

Μέρος εργαστηριακής άσκησης ΔΠΜΣ Υλικών

Εφαρμογή φωτοκαταλύτη παρασκευασμένου

με ηχοχημική μέθοδο

Φωτοκατάλυση

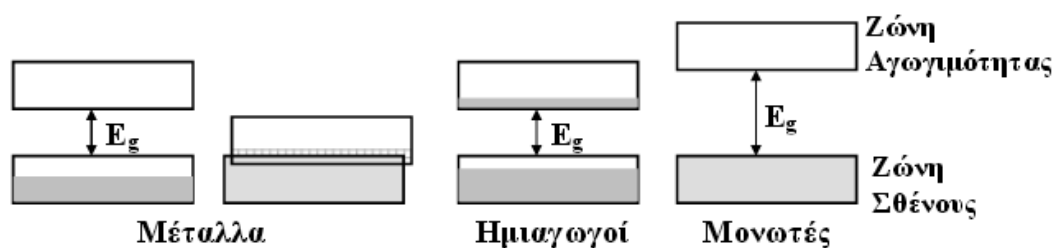
Αν. Καθ. Χρήστος Αργυρούσης

Φωτοκατάλυση

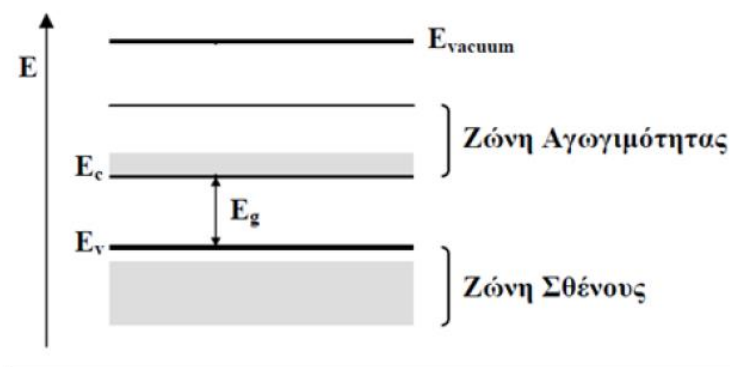
Γενικά μιλώντας, η φωτοκατάλυση είναι μια αντίδραση που χρησιμοποιεί το φως για να ενεργοποιήσει μια ουσία που μεταβάλλει την ταχύτητα μιας χημικής αντίδρασης χωρίς η ίδια να εμπλέκεται. Ο φωτοκαταλύτης είναι η ουσία που μπορεί να αλλάξει την ταχύτητα της αντίδρασης χρησιμοποιώντας φωτεινή ακτινοβολία. Η ανάμιξη ενός διαλύματος που περιέχει οργανικές ενώσεις, με έναν ημιαγωγικό καταλύτη που είναι χημικά αδρανής (π.χ. ZnO , TiO_2) και ο ταυτόχρονος φωτισμός του συστήματος, μπορεί να επιφέρει πλήρη οξείδωση των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σε αυτό με την μετατροπή τους σε CO_2 και ανόργανα άλατα. Πρόκειται για μία μέθοδο η οποία πρακτικά μιμείται τη φύση, η παρεμβολή δε του καταλύτη επιταχύνει την διαδικασία καθαρισμού κατά πολλές τάξεις μεγέθους. Η φωτοκατάλυση μπορεί να είναι ομογενής ή ετερογενής, ανάλογα με τη φάση στην οποία βρίσκονται ο καταλύτης και το καταλυόμενο σύστημα. Όταν δηλαδή, ο καταλύτης είναι σε υγρή μορφή όπως το ίδιο το καταλυόμενο σύστημα, τότε η φωτοκατάλυση καλείται ομογενής. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου ο καταλύτης βρίσκεται σε στερεά μορφή και το φωτοκαταλυόμενο σύστημα είναι σε υγρή ή αέρια μορφή, τότε η διεργασία που πραγματοποιείται είναι η ετερογενής φωτοκατάλυση. Μελέτες που έγιναν με σκοπό τη σύγκριση των διάφορων φωτοκαταλυτών έδειξαν ότι το οξείδιο του τιτανίου (TiO_2 , $E_g = 3.2eV$) και συγκεκριμένα στη μορφή του ανατασή (anatase) και το οξείδιο του ψευδαργύρου (ZnO , $E_g = 3.37eV$), αποτελούν τους πλέον δραστικούς ημιαγωγούς για την οξειδωτική καταστροφή των οργανικών ενώσεων.

1. Ημιαγωγοί

Οι ημιαγωγοί αποτελούν μια κατηγορία στερεών σωμάτων που χαρακτηρίζονται από μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων σε αντίθεση με τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ελεύθερων ηλεκτρονίων και τους μονωτές που διαθέτουν ελάχιστα έως και καθόλου ελεύθερα ηλεκτρόνια. Μια άλλη σημαντική διαφορά που εμφανίζουν οι τρεις αυτές κατηγορίες στερεών είναι αυτή που σχετίζεται με τις τιμές που εμφανίζει το ενεργειακό χάσμα E_g (energy gap) μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας (E_c) και σθένους (E_v). Στο Σχήμα 1 φαίνεται η σχετική θέση των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας για τις τρεις κατηγορίες στερεών. Ένα απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού φαίνεται στο Σχήμα 2, όπου διακρίνεται η σχεδόν κενή ζώνη αγωγιμότητας, η οριζόντια γραμμή E_c σημειώνει τον πυθμένα της ζώνης. Ομοίως, η κορυφή της ζώνης σθένους σημειώνεται από τη γραμμή E_v . Το ενεργειακό χάσμα βρίσκεται μεταξύ των δυο αυτών γραμμών, που χωρίζονται από ενέργεια E_g . Είναι δηλαδή, $E_g = E_c - E_v$



Σχημα 1 : Ενεργειακά Διαγράμματα α) Αγωγού, β) Ημιαγωγού και γ) Μονωτή



Σχημα 2: Απλοποιημένο ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγού, όπου φαίνεται το ενεργειακό χάσμα E_g , η ζώνη σθένους E_v και η ζώνη αγωγιμότητας E_c

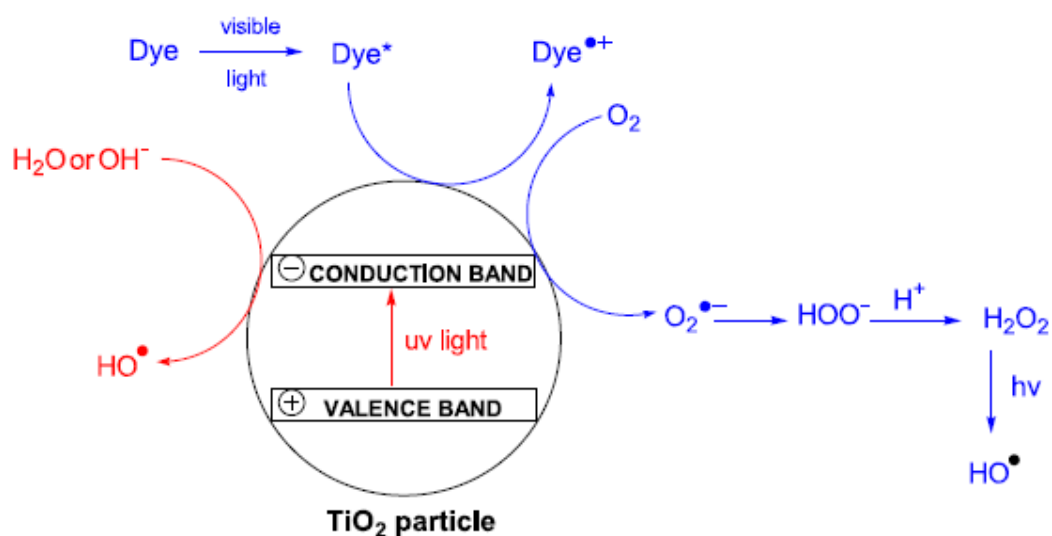
Στους αγωγούς ($E_g=0$) είναι εύκολη η διέγερση ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας κατόπιν απορρόφησης ενέργειας. Στους μονωτές αντίθετα είναι σχεδόν αδύνατη η μεταπήδηση ενός από τα ηλεκτρόνια από την μια ζώνη στην άλλη λόγω υψηλών τιμών του E_g ($\approx 5\text{eV}$). Στους ημιαγωγούς, αν τα ηλεκτρόνια σθένους απορροφήσουν ικανή ενέργεια με κάποιο τρόπο, είναι δυνατό να ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα E_g , να εισέλθουν στη ζώνη αγωγιμότητας και να καταστούν ελεύθερα. Ένα τέτοιο ηλεκτρόνιο πλέον στη ζώνη αγωγιμότητας, είναι ελεύθερο να κινηθεί στον κρύσταλλο και επίσης να ανταποκριθεί σε ηλεκτρικά πεδία, λόγω των κενών γειτονικών ενεργειακών ζωνών. Κατά την διέγερση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους προς τη ζώνη αγωγιμότητας, δημιουργείται μια ελεύθερη-κενή θέση στη ζώνη σθένους, που καλείται οπή (h^+). Η διέγερση ενός ημιαγωγού μπορεί να γίνει είτε θερμικά είτε φωτονικά. Στην περίπτωση της φωτονικής διέγερσης, ένα ηλεκτρόνιο μεταπηδά από την μία ζώνη στην άλλη με την ταυτόχρονη απορρόφηση ενός φωτονίου παράγοντας έτσι ένα ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής (e^-/h^+). Με τον τρόπο αυτό αυξάνεται ο αριθμός των φορέων φορτίου, άρα και η αγωγιμότητα. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί φωτονική διέγερση είναι η προσπίπτουσα ακτινοβολία να έχει ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση με το ενεργειακό χάσμα (E_g) του ημιαγωγού, δηλαδή $h\nu \geq E_g$.

2. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής διέγερσης του TiO_2

Η φωτοκαταλυτική οξείδωση των διαφόρων οργανικών ενώσεων βασίζεται στο φωτοηλεκτροχημικό φαινόμενο, φαινόμενο που εμφανίζεται κατά τον φωτισμό της ετεροεπαφής μεταξύ ενός ημιαγωγού και ενός διαλύματος (οργανικής βάσης), ο οποίος περιέχει κατάλληλα οξειδοαναγωγικά συστήματα. Ο μηχανισμός αυτός διενεργείται επάνω στην επιφάνεια του καταλύτη (στην περίπτωση μας είναι το TiO_2). Όσο πιο μεγάλη είναι η επιφάνεια αυτή και όσο πιο προσβάσιμη είναι στα μόρια των οργανικών ενώσεων του ρύπου τόσο πιο αποδοτική θα είναι η αποσύνθεσή τους. Για τον λόγο αυτό, σε υγρά

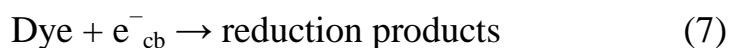
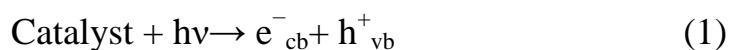
διαλύματα ρυπαντών που εμπεριέχουν σωματίδια καταλύτη είναι προτιμητέο η διάσταση του κάθε σωματιδίου να είναι όσο μικρότερη γίνεται (διαστάσεις μm ή nan).

Κατά τον φωτισμό του συστήματος ημιαγωγού/ρύπου με ακτινοβολία κατάλληλου μήκους κύματος, τα ηλεκτρόνια από την ζώνη σθένους διεγείρονται, απορροφώντας ενέργεια $h\nu \geq E_g$, και μεταπηδούν στην ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας πίσω στην ζώνη σθένους κενές θέσεις ηλεκτρονίων, τις οπές. Το ζεύγος ηλεκτρονίου οπής αποκαλείται εξιτόνιο. Το εξιτόνιο στην συνέχεια μπορεί να συμμετάσχει σε μια αντίδραση οξειδωσης-αναγωγής με διάφορα μόρια που έχουν προσροφηθεί στην επιφάνεια του καταλύτη. Σε υδατικά διαλύματα οι φωτοδημιουργούμενες οπές (h^+_{vb}) αντιδρούν με τα ιόντα OH^- ή με τα μόρια του H_2O , που είναι προσροφημένα στην επιφάνεια του καταλύτη, και συμπεριφέρονται ως δότες ηλεκτρονίων και τα οξειδώνουν προς τις αντίστοιχες ελεύθερες ρίζες του υδροξυλίου (OH^\bullet). Αντίστοιχα τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια (e^-_{cb}) μπορούν να αντιδράσουν με προσροφημένο αέριο O_2 δημιουργώντας υπεροξειδικές ρίζες. Η αντίδραση αυτή εμποδίζει την επανασύνδεση των φορέων που αρχικά δημιουργούνται από την οπτική διέγερση του καταλύτη. Ανεξάρτητα από τον τρόπο σχηματισμού τους, οι ρίζες αυτές αποτελούν το κύριο οξειδωτικό μέσο, και προσβάλλουν τα οργανικά μόρια που είναι προσροφημένα ή βρίσκονται σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια του καταλύτη. Οι υπεροξειδικές ρίζες, αποικοδομούνται στη συνέχεια οξειδωτικά, προς ενώσεις μικρότερου μοριακού βάρους (αλδεΐδες, οξέα) που τελικά αποκαρβοξυλιώνονται προς CO_2 και διάφορα ανόργανα ιόντα. Το υψηλό δυναμικό αναγωγής των ριζών αυτών (2.8Volt), κάνει δυνατή την προσβολή όλων των οργανικών ενώσεων και την μετατροπή τους σε CO_2 . Λόγω δε του ότι πρόκειται για μια πάντα οξειδοαναγωγική αντίδραση, η οξείδωση των οργανικών μορίων συνοδεύεται πάντα από την αναγωγή του οξυγόνου ή κάποιας άλλης ουσίας που υπάρχει στο διάλυμα από τα φωτοδημιουργούμενα ηλεκτρόνια.



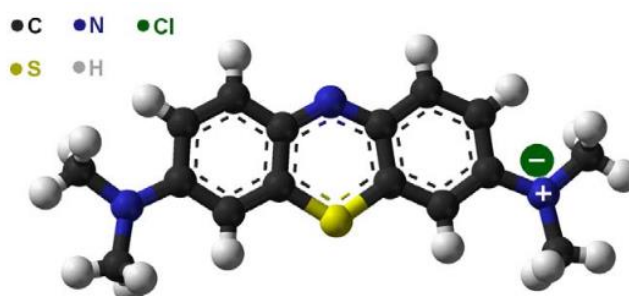
Σχήμα 3 : Απεικόνιση φωτοχημικών διεργασιών στο TiO_2

Πιο συγκεκριμένα ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης ακολουθεί τις παρακάτω αντιδράσεις :



3. Αποδόμηση μπλε του μεθυλενίου

Το μπλε του μεθυλενίου ανήκει σε μια κατηγορία οργανικών ενώσεων που ονομάζονται αζωχρώματα, επειδή έχουν έντονο χρωματισμό (μπλε στην περίπτωση μας) που όταν μειώνεται αποτελεί ορατό δείκτη της αποσύνθεσης τους. Το χρώμα τους σχετίζεται με την παρουσία ατόμων αζώτου και την αλληλεπίδραση τους με άνθρακες από τις αρωματικές αλυσίδες. Ο συντακτικός του τύπος είναι $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ και περιλαμβάνει τρεις αρωματικές αλυσίδες όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα και είναι πλήρως διαλυτό στο νερό.



Σχήμα 4 : Το μόριο μπλε του μεθυλενίου

Τα αζωχρώματα χρησιμοποιούνται ως συνθετικές χρωστικές και βαφές ιδιαίτερα στην υφαντουργία και την βυρσοδεψία αλλά και στην βιομηχανία πλαστικών, χαρτιού και την κηροποιία . Ως παραπροϊόντα των χρωματισμών, τα αζωχρώματα αποτελούν οργανικούς ρύπους και πρέπει να αποσυντίθενται. Όταν υδατικό διάλυμα μπλε του μεθυλενίου, με σωματίδια TiO_2 στο εσωτερικό του, δεχθεί κατάλληλου μήκους κύματος Η/Μ ακτινοβολίας τότε οξειδώνεται (προσλαμβάνει οξυγόνα, $\frac{1}{2}O_2$) επάνω στην επιφάνεια των σωματιδίων, παρουσία των ελεύθερων οξειδωτικών ριζών που έχουν προέλθει από τις αντιδράσεις 1-3 και αποσυντίθεται (και επομένως το διάλυμα αποχρωματίζεται) προς ανόργανες ενώσεις (mineralization) σύμφωνα με την αντίδραση :



Όλες οι παραγόμενες ενώσεις είναι διαλυτές στο νερό. Τα κύρια προϊόντα από πλευράς ποσότητας είναι το διοξείδιο του άνθρακα και το νερό. Αυτά μάλιστα αποτελούν το πάγιο αποτέλεσμα οποιασδήποτε φωτοκαταλυτικής αντίδρασης διενεργείται επάνω σε οποιονδήποτε οργανικό ρύπο και όχι μόνο στα αζωχρώματα.

4. Πειραματική διαδικασία

Διάφορες πειραματικές τεχνικές έχουν προταθεί για ποσοτικές και ποιοτικές αναλύσεις της αποδόμησης διαφόρων χρωστικών. Οι μέθοδοι αυτοί συνήθως περιλαμβάνουν μετρήσεις με UV-vis Spectroscopy (φασματοφωτόμετρο ορατού υπεριόδους). Οι χρωστικές (dyes) στη φύση είναι χρωματισμένες, είναι εύκολο λοιπόν να παρακολουθήσει κανείς τον αποχρωματισμό τους κατά τη διάρκεια ενός πειράματος.

Αρχικά παρασκευάζεται το διάλυμα καταλύτης/ρύπος βάζοντας συγκεκριμένη ποσότητα καταλύτη και ρύπου συγκεκριμένης συγκέντρωσης σε ειδικά γυάλινα δοχεία (όγκου 100ml) διαπερατά στο UV-A φάσμα της ακτινοβολίας. Στην συνέχεια το δοχείο αυτό τοποθετούνται σε λουτρό υπερήχων προς ανάδευση για 45 λεπτά περίπου προκειμένου να ομογενοποιηθεί το διάλυμα. Έπειτα τοποθετείται μαγνήτης (4cm) εντός του δοχείου έτσι ώστε το διάλυμα να βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση κατά την διάρκεια το πειράματος. Το δοχείο τοποθετείται εντός του φωτοκαταλυτικού αντιδραστήρα σε απόσταση 12cm από την φωτεινή πηγή (6X11W). Στην συνέχεια το διάλυμα καταλύτης/ρύπος εκτίθεται σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV-A, 315-400nm) για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Ο αποχρωματισμός, οι αλλαγές στη συγκέντρωση της χρωστικής, παρατηρείται μέσω του φασματοφωτομέτρου . Ποσότητα διαλύματος (2ml) μετά από την ακτινοβολία τοποθετείται σε ειδικές κυβέτες (cuvettes) προκειμένου να γίνουν μετρήσεις απορρόφησης στο φασματοφωτόμετρο. Ο βαθμός αποχρωματισμού (decoloration) της χρωστικής υπολογίζεται από την μείωση της χαρακτηριστικής κορυφής μέγιστης απορρόφησης , η οποία είναι συγκεκριμένη για την κάθε χρωστική (664nm για το MB), μετά την ακτινοβολία του διαλύματος παρουσία καταλύτη. Στην συνέχεια το διάλυμα προς εξέταση επιστρέφεται πίσω στο ειδικό δοχείο φωτοκατάλυσης και επαναλαμβάνεται η διαδικασία.

Η σχέση που δίνει τον αποχρωματισμό είναι η εξής :

$$\text{degradation\%} = [1 - (A/A_0)] \times 100$$

Όπου A_0 και A είναι η μέγιστη απορρόφηση της χρωστικής πριν και μετά την ακτινοβολήση αντίστοιχα με υπεριώδη ακτινοβολία.

- I. Να παρασκευαστεί το διάλυμα καταλύτης / methylene blue (MB). Χρησιμοποιείστε 2 mg TiO_2/Ag (10%w/w Ag) και 50ml MB συγκέντρωσης $2 \times 10^{-5} \text{M}$
- II. Να εξάγεται το φάσμα απορρόφησης του δείκτη MB.
- III. Να εξάγεται το φάσμα απορρόφησης του διαλύματος $\text{TiO}_2/\text{Ag}/\text{MB}$. Τι διαφορές παρατηρούνται σε σχέση με το φάσμα απορρόφησης MB απουσία καταλύτη.
- IV. Να εξαχθούν τα φάσματα απορρόφησης του συστήματος $\text{TiO}_2/\text{Ag} / \text{MB}$ ανά 10 λεπτά ακτινοβολήσης.
- V. Να υπολογιστεί το τελικό ποσοστό αποδόμησης του MB μετά από 30 λεπτά ακτινοβολήσης .