katalyzátorů prostřednictvím rychlostní rovnice je vzhledem k porovnatelnému charakteru jejich aktivních center možné.

V případě heterogenního fotokatalytického procesu je situace s aktivním místem velmi odlišná a přiznejme, že problematická^{1,2}. To nabývá do značné míry pouze „virtuální“ podoby, protože jeho existence závisí výhradně na okamžité dostupnosti fotonů a velmi proměnlivé schopnosti fotokatalyzátorů fotony efektivně využít. Samozřejmě se pro popis těchto reakcí používá hojně i běžná mocninová kinetika, rovnice Langmuirova-Hinshelwoodova typu nebo tzv. „photostationary state approach“^{1,3–11}. Všechny tyto přístupy však (ač vždy dobře zdůvodněné) postrádají jakékoliv realistické vyjádření a popis aktivního centra, které by, alespoň v hlavním hledisku – stabilitě v čase – připomínalo klasickou heterogenně katalytickou koncepci. Navíc, a to je velmi důležité, standardní rychlostní rovnice jsou platné pouze tehdy, byla-li experimentální rychlostní data získána v kinetickém režimu. Na rozdíl od heterogenní katalýzy, je v heterogenní fotokatalýze z důvodů světlem indukovaného vzniku, výskytu a podmínek existence kladně nabitých děr (vakancí) h^+ , proces prakticky vždy veden v difuzní oblasti. Kladně nabitě vakance i další fotoexcitací sekundárně vznikající aktivní formy (*species*) difundují uvnitř katalyzátoru a tyto děje jsou krokem určujícím celkovou rychlost^{1,9–12}.

2. Koncepte dynamického aktivního centra

Z těchto důvodů jsme se pokusili zavést koncepci tzv. dynamického aktivního centra (CDAS, concept of the dynamic active site) heterogenního oxidačního fotokatalyzátoru, které by v dynamickém smyslu bylo v čase stabilní (= počet aktivních center by byl konstantní). Je-li tento typ aktivních míst přítomen, je pak možné vést i komparativní kinetické studie pro skupiny katalyzátorů, jak je to běžné v heterogenní katalýze. Zde je třeba zdůraznit, že popisovaná koncepce DAS je použitelná především pro tenké fotokatalytické vrstvy^{11–16}. Její aplikovatelnost může být problematická pro práškové fotokatalyzátory, jak je dále vysvětleno.

V uplynulých letech bylo publikováno několik pozoruhodných prací zaměřených na identifikaci hlavních problémů a chyb při kinetickém popisu heterogenní fotokata-

lytické reakce^{1,9,17–21}. Jednoznačným společným závěrem^{1,2} je skutečnost, že v této oblasti není zobecnění výsledků pro standardní typy fotokatalyzátorů možné, a to i v případech, jsou-li použity dobře zvolené modelové reaktanty. Přesto však je naprostá většina i v současnosti vydávaných a prezentovaných kinetických dat z heterogenních fotokatalytických procesů zpracovávána v rozporu s těmito závěry. Domníváme se však, že pokud je ověřena (prokázána) přítomnost dynamického aktivního místa (tak, jak je definováno zde), standardní přístup, a z něj vyplývající srovnání, použitelná jsou.

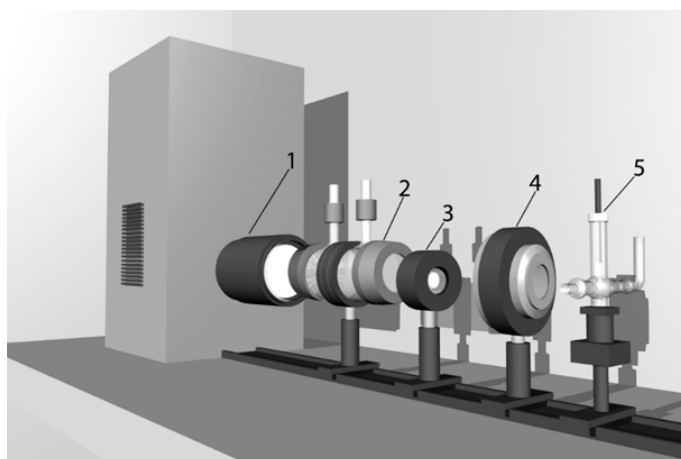
2.1. Primární a sekundární fotoindukovaná aktivita

Ve smyslu světlem indukované funkčnosti tenkých polovodičových vrstev musíme uvažovat ve skutečnosti o dvou položkách – primární a sekundární fotoindukované aktivitě. Primární funkčnost je výhradně spojena se schopností světlocitlivé vrstvy tzv. separovat náboj po interakci s fotonem příslušné vlnové délky a vytvářet pár díra-elektron^{13,14,16,22–25}. Experimentální posouzení účinnosti separace náboje a jejich stability jsou klíčovými položkami při pochopení a případném praktickém využití těchto fotoprocésů. Pokud je konkrétní materiál shledán v tomto stupni jako uspokojivý, může být zvažováno i jeho použití v heterogenní fotokatalytické reakci (sekundární funkčnost). U tenkých vrstev polovodičových kovových oxidů (např. TiO₂, ZnO, CrO₂) s dobrou schopností separovat stabilně náboj^{11,25–29} můžeme očekávat i dobrou fotokatalytickou aktivitu^{14,16,23,25}. Nemusí tomu však být vždy vzhledem k mnoha dalším interferujícím faktorům. Na druhé straně nelze očekávat, že materiál se špatnou účinností, nebo především s velkou časovou proměnlivostí, bude identifikován jako dobrý fotokatalyzátor. Primární funkčnost je tedy vhodná pro posouzení, zdali konkrétní fotokatalyzátor obsahuje aktivní místa, která jsou v dynamickém smyslu v čase stabilní. Tato skutečnost (vlastnost) v dalším

kroku umožňuje objektivní srovnání dvou fotokatalyzátorů v chemické reakci. Pokud DAS obsahuje jen jeden katalyzátor, případně žádný z nich, objektivní srovnání možné není.

2.2. Kvalitativní charakter dynamického aktivního centra

Zabývejme se nejprve kvalitativními znaky dynamického aktivního centra. Ty mohou být dobře demonstrovány na příkladu chování tenké vrstvy oxidu titaničitého při osvětlení světlem odpovídající vlnové délky^{13,23,27,28,30}. Nežádoucí zpětnou rekombinaci fotoexcitovaných aktivních forem (snižuje celkovou účinnost fotoprocésu) lze experimentálně potlačit vložení určitého napětí na rozhraní polovodiče a elektrolytu^{12,23,30}. K tomu je však nutné, aby tenká vrstva fotokatalyzátoru byla deponována na vodivé podložce (pracovní elektroda), zpravidla se používá vodivé sklo typu ITO (indium – cín). Aplikovaný potenciál pak skutečně zvyšuje separaci generovaných nosičů náboje. Díry (nosiče kladného náboje u polovodičů typu n) směřují k povrchu polovodiče, kde se účastní oxidačních reakcí. Elektrony (nosiče záporného náboje) difundují elektrodou směrem k vodivé vrstvě ITO. Oxidativní a redukční místa jsou účinně oddělena a rychlost rekombinace je významně snížena²³. Získané polarizační křivky (I-E/proud-napětí) přímo odrážejí schopnost světlocitlivého polovodiče ve formě tenkého filmu generovat nábojové nosiče při osvětlení^{12,30}. Účinnost tohoto děje (polarizace) je ze zřejmých důvodů důležitá, jedná se o jeho přímou kvantifikaci. Ovšem mnohem důležitější je stabilita dosažené úrovně fotoproudu a odpověď (rychlost a charakter) tenké vrstvy na přítomnost intervalů světla a tmy (kvalitativní složka). Pro tato měření se používá dnes již poměrně standardní^{11,12,30,31} optoelektrochemická aparatura (obr. 1). Pokud je dosažena stabilní a konstantní úroveň generovaného fotoproudu, ukazuje to na srovnatelnou rychlost tvorby



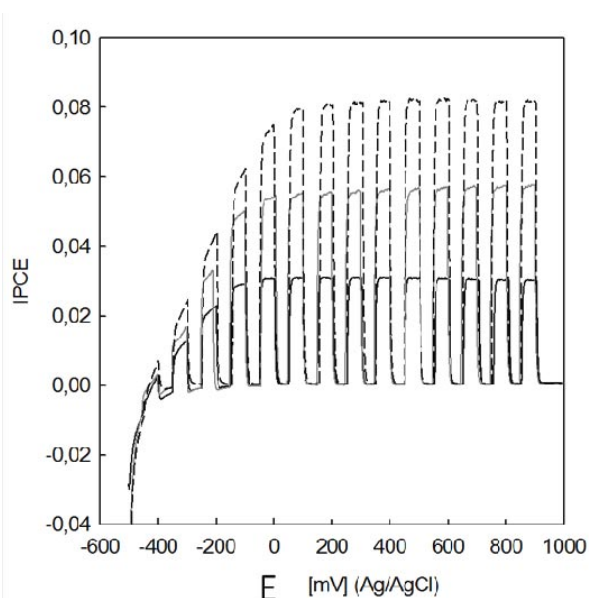
Obr. 1. Schematické znázornění optoelektrochemické aparatury; 1 – zdroj záření, 2 – infračervený filtr a chlazení paprsku, 3 – počítačem řízená závěrka a clona, 4 – monochromatizující filtry, 5 – tříelektrodová měřící elektrochemická cela. Všechny položky experimentálního systému jsou umístěny a fixovány na kalibrované optické lavici

nosičů náboje a jejich rekombinační zánik. Je-li tomu tak, systém se nalézá ve stavu dynamické rovnováhy.

Za podmínek modelového experimentu můžeme tedy velmi rychle posoudit, zdali je konkrétní fotokatalytický materiál schopen vakance h^+ vytvářet stejnou rychlostí, s jakou zanikají. Je-li tomu tak, kladně nabitě díry mohou být formálně považovány za standardní aktivní místa, protože jejich počet je v čase neměnný. Samozřejmě je tato rovnováha dynamická a její poloha odráží i drobné změny v experimentálních podmínkách.

Výsledek typického experimentu je ukázán na obr. 2. Byly zde zkoumány odezvy tří tenkých světlocitlivých filmů^{14,32} připravených sol-gel transformací v inverzním micelárním prostředí^{33–35} na periodický osvit (intervaly světlo/tma) z blízké UV oblasti (IPCE faktor, incident photon-to-current conversion efficiency). Vložený potenciál roste lineárně, zde od hodnoty -400 mV až do hodnoty 1500 mV s pomalým nárůstem, např. 10 mV s^{-1} . Charakter foto-odezvy je první a zásadní posuzovanou charakteristikou. I–E závislosti na obrázku ukazují velmi dobrou schopnost všech tří vrstev generovat nosiče náboje při osvětlení. Odezva na světlo/tmu je okamžitá, velmi rychle je také dosaženo konstantní úrovně fotoproudu. Světlem indukované elektrony ve vodivostní oblasti polovodiče migrují směrem k vodivé ITO vrstvě pracovní elektrody, zatímco generované díry se účastní oxidačních procesů na povrchu.

Z elektrochemického hlediska je možné prohlásit, že systémem „protéká“ (foto)proud a jeho úroveň je stabilní. Zopakujeme, že fotokatalyzátor vykazuje rychlou fotoexcitaci a dosahující rychle konstantní úroveň fotoproudu, může být zvažován pro další užití pro kvantitativní srovná-



Obr. 2. Polarizační křivky z lineární voltametrie pro tři odlišné tenkovrstvé fotokatalyzátory na bázi oxidu titaničitého připravené procesem sol-gel v inverzně micelárním prostředí

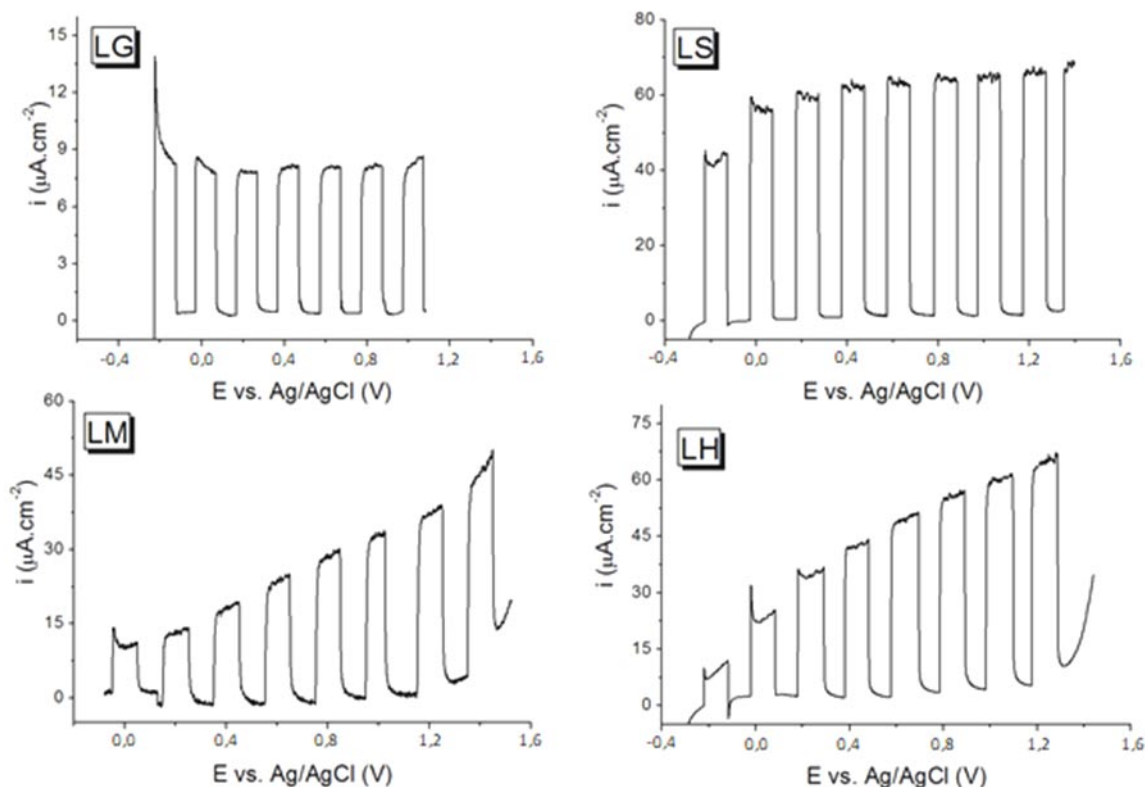
ní v chemické reakci s dalšími fotokatalyzátory. Všechny tři měřené vzorky obsahují DAS.

Zatímco vrstvy na obr. 2 mohou být tedy postoupeny dále, neplatí to již pro dvě z vrstev na obr. 3. Zde jsou ukázány polarizační křivky^{13,16,25,27,34,36,37} z lineární voltametrie pro čtyři vrstvy vytvořené čtyřmi zcela odlišnými technikami (LG – sol-gel, LS – pochodňový výboj, LM – magnetronové naprašování, LH – plasma generované v duté katodě). Velmi rychlá odezva na osvit je obecnou vlastností všech studovaných vrstev, pro vrstvy LG a LS je dosažená úroveň fotoproudu také velmi stabilní. Je tedy zřejmé, že obě tyto tenké vrstvy vykazují velmi dobré fotoexcitační vlastnosti a na obě můžeme pohlížet jako na potenciálně vhodné fotokatalyzátory obsahující dynamická aktivní centra – generované díry a elektrony jsou při iluminaci v dynamické rovnováze. Jejich srovnání v kinetickém experimentu je možné. Vrstvy LM a LH vykazují zjevně velmi odlišné chování. Generovaný fotoproud není nezávislý na aplikovaném potenciálu, ale roste v celém měřeném rozsahu. Opačné chování je také možné – klesající fotoproud s rostoucím potenciálem. V obou těchto případech aktivní místa nemají DAS charakter a vrstvy by neměly být postoupeny k fotokatalytickým testům.

2.3. Kvantifikace počtu dostupných dynamických aktivních míst

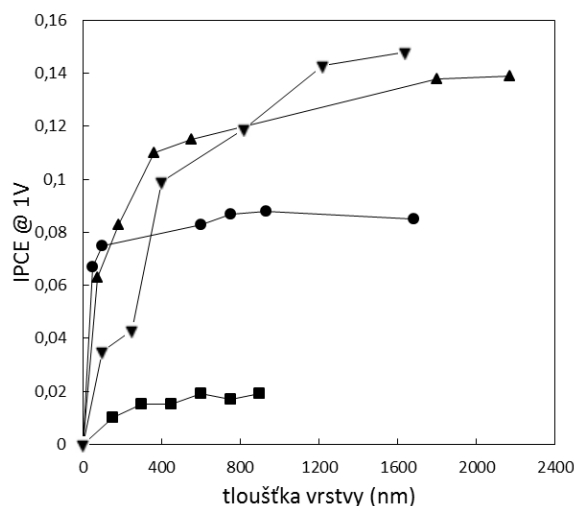
Zamysleme se nyní také nad kvantifikací DAS, tedy nad celkovým počtem dostupných aktivních míst. Ve standardní heterogenní katalýze je tento parametr považován za důležitý. Počet aktivních center bývá u heterogenních katalyzátorů zpravidla kvantifikován pomocí chemisorpčních měření. V CDAS jsou aktivní místa fotokatalyzátoru ztotožněna s h^+ a jejich počet je při konstantním osvitu v čase stabilní. Pro úplnost dodejme, že kromě generovaných kladně nabitých děr se v systému vyskytuje řada dalších forem (*species*) se silnými oxidačními vlastnostmi. Patří mezi ně hydroxylové radikály, superoxid anion radikály, hydroperoxidové radikály, peroxid vodíku, singletní kyslík atd. Jejich výskyt a hojnost se liší pro každý fotokatalyzátor, ale vzhledem k jejich zpravidla velmi krátké životnosti není posouzení jejich výskytu a vlivu s pomocí běžných postupů možné.

V závislosti na dostupnosti fotonů jsou díry a elektrony generovány na vnějším povrchu i v objemu fotokatalyzátoru (oblast pórů, kam ještě pronikne záření – do prvního záhybu). Díry jsou nositelkami kladného náboje, a protože mají většinou velmi blízký kontakt s elektrolytem a vysokou oxidační účinnost, dochází k jejich rychlé reakci. Nositel záporného náboje, elektrony, „cestují“ napříč vrstvou k zadnímu kontaktu pracovní elektrody. Tím je značně zvýšena pravděpodobnost jejich rekombinace. Čím je studovaná vrstva méně homogenní, tím lze předpokládat vyšší možnost zachycení elektronu a další příležitost ke srážce s částicí s oxidačními účinky. (Pozn.: Pro heterogenní fotokatalytické materiály na rozdíl od standardních heterogenních katalyzátorů neplatí, že velmi porézní formy s velmi vysokým povrchem představují tu nejlepší volbu.



Obr. 3. Polarizační křivky čtyř odlišně připravených vrstev – LG, LS, LM a LH. Odezva na intervaly světlo/tma je vždy okamžitá, liší se však významně jejich stabilita při separaci náboje

Uvnitř rozvinuté porézní struktury je „tma“. Anodický fotoproud se zpočátku objevuje na povrchu nanokrystalického filmu na rozhraní povrchu elektrody s elektrolytem. Jeho celková velikost však závisí především na efektivitě, s jakou elektrony difundují elektrodou směrem k zadnímu kontaktu. Je zřejmé, že výskyt rekombinačních procesů bude značně závislý na povrchové homogenitě, velikosti krystalů a na výskytu potenciálových bariér mezi částicemi ve vrstvě. Povrchové defekty a nižší povrchová homogenita mohou velmi přispívat k vyšší pravděpodobnosti zachycení elektronu a jeho zániku při setkání s oxidanty. Totéž platí pro vysokou míru vnitřní uspořádanosti a velký počet malých uniformních částic. Důvodem je výskyt obrovského počtu rekombinačních center. Každé rozhraní mezi částicemi vytváří efektivní migrační bariéru, ve které je výskyt rekombinačních dějů velmi vysoký. Na obr. 4 je dokumentována závislost parametru IPCE (inciden photon-to-current conversion efficiency) na tloušťce filmu při $E = 1$ V pro skupinu různě připravených tenkých vrstev,^{13,16,25,27,32,34,36,37} stejnou jako na obr. 3. Hodnoty dosažených konstantních úrovní fotoproudů pro vrstvy LM, LH a LS jsou 4 až 7× vyšší než pro vrstvu LG. Ta je složená z uniformních kulových nanočástic a byla připravena metodou sol-gel v inverzně micelárním prostředí^{11–13,32–35}.



Obr. 4. Parametr IPCE při $E = 1$ V vyneseny jako funkce tloušťky filmu pro vrstvy typu LG (■), LM (●), LH (▲) a LS (▼); $\lambda = 365$ nm

Právě tato struktura je přímo odpovědná za dosaženou nízkou hodnotu IPCE. Každé rozhraní mezi částicemi „funguje“ při průchodu elektronů touto kritickou oblastí jako velmi účinné rekombinační centrum. Kromě fotokatalytických aplikací lze pozorované jevy s výhodou použít i pro vývoj a konstrukci speciálních světlocitlivých senzorů, čidel, detekčních systémů a ochranných elementů^{32,33}. Dosažená nízká úroveň fotoproudu není v těchto případech na překážku. Mnohem významnější je rychlá a vysoká uniformita odezvy vrstvy na přítomnost světla nebo tmy (obr. 2). V makroskopickém experimentu se tato skutečnost projevuje např. velkou citlivostí senzoru, velmi nízkou experimentální chybou, odolností k opotřebení atd.

3. Závěr

Zavedení koncepce dynamického aktivního centra (DAS) v heterogenní fotokatalytické oxidaci umožňuje pro materiály, u nichž byl tento typ reakčního místa identifikován, využít standardní kinetické algoritmy a rovnice používané v heterogenní katalýze. Použití DAS je však z praktických důvodů spíše omezeno na částicové tenké vrstvy, u kterých lze bez větších experimentálních potíží provést světlem indukovaný elektrochemický experiment. Jeho cílem je především vyhodnotit kvalitativní charakter odezvy světlocitlivé vrstvy na přítomnost fotonů. Kvantitativní popis je rovněž důležitý, ovšem pro objektivizaci existence DAS není klíčový.

Tato práce vznikla s podporou Ministerstva vnitra České republiky, v rámci programu bezpečnostního výzkumu, projekt č. VI20162019037.

LITERATURA

- Ohtani B.: Chem. Lett. 37, 216 (2008).
- Kluson P., Hejda S., Koudelková L., Hejdovalá M., Krýsa J.: Chem. Listy 105, 738 (2011).
- Li Puma G., Salvado-Estivill I., Obee T. N., Hay S. O.: Sep. Purif. Technol. 67, 226 (2009).
- Mladenova D., Dushkin C., Li Puma G.: J. Adv. Oxid. Technol. 11, 477 (2008).
- Torimoto T., Aburakawa Y., Kawahara Y., Ikeda S., Ohtani B.: Chem. Phys. Lett. 392, 220 (2004).
- Dutta S., Parsons S. A., Bhattacharjee C., Jarvis P., Bandyopadhyay S.: Chem. Eng. J. 155, 674 (2009).
- Li Y., Sun S., Ma M., Ouyang Y., Yan W.: Chem. Eng. J. 142, 147 (2008).
- Sleiman M., Vildoza D., Ferronato C., Chovelon J. M.: Appl. Catal., B 77, 1 (2007).
- Serpone N.: J. Adv. Oxid. Technol. 10, 111 (2007).
- Mehrotra K., Yablonsky G. S., Ray A. K.: Ind. Eng. Chem. Res. 42, 2273 (2003).
- Serrano B., De Lasa H.: Chem. Eng. Sci. 54, 3063 (1999).
- Krysa J., Baudys M., Zlamal M., Krysova H., Morozova M., Kluson P.: Catal. Today 230, 2 (2014).
- Bartkova H., Kluson P., Bartek L., Drobek M., Cajthaml T., Krysa J.: Thin Solid Films 515, 8455 (2007).
- Kluson P., Kment S., Morozova M., Hejda S., Dytrych P., Slater M., Krysa J.: Chem. Pap. 66, 446 (2012).
- Morozova M., Kluson P., Solcova O., Dzik P., Vesely M., Baudys M., Krysa J.: J. Sol Gel Sci. Technol. 65, 452 (2013).
- Kment S., Kmentova H., Kluson P., Krysa J., Hubicka Z., Cirkva V., Gregora I.: J. Colloid Interface Sci. 348, 198 (2010).
- Kment S., Kluson P., Bartkova H., Krysa J., Churpita O., Cada M., Virostko P., Kohout M., Hubicka Z.: Surf. Coat. Technol. 202, 2379 (2008).
- Emeline A. V., Ryabchuk V. K., Serpone N.: J. Phys. Chem. B 109, 18515 (2005).
- Herrmann J. M.: J. Photochem. Photobiol., A 216, 85 (2010).
- Herrmann J. M.: Appl. Catal., B 99, 461 (2010).
- Ollis D. F.: Top. Catal. 35, 217 (2005).
- Murzin D. Y.: React. Kinet. Catal. Lett. 89, 277 (2006).
- Emeline A. V., Ryabchuk V., Serpone N.: J. Photochem. Photobiol., A 133, 89 (2000).
- Kavan L., Gratzel M., Gilbert S. E., Klemenz C., Scheel H. J.: J. Am. Chem. Soc. 118, 6716 (1996).
- Kment S., Hubicka Z., Kluson P., Krysa J., Kmentova H., Olejnicek J., Slater M., Jastrabik L.: Catal. Today 161, 8 (2011).
- Kment S., Kluson P., Stranak V., Virostko P., Krysa J., Hubicka Z.: Electrochim. Acta 54, 3352 (2009).
- Dytrych P., Kluson P., Solcova O., Kment S., Stranak V., Cada M., Hubicka Z.: Thin Solid Films 597, 131 (2015).
- Kment S., Kluson P., Hubicka Z., Krysa J., Cada M., Virostko P., Adamek P., Remes Z., Jastrabik L.: Electrochim. Acta 55, 1548 (2010).
- Dytrych P., Kluson P., Dzik P., Vesely M., Morozova M., Sedlakova Z., Solcova O.: Catal. Today 230, 152 (2014).
- Mason S., Holliman P., Kalaji M., Kluson P.: J. Mater. Chem. 19, 3517 (2009).
- Waldner G., Krysa J.: Electrochim. Acta 50, 4498 (2005).
- Krysa J., Keppert M., Waldner G.: Electrochim. Acta 50, 5255 (2005).
- Morozova M., Kluson P., Krysa J., Gwenin Ch., Solcova O.: J. Sol-Gel Sci. Technol. 58, 175 (2011).
- Morozova M., Kluson P., Krysa J., Dzik P., Vesely M., Solcova O.: Sens. Actuators 160, 371 (2011).
- Kluson P., Morozova M., Solcova O., Zlamal M., Krysa J., Kment S., Steck T.: J. Sol Gel Sci. Technol. 52, 370 (2009).
- Kluson P., Kacer P., Cajthaml T., Kalaji M.: J. Mater. Chem. 11, 644 (2001).
- Kment S., Kluson P., Churpita A., Chichina M., Cada M., Hubicka Z.: Surf. Coat. Technol. 204, 667 (2009).

P. Klusůň^{a,b}, J. Krýsa^c, P. Stavárek^a, S. Hejda^a, H. Vychodilová^a, P. Dzik^d, M. Veselý^d, P. Krystyník^{a,e}
(^a*Institute of Chemical Process Fundamentals of the Czech Academy of Sciences, Prague*, ^b*Institute for Environment, Faculty of Science, Charles University in Prague, Prague*, ^c*Department of Inorganic Technology, Faculty of Chemical Technology, University of Chemistry and Technology, Prague*, ^d*Faculty of Chemistry, Technical University Brno, Brno*, ^e*Faculty of Environment, Jan Evangelista Purkyně University in Ústí nad Labem, Ústí nad Labem*): **The Concept of a Dynamic Active Site in a Heterogeneous Photocatalytic Oxidation Reaction**

In this communication we wished to introduce the concept of a dynamic active site (CDAS) for oxidation of thin films photocatalysts as a certain analogy to the common conceptions of active sites in heterogeneous catalysts. The main intention was to show an experimental algorithm which should be applied if two (or more) different thin film photocatalysts are to be compared in a particular reaction. It is unfortunately very common that the performances of two particular photocatalysts are compared and conclusions are drawn, but such a comparison is incorrect from principle reasons. It was shown here that the existence of a dynamic active site must be validated first for

both (or more) catalytic species being compared, and only if it is successful at this stage. standard kinetic data treatment and their comparisons are possible. Polarization curves provided by the linear voltammetry (I-E/current-voltage) reflect the ability of the light sensitive semiconducting films to generate the carriers (electrons and holes) upon illumination. The stability of the generated photocurrent level (the plateau) indicates the same rate of the formation of charges and their recombination. If this is true, the electrochemical system occurs in the state of dynamic equilibrium. Under model conditions, it is thus possible to assess whether or not a particular photocatalytic material tends to generate h^+ species in the same rate as it vanishes. If the answer is positive, the holes h^+ might be formally referred to as standard active sites since upon fixed illumination their abundance is constant in time.

Keywords: active centre, reaction rate, photon, transport phenomena, photo-induced activity

Acknowledgements

Financial Support of Ministry of the Interior of the Czech Republic (project. No.: VI20162019037) is gratefully acknowledged.