

VYUŽITIE FOTOKATALYTICKÝCH VLASTNOSTÍ TiO₂

Maroš SOLDÁN

Autor: Ing. Maroš Soldán, PhD.

Pracovisko: Katedra environmentálneho a bezpečnostného inžinierstva, Materiálovo-technologická fakulta STU

Adresa: Bottova 24, 917 24 Trnava, Slovensko

Tel.: 00421 33 5521063, E-mail: soldan@mtf.stuba.sk

Abstract

The concentration on TiO₂ photocatalyst is aimed for several years. From environmental point of view the most useful application is the photocatalytic degradation of organic pollutants in waste waters. The newly developed property of TiO₂ is superhydrophilicity that will be discussed in our article.

Výskum polovodičov na báze TiO₂ prebieha už viacero rokov. Z environmentálneho hľadiska je perspektívne ich využitie ako fotokatalyzátorov pri degradácii organických polutantov z odpadových vôd. Významnou vlastnosťou TiO₂ je aj tzv. superhydrofilita, ktorou sa budeme v publikácii tiež zaoberať.

Key words

photocatalysis, titanium dioxide, superhydrophilicity, degradation, environmentally, photocatalysis, organic pollutants, mineralization

polovodiče, TiO₂, superhydrofilia, degradácia, environmentalistika, fotokatalýza, látky organické, mineralizácia

Úvod

Najväčším problémom čistenia odpadových vôd v súčasnosti je odstránenie perzistentných a toxických látok, ktoré sa vo vodách vyskytujú vo veľmi nízkych koncentráciách. Z toho vyplýva nutnosť potreby účinných degradačných procesov zabezpečujúcich mineralizáciu takýchto zlúčenín. Jednou z takto vyvinutých metód, ktorá patrí medzi tzv. pokročilé metódy čistenia vôd, je fotokatalytická degradácia organických polutantov vo vode za použitia koloidných polovodičových fotokatalyzátorov typu TiO₂.

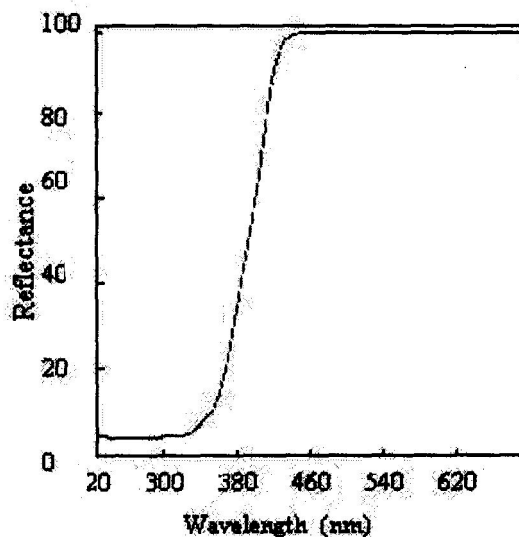
Koloidné polovodiče typu TiO₂ sa využívajú a skúmajú vo viacerých oblastiach. Ide najmä o možnosť konverzie slnečnej energie na elektrickú, fotokatalytickú sterilizáciu, liečbu nádorových ochorení, ale aj ako katalyzátorov v organickej syntéze. Zistilo sa, že ak sa takýto fotochemicky aktívny koloidný polovodič pridá ku znečistenej vode, za prítomnosti slnečného žiarenia príde po určitom čase k mineralizácii polutantov.

Oproti iným polovodičom má TiO₂ mnohé výhody:

- je relatívne lacný
- nie je toxický

- je chemicky stabilný
- je nerozpustný vo vode.

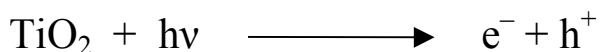
Najviac vyžívaná je v súčasnosti Degussa TiO₂ P-25. Má definovanú štruktúru a jej zloženie je 80 % anatás a 20 % rutil. Aktívny povrch je 50±5 m².g⁻¹. Obsahuje aj malé množstvá SiO₂ a Al₂O₃. Na obrázku 1 je odrazové spektrum Degussa TiO₂ P-25.



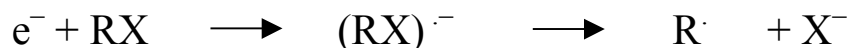
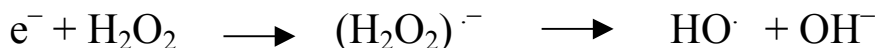
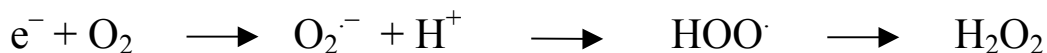
Obr. 1 Odrazové spektrum TiO₂ Degussa P-25

Fotokatalytická degradácia organických zlúčenín

Pre výber vhodného polovodiča je rozhodujúca šírka zakázaného pásu (energy band gap, E_{bg}). Táto hodnota rozhoduje o tom, akú energiu musí mať použité žiarenie. TiO₂ má hodnotu $E_{bg} = 3,2$ eV. Po ožiarení polovodiča žiarením s energiou vyššou alebo rovnou šírke zakázaného pásma dochádza k prenosu elektrónu z valenčného do vodivostného pásma za vzniku páru elektrón – diera. Tento proces nezávisí od intenzity použitého žiarenia, ale len od jeho energie. Preto aj malé množstvo fotónov je schopné indukovať fotokatalýzu. Z toho vyplýva, že takúto schopnosť môže mať aj obyčajné denné svetlo.

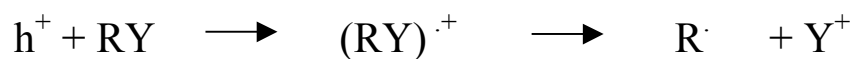
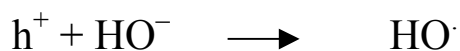
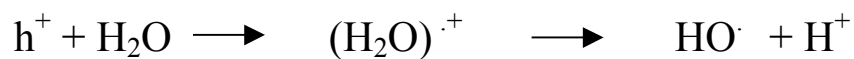


Takto generovaný elektrón potom reaguje nasledovne:



V prvej reakcii vzniká superoxidový radikálový anión $\text{O}_2^{\cdot-}$, z ktorého v kyslom prostredí vzniká radikál $\text{HOO}^{\cdot}$ rekombináciou ktorého vzniká peroxid vodíka. Tento sa redukuje na hydroxylový radikál a anión. V prítomnosti organickej látky RX pozorujeme jej rozklad na radikál $\text{R}^{\cdot}$ a anión X^- .

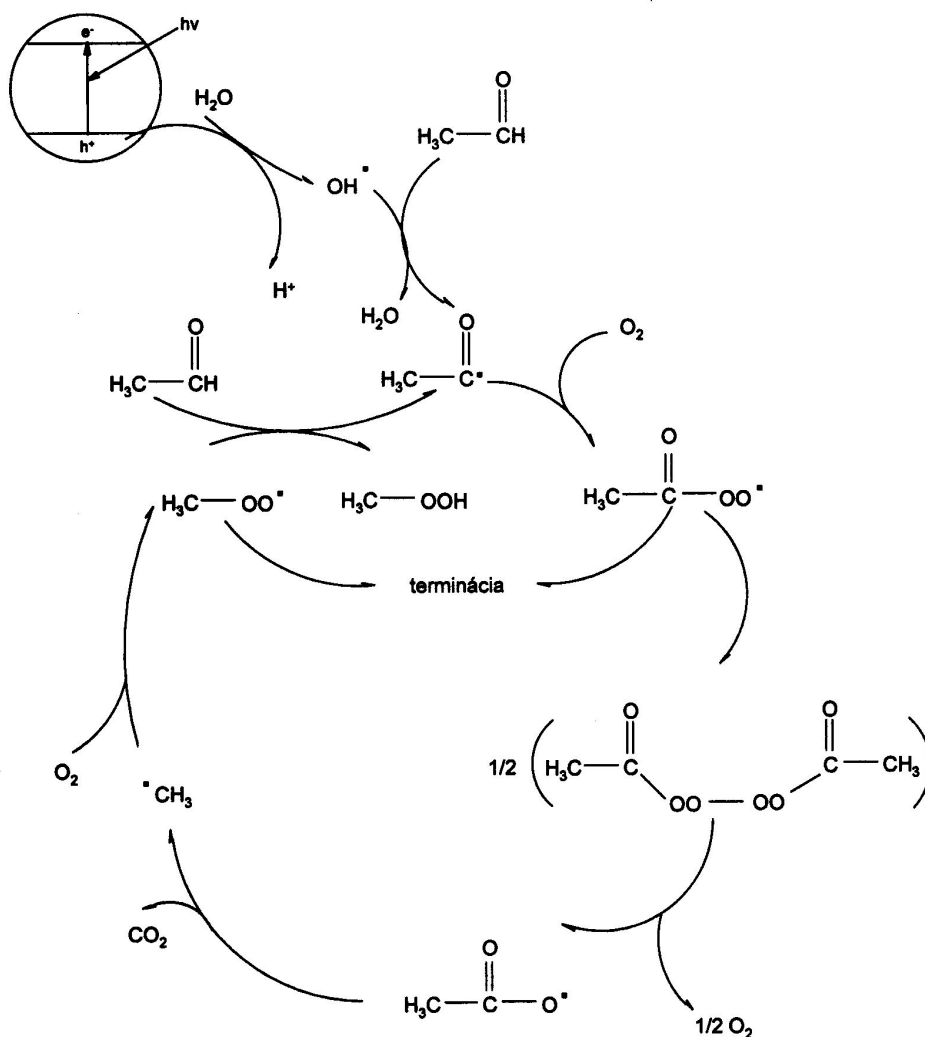
Diera, generovaná vo valenčnom pásme, sa zúčastňuje týchto reakcií:



Proces fotomineralizácie organických zlúčenín s využitím fotokatalyzátorov možno sumárne vyjadriť nasledujúcou rovnicou:



Na obrázku 2 je uvedený proces radikálových reakcií prebiehajúcich pri degradácii acetaldehydu.



Obr. 2 Schéma procesov prebiehajúcich pri fotokatalytickej oxidácii acetaldehydu na imobilizovaných TiO_2 časticiach

Problémom pri takomto type fotodegradácie je eliminácia koloidného fotokatalyzátora po ukončení procesu fotomineralizácie. V snahe vyhnúť sa týmto problémom sa v súčasnosti využíva imobilizácia TiO_2 častíc vo forme tenkých filmov ukotvených na povrchu keramických alebo polymérnych vlákien.

Niektoré možnosti využitia fotokatalytických reakcií s použitím TiO_2 sú uvedené v tabuľke 1.

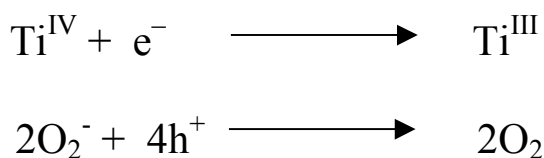
NIEKTORÉ APLIKÁCIE FOTOKALYTICKÝCH REAKCIÍ S POUŽITÍM POLOVODIČOV NA BÁZE TiO_2

Tabuľka 1

Samočistenie	Domácnosti	Komponenty pre kuchyne a kúpelne, záclony, žalúzie
	Cestné komunikácie	Zvukotesné bariéry, steny tunelov
Čistenie vzduchu	Vonkajšie	Prísada do betónov, steny cestných tunelov
	Vnútorne	Súčasť klimatizačných zariadení
Čistenie vody	Pitná voda	Prísada do náterov pre rezervoáre pitnej vody

Superhydrofilita

Okrem fotokatalytických vlastností vykazuje TiO_2 ešte jednu významnú vlastnosť nazvanú superhydrofilita. Zistilo sa, že ak je pripravený TiO_2 film s menším obsahom SiO_2 po ožiarení UV žiarením sa pozorujú superhydrofilné vlastnosti. Predpokladá sa že aj v tomto procese sú produkované páry elektrón – diery, ale tieto reagujú iným spôsobom. Elektróny redukujú Ti^{IV} na Ti^{III} a diery oxidujú anión O_2^- . V tomto procese sa generujú kyslíkové atómy, ktoré sa vyparujú vytvárajúc tak kyslíkové vakancie. Molekuly vody majú schopnosť obsadzovať tieto voľné miesta, pričom spôsobujú hydrofilnosť povrchu. Po 30 min. ožiarení UV žiarením strednej intenzity sa uhol zmáčania blíži k nule, čiže rozostieranie vody po povrchu je maximálne.



Využitie tohto javu je rôznorodé (tab. 2).

NIEKTORÉ APLIKÁCIE SUPERHYDROFILITY TiO_2

Tabuľka 2

Samočistenie	Poľnohospodárstvo	Skleníky
	Cestné komunikácie	Osvetlenie tunelov, steny tunelov, zvukotesné steny
	Budovy	Hliníkové panely, kvádre
Protizahlmievacia schopnosť	Doprava	Automobilové zrkadlá
	Domácnosti	Kúpeľňové zrkadlá
	Optika	Šošovky
Biokompatibilita	Medicína	Kontaktné šošovky

Záver

Problematika odstraňovania organických znečistenín je v súčasnosti veľmi aktuálna. Výhodným riešením by mohla byť fotokatalytická degradácia týchto látok s využitím polovodičových fotokatalyzátorov na báze TiO_2 . Z environmentálneho pohľadu je zaujímavá aj možnosť využitia druhého fenoménu TiO_2 – superhydrofilicity.

Literatúra:

- [1] BREZOVÁ, V. – JANKOVIČOVÁ, M. – SOLDÁN, M. – BLAŽKOVÁ, A. – REHÁKOVÁ, M. – ŠURINA, I. - ČEPPAN, M. – HAVLÍNOVÁ, B.: Photocatalytic degradation of p-toluenesulphonic acid in aqueous systems containing powdered and immobilized titanium dioxide. *In: J. Photochem. Photobiol. A. Chem.*, 83, 1994, pp. 69-75.
- [2] BLAŽKOVÁ, A. - BREZOVÁ V. - SOLDÁNOVÁ, Z. – STAŠKO, A. – SOLDÁN, M. – ČEPPAN, M.: Photocatalytic degradation of heparin over titanium dioxide. *In: J. Materials Science*, 30, 1995, pp. 729-733.
- [3] PROUSEK, J.: *Rizikové vlastnosti látok*. Bratislava: ES STU, 2001.
- [4] FUJISHIMA, A. – RAO, T. N. – TRYK, D. A.: Titanium dioxide photocatalysis. *In: J. Photochem. Photobiol. C. Photochemistry Reviews*, 1, 2000, pp. 1-21.