

Ćwiczenie 10

FOTOKATALITYCZNY ROZKŁAD BARWNIKÓW

Zagadnienia: Poziomy energii w ciele stałym (lit. [1], rozdz. 3.6); teoria pasmowa ciała stałego (lit. [7] rozdz. 14.10); źródła promieniowania ultrafioletowego, monochromatory i filtry (lit. [1] i [8]); absorpcja promieniowania i prawa absorpcji.

Wstęp

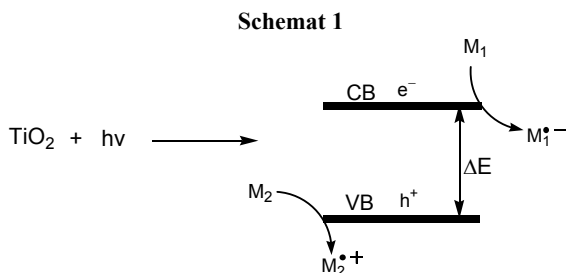
Wiele organicznych zanieczyszczeń wody w środowisku ulega degradacji w procesach biologicznych. Niektóre z nich nie ulegają jednak biodegradacji. Takie związki nazywane są ksenobiotykami. Metody usuwania takich zanieczyszczeń są oparte na reakcjach chemicznych tych związków przede wszystkim z ozonem lub chlorem. Zainteresowanie wykorzystaniem fotochemii w procesach usuwania zanieczyszczeń wody wynika z faktu, że promieniowanie z zakresu UV-VIS prowadzi bardzo często do wydajnej fotodegradacji związków organicznych, tj. do ich rozkładu do strukturalnie prostych fotoproduktów, takich jak H_2O , CO_2 itp. Procesy fotochemicznej degradacji mogą być inicjowane poprzez rozerwanie wiązań chemicznych w elektronowo wzbudzonej cząsteczce związku organicznego lub poprzez reakcje niewzbudzonych cząsteczek organicznych z wytworzonymi fotochemicznie reaktywnymi cząstkami takim jak np.: rodniki, jonorodniki [1–6]. Jedną z nowoczesnych technologii AOP (ang. *advanced oxidation processes*) stosowanymi w procesie usuwania zanieczyszczeń wody jest fotokataliza heterogeniczna z wykorzystaniem półprzewodników.

W procesie fotokatalizy heterogenicznej związki organiczne rozpuszczone w wodzie ulegają przemianom chemicznym w obecności półprzewodników nieorganicznych i promieniowania nadfioletowego lub widzialnego absorbowanego przez półprzewodniki. Półprzewodniki, najczęściej ditlenek tytanu, tlenek cynku, są ciałami stałymi, nierozpuszczalnymi w wodzie. Dlatego po ich dodaniu w postaci proszku do wody tworzą się zawiesiny i naświetlany układ jest heterogeniczny. Półprzewodniki w fotokatalizie pełnią rolę sensybilizatora i katalizatora: a) absorbują promieniowanie, b) po absorpcji światła stają się aktywne, c) odtwarzają się po zakończeniu cyklu.

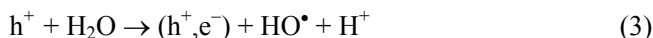
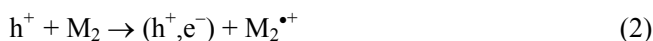
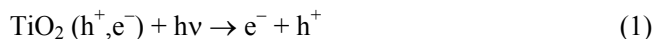
Wzbudzenie elektronowe półprzewodnika należy rozpatrywać w oparciu o pasmową teorię ciał stałych [1]. W ciałach stałych wyróżnić można dwa szerokie pasma: walencyjne (VB) i przewodnictwa (CB). W idealnym półprzewodniku (bez defektów sieci krystalicznej, bez domieszek) w temperaturze $T = 0\text{ K}$ poziomy energetyczne

w paśmie walencyjnym są obsadzone elektronami, a pasmo przewodnictwa nie zawiera elektronów. Różnica energii pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego nazywana jest przerwą energetyczną (ΔE). Wartość ΔE dla półprzewodników ma małą wartość, taką, że ogrzanie półprzewodnika lub absorpcja promieniowania z zakresu UV-VIS powoduje przejście elektronu z pasma walencyjnego (VB) do pasma przewodnictwa (CB). Energia promieniowania wymagana do wzbudzenia półprzewodnika musi być przynajmniej taka sama jak wartość ΔE . Dla TiO_2 zakres promieniowania absorbowanego powodującego wzbudzenie to $\lambda \leq 390$ nm, a dla ZnO $\lambda \leq 365$ nm. Proces wzbudzenia elektronowego w TiO_2 przedstawia schemat 1.

Po przejściu elektronu (e^-) do pasma przewodnictwa w paśmie walencyjnym pozostają dziury (h^+), tj. nieobsadzone miejsca. Znaczna część par elektron–dziura powstałych w wyniku naświetlania ulega rekombinacji. W tym procesie elektrony z pasma CB powracają do pasma VB, a towarzysząca temu procesowi energia jest oddawana do sieci krystalicznej półprzewodnika lub emitowana jako kwant promieniowania. Część wytworzonych dziur i elektronów migruje do powierzchni cząstki półprzewodnika, gdzie może nastąpić reakcja z zaadsorbowanymi cząsteczkami organicznymi, cząsteczkami wody lub tlenu. Zarówno elektrony jak i dziury wytworzone w półprzewodniku mogą dalej uczestniczyć w procesach przedstawionych w uproszczony sposób na schemacie 1.



Procesy pierwotne (równ. 2–6) zachodzące po wzbudzeniu półprzewodnika (np. TiO_2 , równ. 1) przedstawione zostały poniżej.



Dziury w paśmie walencyjnym reagują z zaadsorbowanymi na powierzchni półprzewodnika cząsteczkami organicznymi M_2 (równ. 2), cząsteczkami wody (równ. 3) lub

jonami hydroksylowymi (równ. 4). Utlenianiu cząsteczek M_2 , H_2O lub jonu HO^- towarzyszy kompensacja ładunku dziur znajdujących się w paśmie walencyjnym (h^+ , e^-). Jeśli naświetlanie prowadzone jest w obecności powietrza lub tlenu, to wówczas najczęściej cząsteczka O_2 jest akceptorem elektronu z pasma przewodnictwa. Ten proces (równ. 5) prowadzi do utworzenia rodnikowego anionu tlenu. Proces opisany równ. 6 (rekombinacja) jest niepożądany, ponieważ usuwa z układu reaktywne indywidua.

Proces fotoindukowanego przeniesienia elektronu w roztworze jednofazowym zawierającym rozpuszczone cząsteczki organiczne typu A oraz D, które są w tym procesie donorami (D) lub akceptorami (A) elektronu opisuje równanie Rehma–Wellera [1]:

$$\Delta G^0 = E_{ox}(D) - E_{red}(A) - E^* + c \quad (7)$$

gdzie:

- ΔG^0 – zmiana entalpii swobodnej dla fotoindukowanego przeniesienia elektronu,
- $E_{ox}(D)$ – potencjał utleniania donora,
- $E_{red}(A)$ – potencjał redukcji akceptora,
- E^* – energia stanu wzbudzonego (donora, gdy D absorbuje światło lub akceptora, gdy światło jest absorbowane przez A),
- c – człon kulombowski, ze względu na małą wartość można go zaniedbać przy szacowaniu wartości ΔG^0 .

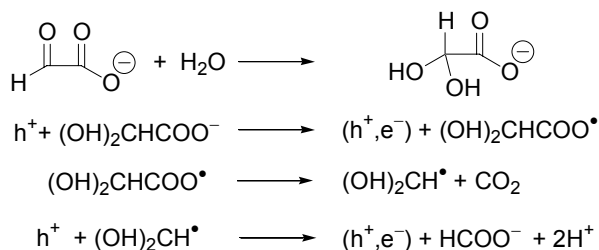
Proces przeniesienia elektronu jest termodynamicznie dozwolony i stała szybkości przeniesienia elektronu (k_{et}) ma dużą wartość (w granicznym przypadku jest równa szybkości dyfuzji w danym rozpuszczalniku; $k_{et} \sim k_{dyf}$), gdy wartość $\Delta G^0 < 0$.

W przypadku fotokatalizy heterogenicznej proces redukcji h^+ w paśmie walencyjnym w wyniku przeniesienia elektronu z cząsteczki M_2 jest dozwolony, gdy wartość E_{ox} cząsteczki M_2 jest mniejsza niż potencjał pasma walencyjnego półprzewodnika (E_{VB}): $E_{ox}(M_2) < E_{VB}$. W tym przypadku wielkość: $-E_{red}(A) - E^*$ w równaniu Rehma–Wellera zastępuje wartość E_{VB} [4]. Dlatego tylko te cząsteczki M_2 , których potencjał utleniania jest mniejszy (mniej dodatni) niż potencjał pasma walencyjnego półprzewodnika (TiO_2 $E_{VB} = 2,8$ V; Fe_2O_3 $E_{VB} = 2,2$ V w H_2O , względem normalnej elektrody wodorowej [1]) redukują dziury w paśmie walencyjnym półprzewodnika. Porównanie wartości E_{red} dla cząsteczki O_2 ($E_{red} = -0,16$ V względem normalnej elektrody wodorowej [4]) oraz potencjału pasma przewodnictwa, np. TiO_2 ($E_{CB} = -0,25$ V [1]; wartość E_{CB} zastępuje $E_{ox}(D) - E^*$ w równaniu) pokazuje, że proces opisany równ. 5 jest w przypadku tego półprzewodnika także dozwolony.

Reakcje organicznych substratów (zanieczyszczeń) w warunkach fotokatalizy są inicjowane nie tylko poprzez bezpośrednie oddziaływanie cząsteczek tych związków z dziurami (równ. 2) prowadzące do rodnikowych kationów $M_2^{\bullet+}$. Reakcje cząsteczek organicznych mogą być inicjowane przez rodniki HO^\bullet i inne reaktywne cząstki. Podczas naświetlania zawiesin TiO_2 w wodzie w obecności tlenu obok HO^\bullet tworzą się

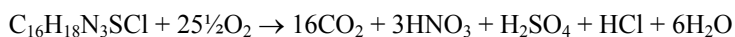
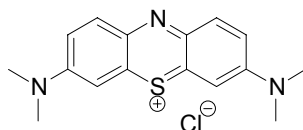
inne aktywne formy tlenu: $O_2^{\bullet-}$, HOO^{\bullet} , H_2O_2 . Udział poszczególnych wtórnych procesów w całkowitym procesie fotochemicznego rozkładu substratu organicznego zależy od warunków reakcji (np.: preparatyki półprzewodnikowego fotokatalizatora, pH roztworu wodnego, stężenia tlenu w układzie). Wieloetapowość procesu rozkładu substratu utrudnia wyjaśnienie mechanizmu reakcji. Z tego powodu dotychczas zaproponowano mechanizm rozkładu tylko niektórych prostych cząsteczek organicznych, np. kwasu octowego, kwasu glioksalowego. Na powierzchni naświetlanego TiO_2 aniony octanowe ulegają rozkładowi dając CO_2 , metan i etan. Mechanizm fotokatalitycznego rozkładu kwasu glioksalowego, który w wodzie występuje w formie diolu, przedstawia schemat 2. Produktami rozkładu kwasu glioksalowego na powierzchni naświetlonego półprzewodnika jest kwas mrówkowy oraz ditlenek węgla [4].

Schemat 2



W wyniku fotokatalitycznego działania ditlenku tytanu wiele grup związków organicznych ulega mineralizacji, tj. rozkładowi do prostych substancji nieorganicznych (np. H_2O , CO_2). Do takich związków należą: kwasy organiczne, alkohole, chlorowcopochodne alkanów, alkenów i węglowodorów aromatycznych, fenol i inne hydroksylowe pochodne związków aromatycznych, związki heterocykliczne w tym barwniki, pestycydy a także związki powierzchniowo czynne [3,4]. Naświetlanie zanieczyszczonej barwnikami organicznymi wody w obecności dodanego TiO_2 powoduje jej szybkie odbarwienie [6]. Gdy barwnikiem jest błękit metylenowy o strukturze przedstawionej na schemacie 3 w wyniku fotokatalitycznej degradacji otrzymuje się kilka nieorganicznych produktów (mineralizacja). Przedstawione równanie jest tylko stechiometrycznym zapisem rozkładu [3]. W rzeczywistości proces degradacji barwnika jest wieloetapowy.

Schemat 3



Odbarwianie wody można śledzić spektralnie przez pomiar absorbancji w zakresie widzialnym, w długofalowym paśmie absorpcji barwnika. Podobnie jak błękit metylenowy degradacji ulegają także inne barwniki, np.: zieleń malachitowa, oranż metylowy, rodamina B.

Wyznaczenie wydajności kwantowej (φ) procesu fotokatalitycznego z prostego wyrażenia:

$$\varphi = (-dc/dt)/I_A \quad (8)$$

gdzie:

$-dc/dt$ – szybkość zmian stężenia (c) substratu;

I_A – natężenie absorbowanego promieniowania [$\text{einstein dm}^{-3} \text{s}^{-1}$, $\text{einstein} = \text{mol fotonów}$],

wymaga przyjęcia upraszczających założeń. Podczas naświetlania zawiesiny półprzewodnika światło padające na układ nie tylko jest absorbowane przez półprzewodnik, ale także rozpraszane na jego cząstkach. W tych warunkach wyznaczenie wartości I_A jest trudne. Dlatego często przyjmuje się, że światło padające na układ jest całkowicie absorbowane, $I_A = I_0$.

Efektywność półprzewodnikowych fotokatalizatorów w procesie rozkładu różnorodnych związków organicznych i nieorganicznych można scharakteryzować obliczając wydajność chemiczną rozkładu (W) tych substratów podczas naświetlania układu w takich samych warunkach eksperymentalnych [5], tj. zachowując takie same wartości I_0 , stężenia substratu [mol/dm^3] i ilości dodanego katalizatora [mg/dm^3]:

$$W (\%) = [(c_0 - c_t)/c_0] \times 100\% = (1 - c_t/c_0) \times 100\% \quad (9)$$

gdzie:

c_0 – stężenie substratu przed naświetlaniem

c_t – stężenie substratu po naświetlaniu.

Wydajność rozkładu związków organicznych inicjowana przez wzbudzony półprzewodnik zależy od wielu czynników, w tym także od sposobu przygotowania próbki półprzewodnika stosowanego w fotokatalizie heterogenicznej (wielkości ziaren, obecności zanieczyszczeń lub celowo dodanych domieszek). W procesach fotokatalicznej degradacji najczęściej stosowany jest TiO_2 , a w szczególności jego odmiana zwana anatazem. Zaletą TiO_2 jest stabilność chemiczna i odporność tego związku na korozję. TiO_2 jest najczęściej stosowany w postaci rozdrobnionego proszku (średnica cząstek jest rzędu μm), który po dodaniu do wody ($\leq 0,1\%$ wagowy) tworzy zawiesinę. Odzyskanie półprzewodnika z roztworu po zakończeniu procesu jest bardzo trudne. We współczesnych zastosowaniach fotokatalizy cząstki półprzewodnika są unieruchomione i osadzone na trwałym podłożu np. krzemionce, zeolitach, płytkach szklanych lub w cienkich warstwach polimerów organicznych czy spoiw nieorganicznych. Zadowalające wyniki daje też zastosowanie dwutlenku tytanu w postaci koloidalnej.

Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest wyznaczenie wydajności chemicznej rozkładu błękitu metylenowego w procesie fotokatalizy z zastosowaniem różnych półprzewodników.

Wykonanie ćwiczenia i opracowanie wyników

- Do odważonych porcji (2 mg) tlenków metali w probówkach:
 - probówka 1 – tlenek żelaza Fe_2O_3
 - probówka 2 – tlenek cynku ZnO
 - probówka 3 – ditlenek tytanu TiO_2
 - probówka 4 – bez dodatku tlenku metalu
 dodać odmierzoną objętość (5 ml) wodnego roztworu barwnika.
- W probówkach umieścić mieszadła i mieszać zawiesiny przez 15 min.
- Probówki 1–4 umieścić w koszyku układu karuzelowego i naświetlać przez okres 15 min (naświetlanie w oddzielnym pomieszczeniu, pod dygestorium; wykonuje asystent prowadzący ćwiczenie).
- Po naświetlaniu zawartość probówek 1–3 (zawiesiny) przenieść za pomocą pipety do plastikowych probówek i wirować (5 min). Po odwirowaniu przenieść klarowny roztwór do nowych probówek i ponownie wirować (5 min).
- Zmierzyć widma absorpcji próbek po naświetlaniu (roztwory z probówek 1–3 po wirowaniu oraz roztwór w probówce 4) a także nienaświetlonego roztworu błękitu metylenowego wobec wody jako odnośnika. Widma absorpcji zmierzyć w zakresie 450–750 nm.
- Z widm absorpcji odczytać wartości absorbancji przy 660 nm dla poszczególnych próbek i wprowadzić do tabeli 1.
- Znając molowy współczynnik absorpcji (ϵ) błękitu metylenowego przy długości fali $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} = 66\,700 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ obliczyć stężenie (c) barwnika w każdej próbce stosując zależność Lamberta–Beera: $c = A/(\epsilon \times l)$.
- Ze wzoru 9 obliczyć wydajność chemiczną rozkładu błękitu metylenowego W dla każdej naświetlonej próby (c_0 – stężenie nienaświetlonego roztworu błękitu metylenowego, c_t – stężenie błękitu metylenowego w próbkach 1–4 po naświetlaniu).

Tabela 1

nr próbki	półprzewodnik	absorbancja przy λ_{max}	stężenie błękitu	wyd. rozkładu błękitu (%)
1	Fe_2O_3			
2	ZnO			
3	TiO_2			
4	---			

Aparatura i odczynniki:

- wysokociśnieniowa lampa rtęciowa i filtr szklany przepuszczający promieniowanie o długości fali $\lambda > 300$ nm,
- układ karuzelowy do naświetlań,
- 4 probówki pyreksowe,
- mieszadło magnetyczne,
- wirówka, probówki do wirówki, pipety,
- spektrofotometr UV-VIS, kuweta 1cm,
- roztwór błękitu metylenowego o stężeniu $\sim 2 \times 10^{-5}$ mol/dm³ w wodzie
- próbki (po 2 mg) półprzewodników: Fe₂O₃, TiO₂, ZnO.

LITERATURA:

- [1] P. Suppan, *Chemia i światło*, PWN, Warszawa 1997.
- [2] G.R. Helz, R.P. Zepp, D.G. Crossy, *Aquatic and surface photochemistry*, CRC Press, Boca Raton 1994.
- [3] M.M. Halmann, *Photodegradation of water pollutants*, CRC Press, Boca Raton 1996.
- [4] P. Boule (Ed.), *Environmental photochemistry*, Springer-Verlag, Berlin 1999.
- [5] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* **95** (1995) 69–96.
- [6] R.W. Matthews, *Water Resources*, 10 (1991) 1169 (ćwicz. laboratoryjne).
- [7] P.W. Atkins, *Chemia fizyczna*, tł. J. Najbar (red), PWN, Warszawa 2001.
- [8] S. Paszyc, *Podstawy fotochemii*, PWN, Warszawa 1992.

