Részletes munkabeszámoló a T 043273 jelű "Látható fénnyel gerjeszthet fotokatalizátorok előállítása és az erre alapuló víztisztítási eljárások" című OTKA pályázatról

A projekt teljesítése során az alábbi feladatokat oldottuk meg (a bemutatás nem kronológikus, hanem tematikus sorrendet követ). A beszámoló bizonyos pontjai csak kisebb részletességgel tartalmazzák a tényleges munkát és eredményeket, tekintettel a valószínűsíthető találmányi bejelentésekre.

### 1, Jó minőségű, kicsiny szemcseméretű kompozit katalizátort előállítása szol-gél eljárással.

Munkánk során mezopórusos TiO<sub>2</sub>-t állítottunk elő szol-gél módszerrel. Ennek lényege, hogy polietoxi-polipropoxi polimer (P123) templát felhasználásával alkoholos közegben egy kolloid oldatot készítettünk. Erre a jól definiált és szükség esetén szabályozható méretű vázra titán(IV) klorid hidrolízisével a félvezető fotokatalizátor alapanyagát képező csapadékot választottunk le, majd a templátot eltávolítottuk a kialakult szilárd váz belsejéből. Az egyes minták előállítása során a templátként alkalmazott polimer eltávolítására különböző módszereket (kalcinálás, etanolos extrakció, ózonos oxidáció) alkalmaztunk.

Az előállított mintákat kristályosságának javítása céljából kalcináltuk, illetve hidrotermális kezelésnek vetettük alá. Megvizsgáltuk, hogy a különböző körülmények között kezelt minták kristályosodási foka, fajlagos felülete és részecskemérete, hogyan változik 300 és 450 °C-on történő utólagos kalcinálásuk során.

Megállapítottuk, hogy az előállítandó katalizátor tulajdonságaiban meghatározó szerepe van a pórusos vázszerkezetet biztosító templát eltávolítási módszerének. Amennyiben a szerves templátot izzítással távolítottuk el, akkor a vázszerkezet összeomlott, extrekcióval való eltávolítás esetében a pórusos vázszerkezet megmarad, azonban nem alakul ki félvezető tulajdonságokkal bíró kristályszerkezet. A probléma megoldásához hidrotermális kezelés vezetett.

Az előállított TiO<sub>2</sub> mintákat termogravimetriásan vizsgáltuk, kristályszerkezetüket, részecskeméretüket röntgen-diffraktometriás, fajlagos felületüket és pórusméret eloszlásukat nitrogén adszorpciós mérésekből határoztuk meg, aktivitásukat pedig a fenol vizes oldatának heterogén fotokatalitikus bontásával teszteltük.

Megállapítottuk, hogy az általunk kidolgozott eljárással nagy (a kereskedelmi forgalomban kapható Hombikat márkanevű katalizátornál nagyobb) fajlagos felületű (kb. 500 m<sup>2</sup>/g) katalizátorok állíthatók elő. Hőkezelés hatására azonban a fajlagos felület lecsökken, ami vélhetően a kémiai átalakulásoknak és a vázszerkezet lényeges módosulásának tudható be. Ez a felületcsökkenés a Hombikat esetében is lejátszódik.

Hőkezelés hatására a katalizátorok fenolbontó képessége (amit a foto katalizátor aktivitásának jellemzésére használtunk) azonban lényegesen megnövekszik. Legnagyobb aktivitást a hidrotermális módszerrel előállított katalizátorok esetében mértünk. Ettől nem sokkal maradt el azon katalizátorok aktivitása, amelyeknél a preparálás során szükséges templátot extrakcióval és az azt követő ózonos kezeléssel távolítottuk el. Természetesen ezen anyagoknál is szükség volt a templát eltávolítását követő hőkezelésre. Kisebb aktivitást mértünk azon katalizátorok esetén, amikor a templátot csak ózonos kezeléssel távolítottuk el. Ezen katalizátorok aktivitása nem sokkal haladta meg a kereskedelmi forgalomban kapható Hombikat katalizátor fenol bontó képességét.

A katalizátorok hőkezelés hatására bekövetkező aktivitásnövekedése és azok anatáztartalmának növekedése között szoros korrelációt találtunk. A legnagyobb aktivitású katalizátorokban a titándioxid tartalom döntő hányada ( $\approx 95$  %) anatáz módosulatának formájában van jelen. Megállapítottuk, hogy a fenolbontó kapacitás a az anatáztartalommal és a fajlagos felülettel arányosan növekszik (1. ábra)



1. ábra A katalizátorok fenolbontó képessége a az anatáztartalom és a fajlagos fwelület függvényében.

A katalizátor előállítási kutatómunka egy másik vonulatában mezopórusos szilikát vázszerkezetbe építettünk be félvezető tulajdonságokkal rendelkező titán-dioxidot kétféle módszerrel. Az egyik esetben az előzetesen előállított mezopórusos szilikátra választottunk le titándioxidot ún. impregnációs technikával (2.ábra), a másik esetben együtt leválasztással hoztuk létre a szerkezetet (3.ábra). A katalizátorokat minősítettük különböző analitikai és szerkezetvizsgálati módszerekkel, továbbá fotokatalitikus tesztreakciókkal is.



2. ábra. Szilikáthordozós katalizátor előállítása impregnációs technikával

A trikloro-etillén gázfázisú fotokatalitikus vizsgálata szerint az impregnációs technikával készített katalizátorok aktívabbnak bizonyultak (4. ábra).







4. ábra TCE gázfázisú bontása a kétféle eljárással készült katalizátorokon



Ti

A koprecipitációval készített katalizátorok nagyobb aktivitása valószínűsíthetően a nagyobb aktív felületeknek köszönhető.

A szol-gél eljárással kapott katalizátorok látható fénnyel való gerjeszthetőségét fémoxidok adalékolásával megpróbáltuk javítani. A kipróbált vas- és vanádium oxidok közül a vas(III) bizonyult hatékonyabb adaléknak (6. ábra). Érdemes megjegyezni, hogy az adalékok csak egy bizonyos határig ((2%) javították a katalizátorok látható fénnyel való gerjeszthetőségének hatékonyságát. Nagyobb mennyiségben való adagolásuk a katalizátor aktivitás romlásához vezetett.



6. ábra Vas és vanádiumadagolás hatása a katalizátor aktivitására

# 2, Lánghidrolízisen alapuló eljárást és készüléket kifejlesztetése fotokatalizátor előállítására.

Az eddig bemutatott eljárásokkal készített fotokatalizátorok katalitikus aktivitása egyik esetben sem haladta meg a DEGUSSA P25 UV megvilágítással mutatott aktivitását. Ennek elérése végett egy másfajta technikához, a lánghidrolítishez folyamodtunk. Az eljáráshoz a 7. ábrán bemutatott berendezést terveztük és konstruáltuk meg.



7. ábra A lánghidrolízishez kifejlesztett égő

A kifejlesztett eljárásnak az a lényege, hogy H<sub>2</sub>/levegő lángba juttatunk be Ti-tartalmú prekurzort, ami az égésben képződő vízzel elhidrolizál és az égő hőmérsékletén kristályos TiO<sub>2</sub>-t hoz létre. A kísérleti feltételek optimális megválasztásával sikerült előállítani olyan katalizátort, ami a DEGUSSA P25 katalizátor fenolbontó kapacitásának közel kétszerese. Más

kísérleti feltételeknél azonban az előállított anyag gyakran alatta is marad a választott referenciakatalizátor aktivitásának. Intenzív kutatásokat végzünk az okok felderítésére.

#### 3, A katalizátorokat fotokatalitikus aktivitásának tesztelése (Gázfázisban tri- és tertraklóretilén, vizes fázisban fenol és szalicilsav bontásával)

Az eddigiek során már esetenként számot adtunk a katalizátorok fotokatalitikus aktivitása méréséhez használt kísérleti eredményekről. A folyadékfázisú vizsgálatokat az esetek döntő hányadában vizes szuszpenziókban végeztük, és ezekre mutattunk be példákat a fentiekben.

A gázfázisú vizsgálatokat egy közvetlen (*in situ*) analízisre alkalmas fotoreaktorban végeztük. A cső alakú reaktor két végét kősó ablakokkal zártuk le és így alkalmat teremtettünk arra, hogy a gázfázis összetételének változását FT-IR analízissel nyomon kövessük.

A mérések első sorozatában megbizonyosodtunk arról, sem a PCE, sem a TCE nem alakul át a katalizátor felületén, ha az nincs megvilágítva, ha nincs a reakcióelegyben oxigén vagy a megvilágított reaktorban, oxigénatmoszférában nincs katalizátor. Mindkét anyag bomlása jellegzetes kinetikai viselkedést és jellegzetes termékeloszlást produkált. Ezekből mutat egyegy jellegzetes eloszlásgörbét a 8. ábra. Mindkét anyag bomlása során átmeneti termékként kloro-acetil származék keletkezik; triklórecetsav-klorid (TCAC) a PCE és diklórecetsavklorid (DCAC) a TCE átalakulásában.



Mindkét köztitermékre jellemző, hogy koncentrációjuk mindaddig növekszik a gáztérben, míg a kiindulási anyag el nem tűnik. Végtermékként mindkét anyagból széndioxid képződik, és folyamatosan foszgén halmozódik fel. A foszgén képződésére jellemző, hogy a kiindulási anyagok elbomlásáig felhalmozódása lényegesen nagyobb sebességgel játszódik le, majd felhalmozódásának sebessége csökken és nagyon hosszú megvilágítás után a foszgén is elfogy a rendszerből. A mérések megbízhatóságának megállapításához, és annak eldöntésére, hogy a TiO<sub>2</sub>- katalizátor felületi OH-csoportjainak lehet-e szerepe a lebomlásban, ugyanazt a katalizátort többször is felhasználtuk. Az egyes lebontások előtt a katalizátort 1,5 órán keresztül, 200°C-on vákuumban előkezeltük. Az előkezelt és többször (10 reakcióciklusban) használt katalizátor aktivitása nem változott jelentősen (9. ábra), ami azt igazolja, hogy a PCE heterogén fotokatalitikus átalakulása során a katalizátor nem szenved irreverzibilis változást. A katalizátor sok cikluson át megmaradó aktivitása igazolja továbbá azt is, hogy a katalizátor felületi OH-csoportjainak nem lehet jelentős szerepe az átalakulásban. A katalizátor többszöri felhasználása során ugyanis lényegesen több anyag alakult át, mint a katalizátor felületén esetlegesen előforduló, az elbontott anyaggal ekvivalens víz- mennyiség, és kizártuk annak lehetőségét, hogy a ciklusok között a katalizátor a környezetéből vizet vegyen fel.



9. ábra. A PCE heterogén fotokatalitikus lebomlása tízszer megismételve ugyanazon katalizátoron (1. mérés: ♦ ; 2.mérés: □ ;4.mérés: Δ ; 5. mérés: x ; 7. mérés: ◊ ; 10. mérés: ▲ )

A kiindulási gázelegy oxigén-koncentrációjának változásával (10. ábra a PCE példáját mutatja) a szennyezőanyag lebomlásának sebessége egy bizonyos oxigén-koncentrációig növekszik és utána beáll egy telítési értékre (Langmuir-Hinshelwood kinetika).



10. ábra. A PCE lebomlása során különböző oxigénkoncentrációk mellett (baloldali ábra jelölései: ♦: 5,98\*10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>, ■: 3,85\*10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, ▲ : 6,29 \* 10<sup>-3</sup> mol/dm<sup>3</sup>, x: 2,11\*10<sup>-2</sup> mol/dm<sup>3</sup>), illetve a maximális bomlássebesség változása az oxigéntartalom függvényében

Ez a megállapítás a gyakorlati alkalmazás szempontjából különösen érdekes lehet, a legfontosabb talán az, hogy nem lesz gyorsabb a lebomlás, ha azt levegő helyett oxigénatmoszférában végezzük.

A kiindulási gázelegy vízgőztartalmának változása (11. ábra) a TCE bomlását



11. ábra. A kiindulási gázelegy vízgőz koncentrációjának hatása a PCE és TCE bomlására ((□: szárazon, x: 8,22\*10<sup>-5</sup> mol/dm<sup>3</sup>, ▲ : 2,17\*10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>, ■ : 4,34\*10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>, ♦: 7,10 \* 10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup> kiindulási H<sub>2</sub>O)

lényegesen nem változtatta meg (ha annak kiindulási koncentrációja nem haladta meg a 1<sup>·</sup>10<sup>-3</sup> mol dm<sup>-3</sup> értéket), míg a PCE lebomlásának maximális értéke a vízgőz kezdeti koncentrációjának növelésével csökkent.

Az eredmények értelmezéséhez megvizsgáltuk azt, hogy hogyan változik az anyagok adszorpciója a katalizátor felületén a gáztér vízgőz-tartalmának változásával. Nagyon sajátságos képet mutatott az anyagok adszorpciós izotermája a katalizátoron (12. ábra). Vizet nem tartalmazó gázelegyben mindkét anyagé leírható a klasszikusnak tekinthető Langmuirtípusú összefüggéssel, azonban a TCE esetében a felületi borítottság telítési értéke mintegy kétszerese a PCE-nek. Vízgőz hozzáadására (3,5•10<sup>-4</sup> mol/dm<sup>3</sup>) az adszorpció BET jellegűvé válik.



12. ábra. A vizsgált anyagok adszorpciós izotermái a katalizátoron 3,5·10<sup>-4</sup>M vízgőz jelenlétében (▲) és száraz gázzal (□)

A BET izoterma jellemzője, hogy egy monomolekulás adszorpciós réteg kialakulását multimolekulás réteg kialakulása követi, ami az adszorbeált anyagmennyiség hirtelen növekedésében mutatkozik meg. Kisebb PCE koncentráció mellett ( $c_g < 3*10^4 \text{ mol/dm}^3$ ) az adszorpciós görbe a száraz körülmények között mért adszorpciós görbe alatt fut. Ez feltételezhetően azzal magyarázható, hogy a PCE mellett a víz is adszorbeálódik, csökkentve ezzel a PCE számára hozzáférhető adszorpciós helyek számát. A másik különbség a két vizsgált vegyület adszorpciós sajátságai között az, hogy kisebb koncentrációban jelenlévő TCE esetében a vízgőznek nincs szignifikáns hatása a TCE adszorpciójára, míg a vízgőz a PCE adszorpcióját jelentősen csökkenti. A nagyobb koncentrációban TCE-t ( $c_g > 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ) tartalmazó gázelegyben a TCE adszorpciója ugrásszerűen megnő. Feltételezhetően ez is egy többmolekulás adszorpciós réteg kialakulásának köszönhető.

Az adszorbeált mennyiségek vízgőz hatására bekövetkező változásának megmérésével magyarázatot találhatunk az anyagok bomlássebességének vízgőz hatására bekövetkező változására. A 13. ábra tanúsága szerint is nagyon jó korreláció állapítható meg az anyag



13.ábra. A PCE adszorpciójának és maximális bomlássebességének változás a kiindulási gázelegy páratartalmának változásával

(jelen esetben PCE) bomlássebessége és a felületen adszorbeált (és a gázelegy páratartalmával változó) mennyisége között, igazolva ez esetben is az adszorpciós kinetika érvényesülését. Ezen megállapításunkkal talán értelmezhető az az irodalomban tapasztalható inkoherencia, hogy a kutatók gyakran egymásnak ellentmondó eredményekről számoltak be a vízgőz hatásának mérése kapcsán. A fentiekben bemutatottak szerint ugyanis a gázelegy páratartalmától függően lényegesen változhat (növekedhet és csökkenhet is) a katalizátor felületén adszorbeált anyagmennyiség.

### 4, Eljárás kidolgozása a fotokatalizátorok kerámia papír hordozóra való felvitelére.

A fotokatalizátorok immobilizálása egy eljárást dolgoztunk ki, aminek lényege az, hogy a katalizátort kerámia papírra rögzítjük. Választásunk azért esett a kerámia papírra, mert nem tartalmaz szerves komponenseket, amivel a fotokatalizátor használat közben kölcsönhatásba léphet lerontva ezáltal hatékonyságát.

A kerámiapapír fotokatalizátorral való bevonására több módszert is kipróbáltunk a kutatócsoportban. Az egyik módszer szerint a rögzítés megoldható szervetlen kötőanyag (vízüveg) felhasználásával. Az így elkészített hordozós katalizátor működését megvizsgáltuk triklóretilén gázfázisú és fenol folyadékfázisú bontásával. Megállapítottuk, hogy a hordozós katalizátor ágyba építve a gázfázisú bontásokban sok cikluson keresztül felhasználható (lemeríteni eddig még több tíz napos folyamatos használattal sem sikerült). Vizes oldatban használható, katalizátort esetében a katalizátor stabilitása (víz általi lehordásának javítása) speciális felhordási eljárással lényegesen javítható.

A másik (a céloknak legjobban megfelelő) eljárás szerint kerámiapapír egyik oldalát először átitattuk etil-alkohollal majd titán(IV)-etoxiddal impregnáltuk, majd pneumatikus festékszóróval erre vittük fel a az etilalkoholba szuszpendált P25 katalizátort. Elektronmikroszkópos felvételek (14. ábra) is igazolják, hogy egyenletes bevonat alakult ki.



14. ábra Kerámiapapírra felvitt katalizátor elektronmikroszkópos (SEM) képe

A munka első szakaszában még viszonylag kicsi – 6 cm  $\times$  17 cm-es – kerámiapapírokon végeztük a vizsgálatokat, így a bevonás abból állt, hogy a kerámiapapírt egy alkoxidot tartalmazó tálba "mártogattuk". A későbbiekben nagyobb – 20 cm  $\times$  60 cm-es -

kerámiapapírokat alkalmaztunk a vizsgálatainkhoz, melyet úgy vontunk be titán(IV)etoxiddal, hogy a kerámiapapír-csíkot két festőhenger között vezettük át. Az alsó henger az alkoxidba merült, amit a henger forgó mozgás következtében a kerámiapapírra hordott fel. A titán(IV)-etoxiddal impregnált felületre egy festékszóró pisztoly segítségével vittük fel az etilalkoholban szuszpendált P25 TiO<sub>2</sub> részecskéket. A szuszpenzió a festékszóró kapillárisát - a nagysebességgel áramló nitrogén hatására - igen pici cseppecskék formájában hagyják el, ezáltal egyenletes borítás valósítható meg a felületen. A kerámiapapírt ezután 1 napig hagytuk száradni. Az alkoxid a felületen a levegő nedvességével elhidrolizál és az ekkor keletkező titán(IV)-oxid-hidroxid rögzíti a P25 titán-dioxid részecskéket a kerámiapapírhoz.

#### 5. Víztisztításra használható nagylaboratóriumi méretű készülék tervezése és építetése.

Miután sikerült optimális hatékonyságú, kellően tartós, katalizátorral bevont kerámiapapírt készítenem, kísérleteink folytatásaként egy, a gyakorlatban is alkalmazandó konstrukciónak megfelelő áramlásos fotoreaktort terveztünk, amit a 15. ábrán mutatunk be.



15. ábra Az általunk szerkesztett és épített nagylaboratóriumi méretű víztisztító berendezés képe

A reaktor nagylaboratóriumi méretű, vagyis mintegy 50 l víz fotokatalitikus tisztítását tudjuk vele elvégezni. (Ebben a reaktorban már lényegesen nagyobb felületű kerámiapapírt használtunk a vizsgálatokhoz, a reaktorként szolgáló csörgedező tálcán egyszerre 2 db egyenként 20 cm × 60 cm-es katalizátort helyeztünk el.) A berendezés működésének lényege, hogy a tisztítandó vizet egy hordóból egy szivattyú segítségével egy felső adagolótálcára vezetjük, ahonnan apró lyukakon keresztül jut az oldat a katalizátort tartalmazó ferde tálcára, melynek elején egy üveglap biztosítja a víz egyenletes síkbeli eloszlását. A szétterült oldat lassan lefolyik a katalizátort tartalmazó kerámiapapíron. A katalizátort fénycsövek világítják meg, melyek biztosítják a katalizátor gerjesztéséhez szükséges fényt (2 db 360 nm-es maximumon sugárzó, 80 W-os fénycsövet használtunk, melyet a LIGHTTECH Kft. gyárt). A ferde tálcáról a tisztított folyadék ezután egy alsó gyűjtőtálcára kerül. Onnan, pedig visszavezetjük azt a hordóba. Az áramoltatás sebességét egy szabályozó szeleppel tudjuk beállítani. Az átáramlott víz mennyiségét vízórával mérjük, így pontosan meg tudjuk

határozni a valós áramlási sebességet. Ezen felül a "csorgató" tálca dőlésszögét is tudjuk változtatni, ezzel az oldat tálcán töltött idejét, valamint annak térfogatát tudjuk a kívánt értékre állítani.

## 6, A nagylaboratóriumi készülék működési paramétereinek optimalizálása fenol és szalicilsav tartalmú vizek kezelésével

A laboratóriumi kísérletek során 0,4 dm<sup>3</sup> 10<sup>-4</sup> M-os fenol oldatot használtunk modellként. A munka ezen fázisában, a fenol mérgező tulajdonságára való tekintettel, valamint, figyelembe véve azt, hogy igen nagy térfogatot használunk a kísérleteinkhez, mely nagy felületen érintkezik a levegővel, más modellvegyülettel is próbálkoztunk, mégpedig szalicilsavval. Egy jellegzetes kinetikai mérésről készített spektrumsorozatot mutat a 16. ábra



16. ábra A szalicilsav bontása során felvett spektrumsorozat

Az előző fejezetben ismertetett lehetőségeket kihasználva (áramlási sebesség, tálca dőlésszöge, megvilágítás intenzitása, stb.) optimalizáltuk a kezelési paramétereket. A katalizátor többszöri felhasználhatóságát és a mérések reprodukálhatóságát igazolják a 17. ábrán bemutatott eredmények.



17. ábra A szalicilsav kinetikai bomlásgörbéi a párhuzamos mérések során

A projekt támogatásával elért eredményeink közül mindazokat publikáltuk, amelyek az esetleges találmányi bejelentések, know-how-k újdonságértékét nem csökkentik és az

eredmények hasznosítására jogi védettség biztosítható. Mindezek figyelembevételével számottevő publikáció jelent meg a projekt eredményeiből; nevezetesen 10 folyóirat cikk nemzetközi folyóiratban (összesített impakt faktor: 20.07), 28 előadás hangzott el, zömében nemzetközi konferenciákon. A munka eredményeinek felhasználásával két hallgató készítette el egyetemi doktori (PhD) dolgozatát és a témavezető 2006-ban beadott MTA doktori értekezésében foglalt eredmények egy jelentő hányada is a pályázat támogatásával készült. Tételesen nem soroltuk fel, de az elmúlt négy évben 9 hallgató készített projektmunkát, 7 diplomadolgozatot és 4 szakdolgozatot a kutatócsoportban. Kutatási témáik jelentős mértékben kapcsolódnak jelen projekt témájához. Érdemes továbbá megjegyezni azt is, hogy az említetteken kívül három doktorandusz hallgató folytatja kutatásait a csoportban, és az munkalehetőségeik megteremtéséhez és kutatási témájuk felvetéséhez a projekt is hozzájárult.

Mindezek figyelembevételével állítjuk, hogy a projektben vállalt kötelezettségeinket teljes mértékben teljesítettük, sőt bizonyos területeken a vállalt kötelezettségeinket meghaladja a teljesítés.

Témavezetőként kijelentem, hogy a fenti jelentésben foglaltak a valóságnak megfelelnek.

Szeged, 2007. február 28.

(Dombi András, dr.) témavezető