



a szabad gyökök koncentrációját és összetételét. Ebből következik, hogy az ilyen jellegű vízkezelési technológiák tervezése gondos előkészületet és nagy körültekintést igényel.

IRODALOM

[1] EPA Alternative Disinfectants and Oxidants Guidance Annual, www.epa.gov/ogwdw/mbdp/alternative_disinfectants_guidance.pdf, April 1999.
 [2] Gombos, E., Felföldi, T., Barkács, K., Vértes, Cs., Vajna, B., Záray, Gy., Ferrate treatment for inactivation of bacterial community in municipal secondary effluent. Bioresource Technology (2012) 107, 116–121.
 [3] http://www.ferrate.eu/index.php (utolsó megtekintés: 2015. július 3.)
 [4] Veréb, G., Manczinger, L., Bozsó, G., Sienkiewicz, A., Forró, L., Mogyorósi, K. Hernádi, K. Dombi, A., Appl. Catal. B (2013) 129, 566–574.
 [5] Oppenländer, T., Photochemical Purification of Water and Air, Ed. Oppenländer, T., Wiley–VCH Verlag, Weinheim, 2003.

[6] Dombi, A., László Zs., Magyar Kémikusok Lapja (2008) 63, 345–353.
 [7] http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:32013L0039 (utolsó megtekintés 2015. július 3.)
 [8] Ribeiro, A. R. Nunes, O. C., Pereira, M. R. F., Silva, A. T., Environ. Internat. (2015) 75, 33–51.
 [9] Bühler, R. E., Staehelein, J., Hoigné, J., J. Phys. Chem. (1984) 88, 5450.
 [10] Akira Fujishima, Tata N. Rao, Donald A. Tryk, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. (2000) 1, 1–21.
 [11] Wojnárovits, L., Sugárkémia, Akadémiai Kiadó, Budapest, 2007.
 [12] Von Sonntag, C., Dowideit, P., Fang, X., Mertens, R., Pan, X., Schuchmann, M. N., Schuchmann, H. P., Wat. Sci. Technol. (1997) 35, 9.
 [13] Von Sonntag, C., Schuchmann, H. P., „Peroxil Radicals in Aqueous Solution”, in Peroxil Radicals, ed. Alfasi, Z. B., John Wiley Sons, 1997.
 [14] Homlok, R., Takács, E., Wojnárovits, L., Chemosphere (2013) 91, 383–389.

Pap Zsolt – Hernádi Klára

■ SZTE TTIK Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék | pzsolt@chem.u-szeged.hu | hernadi@chem.u-szeged.hu

Heterogén katalizátorok a víztisztításban

Kitekintés a jövő víztisztító technológiai tükrében

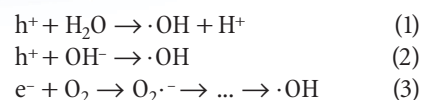
A víz jelenléte és fontossága az emberiség mindennapi életében megkérdőjelezhetetlen. A hétköznapi élet szempontjából a víz fogalma döntően az ivóvizünket és a természetes vízforrásainkat fedi. Ahhoz, hogy megfelelő minőségű víz érkezen naponta a felhasználóhoz, a természetes vízforrások tisztaságának megőrzése kulcskérdés, amelynek fenntartásához a szennyvizek és egyéb szennyező források megfelelő tisztítása szükséges. Nem utolsósorban a környező vízforrások tisztaságára való összpontosítás azért is fontos, mert a vízhez kötött rengeteg állat- és növényfaj egzisztenciája foroghat kockán.

A fenti probléma megfelelő kezelése a fejlett víztisztító technológiák kidolgozásán alapul. A megfelelő kezelés alatt olyan módszerek alkalmazása értendő, amelyek minimális energiabefektetést igényelnek, költséghatékonyak, jó hatásfokkal rendelkeznek és minimális kockázatot képviselnek minden tekintetben (környezetre és emberre gyakorolt hatás). Az előbbi kritériumsorozatnak leginkább a heterogén fotokatalízis felel meg, hiszen a fotokatalitikus szennyvíztisztítás során az energiaforrás a napfény, a katalizátor gyakorlatilag végtelesszer újrahasznosítható, nagy hatékonysággal bontja el a szerves szennyezőket (vízre, szén-dioxidra és szervesetlen sókra) és minimális a kockázat a technológia alkalmazása során.

Hogyan működnek a fotokatalizátorok?

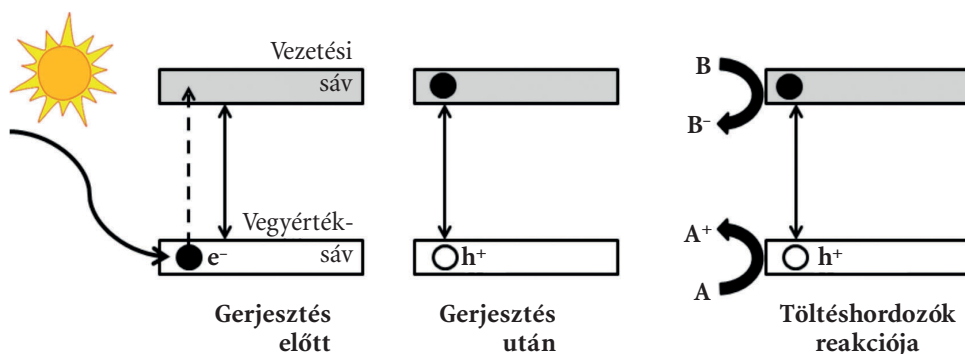
A fotokatalizátorok alapvető működési elve a félvezetők sáv szerkezetén alapszik. Úgy a szigetelőkben, mint vezetőkben és a félvezetőkben, vezetési és vegyértéksáv, valamint az ezeket elválasztó tiltott sáv található. A szigetelők esetében ez a sáv nagyon széles (3,5–3,6 eV), félvezetőknel mérsékelt (0,5–3,5 eV), a vezetők esetében pedig gyakorlatilag 0. A félvezetők esetében (1. ábra), ha megfelelő energiával (ultraibolya (UV), látható fénnel) egy elektront gerjesztünk a vegyértéksávban, akkor az a vezetési sávba kerül, ami által kialakul egy töltéspár (elektron/lyuk – e⁻/h⁺). Amennyiben nem rekombinálódik a két töltéshordozó, akkor redoxreakcióban képesek

részt venni (a lyukoldalon oxidáció zajlik, míg az elektronoldalon redukció), aminek közvetett eredménye – összetett, gyökök folyamatok révén – a szerves szennyezők lebontása [1]. A bontási folyamatot vagy közvetetten a lyuk végzi, vagy közvetlenül történik, a keletkező OH-gyökök segítségével, amelyek a következő mechanizmus szerint keletkeznek [(1)–(3) egyenlet]:



Nem kérdéses tehát, hogy a fotokatalizátorok hatékonysága a fent említett alapfolyamatoktól függ. Ezeket az elemi lépéseket azonban nagyon nehéz közvetlenül befolyásolni. Közvetetten viszont számos lehetőség áll rendelkezésre.

1. ábra. A fotokatalizátorok működési elve





Mitől lesz hatékony egy fotokatalizátor? Melyik a leggyakrabban használt fotokatalizátor?

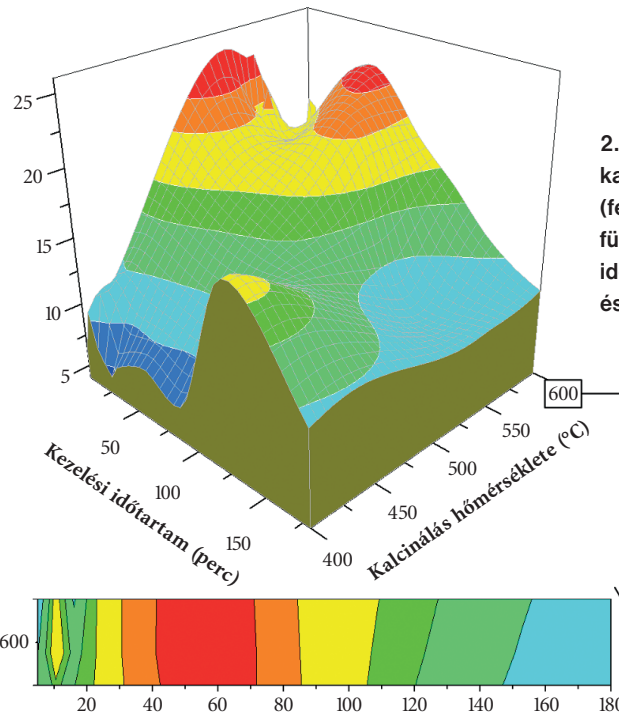
A fotokatalizátorok hatékonyságának növelése egy aktuális kutatási trend az anyag-tudomány keretén belül. Mivel a kutatási eredmények alkalmazhatósága nemcsak a fotokatalízis területére korlátozódik, a fel-tett kérdés évtizedek óta lázban tartja a kutatókat. Elsősorban az adott fotokatalizátor kémiai szerkezetének alapos ismerete szükséges, hiszen egy TiO_2 fotokatalizátor hatékonyságának a növelése más módszereket igényel egyéb oxidokhoz, például a ZnO -hoz képest [2]. Továbbá figyelembe kell venni az adott anyag által kínált lehetőségeket is (rugalmasság egy adott előállítási módszerrel, lehetőségek a katalizátor felületi módosításában, adott kristályrács dőpolási lehetőségei stb.) [3], ami szintén meghatározó jellegű. Az előbb felsorolt okok miatt a legkutatottabb fotokatalizátor a TiO_2 .

Hogyan állíthatók elő?

A TiO_2 példája egyértelműen jelzi a fotokatalizátorok előállítási módszereinek sokszínűségét is. Emellett a TiO_2 az egyik olyan fotokatalizátor, amely már kereskedelemben is kapható alapvetően elérhető áron (Evonik Aeroxide P25, 500 g ára ≈ 150 USD), az előállítási módszerek fejlesztésének köszönhetően. A TiO_2 előállítására három módszer-csoportot érdemes megemlíteni:

- **Szol-gél módszer:** A leggyakrabban használt előállítási módszer, melynek lényege a szolok agglomerációja és összekapcsolása egy teljes részecske hálózattá, „gellé”. Ezt követi egy kristályosítási lépés, majd általában egy egyszerű hőkezelés [4].
- **Szolvotermális kristályosítás:** Egy adott oldószer (víz, alkoholok stb.) jelenlétében történő egylépéses kristályosítás az oldószer forráspontja felett, magas nyomáson (5–100 atm) [5].
- **Alternatív előállítási módszerek:** Az ebbe az osztályba tartozó előállítási módszerek kevésbé kidolgozottak, és jelenleg is számos kutatócsoport fejleszt ilyeneket. A legismertebb ebben az osztályban a lánghidrolízis [6], ennek segítségével állítják elő például az Evonik Aeroxide P25-öt.

Az előbb felsorolt módszerek más fotokatalizátorokra is érvényesek, ilyen például a ZnO , WO_3 , Bi_2WO_6 stb., de teljesen más



2. ábra. TiO_2 fotokatalizátorok aktivitásának (fenol lebontását vizsgálva) függése a hőkezelés időtartamától és a hőmérsékletétől

hatékonysággal alkalmazhatóak, mint a TiO_2 esetében. Ez arra mutat rá, hogy mindegyik szintézismódszer teljesen más tulajdonságokkal ruhazza fel az adott fotokatalizátorokat, ami arra utal, hogy az előállítási módszer kémiaja, a katalizátor szerkezete (kristálméret, kristályfázis szerinti összetétel, felületi atomok oxidációs állapota, felületi csoportok jelenléte), morfológiája (kristálygeometria és pórusszerkezet) és fotokatalitikus aktivitása között szoros összefüggés van.

A szerkezet – morfológia – aktivitás szoros kapcsolata

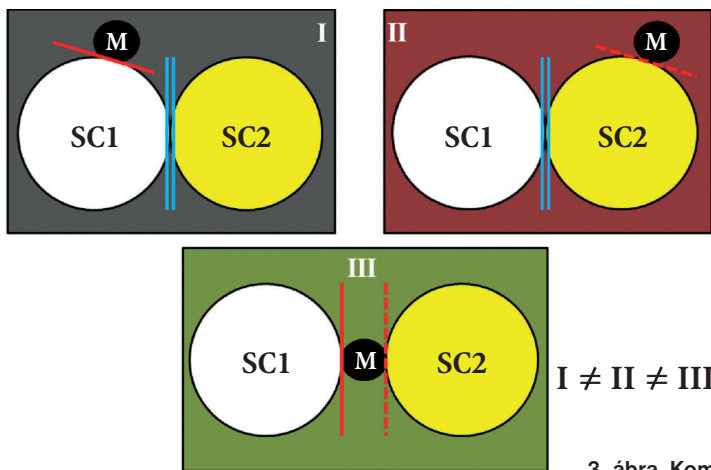
A fotokatalitikus aktivitás optimalizálására adott egy sokváltozós rendszer, ahol mindegyik paraméter összefügg a másikkal. Ennek következtében a kutatások egy-egy adott paraméterre fókuszáltak, miközben szem előtt tartották a teljes paraméterhálózatot. Az egyik kulcs lépés a fotokatalizátorok előállításában a kristályosítás, amely történhet közvetlenül (amorf anyagból) vagy közvetlenül.

A legegyszerűbb és leggyakrabban használt kristályosítási módszer a hőkezelés (vagy más néven kalcinálás). Nagyon sokáig elemi lépésként kezelték a folyamatot [7]. Ez azonban nem ilyen egyszerű, hiszen a kalcinálás paraméterei elég tág tartományban mozognak. A TiO_2 esetében a hőkezelési hőmérséklet 200–800 °C között változik, és a kezelés időtartama 5 perctől akár 4 vagy éppen 5 óráig is eltarthat. Jó fotokatalitikus aktivitás csak ennek a két

paraméternek a megfelelő kombinálásával érhető el (2. ábra).

Mint ahogy a 2. ábra mutatja, nagy aktivitást több paraméterkombinációval is el lehet érni. A hőmérséklet változtatásával változik a TiO_2 -kristályok mérete, aggregációs szintje és a kristályfázis szerinti összetétel (500 °C felett megjelenik a TiO_2 másik kristályfázisa, a rutil, amelynek jelenléte szintén fontos) [8]. A hőkezelési időtartammal pedig a felület kémiai összetételét lehet befolyásolni, ami annyit jelent, hogy rövid hőkezelés esetén kristályrács-hibák (Ti^{3+} -centrumok) jelennek meg, amelyek kedvezőek a fotokatalitikus aktivitásra nézve, azonban alacsony hőmérsékleten a rövid időtartamú hőkezelés szénlerakódást eredményez a katalizátor felületére, ami miatt a fotokatalitikus aktivitás jelentősen csökken a fenol bontásában [4]. Hosszú időtartamú (egy óránál hosszabb) és magas hőmérsékleten történő hőkezelés esetén pedig a mért fotokatalitikus aktivitásértékek a középmezőnyben helyezkednek el (2. ábra), mert nem lelhetőek fel a felületi hibahelyek (amelyek kulcsszerepet játszanak az OH-gyökök generálásban).

Nem feltétlenül csak az adott fotokatalizátorok szerkezetének a módosításával lehet aktivitásbeli növekedést elérni. Az egyik ilyen alternatíva a (két-, három- vagy akár négykomponensű) nanokompozitok előállítása. A nanokompozitban általában legalább egy félvezető található. A kompozit többi komponense lehet szintén félvezető vagy éppen vezető is (például nemesfémek vagy éppen szénalapú nanostruktúrák). A



SC1 és SC2 = félvezetők; M = nemesfém
 Piros = Schottky-gát
 Kék dupla vonal = félvezető/félvezető érintkezés

3. ábra. Kompozit fotokatalizátorok komponenseinek kapcsolási stratégiái

kompozitok elkészítésének egyik motivációja a töltések rövid élettartama (10 ns). Ha adott egy másik nanorészecske, amely nagy hatékonysággal átveszi valamelyik töltéshordozót, akkor a rekombináció mértéke jelentősen visszaszorul, ezáltal nagyobb a valószínűsége, hogy részt vesznek a bevezetőben felvázolt redoxreakciókban. Mivel a töltések elvezetéséről van szó, a kompozit fotokatalizátorok működésében fontos szerepet tölt be a komponensek kapcsolódási sorrendje.

A 3. ábra szematikusan szemlélteti két félvezető és egy vezető (nemesfém) kapcsolódási sorrendjét. A rendszerben három kapcsolódási sémát képzelhetünk el. Az I eset 1 félvezető-félvezető és 1 félvezető-vezető csatlakozást szemléltet, amely a másodiktól (II) csak abban különbözik, hogy a nemesfém egy másik oxidhoz csatlakozik. A harmadik eset (III) különleges, hiszen két nemesfém-félvezető kontaktus található. Az előbb említett csatlakozások

nem lehetnek egyenértékűek, hiszen minden esetben más-más részecske érintkezik egymással [9]. Szelektív fotoredukcióval alakítható az előbb említett kompozit. A sikeres előállítást a 4. ábrán bemutatott pásztázó/hibrid (elemtérképpel összevont) elektronmikroszkópos felvétele bizonyítja (a kompozit TiO_2 -ből, WO_3 -ból és nemesfém-nanorészecskékből épül fel). Annak érdekében, hogy az összekapcsolódási mód hatása észlelhető legyen, az egyik komponens (WO_3) koncentrációját szisztematikusan változtattuk a rendszerben, miközben az adott kompozit oxálsavbontó képességét is nyomon követtük. A kapott eredmények egyértelműen alátámasztják a fent említetteket (5. ábra), hiszen amennyiben az Au-nanorészecskék a TiO_2 felszínén tartózkodnak, a WO_3 -tartalom növelésével nem észlelhető drasztikus aktivitásbeli eltérés a kompozitok között. Ha a nanorészecskék átkerülnek a WO_3 -ra, akkor a WO_3 -tartalom növelésével az oxálsav bontásában mu-

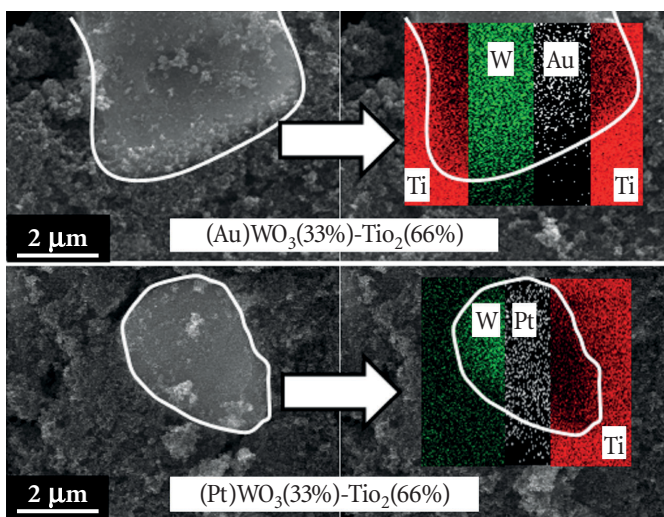
tatott aktivitásértékek maximum jellegű görbét írnak le [9].

A fotokatalizátorok aktivitását több szinten is lehet optimalizálni, illetve javítani; a legkutatottabb és aktualitással bíró módszer a kristályok geometriáján keresztül történő fotokatalitikus aktivitás növelés.

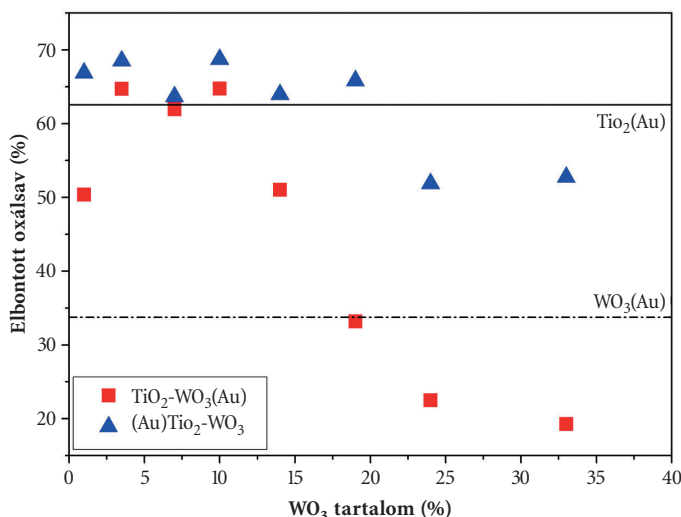
Egy adott kristálygeometriát adott orientáltságú kristálylapok alkotnak. Mindegyik kristályoldal sajátos szerkezettel rendelkezik, aminek következtében specifikus értékeket vesz fel a felületi energia is, ami különböző elektron/lyuk átadási/leadási készséget is jelent. Következésképpen célszerű olyan kristálygeometriák előállítását, melyekben a domináns kristályoldalak a legalkalmasabb oxidációs folyamatokra [10]. Ilyen anatáz- TiO_2 egykristályok elektronmikroszkópos felvételei találhatóak a 6. ábrán. Mivel a {001}-es kristályoldal nagy reaktivitású, az utólagos hőkezelés során a rendszer szeretne stabilizálódni (polikristályossá válni). A rendszer átkristályosodik, miközben szabályos kavitációkat hoz létre, a hibahelyek (a korábbiakban tárgyalt Ti^{3+} -centrumok fontossága) megjelenésével párhuzamosan.

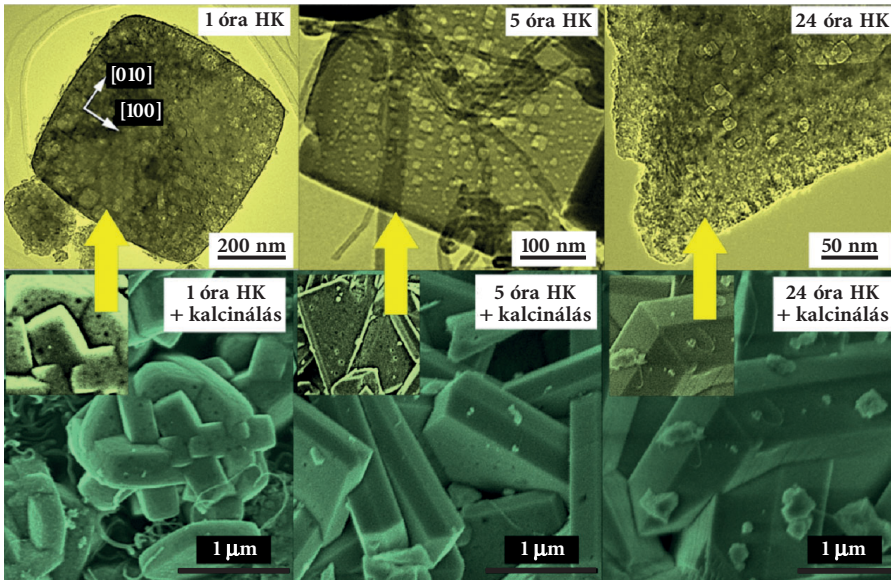
A {001} kristályoldal dominanciájú anatázkristály fotokatalitikus aktivitása fenol bontásra UV-fényben messze meghaladja a polikristályos TiO_2 -ét (akár 18-szoros aktivitásértékek is elérhetőek), de a kavitációs {001} kristályoldallal rendelkező TiO_2 fotokatalitikus aktivitása még ennél is kiugróbb (50-szeres fotokatalitikus aktivitás!). Ezen a példán keresztül is egyértelműen látható, hogy a kristály morfológiá-

4. ábra. Irányított kapcsolású kompozit fotokatalizátorok pásztázó elektronmikroszkópos felvétele és elemtérképe



5. ábra. Irányított kapcsolású kompozit fotokatalizátorok aktivitása oxálsav bontásában





6. ábra. {001}-es kristályoldal dominanciájú anatóz-TiO₂ mikrokristályok elektronmikroszkópos (pásztázó és transzmissziós) felvételei. Kristályoldal irányított kavítációk jelenléte

ja hogyan befolyásolja a szerkezetet és a kettő együttesen a fotokatalitikus aktivitást [5].

Technológiai megoldások a fotokatalizátorok alkalmazására

Mivel már számos nagy fotokatalitikus aktivitású anyag kapható elérhető áron a kereskedelemben, a következő lépés ezeknek az anyagoknak a hatékony alkalmazása a mindennapi életben. Itt részsikerek könnyelhetők el, például szuperhidrofil üvegek előállítása, öntisztuló festékek kidolgozása és öntisztuló műanyag felületek létrehozása. A víztisztítási alkalmazásokat azonban még több okból is fejlesztik. A fotokatalizátorok működését alapvetően szuszpenzió formájában tesztelik, amely valós szenny-

vízkezelésre kivetítve óriási többletköltséggel járna, hiszen a fotokatalizátort el kell távolítani a kezelt vízből. Erre hatékonyan bizonyuló megoldás a rögzített fotokatalizátorok alkalmazása.

A 7. ábrán szemléltetett berendezés Al₂O₃ kerámiapapírra rögzített (kereskedelmi) TiO₂ fotokatalizátort tartalmaz. Napellen biztosítja annak a szivattyúnak a működését, amely a szennyezett vizet szállítja a tartályból a berendezés lejtős részének tetejére. A víz végigfolyik a fotokatalizátorral kezelt kerámiapapír felületén, miközben folytonosan meg van világítva a felülete (a fényforrás a nap). A szennyezett vizet többször végigfolytatva az adott szennyező lebomlik. A rendszer gyakorlatilag „önellátó”, hiszen a víz mozgatásához, valamint a fotokatalizátor aktiválásához

7. ábra. Napfényrel működő fotokatalitikus víztisztító berendezés

Fotokatalitikus víztisztítás



hoz szükséges energiát a napfény biztosítja. Egy ilyen berendezéssel három óra alatt teljesen el lehet bontani monuront, oxálsavat vagy éppen fenolt [11].

Perspektívák a fotokatalízisben és annak alkalmazhatóságában

A fotokatalitikus szennyvíztisztító technológiák fejlődése két területen is folyik, mint ahogy az eddigi alfejezetben tárgyalták a szerzők. Az egyik fejlődési front a fotokatalízis anyagtudományi jellegében van. Úgy tűnik, hogy a kristálygeometria és a méretszabályozás (avagy „nanoszobrászat”) a hatékonyabb katalizátorokhoz vezető egyik lehetséges út. A módszer a kompozitok esetében is nagyon jól alkalmazható, hiszen a járulékos komponensekre (nemesfémek, különböző nanoszerkezetű szénfajták vagy egy másik félvezető) is kiterjeszhető ez a megközelítés.

A másik fejlődési frontot pedig a különböző alkalmazásformák jelentik. A fotokatalizátorokat többféleképpen is próbálják könnyen hasznosíthatóvá tenni: festékekben (fertőtlenítő és légtisztító festékek), építőanyagokban (felületi bevonat), műanyagokban (hétköznapi használati tárgyak öntisztuló felülete) vagy egyéb hordozókon. Az ilyen típusú felületek akár több funkciót is elláthatnak, ilyen például az elektromos áram előállítása (fotokatalitikus üzemanyagcella, amely elbontja a szerves szennyezőket, miközben elektromos áramot állít elő) vagy éppen a fotokatalitikus hidrogénfejlesztés. ●●●

IRODALOM

- [1] S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, C. Richter, Appl. Catal., B (2002) 37, 1–15.
- [2] F. Kayaci, S. Vempati, I. Donmez, N. Biyikli, T. Uyar, Nanoscale (2014) 6, 10224–10234.
- [3] G. Liu, L. Wang, H. G. Yang, H.-M. Cheng, G. Q. M. Lu, J. Mater. Chem. (2010) 20, 831–843.
- [4] Zs. Pap, V. Danciu, Zs. Cegléd, Á. Kukovecz, A. Oszkó, A. Dombi, K. Mogyorósi, Appl. Catal., B (2011) 101, 461–470.
- [5] K. Vajda, Zs. Kása, A. Dombi, Zs. Németh, G. Kovács, V. Danciu, T. Radu, C. Ghica, L. Baia, K. Hernádi, Zs. Pap, Nanoscale (2015) 7, 5776–5786.
- [6] N. Balázs, K. Mogyorósi, D. F. Srankó, A. Pallagi, T. Alapi, A. Oszkó, A. Dombi, P. Sipos, Appl. Catal., B (2008) 84, 356–362.
- [7] K. Mogyorósi, É. Karácsonyi, Zs. Cegléd, A. Dombi, V. Danciu, L. Baia, Zs. Pap, J. Sol-Gel Sci. Technol. (2013) 65, 277–282.
- [8] Zs. Pap, É. Karácsonyi, Zs. Cegléd, A. Dombi, V. Danciu, I. C. Popescu, L. Baia, A. Oszkó, K. Mogyorósi, Appl. Catal., B (2012) 111–112, 595–604.
- [9] É. Karácsonyi, L. Baia, A. Dombi, V. Danciu, K. Mogyorósi, L. C. Pop, G. Kovács, V. Coșoveanu, A. Vulpoi, S. Simon, Zs. Pap, Catal. Today (2013) 208, 19–27.
- [10] G. Liu, H. G. Yang, J. Pan, Y. Q. Yang, G. Q. Lu, H. M. Cheng, Chem. Rev. (2014) 114, 9559–9612.
- [11] G. Veréb, Z. Ambrus, Zs. Pap, K. Mogyorósi, A. Dombi, K. Hernádi, React. Kinet. Mech. Catal. (2014) 113, 293–303.