

Τίτλος εργασίας

Φωτοκαταλυτική διάσπαση υγρών
και αέριων ρύπων με νέα έξυπνα
υλικά .

ΠΑΤΡΑ 2018

Photocatalytic decomposition of
liquids and gaseous pollutants

with new smart materials.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΕ

Επιβλεπτής :	Ζήσης Απόστολος (Α.Μ. : 6591)
Εισηγητής :	Δρ. Σταθόπουλος Ηλίας

Περίληψη πτυχιακής εργασίας

Σελίδα 05

Κεφάλαιο 1°

✓ Ηλιακή ενέργεια	Σελίδα 06
✓ Νανοσύνθετοι ημιαγωγοί	Σελίδα 06
✓ Η έννοια της φωτοκατάλυσης	Σελίδα 12
✓ Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης	Σελίδα 13
✓ Πηγές κεφαλαίου 1	

Κεφάλαιο 2°

Βασικές αρχές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης	Σελίδα 17
---	-----------

Μέρος Α'

✓ Ημιαγωγοί	Σελίδα 17
✓ Ηλεκτρονική θεωρία ημιαγωγών	Σελίδα 17
✓ Ενεργειακές ζώνες	Σελίδα 18
✓ Επίπεδο Fermi	Σελίδα 22
✓ Ενεργειακά επίπεδα	Σελίδα 22
✓ Ph	Σελίδα 23
✓ Πηγές μέρους Α'	Σελίδα 24

Μέρος Β'

✓ Επαφή ημιαγωγού με άλλη φάση	Σελίδα 24
✓ Επαφές ημιαγωγού – μετάλλου	Σελίδα 25
✓ Επαφές ημιαγωγού – υγρού	Σελίδα 25
✓ Πηγές μέρους Β'	Σελίδα 27

Μέρος Γ'

Οπτικές ιδιότητες ημιαγωγών	Σελίδα 27
✓ Φωτοδιέγερση	Σελίδα 28
✓ Έμμεση και άμεση διέγερση	Σελίδα 28
✓ Συντελεστής απορρόφησης και βάθος διείσδυσης	Σελίδα 29
✓ Επίδραση του μεγέθους του ημιαγωγού στις ηλεκτρονικές και οπτικές του ιδιότητες	Σελίδα 30
✓ Πηγές μέρους Γ'	Σελίδα 31

Κεφάλαιο 3°

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

✓ Υλικά για Ηλεκτρόδια	Σελίδα 32
✓ Φωτο-άνοδος	Σελίδα 32
✓ Φωτοκάθοδος	Σελίδα 37
✓ Ηλεκτρολύτης	Σελίδα 38
✓ Μεμβράνη αγωγής ιόντων	Σελίδα 38
✓ Πηγές κεφαλαίου 3	Σελίδα 39

Κεφάλαιο 4°

✓ Αζωχρώματα	Σελίδα 42
✓ Επιπτώσεις διάθεσης χρωστικών ουσιών	Σελίδα 43
✓ Όρια εκπομπής χρωστικών ουσιών	Σελίδα 44
✓ Μέθοδοι απομάκρυνσης χρωστικών ουσιών από υγρά απόβλητα	Σελίδα 44
✓ Σύγκριση των χημικών μεθόδων απομάκρυνσης των χρωστικών	Σελίδα 47
✓ Εφαρμογή της μεθόδου της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την οξειδωση οργανικών ρύπων	Σελίδα 48
✓ Πηγές κεφαλαίου 4	Σελίδα 50

Κεφάλαιο 5^ο

Οι VOCs (Volatile organic compounds / πτητικές οργανικές ενώσεις)

✓ Γιατί πρέπει να μας ανησυχούν οι VOCs ;	Σελίδα 52
✓ Οι χλωροφθοράνθρακες και χλωράνθρακες	Σελίδα 52
✓ Δομή και ιδιότητες	Σελίδα 52
✓ Η τρύπα του όζοντος	Σελίδα 53
✓ Το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ	Σελίδα 55
✓ Το φαινόμενο του θερμοκηπίου	Σελίδα 56
✓ Τεχνολογίες ανάκτησης VOCs	Σελίδα 57
✓ Καταλυτική οξείδωση των VOCS	Σελίδα 58
✓ Καταλύτες και προτεινόμενοι μηχανισμοί	Σελίδα 58
✓ Επίδραση της σύνθεσης του εκπεμπόμενου επαέριου	Σελίδα 67
✓ Απενεργοποίηση των καταλυτών	Σελίδα 71
✓ Πηγές κεφαλαίου 5	Σελίδα 74

Περίληψη πτυχιακής εργασίας

Η παρούσα πτυχιακή εργασία, πραγματεύεται την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης, η οποία αποτελεί μια εκ των προηγμένων μεθόδων αντιρρύπανσης, ως αντιρρυπαντικής τεχνολογίας για την επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών και αερίων ρύπων. Επιπλέον σκοπός της εργασίας είναι η ανεύρεση των τεχνικών αντιμετώπισης μολύνσεων σε υγρή ή αέρια μορφή μέσω της ομογενούς ή ετερογενούς φωτοκατάλυσης . Αυτές οι μολύνσεις κάνουν κυρίως την εμφάνιση τους σε υγροτόπους και σε γεωργικές εκτάσεις στις οποίες υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή εργοστασιακές αλλά και λοιπές μονάδες με υψηλό ρυπαντικό φορτίο .

Κεφάλαιο 1^ο

✓ Ηλιακή ενέργεια

Η ηλιακή ενέργεια είναι καθαρή, ανεξάντλητη, ήπια και ανανεώσιμη. Η ηλιακή ακτινοβολία δεν ελέγχεται από κανέναν και αποτελεί ένα ανεξάντλητο εγχώριο ενεργειακό πόρο, που παρέχει ανεξαρτησία, προβλεψιμότητα και ασφάλεια στην ενεργειακή τροφοδοσία. Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χρήσιμες μορφές μπορεί να επιτευχθεί με διεργασίες που εμπίπτουν σε δυο γενικές κατηγορίες, τις θερμικές και τις φωτονικές. Στις θερμικές διεργασίες η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται αρχικά σε θερμότητα, ενώ στη συνέχεια μπορεί να μετατραπεί σε άλλες μορφές όπως μηχανική ή ηλεκτρική. Αντίθετα στις φωτονικές τα φωτόνια απορροφώνται απευθείας από κατάλληλα υλικά τα οποία την μετατρέπουν σε άλλες μορφές όπως ηλεκτρική ή χημική όπως συμβαίνει και στη διάσπαση του νερού. Για την πραγματοποίηση των παραπάνω διεργασιών χρησιμοποιούνται διάφορα συστήματα όπως ενεργητικά ή παθητικά ηλιακά συστήματα, ηλιακά φωτοβολταϊκά και φωτοηλεκτροχημικά. Στα τελευταία συστήματα η ηλιακή ενέργεια απορροφάται από κατάλληλα υλικά τα οποία μετατρέπουν μέρος της απορροφημένης ενέργειας σε ηλεκτρισμό (φωτοβολταϊκά) ή/και μετατρέπουν ένα μέρος αυτής σε χημική ενέργεια. Κάτι τέτοιο συμβαίνει και κατά την διάσπαση του νερού για παραγωγή υδρογόνου.



✓ Νανοςύνθετοι ημιαγωγοί

Από εκτεταμένες ερευνητικές μελέτες που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια έχει χρησιμοποιηθεί ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών ετερογενών φωτοκαταλυτικών συστημάτων με σκοπό τον εντοπισμό και την επιλογή του βέλτιστου συστήματος για την αποικοδόμηση των χρωμάτων αλλά και άλλων υγρών και αέριων αποβλήτων. Τα κυριότερα ετερογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα που έχουν μελετηθεί μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα:

- § με τον τύπο του αντιδραστήρα
- § με τον τύπο πηγής φωτός (υπεριώδη, ορατή ή ηλιακή ακτινοβολία).
- § με τη φυσική και χημική δομή του καταλύτη (μέγεθος, κρυσταλλική δομή)

- § με τη μορφή του αποβλήτου (υγρή ή αέρια μορφή)
- § με τη μορφή του καταλύτη (αιώρημα ή ακινητοποιημένος).

Οι κυριότεροι τύποι χημικών αντιδραστήρων που έχουν χρησιμοποιηθεί στα φωτοκαταλυτικά συστήματα με ικανοποιητική απόδοση είναι ο «Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου» (**Batch reactor**), ο «Αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου» (**Semi batch reactor**), ο «Αυλωτός αντιδραστήρας εμβολικής ροής» (**Plug Flow Reactor**), ο «Αντιδραστήρας στερεάς κλίνης» (**Fixed bed reactor**) και ο «Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης» (**Fluidized bed reactor**).

Επίσης στην συνέχεια θα μελετηθεί διεξοδικά ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται ένα καταλυτικό σύστημα (**TiO₂/χρωστική**) από το είδος της ακτινοβολίας. Η απόδοση ενός τέτοιου συστήματος επηρεάζεται σημαντικά, ανάλογα με το εάν η φωτεινή ακτινοβολία είναι ορατή (**Vis**), υπεριώδης (**UV**) ή ηλιακή (**Solar**). Παρόλα αυτά και στις τρεις περιπτώσεις η αποικοδόμηση της χρωστικής επιτυγχάνεται, αν και η απόδοση είναι διαφορετική κάθε φορά.

Μια άλλη παράμετρος που έχει μελετηθεί είναι το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη καθώς επίσης και η κρυσταλλική δομή του. Συνήθως το TiO₂ που έχει χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της παραμέτρου αυτής είναι οι εμπορικά διαθέσιμες μορφές καταλύτη όπως η Degussa P25, Millennium PC-100 και PC-500, Tayca AMT-100 και AMT-600.

Ιδιαίτερο βάρος στη βιβλιογραφία έχει δοθεί και στην εφαρμογή της μεθόδου σε διαφορετικά είδη αποβλήτων όπως χρώματα, κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες, αρωματικές ενώσεις και υποκατεστημένα αλογονοπαράγωγα (κυρίως χλωροπαράγωγα) τους, πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) αλλά και ανόργανες ενώσεις. Η χρήση του TiO₂ σε διάφορους τύπους οργανικών και ανόργανων ρύπων συνοψίζεται ενδεικτικά στο Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1

Φωτοδρασπώμενες ουσίες	Καταλύτης	Πηγή φωτός	Βιβλιογραφία
Αλειφατικές ενώσεις			
CHCl ₃	Degussa P-25	1000 W Xe	Choi and Hoffmann
CHBr ₃	Degussa P-25	1000 W Xe	Choi and Hoffmann
C ₂ Cl ₄	Degussa P-25	7 Λαμπτήρες 15 W UV	Turchi and Ollis
CHCl ₃	TiO ₂ (ανατάσης)	Ηλιακό φως	Ahmed and Ollis
Ανόργανες ενώσεις			
HgCl ₂	Degussa P-25	Εξομοιωμένο ηλιακό φως	Serpone et al
Αναγωγή από Cr(IV) σε Cr(III)	Degussa P-25	Λαμπτήρας υδραργύρου	Khalil et al
AgNO ₃	TiO ₂ (ανατάσης και ρουτήλιο)	400 W Λαμπτήρας υδραργύρου	Ohtani et al
CH ₃ HgCl	Degussa P-25	Εξομοιωμένο ηλιακό φως	Serpone et al
Αρωματικές ενώσεις			
C ₆ H ₆	Degussa P-25	7 Λαμπτήρες 15 W UV	Turchi and Ollis
C ₆ H ₅ Cl	TiO ₂ (ανατάσης)	UV Λαμπτήρες	Butler and Davis
C ₆ H ₅ NO	TiO ₂	1500 W Xe	Pelizzetti et al
Φωτοδρασπώμενες ουσίες			
C ₆ H ₅ OH	Degussa P-25	UV-B και UV-C 15 W	Matthews and McEvoy
C ₆ H ₄ OH	Degussa P-25	Ηλιακό φως	Yawalkar et al
Χρωστικές			
Reactive Black 5	Degussa P-25	15 W UV	Poulios and Tschpinis
Reactive Yellow 17	Degussa P-25	Solar light	Neppolian et al
Solophenyl Green	Degussa P-25	3 W Λαμπτήρας υδραργύρου	Gomes da Silva et al
Φυτοφάρμακα			
Fenitrothion	Degussa P-25	UV Λαμπτήρες	Herrmann et al
Metalaxyl	Degussa P-25	UV Λαμπτήρες	Topalov et al
Οργανικές πτητικές ενώσεις			
Αλειφατικές και αρωματικές αλκοόλες	TiO ₂	1000 W UV	Pillai and Sahle-Demessie
Ακετόνη και αιθέρες	Degussa P-25	15 W UV	Yu et al

Φαίνεται λοιπόν ότι το TiO_2 και η διαδικασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης των οργανικών ρύπων αποτελεί μια μέθοδο με ένα μεγάλο εύρος εφαρμογής και με συγκριτικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους και τις υπόλοιπες μεθόδους των AOPs. Στην πλειοψηφία των εφαρμογών της φωτοκατάλυσης, το TiO_2 που χρησιμοποιείται ως καταλύτης πρόκειται για εμπορικά διαθέσιμο προϊόν, την Degussa P-25. Η P-25 αλλά και άλλοι τύποι TiO_2 που παρασκευάζονται συγκεκριμένες εταιρείες είναι προϊόντα σε μορφή σκόνης, με συγκεκριμένα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά. Το γεγονός αυτό περιορίζει σημαντικά τους ερευνητές αλλά και την εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα. Το TiO_2 σε σκόνη διαχωρίζεται και ανακτάται με αυξημένο οικονομικό κόστος, κυρίως λόγω των πολύπλοκων και ακριβών μεθόδων που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για το διαχωρισμό του από την υγρή φάση. Για το λόγο αυτό δημιουργείται η ανάγκη παρασκευής και μελέτης TiO_2 που να μπορούμε να ελέγχουμε τις φυσικοχημικές ιδιότητες (ανάλογα με το είδος των αποβλήτων του) χωρίς να επηρεάζουμε σημαντικά τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του.

§ Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2)

Η απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την επιλογή του ημιαγωγού. Έτσι λοιπόν για ένα αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα απαιτείται η πλήρωση των παρακάτω προϋποθέσεων για τον ημιαγωγό:

(α) Υψηλή απόδοση στην ενεργειακή μετατροπή (καλή συμφωνία μεταξύ ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και του ηλιακού φάσματος).

Πολλοί ημιαγωγοί όπως ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 , WO_3 και το TiO_2 καθώς και διάφοροι συνδυασμοί τους έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτες για την αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ρύπων. Τα ενεργειακά χάσματα μερικών ημιαγωγών καταγράφονται στο παραπάνω πίνακα. Οι ημιαγωγοί θειούχων μετάλλων όπως το CdS και το CdSe έχουν μικρότερο ενεργειακό χάσμα από το TiO_2 , με αποτέλεσμα να απορροφούν στο ορατό. Παρόλα αυτά η φωτοδιάβρωση και η τοξικότητά τους, που αποτελούν εξίσου σημαντικά κριτήρια επιλογής του φωτοκαταλύτη, κάνουν τη χρήση αυτών των ημιαγωγών προβληματική. Είναι μάλιστα απαραίτητο σε αυτές τις περιπτώσεις να γίνει προσθήκη σουλφιδίων ή αλάτων θειώδους οξέος στο διάλυμα με το οποίο έρχεται σε επαφή ο ημιαγωγός. Τέτοια όμως προσθήκη έχει και το αναμενόμενο σχετικό κόστος ή και τη δημιουργία νέων ρύπων. Επίσης και ο αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) απορροφά στο ορατό ($\lambda_g=560\text{ nm}$) αλλά έχει πολύ μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση από το TiO_2 .

(β) Ημιαγωγός με υψηλή φωτοσταθερότητα, αναγεννήσιμος και μη τοξικός.

Όπως ήδη αναφέρθηκε ο φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι ανθεκτικός στη φωτοδιάβρωση, σταθερός, μη τοξικός στις διάφορες συνθήκες αντίδρασης (μεταβολή θερμοκρασίας, επαφή με άλλες φάσεις) και να είναι το ίδιο φωτοενεργός όταν επαναχρησιμοποιείται στο φωτοκαταλυτικό σύστημα μετά από αναγέννηση του. Το TiO_2 είναι ένας φωτοκαταλύτης που πληρεί τα παραπάνω κριτήρια. Μάλιστα σε έρευνα του Yu et al, μετρήθηκε η αποδοτικότητα του TiO_2 κατά την επαναχρησιμοποίηση του στην αποικοδόμηση της φαινόλης. Στα

πειράματα που εκτελέστηκαν χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος καταλύτης TiO_2 στον αντιδραστήρα για πάνω από 120 h. Στο τέλος κάθε πειράματος και μετά από αναγέννηση του, ο καταλύτης επαναχρησιμοποιείται σε διαδοχικούς κύκλους φωτοκατάλυσης. Παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε σημαντική μείωση της αποδοτικότητας του καταλύτη.

Σε άλλη ερευνητική μελέτη, μελετήθηκε η σταθερότητα του TiO_2 και του ZnO μετρώντας, μετά το τέλος των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, τα πιθανά διαλυμένα ιόντα Zn^{+2} και Ti^{+4} στο νερό. Μετά από την πλήρη αποικοδόμηση της φαινόλης, βρέθηκε στο διάλυμα σημαντική ποσότητα ιόντων Zn^{+2} που προερχόταν από τη φωτοδιάβρωση του ZnO , ενώ στην περίπτωση του TiO_2 δε βρέθηκαν ίχνη ιόντων Ti^{+4} .

Πίνακας 1.2

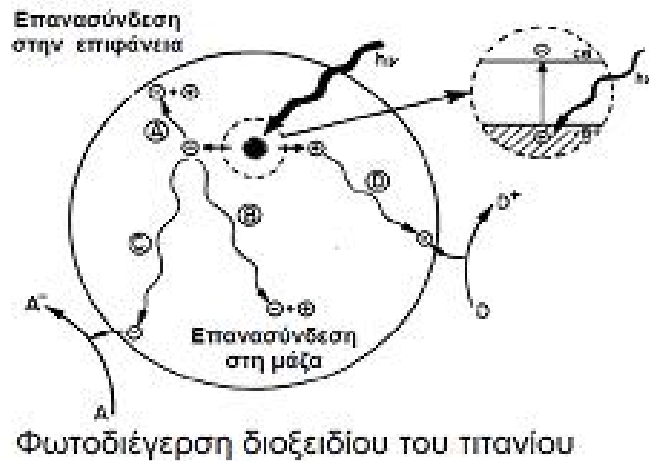
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)
Si	1.1	SiC	3.0
WSe ₂	1.2	TiO ₂ (ρουτήλιο)	3.02
GaAs	1.4	Fe ₂ O ₃	3.1
CdSe	1.7	TiO ₂ (ανατάσης)	3.23
α-Fe ₂ O ₃	2.2	ZnO	3.2
CdS	2.4	SrTiO ₃	3.4
V ₂ O ₅	2.7	SnO ₂	3.5
WO ₃	2.8	ZnS	3.7

§ Η φωτοδιέγερση του TiO_2

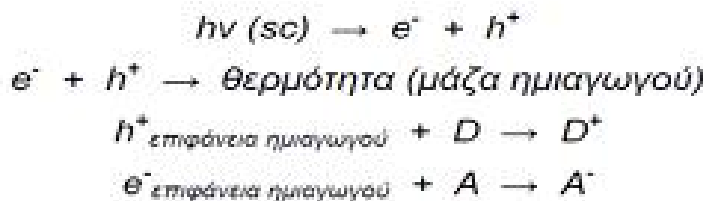
Οι ημιαγωγοί απορροφούν φως κάτω από ένα κατώφλι μήκους κύματος λ_g το οποίο αποτελεί και το άκρο ενός φάσματος απορρόφησης του ημιαγωγού. Αυτό συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με την εξίσωση: $\lambda_g = \frac{hc}{E_g} = \frac{2400}{E_g \text{ (eV)}}$

όπου E_g το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού σε eV. Το φως κατά την έξοδο του από τον ημιαγωγό ακολουθεί τον εκθετικό νόμο: $I = I_0 e^{-\alpha d}$

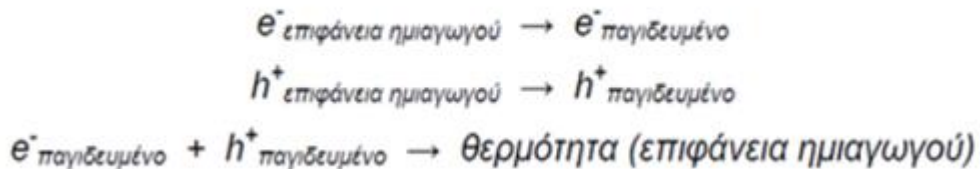
όπου d είναι το βάθος διείσδυσης του φωτός και α ο συντελεστής απορρόφησης για δεδομένο μήκος κύματος. Έτσι στο TiO_2 , το α έχει την τιμή $2,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ στα 320 nm, το οποίο μας δείχνει ότι το φως με μήκος κύματος 320 nm χάνει το 90% της έντασής του αφού διανύσει 3900 Å στον ημιαγωγό. Όταν ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 , δηλαδή $h\nu \geq E_g$, απορροφάται από τον ημιαγωγό, τότε έχουμε τη δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου (e^-) – οπής (h^+). Οι πιθανές φωτοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μετά το διαχωρισμό τους απεικονίζονται στο σχήμα που ακολουθεί :



Η αλληλουχία των αντιδράσεων που συμβαίνουν, μετά την απορρόφηση ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό, στη διεπιφάνεια του, συνοψίζονται ως εξής:

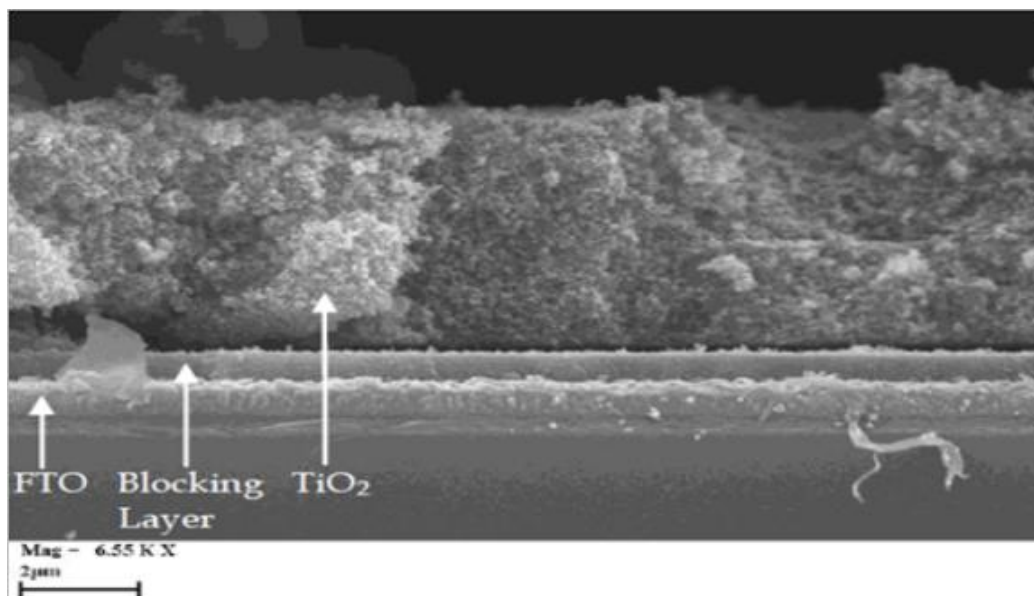


Η ελάττωση της δραστηριότητας του ημιαγωγού που παρατηρείται πολλές φορές, λόγω της επανασύνδεσης ηλεκτρονίου – οπής, οφείλεται και στη συσσώρευση μερικών ηλεκτρονίων δια μέσου παγίδων ηλεκτρονίων και οπών:

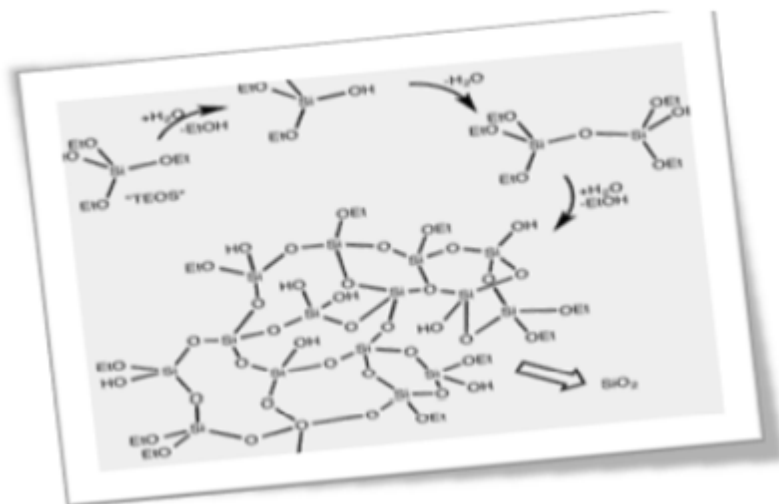


Οι παγίδες αυτές μπορεί να είναι μόρια προσροφημένα στη επιφάνεια του ημιαγωγού στα οποία ευνοείται η επανασύνδεση ή προσμίξεις ή ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού.

Από τα παραπάνω διακρίνουμε μερικά μειονεκτήματα του TiO_2 που είναι η μη απορρόφηση του στο ορατό (σημαντικό μειονέκτημα στη φωτοκατάλυση) και η επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής κατά τη φωτοδιέγερση του στο υπεριώδες. Η μετατόπιση της φασματικής απορρόφησης του TiO_2 στο ορατό είναι λοιπόν ένας σημαντικός στόχος για την επιδίωξη του οποίου γίνεται εκτεταμένη έρευνα διεθνώς.



Στο παραπάνω σχήμα παρατηρούμε μια εγκάρσια τομή SEM εικόνα ενός μεσοπερώδη film TiO_2 που παρασκευάστηκε με σκόνη TiO_2 που σχηματίζονται με μέθοδο της μεταξοτυπίας . Το μέγεθος μέγεθος του πόρου είναι 15nm και σωματιδίων διαμέτρου 20-25 nm . Η μορφολογία της ταινίας είναι μια κρίσημη παράμετρος στην οποία DSSCs κυρίως στην επίδραση στο ρυθμό ανασυνδιασμού των ηλεκτρονίων .Όπως φαίνεται και παραπάνω το φαινόμενο αυτό συμβαίνει συνήθως στην επαφή μεταξύ της μεμβράνης και του TiO_2 αγωγίμου υποστρώματος .Ως εκ τούτου , μια συμπυκνωμένη μη πορώδες λεπτό film του TiO_2 σχηματίζεται μεταξύ ναοκρυσταλλικό παχύ film και το υπόστρωμα TCO που αναφέρεται ως blocking layer .Το πάχος της συμπαγούς ταινίας είναι γύρω από μερικές εκατοντάδες νονόμετρα. Μια εναλλακτική μέθοδος για την κατασκευή πολύ πορώδων TiO_2 ναοκρυσταλλική με ακόμη πιο μικρότερα σωματτίδια είναι η sol-gel . Η μέθοδος αυτή για την σύνθεση των οργανικών ή ανόργανων ναοσύνθετων / ανόργανα μήγματα έχει γίνει ένα από τα πιο δημοφιλή χημικές διαδικασίες .Αυτή η δημοτικότητα οφείλεται στο γεγονός ότι η σύνθεση sol-gel είναι εύκολη και διεξάγεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή ελαφρώς υψηλές θερμοκρασίες , έτσι ώστε να επιτρέπει την μη καταστρεπτική οργανική διάσπαση.



• **Η έννοια της φωτοκατάλυσης**

Με τον ορισμό φωτοκατάλυση να αποτελεί σημαντικό λόγο διαφωνίας μεταξύ των επιστημόνων που ασχολούνται με το επιστημονικό θέμα , με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μια απόλυτα κοινή πρόταση. Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη « φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης υπό την παρουσία ενός καταλύτη » .

Η φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών της θα

μπορούσε να την οριστεί ως η διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως OH-) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού (ετερογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (PCD).

Τα πειραματικά δεδομένα που υποστηρίζουν τη δράση των υδροξυλίων ως το κύριο μέσο οξείδωσης περιλαμβάνουν :

1. Την ανάλυση με ESR (Electron Spin Resonance – ηλεκτρονική μικροσκοπία με ηλεκτρονιογραφία συντονισμού με ιδιοπεριστροφή) και προσδιορισμών των OH- ως των πλέον κοινών ριζών.

2. Την αναγκαιότητα επιφανειακής φωτοκαταλυτικής υδροξυλίωσης για την αποδόμηση οργανικών μορίων.
3. Τον σχηματισμό συγκεκριμένων ενδιάμεσων προϊόντων ως αποτέλεσμα υψηλών αντιδράσεων υδροξυλίωσης.

Η κύρια διαφορά ανάμεσα στην ομογενή και στην ετερογενή φωτοκατάλυση είναι ότι η δεύτερη γίνεται με την βοήθεια ενός φωτοκαταλύτη. Ο εκάστοτε καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης γιατί επεμβαίνει στον μηχανισμό της με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργηθεί μια νέα πορεία με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης .

✓ Ο μηχανισμός της φωτκατάλυσης

Το φαινόμενο της φωτκατάλυσης δεν είναι κάτι το εξαιρετικά πολύπλοκο. Είναι απλώς μια άλλη μορφή κατάλυσης όπως για παράδειγμα η ενζυμική και θερμική κατάλυση . Για το λόγο αυτό και κάθε περιγραφή της φωτκατάλυσης θα πρέπει να αντιστοιχεί στη γενικότερη θεώρηση του φαινομένου της κατάλυσης. Πριν όμως γίνει αναλυθεί περεταίρω το φαινόμενο της κατάλυσης είναι απαραίτητο να διευκρινιστούν κάποιους όρους απαραίτητοι για την κατανόηση του αντικειμένου :

§ Conduction band (CB) – ζώνη αγωγιμότητας :

Μια κενή ή μερικώς κατειλημμένη ομάδα πολλών παράλληλων ενεργειακά ηλεκτρονικών επιπέδων που αποτελεί αποτέλεσμα μιας συνάθροισης μεγάλου αριθμού γειτονικών ατόμων που σχηματίζουν ένα στερεό σύστημα μέσα στο οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα (ή σχεδόν ελεύθερα). Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει τις ηλεκτρικές ιδιότητες ημιαγωγών και μονωτών.

§ Valence band (VB) – στοιβάδα σθένους:

Η μεγαλύτερη ενεργειακή συνέχεια σε ένα ημιαγωγό (ή μονωτή) που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στους 0 Kelvin.

§ **Band gap (BG):**

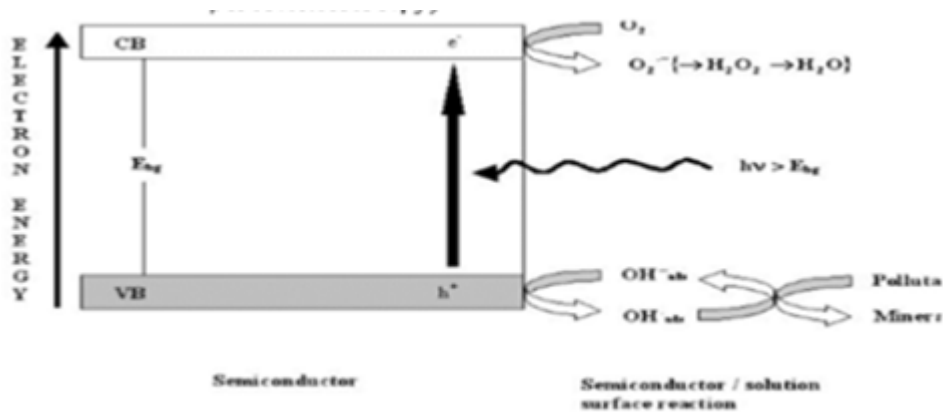
Το ενεργειακό κενό μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγούς.

§ **Band gap energy (E_{bg}):**

Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγούς.

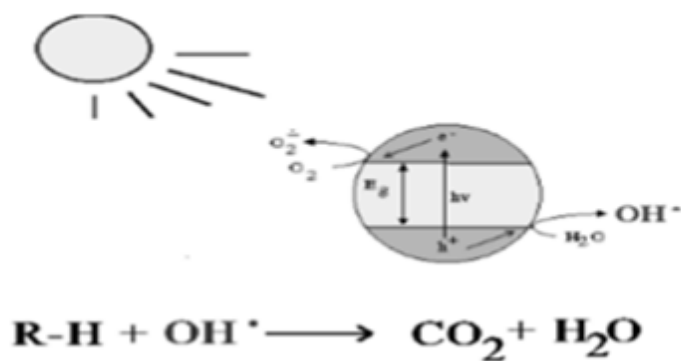
Εικόνα 1^A

Εικονική αναπαράσταση του φαινομένου της φωτοκατάλυσης



Εικόνα 1^B

Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγισμής κόνεως με μικρο-ηλεκτροχημικό στοιχείο υπό την επίδραση του φωτός .



Σύμφωνα με την με την πρώτη εικόνα, η πρόπτωση πάνω σε ένα φωτοκαταλύτη που τις περισσότερες φορές είναι ένα ημιαγωγός (π.χ. TiO_2) ακτινοβολίας είτε από μια μονάδα UV ή από τον ήλιο έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του. Η ενεργοποίηση αυτή είναι δυνατή μόνο στην περίπτωση που η προσπίπτουσα ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης ή ενέργεια κενής ζώνης (E_{bg} : Band Gap Energy). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη valence band στην conduction band. Η μεταφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός θετικά φορτισμένου κενού (hole, h⁺) στην επιφάνεια του καταλύτη, κοντά στην VB. Αυτά τα φωτο- ενεργοποιημένα κενά έχουν ως αποτέλεσμα την οξειδωση του νερού και το σχηματισμό ριζών υδροξυλίων. Τα τελευταία στη συνέχεια αντιδρούν με τους μολυντές και τους διασπούν σε απλούστερα συστατικά. Από την άλλη τα ηλεκτρόνια στη CB αντιδρούν με το οξυγόνο δίνοντας είτε H_2O_2 ή H_2O . Οι παράλληλες αυτές αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αναγέννηση του φωτοκαταλύτη, απαραίτητη προϋπόθεση για να χαρακτηριστεί το φαινόμενο ως καταλυτικό. Μάλιστα σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει από επιστήμονες έχει αποδειχθεί ότι, υδροξυλικές ρίζες παράγονται όχι μόνο από τα κενά h⁺ αλλά και από H_2O_2 και από ρίζες O_2 . Επίσης έχει αποδειχθεί ότι μικρό ποσοστό του παραγόμενου H_2O_2 μπορεί και να φωτοδιασπαστεί παράγοντας ρίζες υδροξυλίων που φυσικά έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος (αυτοκατάλυση) .

Συνοψίζοντας, η Ετερογενής Φωτοκατάλυση στηρίζεται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το φωτισμό ημιαγωγικών υλικών (TiO_2 , ZnO , κ.α.) με ακτινοβολία μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($h\nu > E_g$). Η φωτοενεργοποίηση των καταλυτών αυτών προκαλεί το διαχωρισμό ηλεκτρονίων και οπών (e⁻/h⁺), τα οποία δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντιστοίχως, ικανά να ξεκινήσουν μία σειρά χημικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων οι οποίες οδηγούν στο ζητούμενο που είναι η απολύμανση. Οι αντιδράσεις αυτές γίνονται είτε κοντά στα τοιχώματα, είτε στην επιφάνεια των υδάτινων μήτρων μέσα στα πειραματικά δοχεία, στα σημεία δηλαδή που εκτίθενται περισσότερο στην ηλιακή ακτινοβολία. Για αυτόν τον λόγο γίνεται χρήση αναδευτήρων και διάφανων πειραματικών δοχείων σε όλα τα πειράματα. Οι εν λόγω αντιδράσεις παρουσιάζονται παρακάτω :



✓ Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) αλλά και στην ηλεκτρονική πλατφόρμα του Πανεπιστημίου Κρήτης .

[1] Διδακτορική διατριβή Μπούρα Παναγιώτη με θέμα << Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές >> , υποβληθείσα στο Γενικό τμήμα του Πανεπιστημίου Πατρών.

[2] Διπλωματική εργασία Καατσίκη Νικόλαου με θέμα << Αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας στην απολύμανση παθογόνων μικροοργανισμών με ετερογενή φωτοκατάλυση >> υποβληθείσα στο τμήμα των Μηχανικών Περιβάλλοντος της Πολυτεχνικής σχολής Κρήτης .

Βασικές αρχές ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Μέρος Α'

✓ Ημιαγωγοί

Στην ενότητα που ακολουθεί θα γίνει αναφορά τα στα βασικά χαρακτηριστικά των ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, καθώς και στις ηλεκτρονικές και οπτικές τους ιδιότητες. Για την περιγραφή των ιδιοτήτων των ημιαγωγών γίνεται χρήση του μοντέλου των ζωνών σε συνδυασμό με τις αρχές που διέπουν τα χαρακτηριστικά των διαπασών ημιαγωγού – μετάλλου αλλά και ημιαγωγού – ρευστού.

✓ Ηλεκτρονική θεωρία ημιαγωγών

- Ενεργειακές ζώνες

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών σωμάτων περιγράφονται βάσει της θεωρίας των ζωνών σύμφωνα με την οποία σε ένα κρύσταλλο πολλών ατόμων, κάθε στάθμη ηλεκτρονίων διευρύνεται σε ζώνη όπου περιλαμβάνει N στάθμες ενέργειας (N είναι τα άτομα του κρυστάλλου) είναι και κάθε στάθμη μπορεί να περιέχει δύο ηλεκτρόνια σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Πάουλι.

Λόγω της της μικρής ενεργειακής διαφοράς δύο ενεργειακών σταθμών μέσα σε μια ζώνη ο διαχωρισμός τους είναι δύσκολος και έτσι λοιπόν μπορεί η κάθε ενεργειακή ζώνη να θεωρηθεί και σαν ένα συνεχές ενεργειακών σταθμών. Κάθε ενεργειακή ζώνη καθορίζεται από ένα ανώτατο και ένα κατώτατο άκρο, στην οποία είναι δυνατή η συμπλήρωση ηλεκτρονίων κατά τρόπο ανάλογο με αυτό που ακολουθείται για τα τροχιακά των μορίων. Στην περίπτωση της κατάλυσης αξιοσημείωτο είναι οι υψηλότερα καταλυμένες από ηλεκτρόνια και οι χαμηλότερα κενές από ηλεκτρόνια ενεργειακές ζώνες.

Η υψηλότερα καταλυμένες ζώνη ονομάζεται ζώνες σθένους και το ανώτατο άκρο αυτής συμβολίζεται E_{VB} , ενώ η χαμηλότερη ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας και το κατώτερο άκρο συμβολίζεται ως E_{CB} . Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι το κενό ανάμεσα σε ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας ονομάζεται ενεργειακό χάσμα ή ενέργεια ζώνης χάσματος E_g .

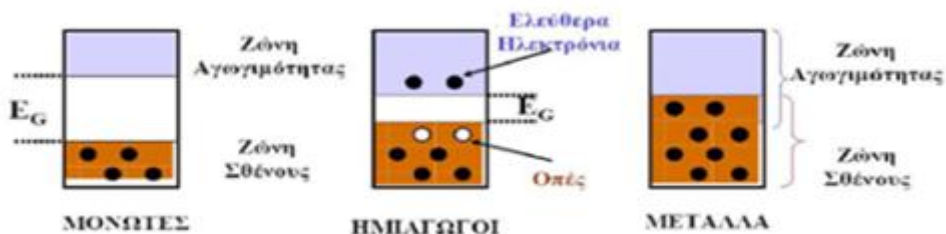
Ανάλογα με την σχετική θέση της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας τα στερεά σώματα χωρίζονται στις εξής κατηγορίες :

1. Τα μέταλλα
2. Τους ημιαγωγούς
3. Τους μονωτές

Στα μέταλλα η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας αλληλεπικαλύπτονται οπότε σε θερμοκρασία δωματίου τα ηλεκτρόνια έχουν την δυνατότητα να καλύψουν όλο το εύρος του στερεού με άμεση συνέπεια την εφαρμογή τάσης. Αντίθετα παρατηρείται ότι στις κατηγορίες των ημιαγωγών και των μονωτών η ύπαρξη ενεργειακού χάσματος δεν επιτρέπουν στα ηλεκτρόνια την μετάβαση τους από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας χωρίς την προσφορά ενέργειας. Τα στερεά με ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερο των 4 eV χαρακτηρίζονται ως μονωτές, ενώ αυτά που έχουν ενεργειακό χάσμα μικρότερο των 4 eV είναι δυνατή η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους E_{VB} στη ζώνη αγωγιμότητας E_{CB} με θερμική διέγερση χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί. Στους ημιαγωγούς οι απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους έχει ως συνέπεια την δημιουργία μια θετικά φορτισμένης κενής θέσης που λέγεται θετική οπή. Η θετική οπή μπορεί να είναι μια ευκίνητη οντότητα αφού, εξουδετέρωση μιας οπής από ένα γενετικό ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με την μετακίνηση της οπής στην αντίθετη διεύθυνση.

Σχήμα 2.1

Ενεργειακό διάγραμμα για μονωτές, ημιαγωγούς και μέταλλα



Οι ημιαγωγοί καθορίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την καθαρότητά τους :

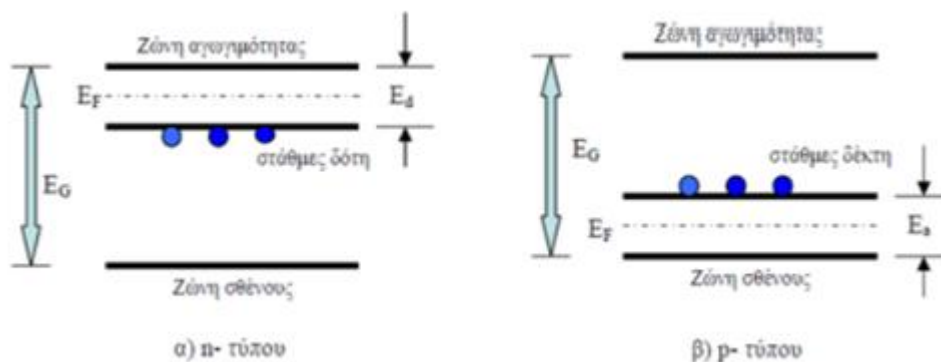
1. Σε ενδογενείς

2. Σε εξωγενείς

Οι εξωγενείς ημιαγωγοί δημιουργούνται με την διαδικασία εμπλουτισμού (doping). Η διαδικασία αυτή συνίσταται στην εισαγωγή ενός πεντασθενούς ή ενός τρισθενούς στοιχείου στον κρύσταλλο του καθαρού ημιαγωγού. Η διαδικασία εισαγωγής γίνεται είτε χημικά, είτε με εμφύτευση ιόντων (ion implantation). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ο έλεγχος της συγκέντρωσης των φορέων του ρεύματος δηλαδή της αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Η διαδικασία εμπλουτισμού δημιουργεί τους λεγόμενους ημιαγωγούς τύπου n (από το αγγλικό negative) όταν εισαχθούν πεντασθενή στοιχεία στον κρύσταλλο του καθαρού ημιαγωγού όπως Φωσφόρος (P) ή Αρσενικό (As). Οι ημιαγωγοί που οφείλουν την αγωγιμότητά τους στη θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και στους οποίους η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (n) είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους (p), ονομάζονται ενδογενείς ημιαγωγοί.

Σχήμα 2.2

Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγών τύπου n και τύπου p

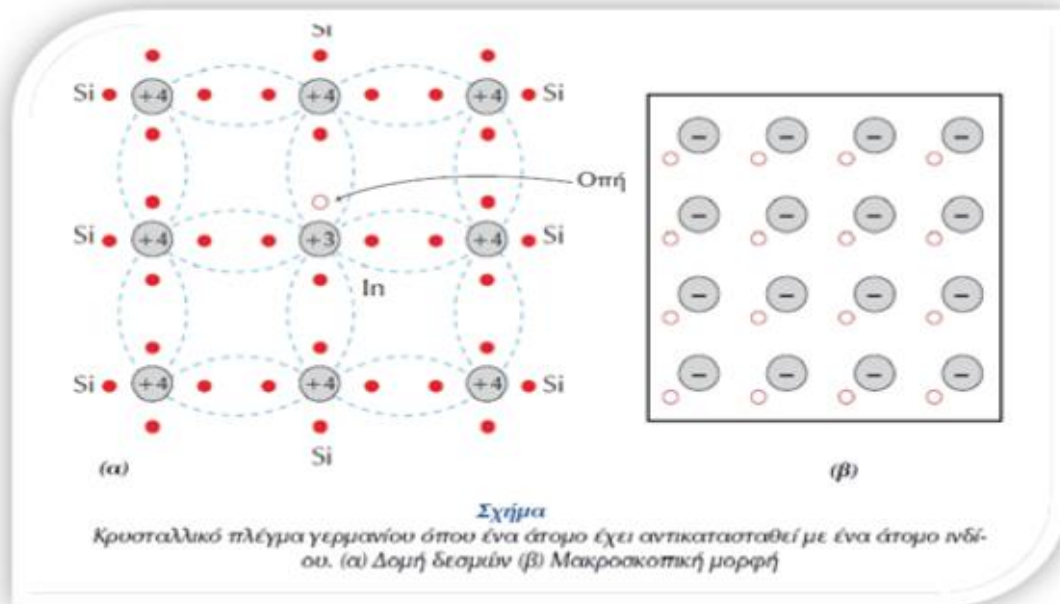


Στους ημιαγωγούς τύπου N δημιουργούνται όταν σε ένα ημιαγωγό όπως το πυρίτιο ή το γερμάνιο προστεθεί πολύ μικρή ποσότητα ενός στοιχείου της πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα. Τα στοιχεία που συνήθως χρησιμοποιούνται ως προσμίξεις είναι το αρσενικό, ο φωσφόρος και το αντιμόνιο ενώ η ποσότητα που απαιτείται είναι της τάξης των μερικών μερών στο εκατομμύριο, δηλαδή σε κάθε ένα εκατομμύριο άτομα πυριτίου ή γερμάνιου υπάρχουν μερικά άτομα αρσενικού ή φωσφόρου.

Τα άτομα της πρόσμιξης ενσωματώνονται στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού, καταλαμβάνουν θέσεις των ατόμων του και σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα γειτονικά άτομα. Επειδή τα άτομα της πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν πέντε ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους, όταν καταλάβουν μία θέση σε ένα άτομο του ημιαγωγού θα χρησιμοποιήσουν τα τέσσερα για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών και θα παραμείνει αδιάθετο ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο θα περιφέρεται γύρω από τον πυρήνα της πρόσμιξης.

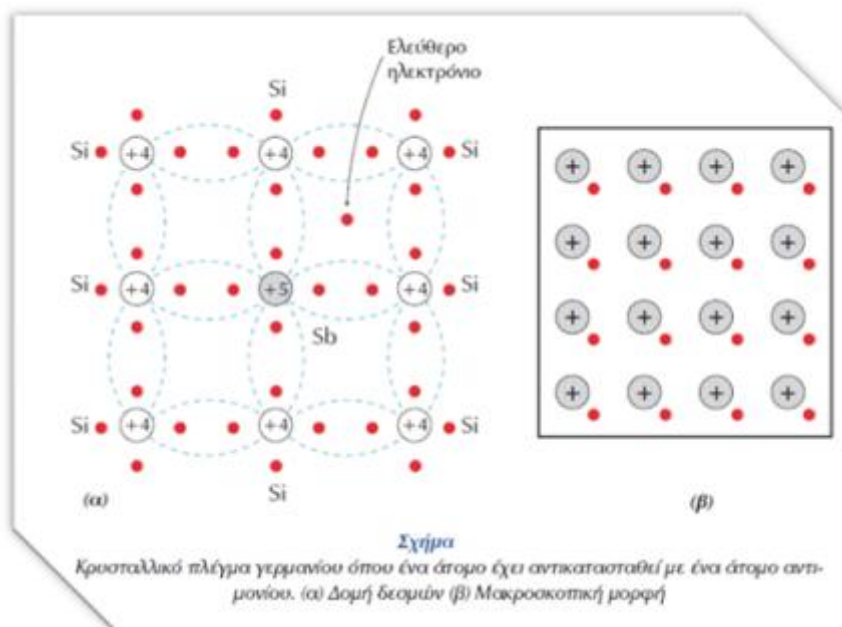
Σχήμα 2.3

Το ηλεκτρόνιο αυτό μπορεί, σε θερμοκρασία δωματίου, να απομακρυνθεί πολύ πιο εύκολα από ότι ένα ηλεκτρόνιο στον ενδογενή ημιαγωγό (προηγούμενο σχήμα).



Επειδή το πεντασθενές στοιχείο πρόσμιξης "δίνει" στον ημιαγωγό ηλεκτρόνια, ονομάζεται δότης (donor). Στη συνέχεια το άτομο της πρόσμιξης ιονίζεται και αποκτά θετικό φορτίο. Επειδή η απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από το δότη είναι πολύ πιο εύκολη από ότι από ένα άτομο του ημιαγωγού, ο "δανεισμός" ενός ηλεκτρονίου από κάποιο γειτονικό άτομο θα είναι δύσκολος. Επιπλέον η πιθανότητα να βρίσκεται κοντά ένας άλλος δότης που θα μπορούσε εύκολα να "δανείσει" ένα ηλεκτρόνιο είναι αμελητέα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το θετικό φορτίο να παραμένει ακίνητο στο δότη και στον ημιαγωγό να κινούνται τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Βέβαια, η απομάκρυνση ηλεκτρονίων από τα άτομα του ημιαγωγού δεν πρέπει να αποκλεισθεί αλλά πρέπει να σημειωθεί ότι ο αριθμός τους είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προέρχονται από τους δότες. Έτσι η προσθήκη δοτών έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλά ελεύθερα ηλεκτρόνια και πολύ λίγες οπές στον ημιαγωγό.

Σχήμα 2.4



Στους ημιαγωγούς τύπου P δημιουργούνται όταν σε ένα ημιαγωγό όπως, το πυρίτιο ή το γερμάνιο, προστεθεί πολύ μικρή ποσότητα ενός στοιχείου της τρίτης ομάδας του περιοδικού πίνακα. Τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται συνήθως ως προσμίξεις είναι το βάριο, το γάλλιο και το ίνδιο ενώ η ποσότητα που απαιτείται είναι, όπως και στους ημιαγωγούς τύπου N, της τάξης των μερικών μερών στο εκατομμύριο.

Τα άτομα της πρόσμιξης καταλαμβάνουν θέσεις των ατόμων του ημιαγωγού. Επειδή τα άτομα της τρίτης ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν τρία ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους, όταν καταλάβουν μία θέση ενός ατόμου του ημιαγωγού, θα χρησιμοποιήσουν όλα τα ηλεκτρόνια σθένους για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών. Έτσι θα παραμείνει ένα γειτονικό άτομο του ημιαγωγού, το οποίο θα απαιτεί ένα ηλεκτρόνιο για να σχηματίσει την πλήρη δομή των οκτώ ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα του. Το απαιτούμενο ηλεκτρόνιο αυτό θα το "δανειστεί" από κάποιο γειτονικό άτομο του ημιαγωγού. Το ηλεκτρόνιο που θα καταλάβει, με αυτό τον τρόπο, την κενή θέση θα ιονίσει με αρνητικό φορτίο το άτομο της τρίτης ομάδας του περιοδικού πίνακα. Η διαδικασία αυτή αντιστοιχεί με την "απελευθέρωση" μιας οπής και επειδή τα άτομα αυτά αποδέχονται ένα ηλεκτρόνιο ονομάζονται αποδέκτες (acceptors).

Η δομή των δεσμών ενός αποδέκτη κάνει πολύ πιο εύκολη την απελευθέρωση μιας οπής από ότι μπορεί να συμβεί σε ένα άτομο του ημιαγωγού σε θερμοκρασία δωματίου. Το ηλεκτρόνιο που έχει καλύψει το έλλειμμα του δεσμού παραμένει ακίνητο στον αποδέκτη. Όπως συμβαίνει στους ημιαγωγούς τύπου N έτσι και στους ημιαγωγούς τύπου P υπάρχουν και ελεύθερα ηλεκτρόνια, των οποίων όμως η συγκέντρωση είναι πολύ μικρότερη από αυτή των οπών. Έτσι η προσθήκη αποδεκτών έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλές οπές και πολύ λίγα ελεύθερα ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό.

Σε ένα ημιαγωγό τύπου P οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές, ενώ οι φορείς μειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια. Τέλος, η αύξηση της συγκέντρωσης των αποδεκτών σε ένα ημιαγωγό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των οπών και συνεπώς της αγωγιμότητας του.

Μια σημαντική διαφορά που υπάρχει μεταξύ των εξωγενών και των ενδογενών ημιαγωγών, είναι η σταθερή τιμή της ειδικής αντίστασης σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών. Αυτό προκύπτει από την ευκολία με την οποία παρέχουν φορείς οι δότες ή οι αποδέκτες σε ημιαγωγό τύπου N ή τύπου P αντίστοιχα. Τέλος, δε θα πρέπει να παραλειφθεί η ύπαρξη των οργανικών ημιαγωγών οι οποίοι προς το παρόν δεν έχουν εφαρμογές παρά μόνο σε πειραματικό στάδιο, όπως ορισμένα πολυμερή τα οποία φθορίζουν, όταν εφαρμοστεί τάση στα άκρα τους και το χρώμα τους εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό τους.

Εκτός των οργανικών ημιαγωγών, υπάρχουν και οι άμορφοι ημιαγωγοί, όπως το άμορφο πυρίτιο που χρησιμοποιείται για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων σε αριθμομηχανές και σε άλλες εφαρμογές χαμηλής κατανάλωσης.

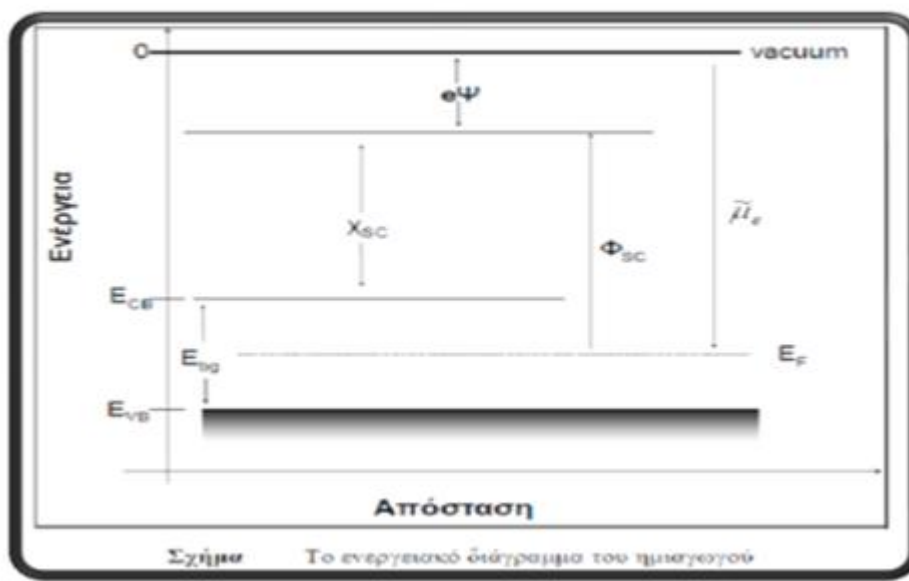
▼ Επίπεδο Fermi

Η πιθανότητα , $P(E)$, μιας ενεργειακής στάθμης σε ενέργεια E , να περιέχει ένα ηλεκτρόνιο , δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac :

$$P(E) = \{1 + \exp [(E-E_f) / k T] \}^{-1} \quad (2.1)$$

όπου E η ενέργεια της εν λόγω στάθμης, T η απόλυτη θερμοκρασία, k η σταθερά του Boltzman, και E_f η ενέργεια του επιπέδου Fermi. Το επίπεδο Fermi είναι μια σημαντική παράμετρος στη θεωρία των ζωνών . Το επίπεδο ενέργειας Fermi ορίζεται ως εκείνο που η πιθανότητα να είναι κατειλημμένο από ηλεκτρόνιο είναι $1/2$. Έτσι στους ενδογενείς ημιαγωγούς το επίπεδο Fermi βρίσκεται ακριβώς στη μέση μεταξύ του άνω ορίου της ζώνης σθένους και του κάτω ορίου της ζώνης αγωγιμότητας. Σε ένα ημιαγωγό τύπου n θα βρίσκεται πιο ψηλά όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα 2.3 , ενώ σε ημιαγωγό τύπου p θα βρίσκεται πιο χαμηλά όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα 2.4 . Η ηλεκτρονική δομή των ημιαγωγικών υλικών παρουσιάζεται συνήθως σε ένα ενεργειακό διάγραμμα όπως στο προηγούμενο σχήμα . Στο κάθετο άξονα βρίσκεται η ενέργεια ενώ στο οριζόντιο η απόσταση από κάποιο σημείο αναφοράς ή επαφής του ημιαγωγού με άλλη φάση όπως θα δούμε σε παρακάτω κεφάλαια. Ως ενέργεια αναφοράς σε αυτό το σημείο θα χρησιμοποιήσουμε την ενέργεια αναφοράς της φυσικής στερεάς κατάστασης που είναι το κενό, η ενέργεια στο κενό ισούται με μηδέν. Όπως έχει προαναφερθεί η ενέργεια στο άνω άκρο της ζώνης σθένους συμβολίζεται με E_{VB} , ενώ η ενέργεια στο κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας με E_{CB} . Η ενέργεια που συγκρατεί τα ηλεκτρόνια μέσα στο στερεό αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό . Από τη θερμοδυναμική ισορροπία προκύπτει ότι το ηλεκτροχημικό δυναμικό θα είναι το ίδιο σε όλο το στερεό και ισούται με την ενέργεια του επιπέδου Fermi :

$$\tilde{\mu}_e = E_F$$



Το έργο εξόδου του ημιαγωγού, Φ , ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του επιπέδου Fermi και του ηλεκτροστατικού δυναμικού (outer potential), Ψ , ακριβώς έξω από την επιφάνεια του ημιαγωγού:

$$\Phi_{sc} = - \tilde{\mu}_e - e\Psi$$

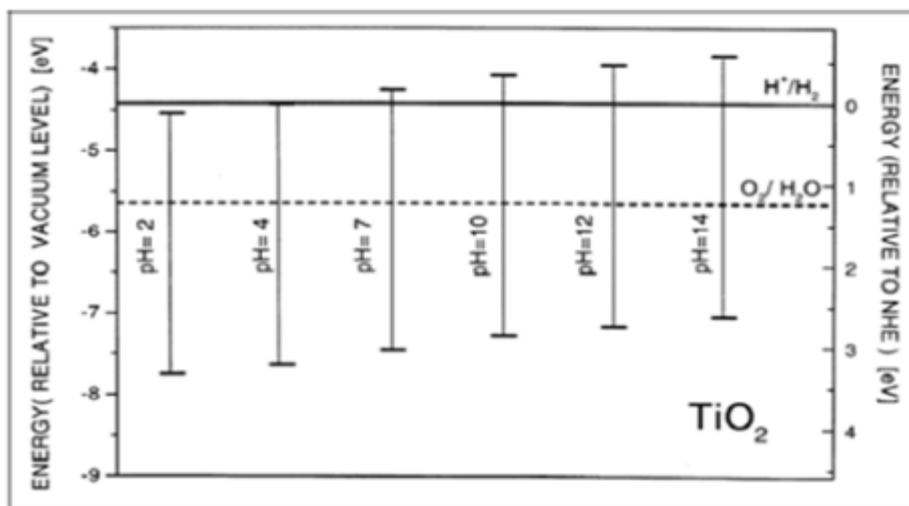
Το έργο εξόδου εμπεριέχει την συνεισφορά ενός όρου για το κυρίως όγκο (bulk) του ημιαγωγού και ενός όρου για την επιφάνεια και αντιστοιχεί στο ελάχιστο απαιτούμενο έργο για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το στερεό σε απόσταση τέτοια από την επιφάνεια ώστε το δυναμικό κατοπτρικής δύναμης, $e^2/4x$, να δύναται να θεωρηθεί μελητέο. Μια ακόμη σημαντική παράμετρος είναι η ηλεκτρονική συγγένεια, X_{SC} , που ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του κάτω άκρου της ζώνης αγωγιμότητας και του ηλεκτροστατικού δυναμικού μόλις έξω από τον ημιαγωγό: $X_{SC} = - E_{CB} - e\Psi$

▼ Το pH

Μεταβολές στο pH του διαλύματος αντιδρώντων έχουν συχνά μεγάλη επίδραση στο ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μεταβολές στο pH επηρεάζουν τις θέσεις των άκρων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας των ημιαγωγών. Ακόμα μεταβολές στο pH επηρεάζουν την ισορροπία ρόφησης και την κατανομή των φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Σχήμα 2.4

Μεταβολή των άκρων του ενεργειακού χάσματος E_g της τιτάνιας συναρτήσσει του pH



▼ Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2 Μέρους Α'

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) .

[1] Διδακτορική διατριβή Σεφερλή Ανδρέα με θέμα << Μελέτη και ανάπτυξη φωτοευαίσθητων ηλεκτροδίων για φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού >> , υποβληθείσα στο τμήμα των Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

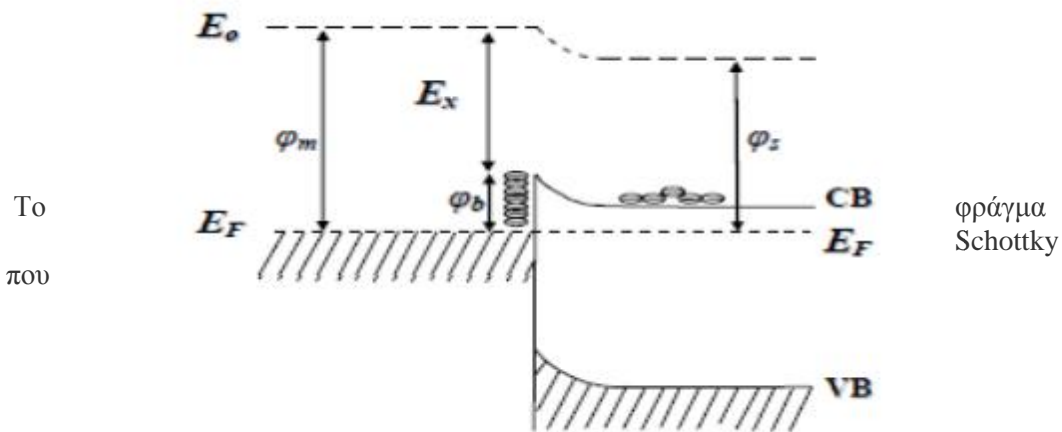
Μέρος Β'

· Επαφή ημιαγωγού με άλλη φάση

✓ Επαφή ημιαγωγού - μετάλλου

Η επαφή ανάμεσα σε έναν ημιαγωγό και ένα μέταλλο με διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά, οδηγεί στην μεταφορά ηλεκτρονίων από το υλικό με το μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό δυναμικό (μικρότερο έργο εξόδου) προς το υλικό με το μικρότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό (μεγαλύτερο έργο εξόδου), μέχρι να επιτευχθούν συνθήκες ισορροπίας και να εξισωθούν τα ηλεκτροχημικά δυναμικά τους (επίπεδο Fermi). Μετά την ισορροπία το κοινό ηλεκτροχημικό δυναμικό θα έχει μία ενδιάμεση τιμή μεταξύ των αρχικών τιμών για τα δύο διαφορετικά επίπεδα Fermi. Η επαφή μετάλλου-ημιαγωγού διακρίνεται σε επαφή Schottky ή ωμική επαφή ανάλογα με τις σχετικές τιμές των έργων εξόδου. Σύμφωνα με τα παραπάνω, αν ένας n-τύπου ημιαγωγός με έργο εξόδου (work function) ϕ_s , έρθει σε επαφή με ένα μέταλλο με έργο εξόδου ϕ_m , και είναι $\phi_m > \phi_s$, ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον ημιαγωγό στο μέταλλο και συγκεντρώνονται στην διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού. Κατά την μετακίνηση των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο, μειώνεται η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων σε μια περιοχή του ημιαγωγού κοντά στην διεπιφάνεια, φορτίζοντας την περιοχή αυτή θετικά, ενώ η επιφάνεια του μετάλλου έχει αποκτήσει περίσσεια αρνητικού φορτίου. Οι ζώνες του ημιαγωγού κλίνουν προς τα κάτω, προς την κατεύθυνση της επιφάνειας και η στιβάδα λέγεται ότι είναι εκκενωμένη. Η στιβάδα που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού ονομάζεται φράγμα Schottky (Schottky barrier) . Το ύψος του φράγματος, ϕ_b , δίνεται από τη σχέση : $\phi_b = \phi_m - E_x$ όπου E_x είναι η ηλεκτρονική συγγένεια (electron affinity), που μετριέται από την άκρη της ζώνης αγωγιμότητας στη στάθμη κενού (vacuum level) του ημιαγωγού, E_o .

Το διάγραμμα του παρακάτω σχήματος απεικονίζει μια ιδανική επαφή διεπιφάνειας μετάλλου - ημιαγωγού , για παράδειγμα δεν υπάρχουν επιφανειακές καταστάσεις στον ημιαγωγό



Σχηματικό διάγραμμα του φράγματος Schottky

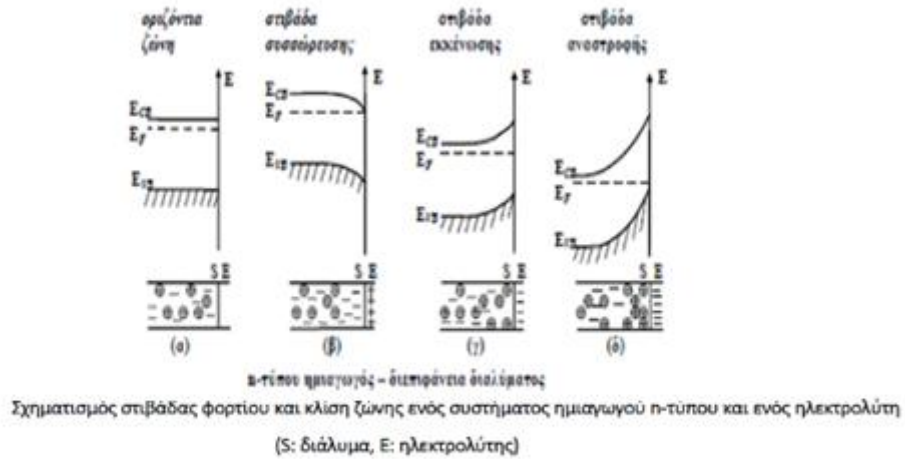
παράγεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού, μπορεί να λειτουργήσει σαν μια ικανή « παγίδα » ηλεκτρονίων, εμποδίζοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής στη φωτοκατάλυση .

✓ Επαφή ημιαγωγού – υγρού

Κατά την επαφή ενός ημιαγωγού με ένα ρευστό πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου προς τη διεπιφάνεια μέχρι να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία και τα επίπεδα Fermi των δύο σωμάτων (ημιαγωγού, ρευστού) να έχουν την ίδια ενέργεια. Κινητήρια δύναμη αυτού του φαινομένου είναι η τάση που έχουν τα δύο σώματα να προσλάβουν ή να αποδώσουν ηλεκτρόνια. Οι τέσσερις πιθανές καταστάσεις απεικονίζονται στο σχήμα που ακολουθεί για την περίπτωση n-τύπου ημιαγωγού σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση όπου δεν υπάρχει στιβάδα φορτίου το σύστημα βρίσκεται στο *δυναμικό ριζόντιας ζώνης* (flat-band potential) και ο ημιαγωγός διαθέτει ομοιόμορφη κατανομή φορτίου. Εάν τα φορτία έχουν συσσωρευτεί στην πλευρά του ημιαγωγού και έχουν το ίδιο πρόσημο με τους φορείς πλειονότητας τότε δημιουργείται *στιβάδα συσσώρευσης* (accumulation layer) και οι ζώνες του ημιαγωγού κάμπτονται προς τα κάτω. Από την άλλη, εάν οι φορείς πλειονότητας καταναλώνονται στο διάλυμα τότε δημιουργείται *στιβάδα εκκένωσης* (depletion layer) και οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας κάμπτονται προς την κατεύθυνση της διεπιφάνειας, δηλαδή προς τα πάνω. Όταν η εκκένωση του φορέα πλειονότητας εκτείνεται βαθιά μέσα στον ημιαγωγό, το επίπεδο Fermi είναι πιο κοντά στη ζώνη σθένους απ' ότι στη ζώνη αγωγιμότητας. Κατά συνέπεια η περιοχή της

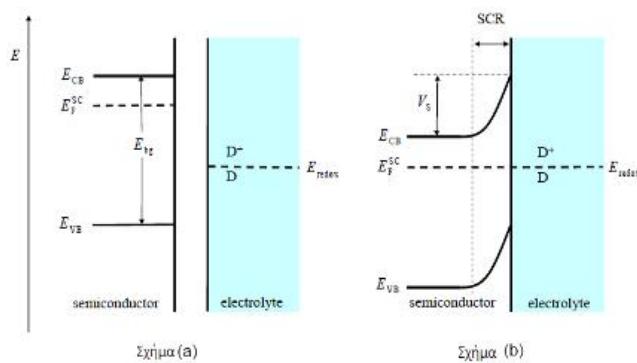
επιφάνειας του ημιαγωγού εμφανίζεται να είναι p-τύπου ενώ το κυρίως σώμα (bulk) παρουσιάζει συμπεριφορά n-τύπου. Η στιβάδα φορτίου που δημιουργείται κατ' αυτόν τον τρόπο ονομάζεται *στιβάδα αναστροφής* (inversion layer).

Σχήμα 2.5



Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται ο σχηματισμός τις στιβάδας εκκένωσης κατά την επαφή ενός n-τύπου ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη που περιέχει οξειδοαναγωγικά ζεύγη D/D^+ . Αν το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι υψηλότερο από το δυναμικό του ζεύγους $D/D^+(E_{redox})$ τα ηλεκτρόνια ρέουν προς το διάλυμα. Έτσι, στην ισορροπία το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι ίσο με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του διαλύματος. Αποτέλεσμα της διεργασίας μεταφοράς φορτίου είναι μια πτώση δυναμικού V_S κατά μήκος της διεπιφάνειας επειδή ο ημιαγωγός έχει έλλειψη ηλεκτρονίων

Σχήμα 2.6



Ενεργειακό διάγραμμα ενός n-τύπου ημιαγωγού βυθισμένο σε ηλεκτρολύτη που περιέχει αναγωγικά ζεύγη $E_{FSC} > E_{redox}$ α) πριν και β) μετά την επαφή

▼ Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2 Μέρους Β΄

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) .

[1] Διδακτορική διατριβή Δασκαλάκη Βασιλικής με θέμα << Ανάπτυξη ολοκληρωμένης διέγερσης για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας >> , υποβληθείσα στο τμήμα των Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

Μέρος Γ'

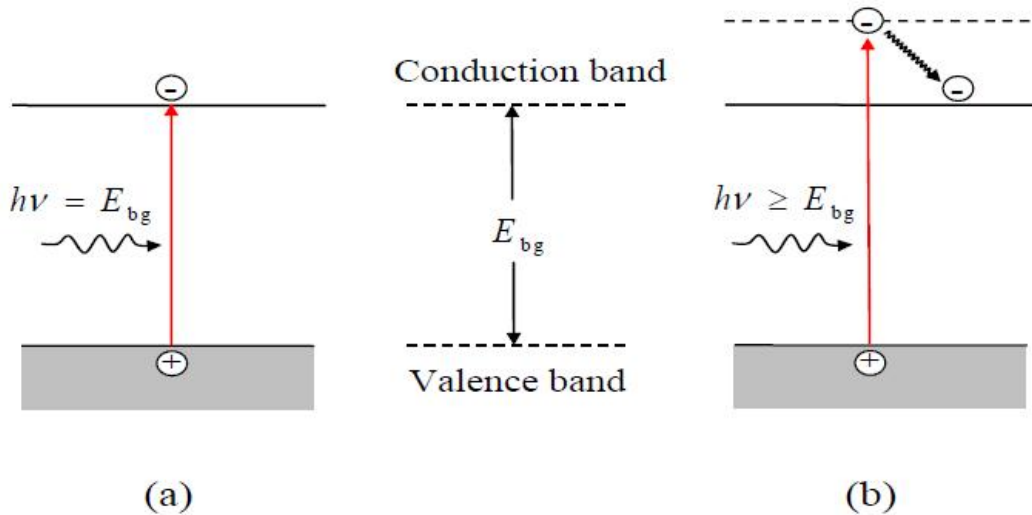
Οπτικές ιδιότητες ημιαγωγών

✓ Φωτοδιέγερση

Οι ημιαγωγοί έχουν την δυνατότητα απορρόφησης φωτός εφόσον η ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$) είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα των ζωνών ($h\nu \geq E_{bg}$) . Όταν αυτό συμβαίνει , πραγματοποιείται *διέγερση ηλεκτρονίου* από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας πίσω μια κενή θέση, δηλαδή μια οπή. Έτσι, οι ημιαγωγοί μπορούν να απορροφήσουν φωτόνια με μήκος κύματος μικρότερο από μια οριακή τιμή , threshold wavelength λ_{th} , το οποίο συνδέεται με την ενέργεια ζώνης χάσματος μέσω της σχέσης:

$$\lambda_{th} = \frac{1240}{E_{bg}} (eV)$$

Εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι μεγαλύτερη από την οριακή τιμή, τότε η περίσσεια ενέργειας θα απορροφηθεί ως δονητική ή άλλης μορφής ενέργεια ώστε τελικά να εκλυθεί στο περιβάλλον με τη μορφή θερμότητας Έτσι, η ενέργεια του φωτονίου που αποθηκεύεται από το φωτοπαραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής είναι ίση με την ενέργεια χάσματος (E_{bg}) .



Σχήμα 2.7 : Δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής μετά από διέγερση του ημιαγωγού με ενέργεια ακτινοβολίας

(a) ίση ή

(b) μεγαλύτερη από την ενέργεια χάσματος

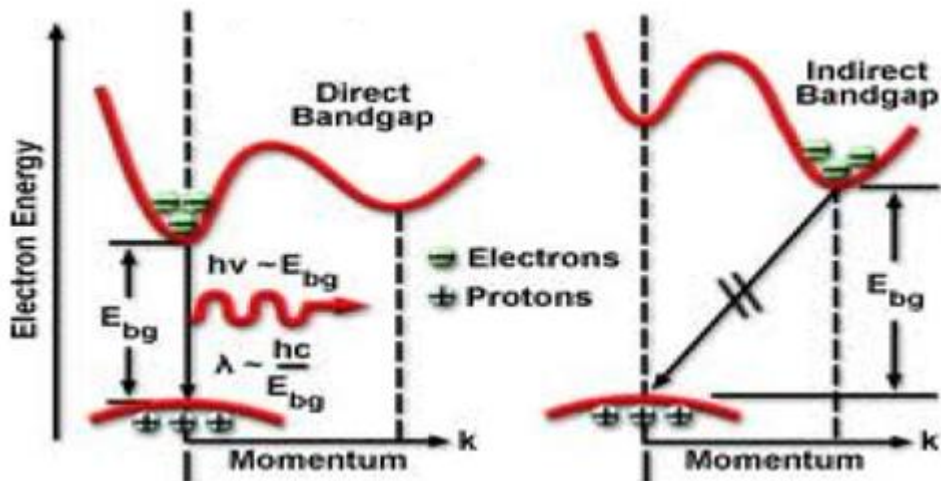
Να σημειωθεί ότι η ενέργεια που αποκτά ένας ημιαγωγός κατά την απορρόφηση φωτονίου στην περιοχή υπεριώδους ορατού (UV/Vis) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση χημικών δεσμών, συνεπώς δεν είναι καθόλου αμελητέα .

✓ Έμμεση και άμεση διέγερση

Η ολική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου δίνεται από το άθροισμα της ορμής του και της δυναμικής του ενέργειας. Έτσι, για τη διέγερσή του από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτείται μεταβολή στην ορμή και στη δυναμική του ενέργειας. Με βάση αυτό προκύπτουν δύο βασικές κατηγορίες ημιαγωγών, οι ημιαγωγοί *έμμεσης* (indirect) και *άμεσης* (direct) διέγερσης .

Σε έναν ημιαγωγό *έμμεσης* διέγερσης όπως το πυρίτιο, η διέγερση του ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας πραγματοποιείται με ταυτόχρονη μεταβολή τόσο της ορμής όσο και της δυναμικής του ενέργειας. Αρχικά το ηλεκτρόνιο διεγείρεται και παγιδεύεται σε μια ενδιάμεση ενεργειακά ζώνη πριν την τελική του μετακίνηση στη ζώνη αγωγιμότητας. Στη συνέχεια, με αλλαγή της δυναμικής του ενέργειας απελευθερώνεται ένα φωτόνιο, ενώ με αλλαγή της ορμής του παράγεται ένα φωτόνιο (μηχανική δόνηση) και θερμαίνεται το κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού.

Στους ημιαγωγούς *άμεσης* (direct) διέγερσης για τη διέγερση απαιτείται μόνο αλλαγή της δυναμικής ενέργειας καθώς το ελάχιστο σημείο της ζώνης αγωγιμότητας βρίσκεται ακριβώς πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους .



Σχήμα 2.8 : Σχηματική αναπαράσταση άμεσης και έμμεσης οπτικής διέγερσης

✓ Συντελεστής απορρόφησης και βάθος διείσδυσης

Μέσα στον ημιαγωγό, η απορρόφηση του φωτός ακολουθεί τον εκθετικό νόμο:

$$I = I_0 \exp(-\alpha l)$$

όπου I η ένταση της μεταφερόμενης ακτινοβολίας, I_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, l το πάχος του ημιαγωγού και α ο συντελεστής απορρόφησης του ημιαγωγού. Ο συντελεστής απορρόφησης εξαρτάται από την ενέργεια του φωτονίου και κοντά στο κατώφλι, η τιμή του α είναι ανάλογη του όρου $(\nu - E_{bg})^n$

$\alpha \propto (\nu - E_{bg})^n$, για $n = 0.5$ για μια έμμεση μετάπτωση και 2 για άμεση μετάπτωση

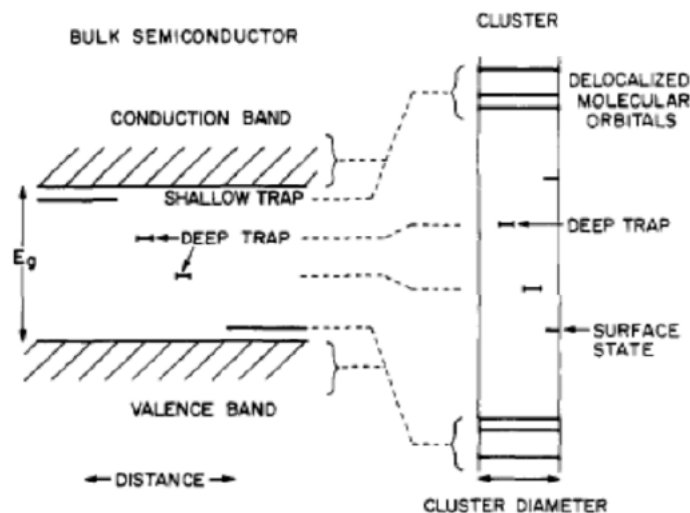
Συνεπώς, το φάσμα της οπτικής απορρόφησης ενός ημιαγωγού δίνει ακριβείς πληροφορίες για το ενεργειακό του χάσμα. Στην περίπτωση ημιαγωγού άμεσης διέγερσης, η γραφική παράσταση του α^2 συναρτήσει του $h\nu$ δίνει μια ευθεία γραμμή, ενώ σε έναν ημιαγωγό έμμεσης διέγερσης, η γραφική παράσταση του $\alpha^{1/2}$ συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων δίνει δύο γραμμικές περιοχές η μία εκ των οποίων αντιστοιχεί στην απορρόφηση των εκπεμπόμενων φωτονίων και η άλλη στην απορρόφηση των παγιδευμένων φωτονίων. Η μέση τιμή των δύο τομών είναι η ενέργεια χάσματος του ημιαγωγού.

Το βάθος διείσδυσης ενός φωτονίου μπορεί να υπολογιστεί από τον παράγοντα $1/\alpha$ και μετριέται σε μονάδες μήκους. Τυπικά βάθη διείσδυσης φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια χάσματος βρίσκονται μεταξύ των 0.1 και 5 μm . Για παράδειγμα, στο TiO_2 ο συντελεστής απορρόφησης έχει την τιμή $2.6 \cdot 10^4$ στα 320 nm και δείχνει ότι φως με μήκος κύματος 320 nm απορροφάται κατά 90% αφού διεισδύσει στον ημιαγωγό σε βάθος 3900 angstrom.

ν Επίδραση του μεγέθους του ημιαγωγού στις ηλεκτρονικές και οπτικές του ιδιότητες

Οι περισσότεροι φωτοκαταλύτες στο εμπόριο βρίσκονται υπό μορφή σκόνης και αποτελούνται από σωματίδια με μέγεθος στην περιοχή των νανομέτρων οι οποίοι συνδυάζονται για να σχηματίσουν συσσωματώματα στην περιοχή των μικρομέτρων. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών επηρεάζει τις ηλεκτρονικές και τις οπτικές ιδιότητες ενός ημιαγωγού. Ημιαγωγοί με μέγεθος κρυσταλλιτών μικρότερο των 10 nm δεν έχουν την περιοδικότητα που χαρακτηρίζει τους κρυστάλλους και η ηλεκτρονική τους δομή βρίσκεται μεταξύ αυτής των μεμονωμένων ατόμων και κρυστάλλων. Τότε οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας χωρίζονται σε κβαντισμένα επίπεδα και τα νανοσωματίδια (clusters) συμπεριφέρονται σαν μεγάλα μόρια, με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται σημαντικά οι οπτικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες .

Σχήμα 2.9 : Διάγραμμα ηλεκτρονικής δομής κρυσταλλικών και νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών



Γενικά, είναι δυνατός ο χειρισμός τόσο του ενεργειακού χάσματος του υλικού όσο και του ηλεκτροχημικού δυναμικού των φορέων φορτίου μεταβάλλοντας το μέγεθος των σωματιδίων. Έτσι, μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων ενός ημιαγωγού, η απόσταση μεταξύ των άκρων των ζωνών διευρύνεται. Τότε ο ημιαγωγός μπορεί να απορροφά φως μικρότερου μήκους κύματος. Το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών του ημιαγωγού είναι ανάλογο του $\frac{1}{r^2}$, όπου r η ακτίνα του σωματιδίου.

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες ημιαγωγών σε διάλυμα εξαρτώνται επίσης, από το μέγεθος των σωματιδίων. Όταν η ακτίνα των σωματιδίων είναι μεγαλύτερη από το πλάτος της στιβάδας

φορτίου, ο διαχωρισμός των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου γίνεται με τη βοήθεια του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται στη διεπιφάνεια του ημιαγωγού με το ρευστό. Για μικρή ακτίνα σωματιδίων, τέτοια ώστε να είναι αδύνατη η δημιουργία στιβάδας φορτίου, ο διαχωρισμός καθορίζεται κυρίως από τη διάχυσή τους.

Ακόμα, το μέγεθος των σωματιδίων του ημιαγωγού επηρεάζει και τον απαιτούμενο χρόνο για τη μεταφορά των φορτίων από την κυρίως μάζα του στην επιφάνειά του. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια τόσο μικρότερος είναι και απαιτούμενος χρόνος. Υπολογισμοί έχουν δείξει ότι για σχετικά μεγάλα σωματίδια TiO_2 μεγέθους 1 mm, απαιτείται χρόνος 100 ns για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από την κυρίως μάζα στην επιφάνειά του, ενώ για σωματίδια 10 nm απαιτούνται 10 ps. Δεδομένου ότι ο χρόνος επανασύνδεσης ηλεκτρονίου \square οπής είναι της τάξης των ns γίνεται αντιληπτό ότι η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνει την απόδοση του διαχωρισμού των φορέων φορτίου .

v Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2 Μέρος Γ'

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) .

[1] Μεταπτυχιακή διατριβή Πεταλά Αθανασία με θέμα << Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών με απόκριση στην ορατή ακτινοβολία για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές >> , στο εργαστήριο Ετερογενούς κατάλυσης του τμήματος των Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

Κεφάλαιο 3^ο

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

✓ Υλικά για Ηλεκτρόδια

Για την παρασκευή των ηλεκτροδίων σε μορφή λεπτών υμενίων χρησιμοποιούνται υποστρώματα εύκαμπτα ή μη, τα οποία πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις για τη χρήση τους σε φωτοηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες. Θα πρέπει καταρχήν να έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, να είναι σε ορισμένες περιπτώσεις διαφανή και όσο το δυνατόν πιο λεπτά, να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και να επιτρέπουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο υπόστρωμα.

Συνήθως ο ημιαγωγός εναποτίθεται σε γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα, στην επιφάνεια των οποίων υπάρχει ένα ηλεκτραγώγιμο υμένιο, είτε από οξειδίο του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (Indium Tin Oxide, ITO), είτε από διοξειδίο του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου $\text{SnO}_2:\text{F}$ (Fluorine Tin Oxide, FTO). Τα γυάλινα αυτά υποστρώματα χαρακτηρίζονται από καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, παρουσιάζουν δηλαδή επιφανειακή αντίσταση 8-15 Ω , όπως επίσης και από καλή διαπερατότητα 80-85% για την περιοχή του ορατού φάσματος. Τα εύκαμπτα υποστρώματα παρουσιάζουν κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με τα γυάλινα, μιας και είναι λιγότερο εύθραυστα και με μικρότερο κόστος και βάρος. Όμως δεν έχουν τόσο καλή αγωγιμότητα και δεν αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες οι οποίες χρειάζονται για την παρασκευή φωτοκαταλύτη όπως το TiO_2 . Ως εύκαμπτα υποστρώματα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν φύλλα από πολυμερή όπως ITO-PET (poly(ethylene terephthalate)) ή υμένια polyethylene naphthalate (PEN-ITO) πάνω στα οποία έχει γίνει εναπόθεση στρώματος ITO ή ακόμα μεταλλικά φύλλα και μεταλλικές σήτες. Για την χρήση τέτοιων ηλεκτροδίων είναι απαραίτητο οι θερμοκρασίες να μην υπερβαίνουν τους 150°C.

✓ Φωτο-άνοδος

Η φωτοάνοδος είναι το ηλεκτρόδιο που φέρει τον φωτοκαταλύτη, ο οποίος διεγείρεται με απορρόφηση φωτονίων. Όπως έχει αναφερθεί οι φωτοκαταλύτες είναι ημιαγωγοί. Ο βασικός παράγοντας που καθορίζει την καταλληλότητα του ημιαγωγού για τη χρήση του σε φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικές διεργασίες, είναι οι ηλεκτρονικές δομές του, το ενεργειακό του χάσμα, οι θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και τα ηλεκτροχημικά του δυναμικά.

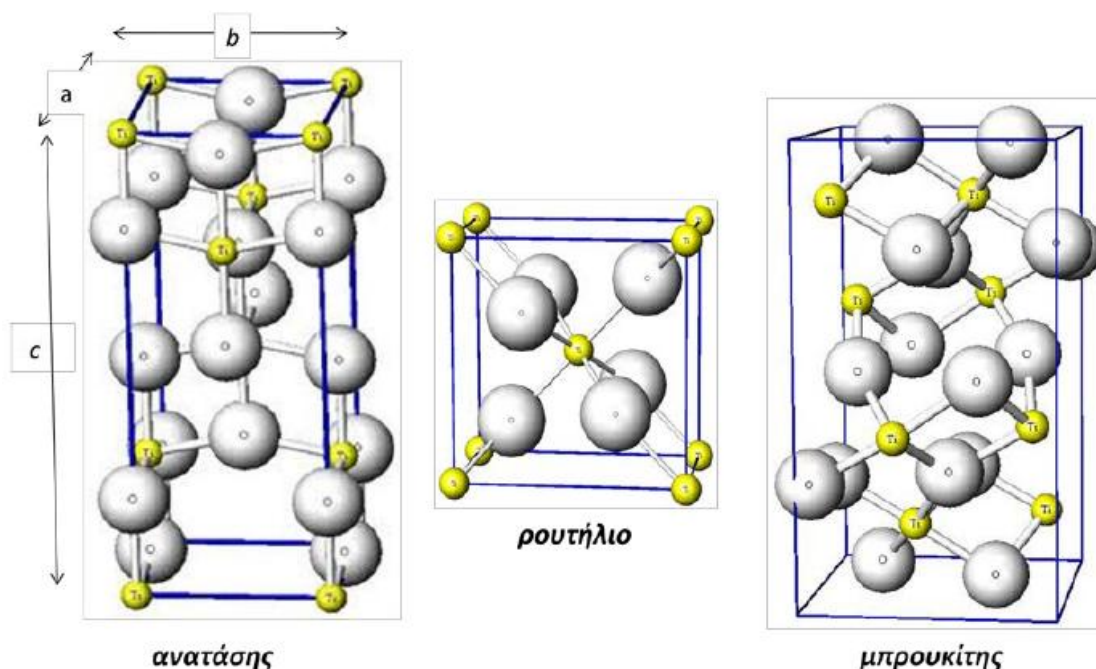
Παρουσίαση του TiO_2

Μεταξύ των ημιαγωγών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες μέχρι σήμερα, λαμβάνοντας υπόψη τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, το διοξειδίο του τιτανίου ή τιτάνια, TiO_2 , συνιστά ένα αποτελεσματικό και πολλά υποσχόμενο φωτοκαταλύτη, παρουσιάζοντας πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλους ημιαγωγούς, βρίσκοντας εφαρμογές στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων, στην παραγωγή υδρογόνου με φωτοκαταλυτικές διεργασίες και σε φωτοβολταϊκά κελιά. Το TiO_2 είναι ευρέως διαθέσιμο, φθινό, μη τοξικό, σταθερό και ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση, φιλικό προς το περιβάλλον, βιολογικά και χημικά αδρανές, και μπορεί να διεγερθεί είτε άμεσα μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας, είτε με ορατή ακτινοβολία με το μηχανισμό της φωτοευαισθητοποίησης.

Πρόκειται για ένα n-τύπου ημιαγωγό, που απαντάται σε τρεις κρυσταλλικές δομές. Τον ανατάση (anatase) και το ρουτήλιο (rutile) που είναι τετραγωνικής μορφής και τον μπρουκίτη (brookite) με ορθορομβικούς κρυστάλλους. Ο μπρουκίτης μπορεί να μετατραπεί σε ρουτήλιο σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες ενώ ο ανατάσης μετατρέπεται σε ρουτήλιο σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες.

Στο σχήμα 3.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κρυσταλλικές δομές του TiO_2 . Οι τετραγωνικές μονάδες δομής του ρουτηλίου έχουν διαστάσεις $a=b=4.587 \text{ \AA}$, $c=2.953 \text{ \AA}$, της δομής του ανατάσης $a=b=3.782 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$ και της δομής του μπρουκίτη $a=9.174 \text{ \AA}$, $b=5.449 \text{ \AA}$ και $c=5.138 \text{ \AA}$.

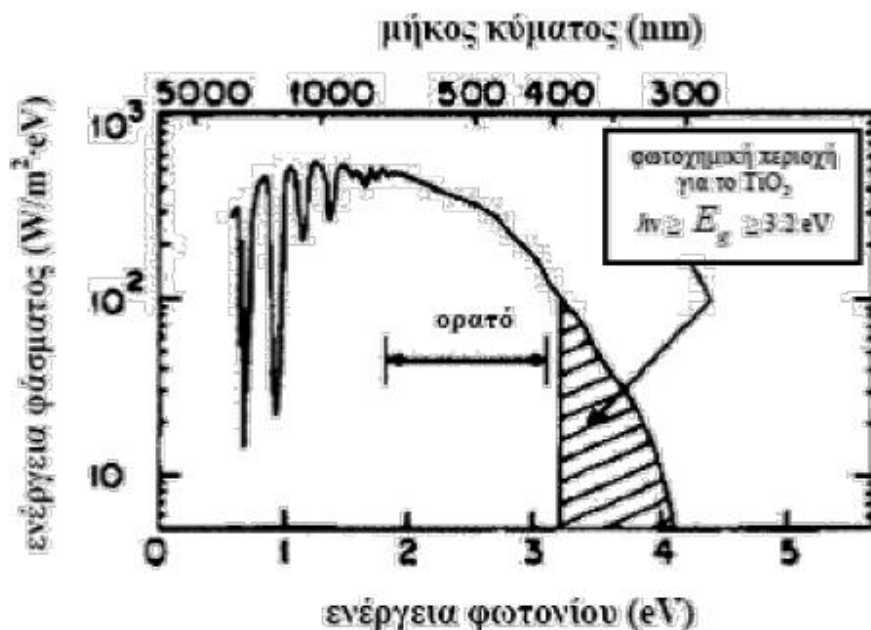
Σχήμα 3.1 : Κρυσταλλικές δομές TiO_2
(μεγάλες σφαίρες είναι τα ανιόντα οξυγόνου και μικρές τα κατιόντα Ti)



Η πιο σταθερή δομή TiO_2 είναι το ρουτήλιο, όμως πιο αποτελεσματικός σε χαμηλές θερμοκρασίες και με μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα, είναι ο ανατάσης. Οι διαφορές στον τρόπο σύνδεσης των κατιόντων τιτανίου με τα ανιόντα οξυγόνου στις κρυσταλλικές δομές του TiO_2 είναι εκείνες που προκαλούν διαφορές στην πυκνότητα μάζας και στην ηλεκτρονική δομή.

Το ενεργειακό χάσμα του ανατάση είναι 3.23 eV και του ρουτηλίου 3.02 eV , κατά συνέπεια το «κατώφλι» του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που απορροφούν οι δύο αυτές δομές, ανατάσης και ρουτήλιο, είναι στα 384nm και 410nm, αντίστοιχα.

Σχήμα 3.2



Ηλιακό φάσμα και παρουσίαση φωτοχημικής περιοχής TiO₂

Παρόλο που το TiO₂ θεωρείται κατάλληλος φωτοκαταλύτης, οι μεγάλες τιμές του ενεργειακού του χάσματος, αποτελούν ένα σημαντικό μειονέκτημα για την φωτοκαταλυτική του δράση, αφού η ακτινοβολία που μπορεί να διεγείρει τον ημιαγωγό ανήκει στο εγγύς υπεριώδες φάσμα και όχι στο ορατό, δηλαδή μόνο ένα μικρό ποσοστό (<5%) από την ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη Γη μπορεί να αξιοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

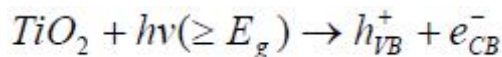
Πίνακας 3.A

	E _G (eV)	E _{CB} (V vs.NHE, pH=0)	E _{VB} (V vs. NHE, pH=0)
Ανατάσης	3.23	-0.32	2.91
Ρουτήλιο	3.02	-0.11	2.91

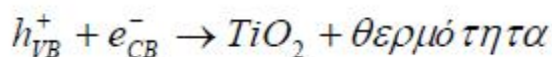
Ηλεκτρονικές Ιδιότητες των κρυσταλλικών δομών ανατάση και ρουτηλίου

Η απόδοση του TiO₂ σε κάθε αντίδραση εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας της κάθε δομής που μπορούν να επηρεάσουν την φωτοκαταλυτική ενεργότητα του ημιαγωγού ,όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η κρυσταλλική δομή, το πορώδες, και η ειδική επιφάνεια, αλλά και από εξωτερικούς παράγοντες όπως η ένταση της ακτινοβολίας, το pH του ηλεκτρολύτη και η επιβολή δυναμικού (αν επιβάλλεται) . Αυτά τα χαρακτηριστικά του TiO₂ επηρεάζουν το ποσοστό παραγωγής ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών κατά τη φωτοδιέγερσή του. Όπως έχει ήδη αναλυθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, όταν ο ημιαγωγός

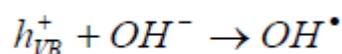
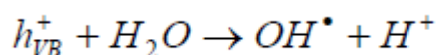
διεγείρεται με ακτινοβολία ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού του χάσματος, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικά φορτισμένες οπές.



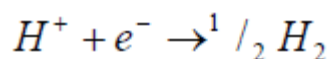
Μερίδα των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών μετακινούνται τόσο στην μάζα όσο και στην επιφάνεια του TiO_2 , όπου και συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αρκεί να αποφευχθεί η επανασύνδεσή τους με την οποία εκλύουν θερμότητα .



Όταν το TiO_2 βρεθεί σε υδατικά διαλύματα, οι οπές αντιδρούν με το H_2O ή με τα προσροφημένα ιόντα OH^- στην επιφάνεια του TiO_2 , τα οποία είναι παγίδες οπών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία επιφανειακών ριζών υδροξυλίου .



Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο και ανάγουν τα παραγόμενα ιόντα H^+ , παράγοντας μοριακό υδρογόνο (υπό αναερόβιες συνθήκες), σύμφωνα με την αντίδραση:



Η επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη για την βέλτιστη απόδοση ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού συστήματος γίνεται με βάση τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του (την ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων και την κρυσταλλική δομή του).

Η υψηλή φωτοενεργότητα του TiO_2 οφείλεται στην παρουσία της κρυσταλλικής δομής του ανατάση στο πλέγμα του, καθώς η δομή του ρουτηλίου είναι φωτοκαταλυτικά ανενεργή. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της παρουσίας μεγάλου ποσοστού ομάδων υδροξυλίου στη επιφάνεια του ανατάση, οι οποίες κατακρατούν τις οπές, ενώ στην περίπτωση του ρουτηλίου ευνοείται η αντίδραση επανασύνδεσης του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών . Πολύ σημαντικό ρόλο επίσης παίζουν οι συνθήκες παρασκευής του TiO_2 και η θερμική του κατεργασία, καθώς σε υψηλότερες των $600^\circ C$ θερμοκρασίες, η δομή του ανατάση μετατρέπεται σε ρουτήλιο με αποτέλεσμα την μείωση της φωτοενεργότητάς του.

Βέβαια ο συνδυασμός των δύο κρυσταλλικών δομών, ανατάση και ρουτηλίου, σε συγκεκριμένες αναλογίες, στο κρυσταλλικό πλέγμα φαίνεται να οδηγεί σε σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του διοξειδίου του τιτανίου. Ένας ευρέως διαδεδομένος τύπος TiO_2 , είναι η εμπορικά διαθέσιμη Degussa P-25, η οποία παρουσιάζει αρκετά υψηλή φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Η P-25 αποτελείται από μείγμα ανατάση:ρουτηλίου σε αναλογία 3:1. Η παρουσία της δομής του ανατάση αυξάνει την ενεργότητα του υλικού, ενώ ταυτόχρονα το ρουτήλιο δρα ως παγίδα ηλεκτρονίων, στην περίπτωση αυτή, εμποδίζοντας την επανασύνδεση του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών .Ο λόγος για τον οποίο το ρουτήλιο συμπεριφέρεται ως παγίδα ηλεκτρονίων που παράγονται στον ανατάση

είναι ότι το ρουτίλιο έχει χαμηλότερη στάθμη από τον ανατάση, όπως φαίνεται και από τα δυναμικά της στάθμης αγωγιμότητας του προηγούμενου πίνακα .

Γενικά με την εφαρμογή νανοσωματιδίων στη φωτοκατάλυση, έχει γίνει εισαγωγή εκτός από την P25 και άλλων νέων εμπορικά διαθέσιμων τύπων TiO₂, όπως η Hombikat UV 100 από την εταιρεία Sachtleben Chemie και η Anatase από την εταιρεία Aldrich.

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των εμπορικά διαθέσιμων τύπων TiO₂ παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί .

Πίνακας 3.Β

	Κρυσταλλικότητα	Μέγεθος Σωματιδίων (nm)	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)
<i>Degussa P-25 (Degussa-Huels)</i>	Ανατάσης 80% Ρουτίλιο 20%	24 ± 2 37 ± 3	50
<i>Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie)</i>	Ανατάσης 100%	6	250
<i>Anatase (Aldrich)</i>	Ανατάσης 100%	47	10

Μορφολογικά χαρακτηριστικά εμπορικά διαθέσιμων τύπων TiO₂

Εκτός από την κρυσταλλικότητά του, μία άλλη παράμετρος που παίζει σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO₂ είναι το μέγεθος των σωματιδίων του. Η νανοκρυσταλλική μορφή του φωτοκαταλύτη βελτιώνει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η ειδική επιφάνεια ενός καταλύτη αυξάνεται πάρα πολύ όταν το μέγεθος των σωματιδίων του μειωθεί στην κλίμακα των νανομέτρων. Η φωτοκαταλυτική ενεργότητα κolloειδών αιωρημάτων του TiO₂ σε αυτή την κλίμακα μεγέθους ερευνήθηκε αρχικά από τους Gratzel et al. . Τα πλεονεκτήματα τέτοιων κolloειδών αιωρημάτων είναι: η οπτική τους διαφάνεια (μηδενική σκέδαση του φωτός), η γρήγορη διάχυση των φορέων φορτίου στη διεπιφάνεια και η μεγάλη τους ειδική επιφάνεια .

Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων τόσο ευκολότερα συμπεριφέρονται ως μοριακές οντότητες στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού. Ο περιορισμός στο χώρο των φορέων φορτίου μέσα σε νανοκλίμακα παράγει τις λεγόμενες κβαντικές επιδράσεις μεγέθους (size quantization effects). Το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού γίνεται μεγαλύτερο με την μείωση του μεγέθους του σωματιδίου και αυτό μπορεί να αποδειχθεί από τη μετατόπιση της απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος. Οι άκρες των ζωνών μετατοπίζονται και δίνουν μεγαλύτερα οξειδοαναγωγικά δυναμικά. Τα επίπεδα της ζώνης σθένους μετατοπίζονται προς χαμηλότερα (θετικότερα) δυναμικά ενώ τα επίπεδα της ζώνης αγωγιμότητας μετατοπίζονται προς υψηλότερα (αρνητικότερα) δυναμικά, αυξάνοντας και τη δραστηριότητα των φορέων φορτίου.

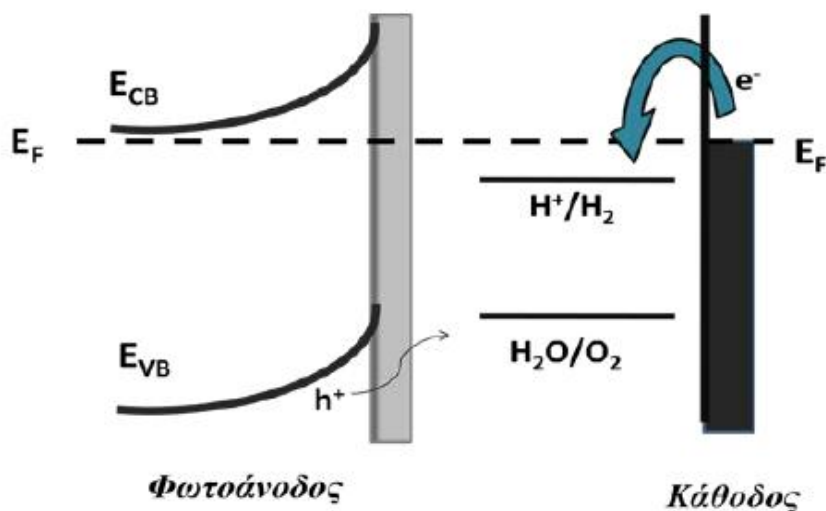
Όπως έχει προαναφερθεί το TiO₂ είναι ένας σταθερός φωτοκαταλύτης, με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (EG=3.2eV), ο οποίος όμως είναι ενεργός μόνο στο υπεριώδες φως. Επομένως, η έρευνα για την επέκταση της ενεργού περιοχής στην περιοχή του ορατού, είναι μια μεγάλη επιστημονική πρόκληση και ως εκ τούτου έχει αποτελέσει κομμάτι και της παρούσας διατριβής. Για να γίνει ένα σύστημα πιο αποδοτικό θα πρέπει επίσης να αποφεύγεται η επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών. Για το λόγο αυτό επιβάλλεται η τροποποίηση των χρησιμοποιούμενων φωτοκαταλυτών με γνώμονα: (1) την αποτροπή της επανασύνδεσης του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής, με αύξηση του

διαχωρισμού του φορτίου και (2) την αύξηση της απόκρισης του μήκους κύματος στο ορατό. Μέθοδοι επίτευξης της βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας είναι η φωτοευαισθητοποίηση με χρήση χρωστικών ουσιών, η μίξη ημιαγωγών, η ενίσχυση του ημιαγωγού με προσμίξεις ή ιόντα μετάλλων και η προσθήκη οργανικών ενώσεων .

▼ Κάθοδος

Εκτός από το ηλεκτρόδιο της ανόδου, εξίσου σπουδαίο ρόλο στην απόδοση μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας παίζει η επιλογή του ηλεκτροδίου της καθόδου, δηλαδή του αντιηλεκτροδίου στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αναγωγής. Η κάθοδος φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη, δηλαδή υλικό που διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα. Ο ηλεκτροκαταλύτης για να είναι αποδοτικός θα πρέπει να έχει μεγάλο έργο εξόδου (work function), μικρό μέγεθος σωματιδίων συνεπώς και μεγάλη ενεργό επιφάνεια, να είναι χημικά αδρανής, ανθεκτικός, ηλεκτροχημικά ευσταθής και να μην επηρεάζεται από την επαφή του με τον ηλεκτρολύτη. Επίσης, ακόμα ένα επιθυμητό χαρακτηριστικό του είναι να έχει συμβατό δυναμικό με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη, ώστε να υπάρχει υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Η επιλογή ευγενών-αδρανών μετάλλων όπως Pt, Au, Pd, Ag, Ru είναι ιδιαίτερα αποδοτική στις φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικές διεργασίες. Το επίπεδο Fermi των μετάλλων αυτών βρίσκεται χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , που συνιστά την άνοδο, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να παγιδεύονται στο μέταλλο και να αποφεύγεται η επανασύνδεση τους με τις οπές .

Σχήμα 3.3 : Ενεργειακό διάγραμμα ενός φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικού κελιού



Οι μέχρι σήμερα μελέτες έχουν δείξει ότι ο λευκόχρυσος (Pt) είναι ο πλέον κατάλληλος ηλεκτροκαταλύτης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε με τη μορφή σύρματος ή φύλλου Pt, είτε εναποτιθέμενος σε αγώγιμο υπόστρωμα (FTO, ITO, Carbon Cloth, Carbon Paper) όπου παρουσιάζει και σημαντικότερη απόδοση εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων του (1-5nm) . Εξαιτίας ωστόσο, του μεγάλου του κόστους, έχουν προταθεί και άλλα φτηνότερα υλικά για τη χρήση τους ως ηλεκτροκαταλύτες, όπως για παράδειγμα ο άνθρακας. Οι Kay και Gratzel (1996), έχουν χρησιμοποιήσει άνθρακα σε συνδυασμό με γραφίτη προς αντικατάσταση του λευκοχρύσου, όπως επίσης και άνθρακα σε συνδυασμό με νανοσωματίδια TiO_2 . Επίσης, έρευνες δείχνουν ότι αγωγιμα πολυμερή όπως PEDOT (poly[3,4-

ethynedioxythiophene]) και PolyPyrrrole (PPy) ,εναποτιθέμενα σε αγώγιμα υποστρώματα, έχουν σημαντική ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα.

Πίνακας 3.Γ

<i>Στοιχείο</i>	<i>Έργο Εξόδου (eV)</i>
Ag	4.52-4.74
Al	4.06-4.26
Au	5.10-5.47
C	~5
Cd	4.08
Co	5
Fe	4.67-4.81
Ni	5.04-5.35
Pd	5.22-5.60
Pt	5.12-5.93
Ru	4.71

Έργο εξόδου διάφορων στοιχείων του περιοδικού πίνακα

✓ Ηλεκτρολύτης

Για την επίτευξη εσωτερικής αγωγιμότητας σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί, στο υδατικό διάλυμα προστίθεται ηλεκτρολύτης, που προσφέρει ιοντική αγωγιμότητα. Με το διοξείδιο του τιτανίου ως ηλεκτρόδιο ανόδου, οι πλέον συχνά χρησιμοποιούμενοι ηλεκτρολύτες στα φωτοηλεκτροχημικά κελιά είναι το καυστικό νάτριο (NaOH) ή το καυστικό κάλιο (KOH) και ο λόγος είναι η επίτευξη υψηλής τιμής pH. Παρουσία μεγάλης συγκέντρωσης ιόντων υδροξυλίου OH⁻ διασφαλίζεται η δέσμευση των οπών άρα και η αποφυγή της επανασύνδεσης τους με τα ηλεκτρόνια, αλλά και η παραγωγή ριζικών υδροξυλίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Το υψηλό pH του ηλεκτρολύτη είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την φωτοαποικοδόμηση οργανικών ουσιών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως δότες ηλεκτρονίων στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου, όπως έχει περιγραφεί στο προηγούμενο κεφάλαιο. Εν συντομία, η οξείδωση της οργανικής ουσίας απελευθερώνει ιόντα υδρογόνου τα οποία διαχέονται προς την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη. Εκεί τα ιόντα υδρογόνου ανάγονται από τα ηλεκτρόνια που καταφθάνουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας μοριακό υδρογόνο υπό αναερόβιες και νερό υπό αερόβιες συνθήκες. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η φωτοκαταλυτική οξείδωση (αποικοδόμηση) οργανικών ουσιών με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου (υπό αναερόβιες συνθήκες).

Τα ιόντα με την μεγαλύτερη κινητικότητα είναι τα OH⁻ και τα H⁺, όμως στην περίπτωση που ο φωτοκαταλύτης δεν είναι ανθεκτικός σε υψηλό pH (όπως το για παράδειγμα το ZnO), έχουν χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά ηπιότεροι ηλεκτρολύτες όπως KNO₃, Na₂SO₄, LiC₁O₄ .

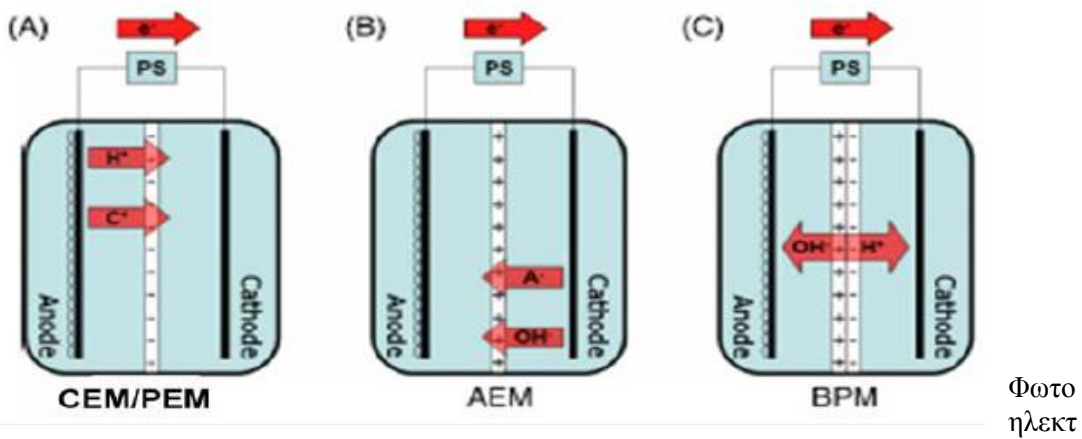
Επίσης στις περιπτώσεις ημιαγωγών όπως CdS και ZnS, οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι οι Na₂S και Na₂SO₃ μιας και οι ουσίες αυτές που περιέχουν θείο, μπορούν να οξειδωθούν και να λειτουργήσουν ως θυσιαστικές ενώσεις, χωρίς να αλλοιώσουν τον ημιαγωγό .

Όταν η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από δύο θαλάμους, η επικοινωνία μεταξύ τους, επιτυγχάνεται με τη χρήση μεμβράνης αγωγής ιόντων ή πορώδες φίλτρου. Στις επόμενες παραγράφους γίνεται αναλυτική περιγραφή των τύπων μεμβράνης αγωγής ιόντων που χρησιμοποιούνται σε φωτοηλεκτροχημικές διεργασίες.

▼ Μεμβράνη αγωγής ιόντων

Στην περίπτωση που ο φωτοαντιδραστήρας αποτελείται από δύο θαλάμους, η επικοινωνία μεταξύ τους επιτυγχάνεται εξωτερικά μέσω ηλεκτρικού κυκλώματος και εσωτερικά με διαχωριστική μεμβράνη αγωγής ιόντων ή με φίλτρο glass frit. Ανάλογα με τη διαπερατότητα που θέλουμε να επιτύχουμε, επιλέγουμε και διαφορετικό τύπο μεμβράνης. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες διαχωριστικών μεμβρανών και χωρίζονται σε (α) μεμβράνες αγωγής κατιόντων (ή πρωτονίων), (β) μεμβράνες αγωγής ανιόντων και (γ) μεμβράνες με αμφοτερικά χαρακτηριστικά, δηλαδή που μπορούν να είναι διαπερατές και από ανιόντα και από κατιόντα συγχρόνως.

Σχήμα 3.4



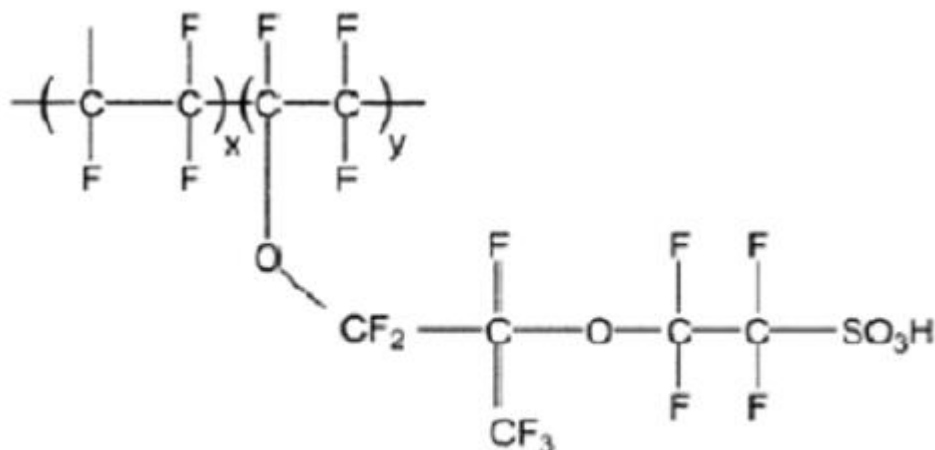
ροχημικά κελιά με (A) Μεμβράνη Αγωγής Κατιόντων (ή πρωτονίων, Cation/Proton Exchange Membrane, CEM/PEM), (B) Μεμβράνη Αγωγής Ανιόντων (Alkaline Exchange Membrane, AEM) και (C) Μεμβράνη με αμφοτερικά χαρακτηριστικά (Bipolar Membrane, BPM)

▼ Μεμβράνη αγωγής πρωτονίων (PEM)

Στην περίπτωση αντιδραστήρα δύο θαλάμων που θέλουμε να επιτύχουμε μεταφορά ιόντων υδρογόνου από την άνοδο στην κάθοδο, η πιο κατάλληλη μεμβράνη αγωγής ιόντων, είναι η εμπορική πολυμερική μεμβράνη μεταφοράς πρωτονίων Nafion®. Τα κύρια χαρακτηριστικά που καθιστούν μία πολυμερική μεμβράνη ικανή για χρήση σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά είναι: η υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα, η χημική και μηχανική σταθερότητα στο περιβάλλον λειτουργίας του κελιού και η μη διαπερατότητα από ανιόντα .

Η χημική δομή του Nafion® φαίνεται στο σχήμα . Πρόκειται για ένα συμπολυμερές με ημικρυσταλλική δομή. Το Nafion® έχει μία υδρόφοβη κύρια αλυσίδα που αποτελείται από ομάδες πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) και υδρόφιλες φθοριομένες πλευρικές αλυσίδες που καταλήγουν σε σουλφονομάδες (-SO₃H). Η κύρια αλυσίδα (PTFE), παρέχει στο συμπολυμερές χημική και θερμική σταθερότητα, ενώ η πρωτονιακή του αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη των σουλφονομάδων .

Σχήμα 3.5



Χημική δομή του Nafion®

Η αγωγή των πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο, γίνεται μέσω της υδρόφιλης φάσης και απαιτεί την εφύγρανση της πολυμερικής μεμβράνης. Σημαντικό είναι η χρήση της Nafion να περιορίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 10 0°C , όπου εμφανίζονται προβλήματα ευαισθησίας και μειωμένης αγωγιμότητας. Οι μεμβράνες Nafion® της εταιρείας DuPont, διατίθενται εμπορικά σε διάφορα πάχη, για τα οποία υπάρχει ένας χαρακτηριστικός κωδικός. Οι μεμβράνες Nafion με κωδικό N112, N1135, N115, N117 και N1110 έχουν πάχος 50, 89, 125, 178 και 250 μm, αντίστοιχα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μεμβράνη Nafion τύπου N117.

✓ Μεμβράνη Αγωγής Ανιόντων (AEM)

Οι μεμβράνες αγωγής ανιόντων αποτελούνται από αδιάλυτα πολυκατιόντα τα οποία φέρουν θετικό φορτίο και επιτρέπουν τη διόδο σε ιόντα με το αντίθετο φορτίο. Οι μεμβράνες αγωγής ανιόντων χρησιμοποιήθηκαν στην περίπτωση αντιδραστήρα δύο θαλάμων με το ίδιο pH. Ο ρόλος της μεμβράνης αγωγής ανιόντων είναι να επιτρέπουν τη διόδο κυρίως σε ιόντα OH⁻ από τον θάλαμο της ανόδου στο θάλαμο της καθόδου. Τα ιόντα OH⁻ στο φωτοηλεκτροχημικό κελί, καταναλώνονται και αναγεννιούνται με την αντίδραση αναγωγής στο θάλαμο της καθόδου και μέσω της μεμβράνης AEM, επιτυγχάνεται μία συνεχής ροή ιόντων OH⁻ στο σύστημα.

Η μεμβράνη αγωγής ανιόντων που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας προμηθεύτηκε από την εταιρεία *Membranes International Inc.*, και περιέχει ιόντα τεταρτοταγούς αμμωνίου η παρουσία των οποίων παρέχει τη χημική σταθερότητα της μεμβράνης όταν διαχέονται τα ιόντα υδροξυλίου. Ο τύπος *AMI-7001* που χρησιμοποιήθηκε, έχει πάχος 0.45±0.025 mm, είναι χημικά και μηχανικά σταθερός σε

αλκαλικό περιβάλλον και ανθεκτικός σε θερμοκρασίες μέχρι 90° C . Εκτός από τις μεμβράνες αγωγής ιόντων, για το διαχωρισμό των δύο θαλάμων του φωτοαντιδραστήρα, χρησιμοποιήθηκε ένα πορώδες φίλτρο διαχωρισμού από πυρίτιο, το λεγόμενο Glass ή silica frit, το οποίο δεν κάνει διάκριση στη μεταφορά ανιόντων ή κατιόντων και με τη χρήση του επιτυγχάνεται η επικοινωνία και η συνεχής ροή ιόντων μεταξύ των δύο θαλάμων χωρίς να γίνεται ανάμειξη του όγκου των δύο ηλεκτρολυτών. Το Glass frit είναι φτιαγμένο από καθαρό, άμορφο SiO₂, είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι 1000 0C), έχει υψηλή αντίσταση στη μεταβολή θερμοκρασίας και καλή χημική αντίσταση. Το προϊόν προμηθευτήκαμε από την εταιρεία ROBU (Germany) και έχει πορώδες SGQ 5, διάμετρο 25 mm και πάχος 2 mm.

✓ Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) .

[1] Διδακτορική διατριβή Αντωνιάδου Μαρίας με θέμα << Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις >> , υποβληθείσα στο Γενικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Πατρών

Κεφάλαιο 4^ο

ν Αζωχρώματα

Τα *αζωχρώματα* είναι μια μεγάλη τάξη συνθετικών, έγχρωμων, οργανικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από έναν αζωδεσμό (-N=N-), ο οποίος συνδέεται με sp²-υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Ανάλογα με τον αριθμό των αζωδεσμών, τα αζωχρώματα χαρακτηρίζονται ως μονο-, δι-, τρι-, τετρα- (κ.λ.π.) αζωχρώματα. Ο αζωδεσμός είναι κυρίως συνδεδεμένος με βενζολικούς ή ναφθαλενικούς δακτύλιους. Οι δακτύλιοι έχουν συνήθως ως υποκαταστάτες συνδυασμό κάποιων ομάδων, συμπεριλαμβανομένων των εξής: αμινο (-NH₂), χλωρο (-Cl), υδροξύ (-OH), μεθυλο 9 (-CH₃), νιτρο (-NO₂) και αλάτων νατρίου σουλφονικού οξέος (-SO₃). Επειδή οι αζωδεσμοί δεν μπορούν να σχηματιστούν στη φύση, τα αζωχρώματα ανήκουν στην κατηγορία των ξеноβιοτικών. Οι ενώσεις αυτές δύσκολα βιοαποδομούνται, γιατί παρασκευάζονται σκόπιμα έτσι ώστε να αντιστέκονται στις τυπικές συνθήκες περιβάλλοντος και να είναι σταθερές στις μικροβιακές προσβολές. Μελέτη φωτοσταθερότητας μιας μεγάλης σειράς εμπορικών αζωχρωμάτων έδειξε ότι ο χρόνος ημιζωής τους είναι γενικά μεγαλύτερος από 2,000 h.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα αζωχρώματα σήμερα καταλαμβάνουν περίπου το 70% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων, η οποία είναι περίπου 8×10⁵ ton/έτος και χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο αριθμό βιομηχανιών, εκτός της φαντουργίας, όπως στις βιομηχανίες ροφίμων, χαρτιού, δέρματος, καλλυντικών και φαρμάκων. Τα αζωχρώματα πρέπει συνέχεια να αναβαθμίζονται έτσι ώστε να παράγουν χρώματα, τα οποία να ανταποκρίνονται στις τάσεις που ορίζονται από τις αλλαγές κοινωνικών ιδεών και στυλ. Λαμπερά χρώματα και με μεγαλύτερη διάρκεια είναι συνήθως απαραίτητα για να ικανοποιήσουν αυτές τις απαιτήσεις. Τα αζωχρώματα εμφανίζονται στα απόβλητα υφαντουργίας σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 5 και 1500 mg L⁻¹, εξαιτίας της φτωχής σταθεροποίησής τους στις ίνες. Από το ισοζύγιο μάζας παραγωγής και κατανάλωσης αζωχρωμάτων συμπεραίνεται ότι περίπου το 4% της παραγωγής χάνεται στα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών μονάδων. Μερικά από αυτά τα χρώματα έχουν καταγραφεί ως επικίνδυνα για την υγεία. Οι τοξικές επιδράσεις στο περιβάλλον και στον άνθρωπο, που προέρχονται από τη διάθεση των χρωμάτων και των προϊόντων μεταβολισμού τους, δεν ποτελεί νέο θέμα. Από το 1895 αυξανόμενοι ρυθμοί σε καρκίνο κύστης παρατηρήθηκαν σε εργάτες που εμπλέκονταν στις διεργασίες παραγωγής χρωμάτων. Από τότε, πολλές μελέτες έχουν γίνει που αποδεικνύουν την τοξικότητα των αζωχρωμάτων. Σκοπός αυτής της μελέτης δεν είναι μια πλήρης ανασκόπηση των μελετών αυτών, αλλά μια καλύτερη κατανόηση του προβλήματος μπορεί να βρεθεί στις εργασίες των Brown και DeVito καθώς επίσης και του Levine. Και οι δυο εργασίες καταδεικνύουν το πρόβλημα που σχετίζεται με τα αζωχρώματα.

Υποκατεστημένοι βενζολικοί και ναφθυλενικοί δακτύλιοι καθώς επίσης και αρωματικές αμίνες είναι συνηθισμένα συστατικά των αζωχρωμάτων και έχουν εντοπιστεί ως πολύ καρκινογόνα υλικά. Ενώ τα περισσότερα αζωχρώματα δεν είναι τα ίδια τοξικά, ένα σημαντικό μεγαλύτερο μέρος των προϊόντων διάσπασής τους επίσης και του Levine. Και οι δυο εργασίες καταδεικνύουν το πρόβλημα που σχετίζεται με τα αζωχρώματα.

Υποκατεστημένοι βενζολικοί και ναφθυλενικοί δακτύλιοι καθώς επίσης και αρωματικές αμίνες είναι συνηθισμένα συστατικά των αζωχρωμάτων και έχουν εντοπιστεί ως πολύ καρκινογόνα υλικά. Ενώ τα περισσότερα αζωχρώματα δεν είναι

τα ίδια τοξικά, ένα σημαντικά μεγαλύτερο μέρος των προϊόντων διάσπασης τους 10 είναι. Κάποια παραδείγματα τοξικών αρωματικών αμινών, που μπορούν να δημιουργηθούν από τη διάσπαση των αζωχρωμάτων, φαίνονται στον πίνακα 4.1

Πίνακας 4.1

Ομάδες αρωματικών αμινών	Απόδειξη καρκινογόνου για τον άνθρωπο
1-ναφθυλαμίνη	μικρή/περίπλοκη
2-ναφθυλαμίνη	καλή
2,5-διαμινοτολουόλιο	μικρή
3,3'-διχλωροβενζιδίνη	μικρή/περίπλοκη
3,3'-διμεθοξυβενζιδίνη	μικρή/περίπλοκη
3,3'-διμεθυλοβενζιδίνη	μικρή
4-διφαινυλαμίνη	καλή
4-νιτροδιφαινύλιο	μικρή/περίπλοκη
4,4'-μεθυλενο-δι(2-χλωροανιλίνη)	μικρή
auramine	μικρή
βενζιδίνη	καλή
magenta	μικρή
N-φαινυλο-2-ναφθυλαμίνη	μερική
N,N-δι(2-χλωροαιθυλο)-ναφθυλαμίνη	καλή

Οι αρωματικές αμίνες και ενδεχόμενα προϊόντα διάσπασης αζωχρωμάτων που μπορούν να θεωρηθούν καρκινογόνα για τον άνθρωπο (βασισμένασε θεμελιωμένες αποδείξεις).

Το Acid Orange 7 (AO7), ή αλλιώς 4-(2-υδροξυναφθυλαζω) - βενζοσουλφονικό νάτριο, είναι ένα πρότυπο μονο-αζώχρωμα, μη-βιοαποδομήσιμο και ευρέως χρησιμοποιούμενο στην υφαντουργία. Ο συντακτικός τύπος του αζωχρώματος αυτού φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί .

Η χρωμοφόρα του ομάδα είναι ο αζωδεσμός (-N=N-), ενώ η παρουσία της σουλφονικής ομάδας καθιστά το μόριο του χρώματος διαλυτό στο νερό και ικανό για τη βαφή πρώτων υλών της υφαντουργίας . Με το αζώχρωμα αυτό θα ασχοληθούμεστη παρούσα μελέτη.

Επιπτώσεις διάθεσης χρωστικών ουσιών

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σημαντικές ποσότητες χρωστικών ουσιών περνούν κατά την παραγωγική διαδικασία στα υγρά απόβλητα των μονάδων και ένα μεγάλο μέρος τους απορρίπτεται απευθείας στο περιβάλλον. Εκτιμάται ότι περίπου το 15% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων απελευθερώνεται στη σύνθεση και στην επεξεργασία τους. Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε μια ποσότητα 128 tn/ημέρα

παγκοσμίως . Η διάθεση των χρωστικών με τα υγρά απόβλητα αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τους εξής λόγους:

(α) αυξάνει το οργανικό φορτίο των αποβλήτων

(β) υποβαθμίζει αισθητικά τον αποδέκτη καθώς τα χρώματα, από τη φύση τους, είναι ορατά σε υψηλό βαθμό. Αυτό σημαίνει ότι ακόμα και απορρίψεις χρωστικών σε μικρές ποσότητες (κάτω από 1 ppm) μπορούν να προκαλέσουν ασυνήθιστο χρωματισμό των επιφανειακών νερών

(γ) επηρεάζει τη διερχόμενη ακτινοβολία και, επομένως, εμποδίζει τη φωτοσύνθεση σε ένα φυσικό αποδέκτη διαταράσσοντας την τροφική αλυσίδα

(δ) σε υψηλές συγκεντρώσεις οι χρωστικές μπορούν να προκαλέσουν έντονες και/ή μακροχρόνιες επιδράσεις στους εκτιθέμενους υδρόβιους οργανισμούς ακόμη και τοξικότητα στα ψάρια και στους μικροοργανισμούς. Οι παραπάνω λόγοι επιβάλλουν την μείωση των συγκεντρώσεων των χρωστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα, πριν αυτά διατεθούν στους υδάτινους αποδέκτες.

▼ Όρια εκπομπής χρωστικών ουσιών

Όσον αφορά τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των χρωστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα, δεν υπάρχουν καθορισμένα όρια από την Ευρωπαϊκή Ένωση αλλά κάθε χώρα έχει θεσπίσει κάποια όρια ανάλογα με τον τελικό αποδέκτη των 12 αποβλήτων. Απουσία τοξικότητας, το πρόβλημα στο σύνολό του είναι αισθητικό. Το φάσμα, επίσης, των χρωμάτων είναι τόσο μεγάλο έτσι ώστε να είναι δύσκολο με ένα όριο συγκέντρωσης να συμπεριληφθούν όλες οι χρωστικές ουσίες.

▼ Μέθοδοι απομάκρυνσης χρωστικών ουσιών από υγρά απόβλητα

Για την απομάκρυνση του χρώματος έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: φυσικές, βιολογικές και χημικές.

Οι *φυσικές μέθοδοι* επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η διήθηση με μεμβράνες, η κροκίδωση-καθίζηση, κ.ά. Οι μέθοδοι αυτές έχουν συνήθως υψηλό λειτουργικό κόστος και, αν και απομακρύνουν ικανοποιητικά το χρώμα, προκαλούν μεγάλη παραγωγή λάσπης και προβλήματα διάθεσής τους . Συνεπώς, από μόνες τους δεν κρίνονται ικανοποιητικές, διότι κατά ένα μεγάλο μέρος απλώς μεταφέρουν τους ρύπους από τη μια φάση στην άλλη, χωρίς όμως την πλήρη καταστροφή τους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δευτερογενούς ρύπανσης. Για παράδειγμα, μια μελέτη που έγινε πάνω σε πραγματικό απόβλητο υφαντουργίας, χρησιμοποιώντας θεϊκό αλουμίνιο για θρόμβωση, έδειξε ότι η απομάκρυνση χρώματος δεν ήταν μεγαλύτερη από 50% .

Οι *βιολογικές μέθοδοι* διακρίνονται σε *αερόβιες* και *αναερόβιες* διεργασίες. Οι μέθοδοι αυτές προτιμούνται καθώς είναι περισσότερο “φιλικές” προς το περιβάλλον, έχουν χαμηλό κόστος λειτουργίας και δεν απαιτούν την προσθήκη χημικών. Είναι, όμως, αναμενόμενο ότι οι περισσότερες μελέτες βιολογικής διάσπασης δίνουν αρνητικά αποτελέσματα, καθώς τα χρώματα είναι σκόπιμα κατασκευασμένα έτσι ώστε να αντιστέκονται σε τέτοιου είδους διάσπαση . Για παράδειγμα, ανάμεσα σε περισσότερα από 100 αζωχρώματα που έχουν δοκιμαστεί, μόνον λίγα διασπάστηκαν αερόβια. Ο βαθμός σταθερότητας των αζωχρωμάτων κάτω από αερόβιες συνθήκες είναι ανάλογος της πολυπλοκότητας της δομής του μορίου . Κάτω από αναερόβιες συνθήκες, όμως, πολλά βακτήρια διασπούν τον πολύ ηλεκτρονιόφιλο αζωδεσμό στο μόριο του χρώματος και παράγουν άχρωμες αρωματικές αμίνες. Αυτές οι αμίνες είναι

σταθερές σε περαιτέρω αναερόβια αποδόμηση και μπορούν να είναι τοξικές και μεταλλακτικές στον έμβιο πληθυσμό .

Οι παραπάνω μέθοδοι επεξεργασίας, με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους, συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα. Είναι φανερό ότι, για κάθε μια από τις φυσικές και βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας, υπάρχουν περιορισμοί στη χρήση τους που αφορούν είτε την εφαρμογή τους, είτε την απόδοσή τους, είτε το κόστος τους.

Η πλήρης καταστροφή (οξειδωση) των χρωμάτων μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση *χημικών μεθόδων οξειδωσης* που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές στα πλέον ακίνδυνα μόρια (π.χ. CO₂, H₂O, ανόργανα άλατα) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία και μπορούν να βιοαποδομηθούν ευκολότερα.

Η χρήση του χλωρίου ή και του υποχλωριώδους νατρίου (NaOC_l), ως οξειδωτικού και απολυμαντικού, είναι γνωστή λόγω της ευρείας χρήσης του στην επεξεργασία του πόσιμου ύδατος. Αποτελεί ένα φθινό και πολύ αποτελεσματικό μέσο, το οποίο όμως παρουσιάζει σοβαρά μειονεκτήματα λόγω της δημιουργίας χλωριωμένων οργανικών παραγώγων, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν μεγαλύτερο κίνδυνο (καρκινογόνα, μεταλλαξιγόνα) σε σχέση με τους πρωτογενείς ρύπους. Επιπλέον, μειονέκτημα της χρήσης ου χλωρίου αποτελεί και η αύξηση της αλατότητας των υδάτων που προκαλείται από την απελευθέρωση Cl⁻ .

Για την καταστροφή των μη-βιοαποδομήσιμων ή/και τοξικών οργανικών ρύπων έχουν αναπτυχθεί, τα τελευταία χρόνια, εναλλακτικές τεχνολογίες γνωστές ως *Εξελιγμένες Μέθοδοι Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs)*. Με τον όρο αυτό εννοούνται, ως επί το πλείστον, εκείνες οι μέθοδοι οι οποίες περιλαμβάνουν χημική κατεργασία με οξειδωτικές ενώσεις ($3 2 2 O, H O$) ή/και χρήση καταλυτών π.χ. TiO₂) παρουσία ή απουσία πηγής ακτινοβολίας (π.χ. UV). Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στο σχηματισμό πολύ ενεργών οξειδωτικών ριζών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (OH•). Οι ρίζες υδροξυλίου έχουν πολύ μεγάλη οξειδωτική ικανότητα (αναγωγικό δυναμικό =2.8 V) και μπορούν να προσβάλλουν μη-εκλεκτικά μια μεγάλη σειρά οργανικών ενώσεων και με σταθερές ρυθμούς που κυμαίνονται μεταξύ 106 και 1010 M⁻¹ s⁻¹ . Οι αντιδράσεις, με τις οποίες οι ρίζες υδροξυλίου προσβάλλουν τα οργανικά μόρια, περιλαμβάνουν απόσπαση υδρογόνου, ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη, μεταφορά ηλεκτρονίου και αντιδράσεις ριζών. Πρόσθετες AOPs περιλαμβάνουν: το αντιδραστήριο Fenton (2+ 2 2 H O / Fe), η φωτοβοηθούμενη αντίδραση Fenton και η ακτινοβολία με δέσμη επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων και με γ-φωτόνια. Επίσης, επεξεργασία με υπερήχους ή/και με H₂ O₂ μπορούν να θεωρηθούν AOPs .

Πίνακας 4.2

Πίνακας

Φυσικές και βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης χρώματος
Πίνακας Οξειδωτικές ρίζες που δημιουργούνται από AOPs, σε κανονικές θερμοκρασίες.

Μέθοδοι (AOPs)	Δημιουργούμενες ρίζες	
οζονισμός	$OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}, O_3^{\bullet-}, HO_3^{\bullet}$	του
O_3 / H_2O_2	$OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}, O_3^{\bullet-}, HO_3^{\bullet}$	πιθανότητα
O_3 / UV	OH^{\bullet}	
H_2O_2 / UV	$OH^{\bullet}, HO_2^{\bullet}$	
φωτοκαταλυτική οξείδωση	$OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}$	
φωτο-αντίδραση Fenton	OH^{\bullet}	των Acid
αντιδραστήριο Fenton	OH^{\bullet}	
ακτινοβολία με επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια	$OH^{\bullet}, H^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}$	έγχρωμης
γ-ακτινοβολία	$OH^{\bullet}, H^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}$	
υπέρηχος	$OH^{\bullet}, H^{\bullet}, HO_2^{\bullet}$	χρώματος
υπέρηχος / H_2O_2	OH^{\bullet}	ματισμού

Αναερόβια αποδόμηση	Καλή απομάκρυνση χρώματος Μικρός όγκος λάσπης	Παραγωγή αρωματικών αμινών (καρκινογόνες, μεταλλακτικές)
---------------------	--	--

Πίνακας 4.3

Φυσικές και βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης χρώματος
Πίνακας Οξειδωτικές ρίζες που δημιουργούνται από AOPs, σε κανονικές θερμοκρασίες.

Μέθοδοι (AOPs)	Δημιουργούμενες ρίζες
οζονισμός	$OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}, O_3^{\bullet-}, HO_3^{\bullet}$
O_3 / H_2O_2	$OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}, O_3^{\bullet-}, HO_3^{\bullet}$
O_3 / UV	OH^{\bullet}
H_2O_2 / UV	$OH^{\bullet}, HO_2^{\bullet}$
φωτοκαταλυτική οξείδωση	$OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}$
φωτο-αντίδραση Fenton	OH^{\bullet}
αντιδραστήριο Fenton	OH^{\bullet}
ακτινοβολία με επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια	$OH^{\bullet}, H^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}$
γ-ακτινοβολία	$OH^{\bullet}, H^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}$
υπέρηχος	$OH^{\bullet}, H^{\bullet}, HO_2^{\bullet}$
υπέρηχος / H_2O_2	OH^{\bullet}

Πίνακας 4.4

Οι τεχνολογίες που περιλαμβάνει ο όρος AOPs αποτελούν ελπιδοφόρες εναλλακτικές λύσεις, αφού '83 έχει αποδειχθεί ότι μέσω αυτών είναι δυνατή ακόμα και η πλήρης καταστροφή πολλών οργανικών ρύπων χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Επίσης, οι τεχνολογίες αυτές έχουν εφαρμοστεί με 15 επιτυχία για την αποικοδόμηση διάφορων εμπορικών χρωμάτων. Μια μικρή ανασκόπηση στη βιβλιογραφία δείχνει ότι η χρήση O_3 (οζονισμός) αφήνει το απόβλητο χωρίς χρώμα και με χαμηλό COD κατάλληλο για την απορροή του σε φυσικό υδάτινο αποδέκτη. Ο συνδυασμός του με UV ακτινοβολία ή και H_2O_2 είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των ρυθμών μείωσης του COD και του TOC.

✓ Σύγκριση των χημικών μεθόδων απομάκρυνσης των χρωστικών

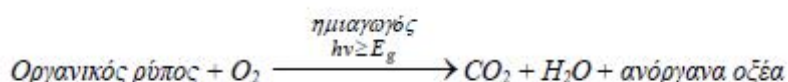
Οι χημικές μέθοδοι που εξετάστηκαν παραπάνω έχουν το σημαντικό πλεονέκτημα τόσο της καταστροφής της χρωμοφόρας ομάδας των χρωμάτων, δηλαδή τόσο του αποχρωματισμού των χρωστικών ενώσεων, όσο και της πλήρους οξειδωσης του οργανικού φορτίου τους σχηματίζοντας διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανα ιόντα. Επίσης, έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι υπερβολικά γρήγορες και συνεπώς, μειώνουν το κόστος εξοπλισμού και εγκαταστάσεων. Το ζήτημα είναι, λοιπόν, ποιο είναι το κόστος των χημικών που χρησιμοποιούνται για την εκάστοτε κατεργασία. Ο συλλογισμός που έγινε από τον T.G. Southern είναι ο ακόλουθος: Η εξέταση των αποβλήτων υφαντουργίας δίνει μια μέση τιμή COD στην περιοχή των 100 mg/L (ή TOC στην περιοχή των 2000 mg/L) και απαιτεί 8000 mg/L όζοντος ή περίπου 19 mL υπεροξειδίου του υδρογόνου (30%) ανά λίτρο. Υποθέτοντας ότι το κόστος του οξειδωτικού είναι περίπου £500 ανά τόνο για το υπεροξείδιο και για 100% ωφέλιμη κατεργασία, τότε το κόστος μόνο του υπεροξειδίου φτάνει τα £9.50 m⁻³. Το κόστος του όζοντος αναμένεται να είναι τουλάχιστον 25% υψηλότερο. Αυτά τα στοιχεία δείχνουν καθαρά ότι η πλήρης χημική οξείδωση, χρησιμοποιώντας οποιοδήποτε από τα παραπάνω χημικά (O_3 και H_2O_2), δεν είναι οικονομικά εφικτή. Μεγάλο ενεργειακό κόστος απαιτείται επίσης και για το σύστημα υπερήχων.

Εναλλακτική τεχνολογία αποτελεί η ετερογενής φωτοκατάλυση με χρήση TiO_2 και ηλιακής ακτινοβολίας. Η χρήση ακτινοβολίας UV είναι αποτελεσματική, αλλά ανεβάζει πολύ το ενεργειακό κόστος. Πράγματι, η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι ιδιαίτερα ελκυστική, αφού χρησιμοποιεί αέρα (οξυγόνο) σαν οξειδωτικό, αντί για O_3 και H_2O_2 , για την διάσπαση των οργανικών ρύπων σε υγρά και αέρια απόβλητα. Επιπροσθέτως, η διεργασία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (συνήθως περιβάλλοντος) και οδηγεί στην πλήρη εξουδετέρωση των οργανικών ρύπων προς CO_2 , χωρίς σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δυνατότητα χρήσης περιβαλλοντικά φιλικών φωτοκαταλυτών, συνήθως TiO_2 , που είναι ευρέως διαθέσιμοι, φθινοί, μη-τοξικοί και παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα, άριστη οπτική διαπερατότητα, υψηλό δείκτη διάθλασης και χημική σταθερότητα. Επιπλέον, τα σωματίδια του ημιαγωγού ανακτώνται με διήθηση ή φυγοκέντρηση ή όταν ακινητοποιούνται σε κατάλληλο αντιδραστήρα διατηρούν μεγάλο μέρος από την αρχική τους δραστηριότητα μετά από επαναληπτικούς καταλυτικούς κύκλους. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυνατότητα χρήσης της πλέον ιδανικής πηγής ενέργειας, της ηλιακής ακτινοβολίας, που είναι ελεύθερη και μη-εξαντλήσιμη.

✓ Εφαρμογή της μεθόδου της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την οξείδωση οργανικών ρύπων

Η δυνατότητα εφαρμογής της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με χρήση ημιαγωγών για τη μετατροπή δραστικών ομάδων οργανικών ενώσεων έχει πρόσφατα ανασκοπηθεί. Οι αντιδράσεις που μπορούν να επιτευχθούν με τη μέθοδο αυτή μπορούν να ταξινομηθούν σε αυτές που περιλαμβάνουν οξειδώσεις και οξειδωτικές διασπάσεις, αναγωγές, ισομερισώσεις (γεωμετρικές και σθένους), υποκαταστάσεις, συμπυκνώσεις και πολυμερισμούς. Εκτεταμένη έρευνα πάνω στην ετερογενή φωτοκατάλυση έχει δείξει ότι πολλές τοξικές και βιολογικά σταθερές ενώσεις μπορούν να αποικοδομηθούν πλήρως προς CO_2 , H_2O , NO_3^- , ή άλλα οξείδια, ιόντα αλογόνων, φωσφορικά, κ.ά. με ακτινοβολούμενο αιώρημα TiO_2 σε νερό. Πλήρης οξειδωτική διάσπαση μπορεί μερικές φορές επίσης να πραγματοποιηθεί σε αιωρήματα αδρανών διαλυτών, αλλά η αποτελεσματικότητά πλήρους μετατροπής είναι συνήθως χαμηλότερη. Τέτοιοι διαλύτες χρησιμοποιούνται περισσότερο για εκλεκτικές οξειδώσεις οι οποίες διατηρούν το οργανικό τμήμα. Συχνά, η διάσπαση ξεκινά με μερική οξείδωση, και μηχανιστικές μελέτες σχετικές με την οξειδωτική φωτοδιάσπαση συχνά εστιάζονται στα αρχικά στάδια που εμπλέκουν την φωτο-οξυγόνωση, φωτοοξειδωτικές διασπάσεις, ή άλλες οξειδωτικές μετατροπές (ή μετασχηματισμούς) που λαμβάνουν χώρα μέσω ενδο-μετατροπών των δραστικών ομάδων.

Τα εργαστηριακά αποτελέσματα που πραγματοποιήθηκαν κατά διάρκεια μιας μελέτης δείχνουν ότι οι περισσότεροι ρύποι που απαντώνται σε υδατικά διαλύματα μπορούν να αποδομηθούν με τη χρήση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης και μια αποτίμηση της αποικοδόμησης παρουσιάζεται στον πίνακα που ακολουθεί. Η διαδικασία αυτή μπορεί να συνοψιστεί ως εξής :



Πίνακας 4.5

Κατάλογος οργανικών ρύπων που αποδομούνται σε υδατικά διαλύματα με φωτοκαταλυτικές μεθόδους.

Τάξη οργανικών ενώσεων	Παραδείγματα
αλκάνια	ισοβουτάνιο, πεντάνιο, επτάνιο, κυκλοεξάνιο, παραφίνες
αλογονοαλκάνια	μονο-, δι-, τρι-, και τετραχλωρομεθάνιο, τριβρωμοαιθάνιο, 1,1,1-τριφθορο-2,2,2-τριχλωροαιθάνιο
αλειφατικές αλκοόλες	μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη, γλυκόζη
αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα	μυρμηκικό, οξικό, προπανοϊκό, οξαλικό, βουτυρικό, μαμηλικό οξύ
αλκένια	προπένιο, κυκλοεξένιο
αλογονοαλκένια	1,2-διχλωροαιθυλένιο, 1,1,2-τριχλωροαιθυλένιο
αρωματικά	βενζόλιο, ναφθαλίνιο
αλογονοαρωματικά	χλωροβενζόλιο, 1,2-διχλωροβενζόλιο
νιτροαλογονοαρωματικά	διχλωρονιτροβενζόλιο
φαινολικές ενώσεις	φαινόλη, υδροκινόνη, κατεχόλη, μεθυλική κατεχόλη, resorcinol, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -κρεσόλη, νιτροφαινόλη
αλογονοφαινόλες	2-, 3-, 4-χλωροφαινόλη, πενταχλωροφαινόλη, 4-φθοροφαινόλη
αμιδία	βενζαμίδιο
αρωματικά καρβοξυλικά οξέα	βενζοϊκό, 4-αμινοβενζοϊκό, φθαλικό, σαλικυλικό, <i>m</i> -, <i>p</i> -υδροξυλοβενζοϊκό, χλωρουδροξυλοβενζοϊκό, χλωροβενζοϊκό οξύ
επιφανειοδραστικές ουσίες (surfactants)	πολυαιθυλενική γλυκόλη, τριμέθυλο φωσφορικό, δωδεκακυλοθειικό νάτριο, ...
ζιζανιοκτόνα	ατραζίνη, 2-4 D, ...
εντομοκτόνα	DDT, παραθειό, λινδάνιο, ...
χρώματα	μπλε του μεθυλένιου (methylene blue), ροδαμίνη Β (rhodamine B), methyl orange, ...

Αν και το ενδιαφέρον της έρευνας πάνω στην ετερογενή φωτοκατάλυση αυξάνεται συνεχώς, υπάρχουν μέχρι σήμερα λίγες μόνο εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας. Η πρώτη Ευρωπαϊκή βιομηχανικής κλίμακας ηλιακή φωτοκαταλυτική εγκατάσταση έχει πρόσφατα εγκατασταθεί με εμπορικά διαθέσιμους παραβολικούς συλλέκτες (CPCs) στο “*Plataforma Solar de Almería, PSA*” στην Ισπανία και επεξεργάζεται διάφορα τοξικές οργανικές ενώσεις, για παράδειγμα εντομοκτόνα (*pesticides*), αζωχρώματα, κ.ά.

Για να καθιερωθεί η ετερογενής φωτοκατάλυση ως μια εφαρμόσιμη τεχνολογία για τη βιομηχανική απολύμανση υδάτων, θα πρέπει η τεχνολογία αυτή να είναι ικανή να επεξεργάζεται ταυτόχρονα πολλά συστατικά σε ένα πολυσύνθετο μίγμα, αφού τα περισσότερα δείγματα αποβλήτων είναι πολυσύνθετα. Είναι επίσης αναγκαίο να μελετηθεί ο σχηματισμός και η διαδοχική εξάλειψη των ενδιάμεσων στη διαδικασία φωτοοξειδωσης. Σε όλες τις περιπτώσεις, πρέπει να ανιχνευτούν

ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα.



Οι παραβολικοί συλλέκτες (CPCs) που αναπτύχθηκαν για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

▼ Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) .

[1] Διδακτορική διατριβή Στυλίδη Μαρίας με θέμα << Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Αζωχρωμάτων από Βιομηχανικά Απόβλητα >> , υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών

✓ Οι VOCs (αέριες οργανικές ενώσεις)

Με τον όρο VOCs (Volatile Organic Compounds) βρίσκονται σε ένα σύνολο προϊόντων, όπως βαφές με βάση διαλύτη, τυπογραφικών μελανών, πολλά καταναλωτικά προϊόντα, οργανικοί διαλύτες και προϊόντα πετρελαίου. Εκτός από τα μηχανοκίνητα οχήματα, η χρήση αυτών των προϊόντων σε VOCs που περιέχουν απελευθερώνουν οργανικές ενώσεις που τελικά προκαλούν την ατμοσφαιρική ρύπανση και το νέφος .

Σύμφωνα λοιπόν με μελέτες οι VOCs παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του όζοντος και άλλων λεπτών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Κάτω από το φως του ήλιου, οι volatile



organic compounds αντιδρούν με τα οξείδια του αζώτου που εκπέμπονται κυρίως από τα οχήματα, από μονάδες ηλεκτροπαραγωγής και βιομηχανικές δραστηριότητες για να σχηματίσουν το όζον, το οποίο με τη σειρά του βοηθά το σχηματισμό των λεπτών σωματιδίων. Η συσσώρευση του όζοντος, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία λεπτών σωματιδίων αλλά και άλλων αερίων ρύπων αποτελέσματα στο νέφος που μειώνει την ορατότητα .

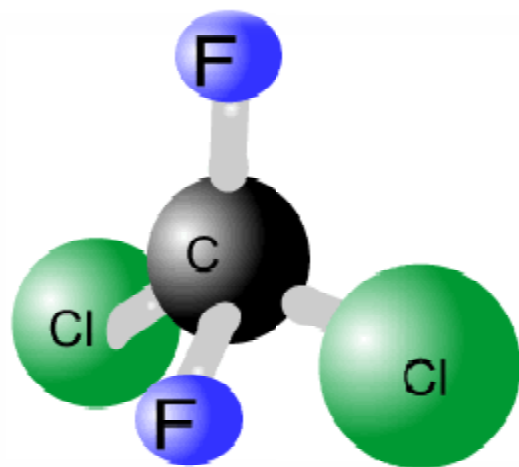


✓ Γιατί πρέπει να μας ανησυχούν οι VOCs :

Οι VOCs είναι οι πρόδρομες ουσίες για τον σχηματισμό του όζοντος στην στρατόσφαιρα και τα σωματίδια αυτά αποτελούν τα κύρια συστατικά της αιθαλομίχλης. Το νέφος αυτό μπορεί να προκαλέσει ένα σύνολο προβλημάτων στον ανθρώπινο οργανισμό .Σε περιόδους έξαρσης της αιθαλομίχλης τα ινστιτούτα περιβάλλοντος αλλά και τα υπουργεία υγείας ειδοποιούν τις ευάλωτες ομάδες να προστατευτούν . Αυτές οι ομάδες μπορεί να είναι οι ηλικιωμένοι , οι έγκυες , τα άτομα με καρδιακά και αναπνευστικά προβλήματα αλλά και άτομα μικρής ηλικίας των οποίων οι πνεύμονες είναι σε ανάπτυξη . Επίσης προειδοποιούν και τα άτομα που εκτίθενται σε περιοχές με μεγάλο δείκτη αιθαλομίχλης να χρησιμοποιούν μέσα προστασίας .

✓ Οι χλωροφθοράνθρακες και γλωράνθρακες

Οι χλωροφθορανθράκες (CFC) είναι μια οργανική ένωση που περιέχει μόνο άνθρακα , χλώριο , και φθόριο, τα οποία παράγονται ως ένα πτητικό παράγωγο του μεθανίου ,αιθανίου και προπανίου . Είναι επίσης γνωστό από την DuPont επωνυμία φρέον . Η πιο κοινή αντιπρόσωπος είναι διχλωροδιφθορομεθάνιο (R-12 ή Freon-12). Πολλοί CFCs έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως ψυκτικά , προωθητικά (σε εφαρμογές αεροζόλ), και διαλύτες. Επειδή οι CFC συμβάλλουν στην καταστροφή του όζοντος στην ανώτερη ατμόσφαιρα , η κατασκευή αυτών των ενώσεων έχει εξαιρεθεί, βάσει του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ , και αντικαθίστανται με άλλα προϊόντα, όπως οι υδροφθοράνθρακες (HFC) .



✓ Δομή και ιδιότητες

Επειδή τα άτομα φθορίου και χλωρίου διαφέρουν κατά πολύ σε μέγεθος και πραγματική επιβάρυνση από υδρογόνο και από την άλλη, οι CFCs μεθάνιο προερχόμενο αποκλίνουν από τέλεια τετραεδρική συμμετρία.

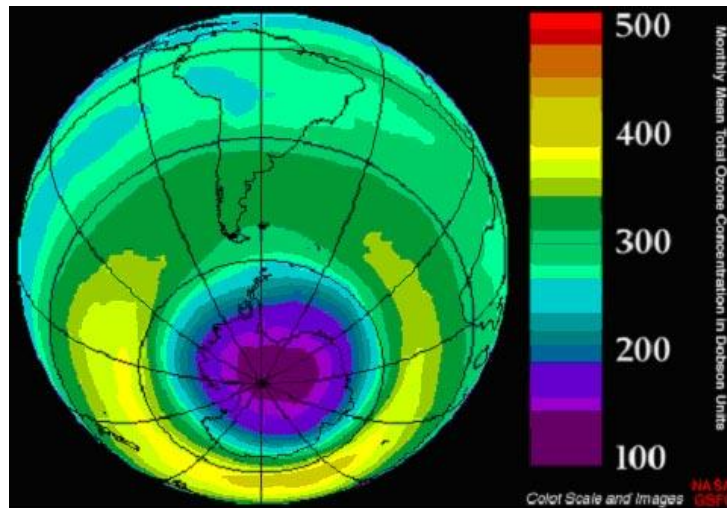
Οι φυσικές ιδιότητες των CFC και HCFC είναι συντονίσιμα από αλλαγές στον αριθμό και την ταυτότητα των αλογόνου άτομα. Σε γενικές γραμμές είναι ευμετάβλητες, αλλά σε μικρότερο βαθμό από ό, τι η μητρική τους αλκάνια. Η μειωμένη μεταβλητότητα αποδίδεται στο μοριακό πολικότητα που προκαλείται από τα αλογονίδια , η οποία επάγει διαμοριακών

αλληλεπιδράσεων. Έτσι, το μεθάνιο βράζει στους $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ οι fluoromethanes βράζουν μεταξύ $-51,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CF_2H_2) και $-128\text{ }^{\circ}\text{C}$ (CF_4). Τα CFCs εξακολουθούν να έχουν υψηλότερα σημεία βρασμού επειδή το χλωρίδιο είναι ακόμη πιο πολωμένο από φθόριο. Λόγω της πολικότητας τους, οι CFC είναι χρήσιμοι διαλύτες, και τα σημεία βρασμού τους τα καθιστούν κατάλληλα ως ψυκτικά. Οι CFC είναι πολύ λιγότερο εύφλεκτα από το μεθάνιο, εν μέρει επειδή περιέχουν λιγότερα ομόλογα CH και εν μέρει επειδή, στην περίπτωση των χλωριδίων και βρωμίδια, τα αλογονίδια απελευθερώνονται σβέση τις ελεύθερες ρίζες που τροφοδοτούν τις φλόγες

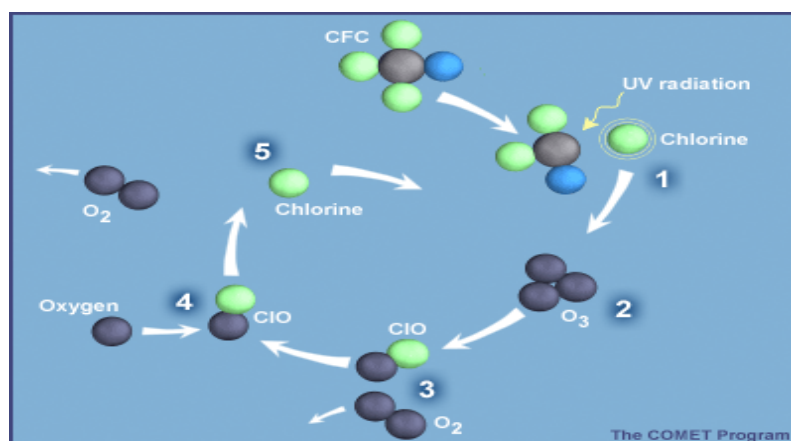
▼ Η τρύπα του όζοντος

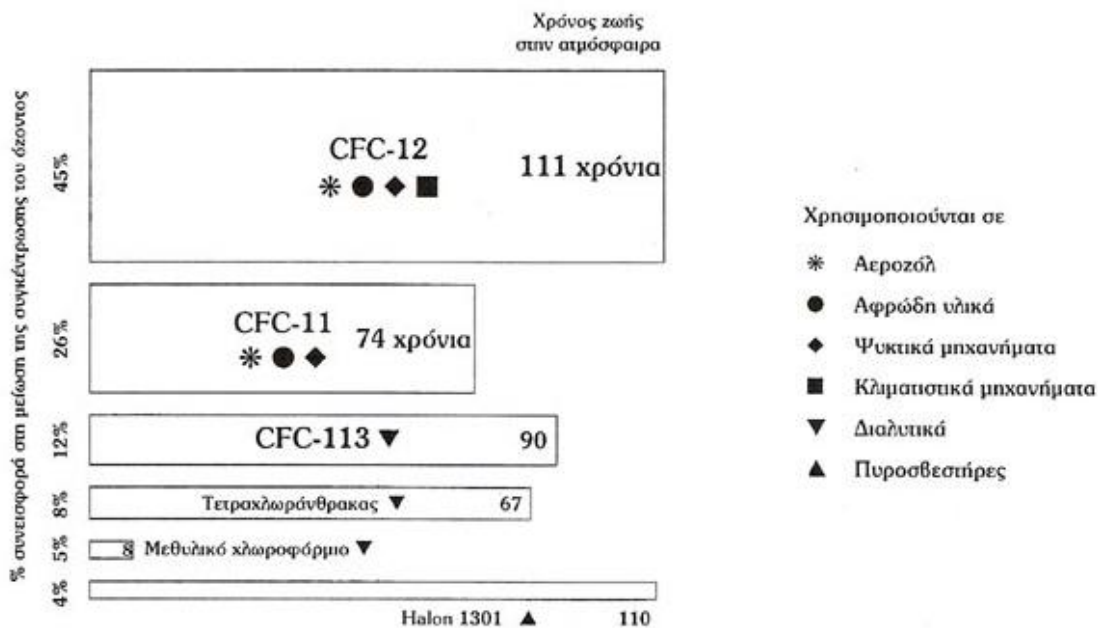
Τρύπα του όζοντος ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο το στρώμα του όζοντος που βρίσκεται στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας (στρατόσφαιρα) της γης μειώνεται σε πάχος πάνω από την Ανταρκτική. Επειδή το λεπτότερο σημείο του είναι πάνω από το Νότιο Πόλο, η μείωση του πάχους του στρώματος έχει ως αποτέλεσμα την ονομαζόμενη "τρύπα" στο στρώμα του όζοντος. Λόγω του ότι το όζον (αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου, τριατομικό οξυγόνο, O_3) προστατεύει από την ηλιακή ακτινοβολία, απορροφώντας σημαντικό τμήμα της υπεριώδους, η δημιουργία της τρύπας του όζοντος έχει αρνητικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία. Επίσης αυξάνει την θερμοκρασία στον πλανήτη και συμβάλει αρνητικά στο λιώσιμο των πάγων. Το φαινόμενο αυτό θεωρείται πως δημιουργήθηκε από υπερβολική χρήση χλωροφθορανθράκων (CFC) που χρησιμοποιούνταν ευρέως ως προωθητικά αέρια και σε ψυκτικές συσκευές όπως τα κλιματιστικά. Στην επέκτασή του επίσης συμβάλλουν τόσο τα καυσαέρια (από την κυκλοφορία των οχημάτων) όσο και τα αέρια απόβλητα των εργοστασίων.

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 οι επιστήμονες έδειξαν ότι το στρώμα του όζοντος μπορεί να μειωθεί δραστικά από ανθρώπινες παρεμβάσεις. Κατά τα επόμενα χρόνια όλες οι μετρήσεις ήταν ενδεικτικές μιας γενικευμένης μείωσης του όζοντος στη στρατόσφαιρα. Το 1985 καταγράφηκε η εκτεταμένη μείωση του στρώματος του όζοντος, ιδιαίτερα κατά τους ανοιξιάτικους (του νότιου ημισφαιρίου) μήνες, στην περιοχή της Ανταρκτικής. Η έκταση μάλιστα της «τρύπας του όζοντος», όπως έχει αποκληθεί, στη συγκεκριμένη περιοχή το 1987 ήταν ήδη μεγαλύτερη από την έκταση της Ευρώπης (Σχήμα). Η «τρύπα του όζοντος» οφείλεται κυρίως στη δράση κάποιων χημικών ουσιών που λέγονται χλωροφθοράνθρακες (CFC's), γνωστών και ως φρέον. Οι χλωροφθοράνθρακες είναι μια οικογένεια προϊόντων της χημικής βιομηχανίας που δημιουργήθηκαν τη δεκαετία του 1930. Επειδή είναι άχρωμοι, άγευστοι, μη τοξικοί, έχουν μεγάλη χημική σταθερότητα, είναι φθηνοί στην παραγωγή τους και εύκολοι στην αποθήκευσή τους θεωρήθηκαν ιδανικές ουσίες για πολλές εφαρμογές και χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα: ως προωθητικά αέρια στα αεροζόλ, ως ψυκτικό μέσο σε ψυγεία, ψυκτικές εγκαταστάσεις, σε συστήματα κλιματισμού, ως διαλυτικά, καθώς και για την παραγωγή πολλών αφρωδών συνθετικών προϊόντων από τους πυροσβεστήρες μέχρι τα μονωτικά υλικά των οικοδομών ή τις πλαστικές συσκευασίες.



Λόγω της χημικής τους σταθερότητας έχουν μεγάλο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα και ακολουθώντας τις κινήσεις των αερίων μαζών μεταφέρονται στη στρατόσφαιρα. Εκεί η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία διασπά τα μόρια των χλωροφθορανθράκων απελευθερώνοντας χλώριο το οποίο είναι υπεύθυνο για την καταστροφή του όζοντος (Σχήμα 1β). Εκτός από τα CFC's και άλλες χημικές ουσίες οι οποίες εμπεριέχουν χλώριο όπως ο τετραχλωράνθρακας και το μεθυλοχλωροφόρμιο συνεισφέρουν στην αύξηση της περιεκτικότητας του χλωρίου στην ατμόσφαιρα και τη μείωση του όζοντος (Σχήμα 1γ). Όταν το όζον μειώνεται στη στρατόσφαιρα αυξάνεται το ποσό της υπεριώδους ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της Γης με σοβαρές επιπτώσεις σ' όλους τους οργανισμούς: αύξηση των ποσοστών του καρκίνου του δέρματος και του καταρράκτη των ματιών στον άνθρωπο και τα ζώα, εξασθένιση του ανοσοποιητικού συστήματος του ανθρώπου, μείωση της αυξητικής ικανότητας των φυτών και της απόδοσης των καλλιεργειών, αναστολή της αύξησης του φυτοπλαγκτού.



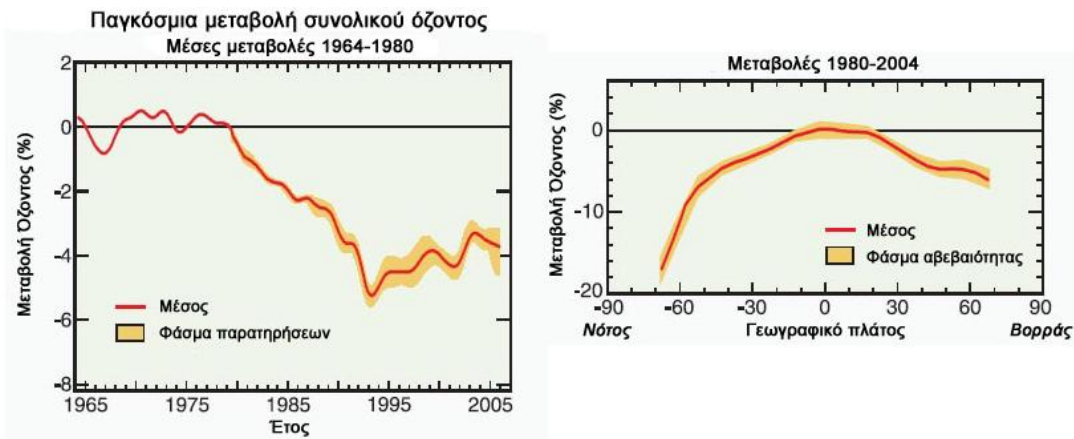


Οι πιο κοινές χημικές ουσίες που προκαλούν
μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος στην ατμόσφαιρα

✓ Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ

Το 1987 εκπρόσωποι 50 κρατών, υπό την αιγίδα του Ο.Η.Ε., κατέληξαν σε συμφωνία (*Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ*) στην οποία προβλεπόταν μείωση της παραγωγής CFC's μέχρι το 1999 στα 50% του επιπέδου παραγωγής του 1986. Εν τω μεταξύ κάτω από την πίεση αυτών που υποστηρίζουν δραστικότερα μέτρα υπήρξαν αναθεωρήσεις στο πρωτόκολλο του Μόντρεαλ (Λονδίνο, 1990, Κοπεγχάγη, 1992, Βιέννη, 1995, Μόντρεαλ, 1997, Πεκίνο, 1999). Η τελευταία αναθεώρηση αποσκοπούσε στο πάγωμα της παραγωγής υδροχλωροφθορανθράκων (HCFC's - που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ως υποκατάστατα των CFC's) έως το 2004 στις αναπτυγμένες χώρες, έως το 2016 στις αναπτυσσόμενες χώρες, καθώς και στην απαγόρευση της εμπορίας τους με τα μη συμβαλλόμενα στο πρωτόκολλο μέρη. Στόχευε επίσης στην απαγόρευση του βρωμοχλωρομεθανίου, που πρόσφατα προσδιορίστηκε ως ουσία που καταστρέφει το στρώμα του όζοντος. Επέβαλε την υποβολή έκθεσης σχετικά με τις ποσότητες βρωμιούχου μεθυλίου που χρησιμοποιούνται για λόγους υγειονομικής απομόνωσης και προετοιμασίας της αποστολής φορτίου. Οι αναθεωρήσεις αυτές προσαρμόζονται στα αποτελέσματα των μετρήσεων και ερευνών που διεξάγει μια διεθνής επιτροπή στην οποία συμμετέχουν επιστήμονες από όλο τον κόσμο. Η επιτροπή αυτή εκδίδει σε τακτά διαστήματα μια έκθεση (Scientific Assessment of Ozone Depletion) στην οποία παρουσιάζεται η εξέλιξη του φαινομένου.

Οι συστάσεις του πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ και των σχετικών αναθεωρήσεών του είχαν ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της παραγωγής των CFC's, των HCFC's αλλά και των υπολοίπων ουσιών που συμβάλλουν στην αραίωση του στρώματος του όζοντος. Κατ' επέκταση, διαπιστώθηκε περιορισμός του φαινομένου (Σχήμα 20). Ωστόσο το φαινόμενο της αραίωσης του στρώματος του όζοντος θα εξακολουθήσει να υφίσταται κατά τις προσεχείς δεκαετίες εξαιτίας της χημικής σταθερότητας και της συνεχιζόμενης μετακίνησης στη στρατόσφαιρα των CFC's και των υπολοίπων ουσιών που υπάρχουν ήδη στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας.



✓ Το φαινόμενο του θερμοκηπίου

Η δημιουργία του φαινομένου

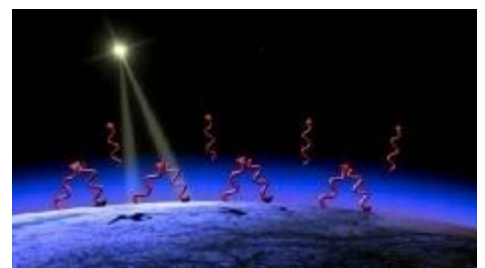
Μερικά αέρια, κυρίως το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και οι υδρατμοί, αλλά και το μεθάνιο (CH_4), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και οι χλωροφθοράνθρακες (CFC), τα οποία ονομάζονται αέρια του θερμοκηπίου (*greenhouse gases*), επιτρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία (υπεριώδη και ορατή) να διέλθει από την ατμόσφαιρα πάνω στη Γη. Τα ίδια αέρια, όμως, απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία, η οποία εκπέμπεται από τη Γη προς το διάστημα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας της Γης. Τα αέρια του θερμοκηπίου παράγονται κυρίως από την καύση των ορυκτών καυσίμων.

✓ Τεχνολογίες μείωσης εκπομπών των VOCs

Η σημαντική συνεισφορά των VOCs στην ατμοσφαιρική ρύπανση, καθώς και οι σημαντικές επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία έχουν οδηγήσει, τα τελευταία χρόνια, σε σημαντικές προσπάθειες για την μείωση των εκπομπών των VOCs. Ο καλύτερος τρόπος για να επιτευχθεί αυτή η μείωση θα ήταν ο περιορισμός της παραγωγής τους κατά την διάρκεια της διεργασίας, ένα πράγμα που απαιτεί την βελτίωση ή, πολλές φορές, τον επανασχεδιασμό της διεργασίας. Πρακτικά, όμως είναι πολύ δύσκολο να γίνει επανασχεδιασμός της διεργασίας (για οικονομικούς λόγους) και δεν είναι πάντοτε εύκολο να περιοριστεί ο σχηματισμός των ρύπων. Για αυτό το λόγο έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι για την επεξεργασία τους στην έξοδο των διάφορων διεργασιών (μετά από την παραγωγή τους).

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται πρακτικά για την μείωση των εκπομπών VOCs μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- A) αυτές που οδηγούν στην επανάκτηση των ρυπαντών
- B) και αυτές που οδηγούν στην καταστροφή τους.



Τεχνολογίες ανάκτησης VOC

Οι κυριότερες τεχνικές που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι :

1. Συμπύκνωση
2. Προσρόφηση σε κατάλληλο προσροφητικό υλικό
3. Τεχνικές απορρόφησης.

• Συμπύκνωση

Επιτυγχάνεται με ψύξη ή/ και συμπίεση του αερίου. Χρησιμοποιείται για μεγάλες συγκεντρώσεις (>5000 ppm) και υψηλούς ρυθμούς ροής με αποδόσεις 90 με 99% ανάλογα με τις τάσεις ατμών των οργανικών .

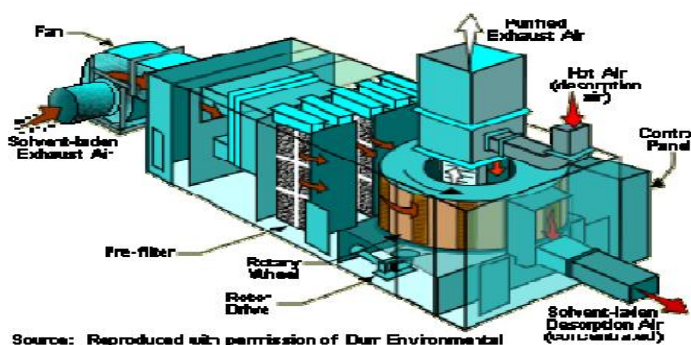
• Προσρόφηση

Χρησιμοποιείται σε 2 περιπτώσεις

- Ä Σε αερίο που περιέχει 1-3 οργανικά και συμφέρει οικονομικά η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίησή τους.
- Ä Σε αερίο που περιέχει μεγάλο αριθμό οργανικών και είναι σημαντική η προσυγκέντρωσή τους πριν την καύση

Το αερίο ψύχεται πριν μπει στο σύστημα προσρόφησης επειδή η προσρόφηση βελτιώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιείται συνήθως ο ενεργός άνθρακας ή οι ζεόλιθοι στην επιφάνεια των οποίων λαμβάνει χώρα ασθενής απορρόφηση των οργανικών ενώσεων. Όταν το προσροφητικό υλικό πλησιάζει τον κορεσμό σε οργανικό αέριο, το υπόστρωμα (κλίνη) απομονώνεται για να γίνει η εκρόφηση των οργανικών. Χρησιμοποιείται ατμός χαμηλής πίεσης ή ζεστό αέριο άζωτο για την απομάκρυνση των οργανικών και στην συνέχεια τα οργανικά ανακτούνται.

Η χρήση των συστημάτων προσρόφησης περιορίζεται από το μοριακό βάρος των οργανικών ενώσεων (50-200). Συγκεκριμένα, οι οργανικές ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος δεν απορροφούνται, ενώ αυτές με μεγάλο μοριακό βάρος απορροφούνται πολύ ισχυρά ώστε να είναι δύσκολη η απομάκρυνσή τους από το προσροφητικό υλικό κατά το κύκλο εκρόφησης. Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι το χαμηλό κόστος λειτουργίας γιατί δε χρησιμοποιείται καύσιμο. Το προσροφητικό σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση των VOCs με απόδοση από 95% μέχρι 98% ακόμα και 99% σε περιοχή συγκεντρώσεων VOCs μικρότερη από 10 ppm μέχρι περίπου 10,000 ppm.



Source: Reproduced with permission of Durr Environmental

Σύστημα Προσρόφησης «proconcentrator type»

Απορρόφηση

Η τεχνική απορρόφησης λειτουργεί αποτελεσματικά στην ανάκτηση VOCs παρόλο που είναι περισσότερο διαδεδομένη για την ανάκτηση ανόργανων ενώσεων (HCl, SO₂, CO₂, κ.α). Το απαέριο διοχετεύεται μέσα από ένα κατάλληλο διαλύτη στην υγρή φάση οδηγώντας στη μεταφορά οποιουδήποτε διαλυτού VOC στη φάση αυτή (scrubbing). Αυτή η μεταφορά ευνοείται από την αύξηση της επιφάνειας επαφής αερίου-υγρού και του χρόνου επαφής. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται πύργοι απορρόφησης με πληρωτικό υλικό και χρόνους επαφής μεγαλύτερος από 10 sec, επιτυγχάνοντας ποσοστά ανάκτησης VOC μέχρι 98%. Η απαίτηση όμως σε οργανικούς διαλύτες αλλά και η έλλειψη δεδομένων ισορροπίας αερίου-υγρού καθιστά δύσκολο το σχεδιασμό και την εφαρμοσιμότητα της τεχνικής αυτής .

Είναι φανερό ότι οι τεχνολογίες ανάκτησης VOC μεταθέτουν το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στη διάθεση. Η πιο σύγχρονη άποψη θέτει τον συνδυασμό τους με τεχνολογίες καταστροφής όπως έχει ήδη πραγματοποιηθεί με την τεχνική της 14 ρόφησης σε ενεργό άνθρακα για την προσυγκέντρωση των οργανικών που στέλνονται για καύση .

Τεχνολογίες καταστροφής VOC

Οι κυριότερες τεχνικές που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι η θερμική καύση, η καταλυτική καύση και η βιολογική οξείδωση.

Θερμική Καύση

Σε ένα θερμικό καυστήρα, το απαέριο που περιέχει VOC προθερμαίνεται σε θερμοκρασία < 350°C.. Οι θερμικοί καυστήρες επιτυγχάνουν 95%-99% καταστροφή VOCs με τυπικούς χρόνους παραμονής 0,5- 2 sec, ενώ η θερμοκρασία των καυσαερίων στο θάλαμο καύσης (περικλείεται από σειρές πυρίμαχου) είναι συνήθως 550 έως 1100°C.

Λόγω της μεγάλης απαίτησης σε καύσιμο (για θέρμανση του απαερίου) χρησιμοποιείται εναλλάκτης θερμότητας για να ανακτηθεί ένα μέρος από την απαιτούμενη θερμότητα (30-60%). Οι θερμικοί καυστήρες έχουν την ευρύτερη εφαρμοσιμότητα εν συγκρίσει με τις υπόλοιπες τεχνολογίες. Χρησιμοποιούνται σχεδόν για όλα τα VOCs και για μεγάλη περιοχή συγκεντρώσεων 10 – 30000 ppm. Σε υψηλές συγκεντρώσεις VOC (>10000 ppm) όπου κατά την καύση τους εκλύονται μεγάλα ποσά θερμότητας, η θερμική καύση είναι πλεονεκτικότερη όλων των άλλων τεχνικών.

▼ Κατάλυση VOCs

Γενικώς η καταλυτική οξείδωση είναι ευρέως γνωστή ως σημαντική βιομηχανική διεργασία. Μερικές σπουδαίες εφαρμογές της είναι στην μερική οξείδωση του αιθυλενίου και του προπυλενίου, στην αμοξείδωση του προπυλενίου προς ακρυλονιτρίλιο, στην παραγωγή μαλεϊκού ανυδρίτη και θειϊκού οξέος και στην πλήρη οξείδωση των υδρογονανθράκων στους καταλύτες των αυτοκινήτων. Η πλειοψηφία των καταλυτών που έχουν αναπτυχθεί για αντιδράσεις οξείδωσης αφορούν προϊόντα μερικής οξείδωσης όπως τα προαναφερθέντα. Οπωσδήποτε υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των αντιδράσεων αυτών και της πλήρους οξείδωσης των πολύ αραιών μιγμάτων VOCs σε αέρα. Η πλήρης οξείδωση προς CO₂ και H₂O είναι μια ανεπιθύμητη εξέλιξη σε διεργασίες μερικής οξείδωσης. Άλλες διαφορές

αποτελούν η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η θερμοκρασία, το είδος του καταλύτη και οι χημικές ιδιότητες της οξειδούμενης ένωσης. Τυπικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται σε καταλυτικές οξειδώσεις VOCs, παρατίθενται στον Πίνακα 5.A .

Πίνακας 5.A

Συνθήκες καταλυτικής οξείδωσης VOCs

Θερμοκρασία	25-400°C
Πίεση	1 Atm
Ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (S.V)	10^3 - 10^5 h ⁻¹
Συγκέντρωση VOC	10^2 - 10^3 ppm
Οξειδωτικό	O ₂ σε αέρα
Συγκέντρωση οξειδωτικού	21% κ.ο.


Οι καταλυτικές αντιδράσεις μερικής οξείδωσης με βιομηχανική εφαρμογή πραγματοποιούνται με υψηλές συγκεντρώσεις αντιδρώντων και σε θερμοκρασίες κυρίως πάνω από 400°C. Οι θερμοκρασίες αυτές απαιτούνται για την επίτευξη υψηλής ενεργότητας αλλά και υψηλής εκλεκτικότητας σε προϊόντα μερικής οξείδωσης στους καταλύτες που έχουν αναπτυχθεί για τις αντιδράσεις αυτές. Σε αντίθεση η οξείδωση VOCs λαμβάνει χώρα στην πράξη με συμμετοχή περισσότερων του ενός VOC σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στον αέρα (συνήθως <1000 ppm), με πολύ μεγάλη περίσσεια O₂ και σε θερμοκρασίες <400°C.

Για τις οξειδώσεις VOCs δηλαδή απαιτείται ένας υψηλής ενεργότητας μη εκλεκτικός καταλύτης σε αντίθεση με τις βιομηχανικώς εφαρμοζόμενες καταλυτικές οξειδώσεις. Επίσης, ο καταλύτης αυτός θα πρέπει να διατηρεί τις φυσικοχημικές του ιδιότητες σ' ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος και ν' αντέχει σε δηλητηριάσεις από ενώσεις που τυχόν περιέχουν As, P, S, αλογόνα ή βαριά μέταλλα.

Στην προηγούμενη ενότητα αναφέρθηκε ο πιο εμπορικά διαδεδομένος καταλυτικός καυστήρας, ο οποίος διαθέτει φλόγα για την προθέρμανση του απαερίου. Η παρουσία της φλόγας πιθανόν παίζει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της οξείδωσης οδηγώντας την αντίδραση από διαφορετικά "μονοπάτια" απ' ότι όταν ο καταλύτης ευρίσκεται μόνος του. Στην πρώτη περίπτωση η παρουσία της φλόγας είναι υπεύθυνη για ομογενείς αντιδράσεις και σχηματισμό ελευθέρων ριζών, διεργασία η οποία είναι εντελώς διαφορετική μηχανιστικά από την καταλυτική διεργασία όπου έχουμε τη δημιουργία ενεργοποιημένων συμπλοκών στην επιφάνεια του καταλύτη .

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται ο παρατηρούμενος ρυθμός ετερογενούς καταλυτικής οξείδωσης σε συνάρτηση της θερμοκρασίας, ο οποίος, όπως φαίνεται, ακολουθεί σιγμοειδή καμπύλη. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην καταλυτική επιφάνεια. Με ανύψωση της θερμοκρασίας ο αυξανόμενος ολικός ρυθμός παρουσιάζει “κάμψη” λόγω του ότι επηρεάζονται περιορισμοί στη μεταφορά των αντιδρώντων από την αέρια φάση στους πόρους του καταλύτη. Αντιθέτως με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας λαμβάνουν χώρα ομογενείς αντιδράσεις που οδηγούν σε δραματική αύξηση του παρατηρούμενου ρυθμού.

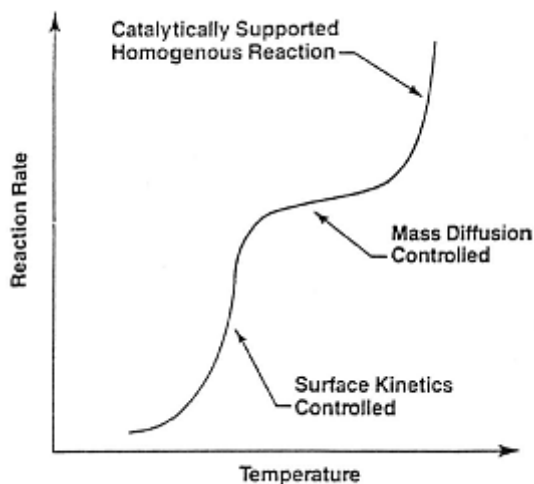
Σχήμα 5.1 Ρυθμός ετερογενούς καταλυτικής οξείδωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας

VOC	Χημικός τύπος	Προϊόντα πλήρους οξείδωσης
Μερκαπτάνες	R-SH	SO _x + H ₂ O + CO ₂
Αμίνες	R-NH ₂	NO _x + H ₂ O + CO ₂
Χλωριομένοι διαλύτες	R-Cl _x	HCl + H ₂ O + CO ₂
Αζωτούχοι δακτύλιοι		NO _x + H ₂ O + CO ₂

Πρέπει να σημειωθεί ότι αν η οξείδωση VOC δεν είναι πλήρης, υπάρχει πιθανότητα σχηματισμού ενδιάμεσης, μερικώς οξειδωμένης, ένωσης, πιο τοξικής από την αρχική. Για όλες τις αλκοόλες, τ' αρωματικά, τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, τις αλδεΐδες, τις κετόνες και τους εστέρες προϊόντα της πλήρους οξείδωσής τους αποτελούν το CO₂ και το H₂O. Υπάρχουν βέβαια VOCs από άλλες κατηγορίες οργανικών ενώσεων, που η οξείδωσή τους οδηγεί και σε επιπλέον προϊόντα όπως:

Σε τέτοιες περιπτώσεις απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του αεραρίου, όπως αναγωγή των NO_x ή απορρόφηση των SO_x και HCl (scrubbing).

▼ Καταλύτες και προτεινόμενοι μηχανισμοί



Οι εμπορικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την καύση VOC μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- Υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα
- Μεταλλικά οξείδια (Υποστηριγμένα ή μη)
- Μίγματα ευγενών μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων

Γενικά ο αριθμός των εργασιών που υπάρχει στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με την καταλυτική οξείδωση VOC είναι μικρός. Οι περισσότερες εργασίες αναφέρονται σε εκτιμήσεις καταλυτικής συμπεριφοράς

για ποικίλα VOCs με χρήση κυρίως οξειδικών καταλυτών.

Το μεγαλύτερο ποσοστό των εμπορικών καταλυτών ανήκει στην κατηγορία των μεταλλικών καταλυτών και αποτελείται από Pt ή Pd ή και τα δύο υποστηριγμένα σε φορείς αλούμινας (γ -Al₂O₃). Οι καταλύτες που διατίθενται εμπορικά έχουν τη μορφή είτε πελλετών είτε κεραμικού μονόλιθου.

a) *Ευγενή μέταλλα*

Στην καύση μη αλογονωμένων ενώσεων, οι μεταλλικοί καταλύτες εμφανίζουν μεγαλύτερη ενεργότητα από τους οξειδικούς καταλύτες και γι' αυτό προτιμώνται παρά το υψηλότερο κόστος τους επειδή συντελούν στη μείωση του λειτουργικού κόστους. Η απόδοση των μεταλλικών καταλυτών στην οξείδωση VOCs εξαρτάται σημαντικά από το είδος της οργανικής ένωσης. Στην πράξη, τα αέρια απόβλητα αποτελούνται από μίγμα οργανικών ενώσεων και στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η συμπεριφορά του καταλύτη δε μπορεί να προβλεφθεί a priori. Σύμφωνα με τους Tichenor et al. η γενικώς παρατηρούμενη σειρά καύσης VOCs από διαφορετικές κατηγορίες ενώσεων σε καταλύτη ευγενών μετάλλων Pt- Pd, είναι η ακόλουθη:

Πίνακας 5.B

Κατηγορία	Επίτευξη εξάλειψης
Αλκοόλες	Υψηλή
Cellosolives/Διοξάνη	
Αλδεΐδες	
Αρωματικά	
Κετόνες	
Εστέρες	
Αλκάνια	
Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες	Χαμηλή

Αν και οποιοδήποτε από τα ευγενή μέταλλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις οξείδωσης, μόνο ο Pt, το Pd και μερικά κράματα χρησιμοποιούνται στην πράξη εξ' αιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (π.χ. σε καταλυτική καύση, στους καταλύτες των αυτοκινήτων) οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν συσσωμάτωση, πτητικότητα και μη αντιστρεπτή οξείδωση των άλλων μετάλλων. Επιπρόσθετα, το υψηλό κόστος τους κάνει τη συχνή χρήση τους απαγορευτική. Αποτέλεσμα αυτόν είναι το μεγαλύτερο ποσοστό της έρευνας σε μεταλλικούς καταλύτες να έχει εστιαστεί σε Pt ή Pd ή και τα δύο μαζί. Τέτοιοι καταλύτες έχουν αποδείξει υψηλότερη ενεργότητα από οξειδικούς καταλύτες στην καύση άκυκλων υδρογονανθράκων με C₂-C₈.

Σε αρκετές περιπτώσεις ένας καταλύτης για καύση VOC περιγράφεται σαν ένας μεγάλων διαστάσεων καταλύτης αυτοκινήτου. Ο τελευταίος καταλύτης συνήθως αποτελείται από διμεταλλικό σύστημα Pt-Pd με την προσθήκη μικρής ποσότητας Rh. Τέτοιοι καταλύτες λειτουργούν κάτω από πολλαπλές και ταχέως μεταβαλλόμενες συνθήκες και πρέπει να είναι ενεργοί για αρκετές αντιδράσεις (οξείδωση CO, οξείδωση υδρογονανθράκων, αναγωγή NOX). Τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας είναι από 400-600°C και ταχύτητες χώρου αντιδραστήρα περίπου 150,000 h⁻¹. Το κυρίως μειονέκτημά τους είναι ότι δεν είναι

σχεδιασμένοι ν' αντέχουν σε δηλητηριάσεις κατά την οξείδωση απαερίων που περιέχουν VOCs από ποικίλες κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Ο ρόλος του Rh είναι στην αναγωγή NOX προς N₂, αλλά ο σχηματισμός NOX δε λαμβάνει χώρα στις χαμηλές θερμοκρασίες της καταλυτικής καύσης με αποτέλεσμα να μην απαιτείται η ύπαρξή του. Μικρή ποσότητα Rh έχει όμως παρατηρηθεί ότι λειτουργεί ως προωθητής σε καταλυτικές οξειδώσεις .

Το κυρίως μέταλλο που χρησιμοποιείται στις οξειδώσεις VOCs είναι Pt (λιγότερο το Pd) μιας και έχει υψηλότερη ενεργότητα στην οξείδωση υδρογονανθράκων αλλά και αντέχει περισσότερο σε τυχόν δηλητηριάσεις. Από την άλλη, το Pd (λιγότερο ακριβό από Pt) αντέχει στη συσσωμάτωση και συνήθως χρησιμοποιείται στην καύση υψηλότερων συγκεντρώσεων VOCs όπου ελευθερώνονται μεγάλα ποσά θερμότητας. Αρκετοί εμπορικοί καταλύτες περιέχουν Pt και Pd μαζί και έχει αποδειχθεί ότι εμφανίζουν ισχυρή αντίσταση σε δηλητηρίαση από χλωριομένους υδρογονάνθρακες . Σύμφωνα με τους Skoglundh et al. , σε διμεταλλικό καταλύτη Pt-Pd με μοριακή αναλογία 20-80 αντίστοιχα, επιτυγχάνεται ενεργότητα κατά την οξείδωση του ξυλολίου σχεδόν ίδια με το μονομεταλλικό καταλύτη Pt.

Ευγενές μέταλλο και φορέας, με συγκέντρωση του μετάλλου στο φορέα τις περισσότερες φορές να κυμαίνεται από 0.1-1% κ.β, συνήθως ευρίσκονται

οποθετημένα στις κυψελίδες ενός κεραμικού ή μεταλλικού μονόλιθου αλλά συναντώνται και με τη μορφή πελλετών. Η επίτευξη μικρότερης πτώσης πίεσης στο μονόλιθο επιτρέπει τη χρήση υψηλότερων ταχυτήτων χώρου αντιδραστήρα (μικρότεροι χρόνοι επαφής απαερίου και καταλύτη) απ' ότι στην περίπτωση των πελλετών. Σε περίπτωση ρευστοστερεάς κλίνης, η συνεχής κίνηση των σωματιδίων μεταξύ τους επιφέρει καθαρισμό των επιφανειών τους από εναποθέσεις που θα οδηγούσαν σε απενεργοποίηση του καταλύτη. Παρασκευή των πελλετών με τρόπο ώστε το μέταλλο να ευρίσκεται σε απόσταση από την επιφάνεια μπορεί να οδηγήσει σε αποφυγή δηλητηριάσεων, κατά τη διάρκεια ζωής του καταλύτη .

Τον πλέον τυπικό φορέα μεταλλικών καταλυτών, πάνω στον οποίο επιτυγχάνεται πλήρης διασπορά του μετάλλου αλλά και αποφυγή συσσωμάτωσης των μεταλλικών κρυσταλλιτών, αποτελεί η υψηλού πορώδους γ-A1203. Ένα μεγάλο μέρος της ειδικής της επιφάνειας αποτελείται από πόρους με διάμετρο μικρότερη των 50Å, όπου η μεταφορά των μεγάλων οργανικών μορίων είναι δυνατό να παρεμποδίζεται. Αποτέλεσμα είναι να μειώνεται η ενεργότητα των καταλυτών σε υψηλές ταχύτητες χώρου αντιδραστήρα (space velocities) , Παρασκευή φορέων από γ-A1203 ή SiO₂ με υδροθερμική επεξεργασία έχει οδηγήσει σε μεγαλύτερα μεγέθη πόρων των υλικών αυτών αλλά και σε μεγαλύτερες ενεργότητες καταλυτών Pt και Pd στην οξείδωση του ξυλολίου .

Ελάχιστος αριθμός εργασιών υπάρχει στην διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με τη λειτουργία μεταλλικών καταλυτών σε αντιδράσεις οξείδωσης VOC. Γενικώς τα ευγενή μέταλλα σχηματίζουν εντελώς ασταθή οξείδια (π.χ. ΔH₂₉₈ για Au₂O₃=0) και μέταλλα όπως ο Pt φαίνεται να παρουσιάζουν μηδενικό αριθμό οξείδωσης σε όλες τις συνθήκες . Το ίδιο συμβαίνει και στο Pd, τουλάχιστον σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έχει παρατηρηθεί ότι μακρά έκθεση καταλύτη Pd σε θερμοκρασίες άνω των 450°C, παρουσία O₂, προκαλεί δομικές αλλαγές του κρυστάλλου (πιθανός σχηματισμός PdO), με αποτέλεσμα τη μείωση της ενεργότητάς του στην οξείδωση CH₄, σε αντίθεση με καταλύτη Pt , Ομως, ταλαντωτική συμπεριφορά στην οξείδωση του n-επτανίου σε καταλύτη Pt, στους 178°C, παρατηρήθηκε από τους Völter et al. οι οποίοι πρότειναν την ύπαρξη οξειδοαναγωγικού κύκλου μεταξύ [Pt⁰] και [Pt⁴⁺] με τον μεταλλικό Pt να είναι ο πιο ενεργός. Επίσης η οξείδωση συμβαίνει ταχύτερα παρουσία αέρα παρά στη παρουσία καθαρού O₂ αποτέλεσμα του σχηματισμού περισσότερο "ανεργού" [Pt⁴⁺] στη δεύτερη περίπτωση. Τ' αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι μπορεί να υπάρχει μια πολύπλοκη

αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και οξυγόνου κατά τη διάρκεια της οξείδωσης η οποία επιδρά στην ενεργότητα του μεταλλικού καταλύτη. Ρόφηση οξυγόνου έχει πραγματοποιηθεί

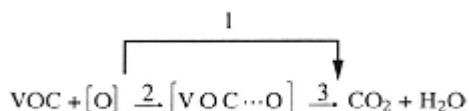
σε καταλύτες Pt εκλύοντας κατά μέσο όρο 68 kcal/molO₂ , ενώ σε καταλύτες Pd εμφανίζεται πιο ασθενής, εκλύοντας περίπου 50 kcal/molO₂ , Στις θερμοκρασίες ενδιαφέροντος το οξυγόνο ευρίσκεται ροφημένο υπό ατομική μορφή και η μεταλλική επιφάνεια λειτουργεί ως ο χαμηλού ενεργειακού δυναμικού χώρος για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από το οργανικό μόριο στο οξυγόνο.

Οι οξειδώσεις VOCs παρουσία ευγενών μετάλλων θεωρείται ότι ακολουθούν είτε μηχανισμό τύπου Langmuir-Hinshelwood (αντίδραση μεταξύ ροφημένου οξυγόνου και ροφημένου οργανικού) είτε μηχανισμό τύπου Eley-Rideal (αντίδραση μεταξύ ροφημένου οξυγόνου και οργανικού από την αέρια φάση). Στην περίπτωση νουκλεόφιλων μορίων (π.χ. ολεφίνες) τόσο το οξυγόνο όσο και το οργανικό μόριο ροφούνται και αντιδρούν στη μεταλλική επιφάνεια , Ο γενικός μηχανισμός της οξείδωσης σε μέταλλα όπως Pt ή Pd θεωρείται ότι ακολουθεί τα εξής βήματα:

i] Διασπαστική χημορρόφηση του οξυγόνου στο μέταλλο:

$O_2 + [] \rightarrow [O_2] \xrightarrow{\text{ταχέως}} 2[O]$, όπου [] αντιπροσωπεύει μία θέση ρόφησης στη μεταλλική επιφάνεια.

ii] Αντίδραση μεταξύ VOC και ροφημένου ατομικού οξυγόνου (1) ή ασθενής ρόφηση του VOC αρχικά (2) και κατόπιν αντίδραση (3). Και τα δύο “μονοπάτια” προτείνεται ότι ακολουθούνται παράλληλα στις περισσότερες περιπτώσεις .



β) Μεταλλικά οξείδια

Οι οξειδικοί καταλύτες είναι γενικώς λιγότερο ενεργοί από τους καταλύτες ευγενών μετάλλων αλλά εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε δηλητηριάσεις από ενώσεις που περιέχουν

καταλύτες. Ποικίλα οξείδια μετάλλων (υποστηριγμένα ή μη) έχουν δοκιμαστεί σε οξειδώσεις VOCs και καταλύτες που διατίθενται εμπορικά έχουν την ίδια μορφή με τους μεταλλικούς καταλύτες: είτε κεραμικού μονόλιθου είτε πελλετών.

Τα μεταλλικά οξείδια ως καταλύτες αντιδράσεων οξείδωσης διακρίνονται σε κατηγορίες ανάλογα με τη σταθερότητα του οξειδίου . Ως πιο σταθεροί οξειδικοί καταλύτες ($\Delta H_{298} > 65$ kcal/mol O) έχουν ευρεθεί τα οξείδια των Sc, Ti, V, Cr, Mn καθώς και οξείδια των Ge, In, Sn, Zn, Al. Στα οξείδια με ενδιάμεση σταθερότητα ($\Delta H_{298} = 40-65$ kcal/mol O) περιλαμβάνονται τα οξείδια των Fe, Co, Ni, Cd, Sb και Pb. Μη σταθερά οξείδια ($\Delta H_{298} < 40$ kcal/mol O) είναι αυτά των ευγενών μετάλλων Ru, Rh, Pd, Pt, Ir, Ag και Au. Συνεπώς κατά τη διάρκεια αντιδράσεων οξείδωσης VOC, μέταλλα που δε σχηματίζουν σταθερά οξείδια προφανώς παραμένουν εν μέρει στην ανηγμένη τους κατάσταση ακολουθώντας σ' ένα ποσοστό το μηχανισμό των μεταλλικών καταλυτών.

Κατηγοριοποίηση των μεταλλικών οξειδίων πραγματοποιείται και με βάση την ηλεκτρική τους αγωγιμότητα, η οποία σχετίζεται με τις καταλυτικές τους ιδιότητες σε αντιδράσεις οξείδωσης. Διακρίνονται έτσι σε ημιαγωγούς n-τύπου και p-τύπου καθώς και μονωτές.

Σε η-τύπου μεταλλικά οξειδία, η ηλεκτρική αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη ημιελευθέρων ηλεκτρονίων λόγω της περίσσειας στοιχειομετρικού αριθμού μεταλλοκατιόντων στο πλέγμα του οξειδίου. Γενικά, n-τύπου μεταλλικά οξειδία δεν είναι ενεργοί οξειδωτικοί καταλύτες αν και το V_2O_5 αποτελεί αξιοσημείωτη εξαίρεση. Σε p-τύπου μεταλλικά οξειδία η ηλεκτρική αγωγιμότητα πραγματοποιείται μέσω θετικών οπών, επειδή παρουσιάζεται ανεπάρκεια ηλεκτρονίων στο πλέγμα τους. Τα οξειδία αυτά αποτελούν γενικώς ενεργούς καταλύτες στις αντιδράσεις οξειδωσης. Οι μονωτές έχουν πολύ χαμηλή

- (i) $MeO + R \rightarrow RO + Me$ ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαιτίας της αυστηρά
 (ii) $2Me + O_2 \rightarrow 2MeO$ στοιχειομετρικής αναλογίας μετάλλου- οξυγόνου στο πλέγμα τους και γενικώς δεν αποτελούν ενεργούς καταλύτες. Συχνή

χρήση τους πραγματοποιείται ως φορείς μεταλλικών και οξειδικών καταλυτών (π.χ. A1203, SiO₂).

Σύμφωνα με τους Fierro και de la Banda η ρόφηση οξυγόνου προτιμάται σε p-τύπου οξειδία μιας και ηλεκτρόνια μπορούν εύκολα ν' αποσπασθούν από κατιόντα μετάλλων σχηματίζοντας επιφανειακά ανιόντα $O^{\cdot-}$. Σε n-τύπου μεταλλικά οξειδία, ρόφηση οξυγόνου πραγματοποιείται μόνο σε ανηγμένες επιφάνειες αντικαθιστώντας ιόντα οξυγόνου που αποσπάρθηκαν με την αναγωγή. Πλεγματικό οξυγόνο καθώς και οξυγόνο από την αέρια φάση θεωρείται ότι λαμβάνουν μέρος στις οξειδώσεις. Ποικίλες προσπάθειες που έχουν πραγματοποιηθεί για την εξεύρεση του μηχανισμού χρησιμοποιούν ένα οξειδοαναγωγικό κύκλο στην επιφάνεια του οξειδίου, με τα ιόντα οξυγόνου (χημοροφημένα ή πλεγματικά) ν' αντιδρούν με οργανικά μόρια (χημοροφημένα ή από την αέρια φάση). Ο πιο διαδεδομένος "redox" μηχανισμός έχει διατυπωθεί από τους Mars και van Krevelen, περιλαμβάνοντας οξυγόνο από την αέρια φάση και το πλέγμα του οξειδίου:

όπου Me είναι ένα κατιόν μετάλλου και R ένας υδρογονάνθρακας.

Η ενεργότητα του οξειδικού καταλύτη θεωρείται ότι έχει άμεση σχέση με το είδος του οξυγόνου που συμμετέχει στην οξείδωση. Μελέτη της αλληλεπίδρασης αερίου O_2 με την επιφάνεια οξειδίου σε χαμηλές θερμοκρασίες απέδειξε τα εξής βήματα :

- (i) $O_{2(g)} + e^- \rightarrow O_2^{\cdot-}$
 (ii) $O_2^{\cdot-} + e^- \rightarrow 2O^{\cdot-}$
 (iii) $O^{\cdot-} + e^- \rightarrow O^{2-}$

όπου το ανιόν O^{2-} συσσωματώνεται άμεσα στο πλέγμα του οξειδίου (βήμα (ii) στο μηχανισμό Mars-van Krevelen). Η ύπαρξη των πιο ευκίνητων $O_2^{\cdot-}$ και $O^{\cdot-}$ στην επιφάνεια του οξειδίου πιθανό να επιταχύνει την πλήρη οξείδωση. Έτσι μεταλλικά οξειδία p-τύπου όπου ροφούν οξυγόνο θα πρέπει να είναι πιο ενεργοί καταλύτες από n-τύπου μεταλλικά οξειδία στα οποία συμμετέχει μόνο πλεγματικό οξυγόνο (O^{2-}),

Οξειδία των V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni και Cu, τα οποία εκτός του V_2O_5 είναι p- τύπου ημιαγωγοί, έχουν ευρεθεί ως οι πιο ενεργοί καταλύτες μεταλλικών οξειδίων σε αντιδράσεις VOCs. Τα οξειδία αυτά διατίθενται σε αρκετές περιπτώσεις και υποστηριγμένα σε μεγάλες συγκεντρώσεις, συνήθως σε γ-A1203.

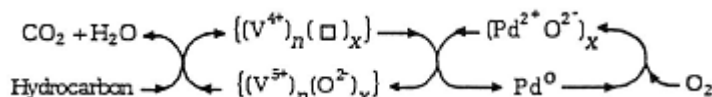
Μίγματα μεταξύ οξειδίων έχουν επίσης αναπτυχθεί ως καταλύτες σε εφαρμογές μερικής και πλήρους οξείδωσης με στόχο τη συνεργιστική αλληλεπίδραση των οξειδίων στις αντιδράσεις. Η σύνθετη αυτή κατάσταση περιπλέκεται ακόμη περισσότερο με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων αλκαλικών οξειδίων ως προωθητών. Ο μηχανισμός της καταλυτικής οξείδωσης σε μίγματα οξειδίων θεωρείται ότι ακολουθεί γενικότερα το μηχανισμό της οξείδωσης σε

μεμονωμένα οξείδια. Το αξιοσημείωτο είναι η παρατηρούμενη υψηλή ενεργότητα, η οποία πιθανόν συνδέεται με τις πολλαπλές ενεργειακές στάθμες των μετάλλων που είναι διαθέσιμες καθώς και την υψηλότερη συγκέντρωση ανιόντων οξυγόνου τα οποία είναι δυνατό ν' αντιδράσουν με οργανικά μόρια. Επίσης είναι πιθανά δυνατή, μεγαλύτερη ευκινησία του ροφημένου οξυγόνου ή των ενεργοποιημένων συμπλοκών καθώς και η μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω του πλέγματος. Τα πιο ευρέως διαδεδομένα μίγματα μεταλλικών οξειδίων στις οξειδώσεις VOCs αποτελούν: MnO₂/CuO (hopcalite), Cr₂O₃/CuO, MnO₂/CoO και MoO₃/CoO .

Ο μηχανισμός της οξείδωσης σε τέτοια p-τύπου οξείδια θεωρείται γενικώς ότι ακολουθεί ισχυρή ρόφηση του οργανικού μορίου σε μία θέση ανιόντος οξυγόνου οδηγώντας στο σχηματισμό ενός ενεργοποιημένου συμπλόκου. Το σύμπλοκο αυτό δύναται ν' αντιδράσει περαιτέρω για το σχηματισμό προϊόντων πλήρους καύσης. Από μερικούς συγγραφείς προτείνεται ότι είναι απαραίτητη σ' ένα ποσοστό η ευκινησία του οξυγόνου στην επιφάνεια του οξειδίου για έναν τέτοιο μηχανισμό, με επιτυχή εκρόφιση των τελικών προϊόντων (CO₂ και H₂O) και μετακίνηση των υπόλοιπων ενεργοποιημένων συμπλοκών προς μία κοντινή θέση διαθέσιμου ανιόντος οξυγόνου για περαιτέρω αντίδραση .

γ) Μίγματα ευγενών μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων

Η ανάπτυξη καταλυτών στους οποίους συνδιάζονται οι ιδιότητες μεταλλικών και οξειδικών καταλυτών έχει ως στόχο την απόκτηση πιο ενεργών υλικών απ' ότι στην περίπτωση των μεμονωμένων καταλυτών. Μελέτες των Vassileva et al. σε καταλύτη αποτελούμενο από 0.5% Pd και 30% V₂O₅ για την καύση του βενζολίου απέδειξαν συνεργιστική δράση του μετάλλου με το οξύδιο. Παρατηρήθηκε ότι μετά από 7h αντίδραση σε θερμοκρασία 400°C, ενώ το μίγμα επιτυγχάνει σταθερά 95% μετατροπή του βενζολίου, το μεμονωμένο V₂O₅ στις αντίστοιχες συνθήκες έχει απενεργοποιηθεί στα 40% μετατροπή και το Pd επιτυγχάνει πολύ χαμηλές μετατροπές, πλησίον του 8%. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε οξείδωση του Pd⁰ προς Pd²⁺ στους 400°C, η οποία καταλύει τον οξειδοαναγωγικό κύκλο στο V₂O₅ συμμετέχοντας στην οξείδωση V⁴⁺ προς V⁵⁺. Ο μηχανισμός που προτείνεται περιγράφεται ως εξής :



Ενας εμπορικά διατιθέμενος καταλύτης (Allied-Signal), αποτελούμενος από Pt και ένα μίγμα οξειδίων, έχει επίσης χρησιμοποιηθεί στην οξείδωση του βενζολίου . Στον Πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η επίδραση της σύνθεσής του στην οξειδωτική του ενεργότητα. Το κυρίως συστατικό είναι TiO₂ με προσθήκη V₂O₅, WO₃ και SnO₂. Οπως δείχνεται στον πίνακα η επιπλέον προσθήκη 0.1% Pt ελατώνει κατά 40°C τη θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται 99% μετατροπή του βενζολίου. Προφανής συνέργεια μεταξύ των χρησιμοποιούμενων οξειδίων αυξάνει “δραματικά” την ενεργότητα του καταλύτη ενώ από τα οξείδια, το V₂O₅ που έχει και την πιο αυξημένη δράση θεωρείται ότι εμφανίζει φαινόμενο συνέργειας με το Pt.

Πίνακας 5.Γ

Επίδραση της σύνθεσης καταλύτη στην οξειδωση του βενζολίου
(Τροφοδοσία: 300 ppm βενζόλιο και 1.5% H₂O σε αέρα)

Δείγμα	Μετατροπή βενζολίου		
	T-99%(α)	T-90%(α)	T-50%(α)
TiO ₂	-	575	390
TiO ₂ /V ₂ O ₅	404	355	297
TiO ₂ /WO ₃	-	475	292
TiO ₂ /V ₂ O ₅ /WO ₃ /SnO ₂	355	316	270
TiO ₂ /V ₂ O ₅ /WO ₃ /SnO ₂ /Pt	305	268	235

α) Θερμοκρασία (°C) στην οποία αποκτάται σταθερή μετατροπή.

Επίσης, καταλύτης 0.1% Pt/3 % NiO/γ-Al₂O₃ έχει χρησιμοποιηθεί από τους Gangwal et al. στην οξειδωση 375 ppm βενζολίου σε αέρα, επιτυγχάνοντας πλήρη οξειδωση στους 220°C. Σύμφωνα με αρκετές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την ίδια αντίδραση, στις ίδιες περιπτώσεις συνθήκες, σε απλούς καταλύτες Pt, 90% μετατροπή του βενζολίου επιτυγχάνεται στο θερμοκρασιακό εύρος των 250-300°C. Είναι εμφανές ότι μίγμα Pt και NiO δρα συνεργιστικά προς αύξηση της ενεργότητας του καταλύτη.

Ααμβάνοντας υπ' όψη τις παρατηρήσεις των Volter et al. κατά την οξειδωση του επτανίου σε Pt, σύμφωνα με τις οποίες ταλαντωτική συμπεριφορά του καταλύτη οφείλεται στην ύπαρξη οξειδοαναγωγικού κύκλου μεταξύ [Pt⁰] και [Pt⁴⁺] αλλά και τις παρατηρήσεις των Vassileva et al. για “redox” μηχανισμό του συστήματος Pd/V₂O₅ πιθανολογείται ανάλογη συμπεριφορά στους προαναφερθέντες καταλύτες Pt.

Η παρουσία οξειδίων όπως V₂O₅ ή NiO στα οποία το μέταλλο τους μπορεί ν' αλλάξει οξειδωτική βαθμίδα (να μεταπέσει σε μικρότερους αριθμούς οξειδωσης) μπορεί να προωθεί τη μετατροπή [Pt⁴⁺] ή άλλων οξειδωμένων καταστάσεων του Pt προς μεταλλικό [Pt⁰] αυξάνοντας την ενεργότητά του.

Σε μια διαρκή προσπάθεια για την ανάπτυξη νέων βελτιωμένων καταλυτών από μέταλλα, οξειδία και μίγματα μεταξύ τους, οι πιο σύγχρονες τάσεις αποσκοπούν στη μείωση της θερμοκρασίας καύσης ελαφρών υδρογονανθράκων όπως μεθάνιο, αιθάνιο και προπάνιο. Χρήση συμβατικών καταλυτών στην καύση αυτών των μορίων απαιτεί θερμοκρασίες 600-700°C για μετατροπή τους 90%. Σύμφωνα με τους Parker et al. προτείνεται η χρήση ζεόλιθων ως φορέων Pt ή Pd για την ανάπτυξη αρκετά ενεργών καταλυτών. Στην οξειδωση του αιθυλενίου σε καταλύτη Pt που περιέχει Y ζεόλιθους επιτυγχάνεται μετατροπή 99+% του αιθυλενίου κάτω από τους 100°C (S.V = 60,000 h⁻¹) ενώ σ' έναν μη ζεολιθικό καταλύτη Pt το ίδιο επιτυγχάνεται στους 130°C. Πιθανολογείται ότι αιτία της αυξημένης ενεργότητας είναι η αυξημένη συγκέντρωση νουκλεόφιλων VOCs στους πόρους καταλυτικής επιφάνειας με αυξημένα όξινα κέντρα όπως οι ζεόλιθοι.

V Επίδραση της σύνθεσης του εκπεμπόμενου αερίου

a) Μίγματα VOCs

Σε πρακτικές εφαρμογές καταλυτικής καύσης, το υπό οξείδωση αερίο περιλαμβάνει περισσότερα του ενός VOC, από διαφορετικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων και σε ποικίλες συγκεντρώσεις. Οι κυριότερες ενώσεις που συναντιόνται σε μίγματα VOCs είναι: υδρογονάνθρακες, οξυγονομένα οργανικά μόρια, αλογονωμένες παραφίνες και ετεροατομικές οργανικές ενώσεις που περιέχουν S ή N. Η καταλυτική ενεργότητα για την οξείδωση μιας συγκεκριμένης ένωσης στο μίγμα, επηρεάζεται θετικά ή αρνητικά ή σε μερικές περιπτώσεις ελάχιστα από την παρουσία άλλων ενώσεων στο μίγμα.

Θεωρητικά η πρόβλεψη της καταλυτικής συμπεριφοράς, αναφορικά με την οξείδωση ενώσεων σε μίγμα VOCs, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί εάν ήταν γνωστός ο μηχανισμός οξείδωσης κάθε μορίου, απουσία των άλλων. Οπωσδήποτε όμως ο μεγάλος αριθμός VOCs που υπάρχουν στην πράξη αλλά και η πολυπλοκότητα των ίδιων των μηχανισμών οξείδωσής τους, με την παρουσία ενδιάμεσων προϊόντων, δυσχεραίνει την πρόβλεψη αυτή. Επιπρόσθετα, ο μηχανισμός οξείδωσής τους στο μίγμα πιθανό να τροποποιείται από το συνδιασμό όλων των αντιδράσεων μαζί. Επίσης φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας που λαμβάνουν χώρα πολυπλοκοποιούν περαιτέρω τις οξείδωσεις, αφού ο ρυθμός διάχυσης ενός VOC επηρεάζεται από την παρουσία των άλλων ή η θερμότητα που εκλύεται από την καύση ενός VOC με μεγάλη συγκέντρωση πιθανό ν' αυξάνει το ρυθμό οξείδωσης άλλων VOCs.

Εξαιτίας της σύνθετης αυτής κατάστασης που δημιουργείται κατά την καύση μίγματος VOCs, η πλειονότητα των ερευνητικών μελετών, βασίζόμενοι σε εργαστηριακές ή πιλοτικού τύπου μετρήσεις, αναπτύσσει γενικές οδηγίες πρόβλεψης με ευρεία εφαρμογή. Για την καύση ενός δυαδικού μίγματος VOCs όπου και οι δύο ενώσεις ανταγωνίζονται για τις ίδιες θέσεις ρόφησης αλλά και ακολουθούν το ίδιο μηχανισμό οξείδωσης, πρόβλεψη της καταλυτικής συμπεριφοράς θα μπορούσε να γίνει με βάση το ρυθμό οξείδωσης των καθαρών ενώσεων και της ισχύος ρόφησής τους. Στον Πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η εκτιμώμενη επίδραση στο ρυθμό οξείδωσης της ένωσης A από την παρουσία της ένωσης B με βάση τα προαναφερθέντα.

Ετσι εάν η ένωση B ροφάται ισχυρότερα και ο ρυθμός οξείδωσής της είναι μικρότερος, εκτιμάται ότι θα παρεμποδίζει ισχυρώς την οξείδωση της ένωσης A έως ότου αρχίσει να οξειδώνεται πλήρως η B και απελευθερωθούν θέσεις στην καταλυτική επιφάνεια. Εάν η ένωση B ροφάται ισχυρότερα αλλά ο ρυθμός οξείδωσής της είναι υψηλότερος τότε είναι δυνατό να συμβεί παρεμπόδιση στην οξείδωση της A για τους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως αλλά δεν αποκλείεται και η περίπτωση προώθησης. Ευνόηση της οξείδωσης της A μπορεί να εξηγηθεί από φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας, λόγω του ότι θερμότητα που εκλύεται από την καύση της B χρησιμοποιείται στην καύση της A. Εάν οι ενώσεις A και B οξειδώνονται πλήρως σε εντελώς διαφορετικό εύρος θερμοκρασιών τότε καμία επίδραση στον οξειδωτικό ρυθμό της A δεν θα πρέπει ν' αναμένεται. .

Πίνακας 5.Α

Αναμενόμενες επιδράσεις σε δυαδικό μίγμα VOCs (A-B).

Ρυθμός οξειδωσης* B	Ρόφηση* B	Επίδραση στην οξειδωση A
χαμηλός	ισχυρή	παρεμπόδιση
υψηλός	"	παρεμπόδιση ή προώθηση
χαμηλός	ασθενής	καθόλου ή ελάχιστα
υψηλός	"	"

* σχετικά με την A

Στην περίπτωση που η ρόφηση της ένωσης B στην καταλυτική επιφάνεια είναι ασθενέστερη της ένωσης A, τότε η επίδραση στον οξειδωτικό ρυθμό της A θα πρέπει να είναι ασήμαντη.

Ένα τέτοιο μοντέλο πρόβλεψης μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην περίπτωση μιγμάτων VOCs με παρόμοιες χημικές ιδιότητες. Σύμφωνα με τους Mazzarino και Barresi κατά την οξείδωση μίγματος αρωματικών υδρογονανθράκων σε καταλύτη Pt/γ-A1203 παρατηρήθηκε ισχυρή παρεμπόδιση της οξείδωσης του βενζολίου από την παρουσία στυρενίου. Στο Σχήμα 5.3 δείχνεται η μετατροπή του βενζολίου στα δυαδικά μίγματά του με τους άλλους αρωματικούς υδρογονάνθρακες συναρτήσει της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές το στυρένιο ροφάται στη μεταλλική επιφάνεια πιο ισχυρά από το βενζόλιο και η οξείδωση του δεύτερου δεν ξεκινά έως ότου το στυρένιο οξειδωθεί πλήρως. Κατά την οξείδωση μίγματος n-εξανίου-βενζολίου σε καταλύτη Pt/NiO/γ-A1203 παρατηρήθηκε από τους Gangwal et al. παρεμπόδιση της οξείδωσης του n-εξανίου (Σχήμα 5.4). Το αποτέλεσμα αυτό είναι επίσης σε συμφωνία με το ότι το βενζόλιο ροφάται πιο ισχυρά από το n-εξάνιο στις μεταλλικές επιφάνειες και όπως παρατηρήθηκε, η μετατροπή του n-εξανίου ξεκινά με την περάτωση της πλήρους οξείδωσης του βενζολίου.

Στην περίπτωση μιγμάτων VOCs από διαφορετικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων, η πρόβλεψη της καταλυτικής συμπεριφοράς καθίσταται δυσχερής. Στην οξείδωση ενός δυαδικού μίγματος υδρογονάνθρακα-οξυγονομένης οργανικής ένωσης πιθανόν να πρέπει να ληφθούν υπ' όψη ότι:

- (i) Ρόφηση του υδρογονάνθρακα και του οξυγονομένου μορίου ίσως πραγματοποιείται σε διαφορετικά ενεργά κέντρα.
- (ii) Επίδραση του φορέα, με τις όξινες ή βασικές θέσεις του, ίσως λαμβάνει χώρα στην ρόφηση και διάσπαση της οξυγονομένης ένωσης.

Οι Tichenor και Palazzolo εξέτασαν της οξείδωση μίγματος VOCs από πέντε διαφορετικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων σε διμεταλλικό καταλύτη Pt- Pd. Σε θερμοκρασία 305°C επιτυγχάνεται μετατροπή 90% του n-εξανίου ως μεμονωμένης ένωσης ενώ στην περίπτωση του μίγματος κάτω από τις ίδιες συνθήκες επιτυγχάνεται μόλις 75% μετατροπή του (Σχήμα 5.5). Αντιθέτως παρατηρήθηκε ότι η οξείδωση του οξικού αιθυλεστέρα ευνοείται στην περίπτωση του μίγματος απ' ότι ως μεμονωμένης ένωσης (Σχήμα 5.6). Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές η οξείδωση του βενζολίου παρέμεινε ουσιαστικά ανεπηρέαστη από την παρουσία των άλλων ενώσεων.

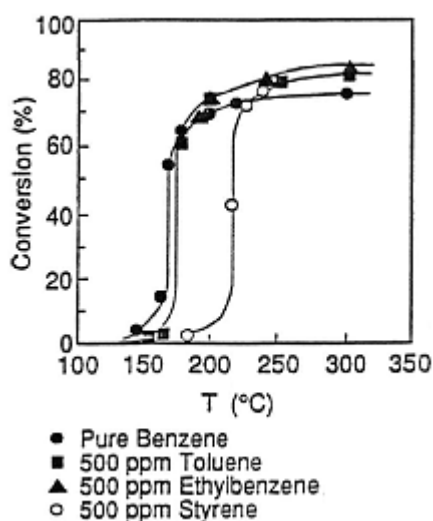
β) Παρουσία υγρασίας στο απαέριο

Η συγκέντρωση των ατμών του H₂O σ' ένα σύνηθες απαέριο συχνά ξεπερνά τη συγκέντρωση VOCs. Για παράδειγμα, ένα σημείο δρόσου -20°C του ατμοσφαιρικού αέρα αντιστοιχεί σε 1000 ppm H₂O. Στην περίπτωση απαερίων που προέρχονται από καθαρισμό απόνερων (air stripping) η συγκέντρωση του νερού κυμαίνεται από 10,000-30,000 ppm, Σημειώνεται ότι το νερό είναι επίσης ένα από τα προϊόντα της καύσης VOCs. Για την επίδρασή του στην καταλυτική οξείδωση VOCs πολύ μικρός αριθμός εργασιών έχει πραγματοποιηθεί.

Γενικώς έχει παρατηρηθεί ότι το νερό ενεργεί ως παρεμποδιστής στις αντιδράσεις οξείδωσης VOCs. Η πιο πιθανή αιτία του φαινομένου αυτού είναι ο ανταγωνισμός του με τα οργανικά μόρια για θέσεις ρόφησης στην καταλυτική επιφάνεια. Οι Simon και Vortmeyer έχουν παρατηρήσει παρεμπόδιση της οξείδωσης του αιθανίου από νερό σε καταλύτη Pd αλλά και οι Van de Beld et al. στην οξείδωση προπανίου σε καταλύτη Pd και στην οξείδωση προπενίου σε καταλύτη Pt. Η αρνητική επίδραση του νερού έχει παρατηρηθεί ότι είναι πιο σημαντική στην περίπτωση των αλκανίων. Παρεμπόδιση της οξείδωσης μεθανίου σε καταλύτη Pd έχει ερμηνευτεί από τους Ribeiro et al. από το σχηματισμό Pd(OH)₂ στην επιφάνεια του PdO εξαιτίας του νερού. Το PdO (σχηματιζόμενο σε θερμοκρασίες άνω των 450°C) αποτελεί την ενεργή επιφάνεια για την οποία CH₄ και H₂O ανταγωνίζονται για θέσεις ρόφησης.

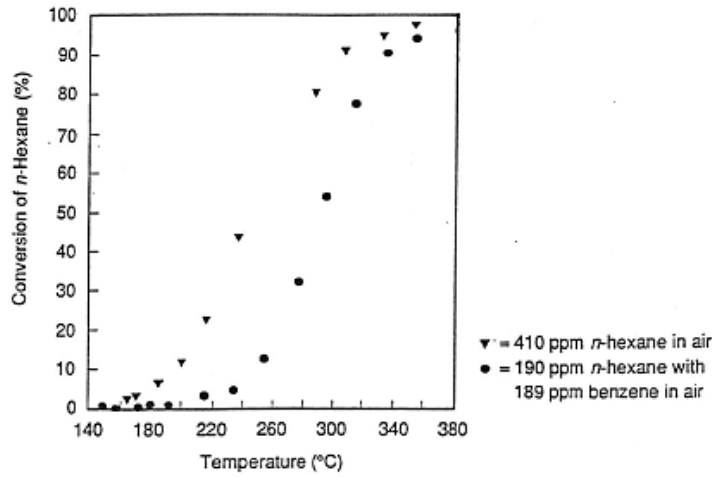
Σχήμα 5.3

Μετατροπή του βενζολίου συναρτήσει της θερμοκρασίας στην οξείδωση δυαδικών μιγμάτων του με άλλους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (S.V=130,000 h⁻¹)



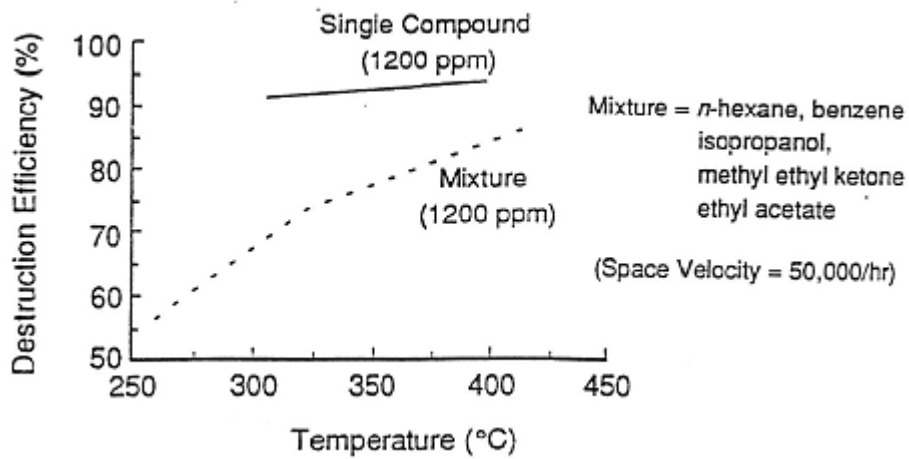
Σχήμα 5.4

Μετατροπή του n-εξανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας στην οξείδωση μίγματος η-εξανίου-βενζολίου.



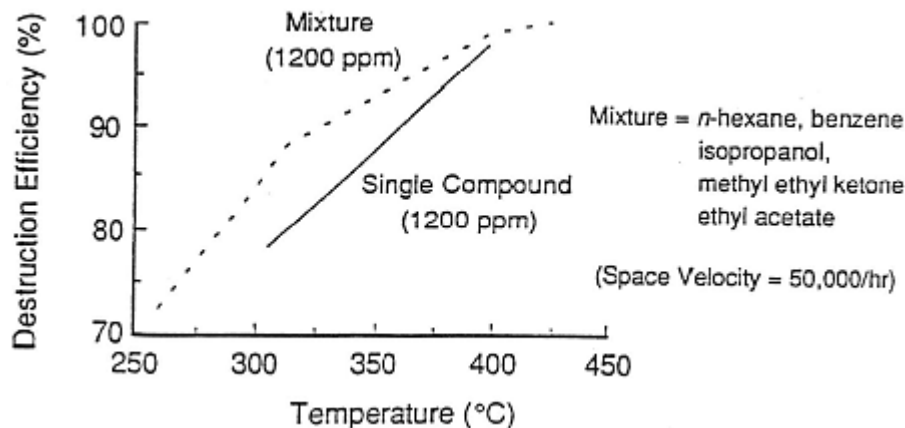
Σχήμα 5.5

Μετατροπή του n-εξανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας στην οξείδωση μίγματος VOCs



Σχήμα 6.6

Μετατροπή του οξικού αιθυλεστέρα συναρτήσει της θερμοκρασίας στην οξείδωση μίγματος VOCs



Στην περίπτωση των οξειδικών καταλυτών, το ροφούμενο νερό πιθανό να προκαλεί ενυδάτωση του οξειδικού πλέγματος οδηγώντας σε δομικές αλλαγές του καταλύτη. Έχει παρατηρηθεί σημαντική μείωση της ενεργότητας του καταλύτη MnO_2/CuO (horcalite) κατά την οξείδωση μίγματος VOCs με C_5-C_9 μετά από μερικές ώρες αντίδρασης σε θερμοκρασίες μικρότερες των $300^\circ C$. Το φαινόμενο ήταν αντιστρεπτό όταν οι θερμοκρασίες λειτουργίας ήταν άνω των $300^\circ C$. Σύμφωνα με του Holstein και Machiels παρεμπόδιση της οξείδωσης μεθανόλης σε καταλύτη $Fe_2(MoO_4)_3$ ερμηνεύεται λόγω διασπαστικής χημορρόφησης του H_2O και σχηματισμού ανιόντων OH^- τα οποία αντιδρούν με ενδιάμεσες μεθόξυ ομάδες προς σχηματισμό μεθανόλης. Σε αντίθεση με τα προαναφερθέντα οι Chang και Weng δεν παρατήρησαν παρεμπόδιση της οξείδωσης βενζολίου και τολουολίου από την παρουσία νερού σε περοξοκτιτικούς καταλύτες. Πιθανόν ο μηχανισμός οξείδωσης να είναι διαφορετικός για τέτοια αρωματικά μόρια.

Η μεγαλύτερη αρνητική επίδραση του νερού που αναμένεται σε χαμηλές θερμοκρασίες θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη στην ανάπτυξη νέων καταλυτών που λειτουργούν σε όσο το δυνατό χαμηλότερες θερμοκρασίες οξείδωσης. Υδροφобος καταλύτης Pt έχει αναπτυχθεί από τους Chuang et al. με αρκετά μεγάλη ενεργότητα στην οξείδωση αρωματικών μορίων. Η αποφυγή της ρόφησης νερού στον καταλύτη επιτυγχάνεται από την ύπαρξη μιας υδρόφοβης, πολύ λεπτής επικάλυψης (< 20 μm) του κεραμικού του υποστρώματος από φθορισμένους υδρογονάνθρακες και Teflon.

✓ Απενεργοποίηση των καταλυτών

Η ανάπτυξη νέων βελτιωμένων καταλυτών για οξειδώσεις VOCs δεν αφορά μόνο την ενεργότητά τους αλλά και τη σταθερότητά τους. Η απενεργοποίηση των καταλυτών από ποικίλες αιτίες, αποτελεί σημαντικό πρόβλημα της καταλυτικής καύσης για τους εξής λόγους:

- Το κόστος αντικατάστασης του καταλύτη είναι αρκετά υψηλό.
- Πιθανή μεταβολή της εκλεκτικότητάς κατά την απενεργοποίηση έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μερικώς οξειδωμένων ενώσεων πιο τοξικών από την αρχική (π.χ. σχηματισμός φωσγενίου από μερική οξείδωση ατμών βινυλοχλωριδίου)

0

Σημειώνεται ότι σε πρακτικές εφαρμογές όπου τ' απαέρια αποτελούνται από ποικίλα VOCs, η απενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να πραγματοποιείται με διαφορετικούς ρυθμούς για κάθε ένωση. Έχει παρατηρηθεί ότι κατά την οξείδωση μίγματος βενζολίου και υδρογονανθράκων C_5-C_9 σε καταλύτη $Ce/Cu/MnO_2$ για 297 ημέρες, η μετατροπή του αρωματικού μορίου μειώνεται πιο γρήγορα από τους άλλους υδρογονάνθρακες. Έτσι

λειτουργία ενός καταλύτη στην πράξη μπορεί ν' αποδειχθεί προβληματική λόγω αδυναμίας πλήρους οξειδωσης μιας ένωσης του μίγματος, η οποία ίσως είναι και η πιο τοξική. Εκτενής ανασκόπηση των εργασιών αναφορικά με την απενεργοποίηση μεταλλικών και οξειδικών καταλυτών στις οξειδώσεις VOCs, πριν το 1992, έχει γίνει από τους Spivey και Butt . Ο χρόνος ζωής των συμβατικών καταλυτών από την εμπειρία σε πρακτικές εφαρμογές θεωρείται ότι κυμαίνεται από 2-5 χρόνια, με εξαίρεση τους καταλύτες Pt οι οποίοι ξεπερνούν το μέσο όρο και αντέχουν περίπου 5-7 χρόνια λειτουργίας . Στο κείμενο που ακολουθεί παρατίθενται συνοπτικά οι αιτίες απενεργοποίησης των καταλυτών με τους προτεινόμενους μηχανισμούς καθώς και τις μεθόδους ανάκτησης της ενεργότητάς τους.

α) Εναπόθεση άνθρακα ή σωματιδίων

Αν και οι εξαιρετικά οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν σε καταλυτικές καύσεις δεν ευνοούν την εναπόθεση άνθρακα ή ανθρακούχων ειδών στην καταλυτική επιφάνεια, σε αρκετές περιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί τέτοια φαινόμενα. Η επερχόμενη απενεργοποίηση θεωρείται ότι οφείλεται σε φράξιμο των πόρων του καταλύτη από το σχηματιζόμενο άνθρακα.

Σύμφωνα με τους Hicks et al. κατά την οξείδωση του επτανίου σε καταλύτες Pt/γ-A1203 και Pt/ZrO₂, σε διαφορετικές συνθήκες, παρατηρήθηκε εκθετική μείωση του ρυθμού της αντίδρασης με το χρόνο λόγω εναπόθεσης άνθρακα στη μεταλλική επιφάνεια. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές ο ρυθμός σχηματισμού άνθρακα εξαρτάται από το μέγεθος των μεταλλικών κρυσταλλιτών και το είδος του φορέα. Σε μικρά μεγέθη κρυσταλλιτών η απενεργοποίηση είναι πολύ αργή ενώ σε μεγάλα μεγέθη το φαινόμενο είναι πιο ταχύ και κυρίως στον καταλύτη με τη μικρότερη ειδική επιφάνεια (Pt/ZrO₂). Η μεγαλύτερη ποσότητα εναποτιθέμενου άνθρακα θεωρείται ότι εγκαθίσταται στο φορέα και προφανώς όσο γρηγορότερα μεταφέρεται άνθρακας από την μεταλλική επιφάνεια στο φορέα τόσο βραδύτερα πραγματοποιείται η απενεργοποίηση. Σύμφωνα με τους Cullis και Willat καταλύτες Pd εμφανίζονται πιο ανθεκτικοί από καταλύτες Pt σε εναποθέσεις άνθρακα μιας και στις συνθήκες οξείδωσης το Pd διαθέτει μια “δεξαμενή” από ροφημένο οξυγόνο μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του.

Συχνά η εναπόθεση άνθρακα συνδέεται με όξινες θέσεις στην επιφάνεια του φορέα, στις οποίες λαμβάνει χώρα διάσπαση της αλυσίδας των υδρογονανθράκων. Το γεγονός αυτό πιθανό να ερμηνεύει την απενεργοποίηση ζεολιθικών και οξειδικών καταλυτών (π.χ. Cr2O3) με πολυπληθέστερα όξινα κέντρα στην οξείδωση αλογονωμένων VOCs . Με βάση την άποψη αυτή, φορείς που διαθέτουν ασθενή όξινα κέντρα όπως η αλούμινα είναι υπεύθυνοι για πολύ μικρό ποσοστό εναποτιθέμενου άνθρακα στην επιφάνειά τους.

Ανάκτηση της ενεργότητας των καταλυτών επιτυγχάνεται συνήθως με περιοδική ανύψωση της θερμοκρασίας στους 500-600°C, υπό ρεύμα καθαρού αέρα, ώστε να καεί ο τυχόν εναποτιθέμενος άνθρακας και να ελευθερωθούν οι πόροι τους.

β) Θερμική γήρανση

Η αυξημένη θερμοκρασία λειτουργίας των καταλυτών είναι δυνατό να προκαλέσει μείωση της επιφάνειάς τους με συνέπεια τη μείωση και της ενεργού επιφάνειας. Σ' έναν υποστηριγμένο μεταλλικό καταλύτη το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται με συσσωμάτωση των μικρών μεταλλικών κρυσταλλιτών προς μεγαλύτερα μεγέθη και συνεπώς τη μείωση της διασποράς του μετάλλου στο φορέα. Υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα όπως Pt/γ-A1203 έχει παρατηρηθεί ότι υφίστανται συσσωμάτωση σε θερμοκρασίες άνω των 550°C παρουσία αέρα . Καταλύτες Pd εμφανίζονται γενικώς πιο ανθεκτικοί από καταλύτες Pt . Στις συνήθως χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας της καταλυτικής καύσης δεν αναμένεται συσσωμάτωση ευγενών μετάλλων όπως ο Pt ή το Pd εκτός εάν από την καύση υψηλής συγκέντρωσης VOCs (> 10,000 ppm) η εκλυόμενη θερμότητα ανυψώσει τη θερμοκρασία λειτουργίας άνω των 600°C. Επιπρόσθετα, η τυχόν εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη

διάρκεια των οξειδώσεων απαιτεί την περιοδική ανύψωση της θερμοκρασίας (> 500°C) προς απομάκρυνσή του με συνέπεια τη βραδεία συσσωμάτωση.

Σε οξειδικούς καταλύτες, απενεργοποίηση μπορεί να προκληθεί με τη μείωση της ενεργού επιφάνειας αλλά και με αλλαγές στην πλεγματοειδή τους δομή. Για παράδειγμα, οξειδία Ni ή Co μπορούν ν' αντιδράσουν με τους συμβατικούς φορείς αλούμινας ή σίλικας σχηματίζοντας ανενεργές χημικές ενώσεις μαζί τους. Οξειδίο του Cr μπορεί να σχηματίσει στερεό διάλυμα με την αλούμινα κατά τη διάρκεια οξειδοαναγωγικών κύκλων στις αντιδράσεις. Καταλύτες αποτελούμενοι από μίγματα οξειδίων έχει παρατηρηθεί ότι είναι δυνατό να διαχωριστούν σε διαφορετικές φάσεις (π.χ. καταλύτης CuO/MnO₂ στην οξείδωση μίγματος υδρογονανθράκων C₅-C₉).

Σημειώνεται ότι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας είναι υπεύθυνες για την απώλεια ενεργού επιφάνειας των καταλυτών και για το βραδύ σχηματισμό πτητικών ενώσεων των μεταλλικών στοιχείων του καταλύτη.

γ) Δηλητηρίαση

VOCs που περιέχουν κυρίως χλώριο ή θείο έχουν παρατηρηθεί ότι απενεργοποιούν την καταλυτική δράση, λόγω ισχυρής ρόφησης των ατόμων αυτών στις συνθήκες της οξείδωσης. Οι οξειδικοί καταλύτες αποδεικνύουν γενικά μεγαλύτερη αντοχή σε δηλητηρίαση σε σχέση με τους μεταλλικούς καταλύτες, που πιθανόν οφείλεται στη μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια που διαθέτουν.

Σύμφωνα με τους Cullis και Willat, χλωριομένοι υδρογονάνθρακες δηλητηριάζουν ισχυρά μεταλλικούς καταλύτες Pt ή Pd, με το Pt να εμφανίζει πιο αυξημένη ανθεκτικότητα. Ο μεγαλύτερος αριθμός ατόμων χλωρίου στο οργανικό μόριο συνδέεται με πιο ταχύ ρυθμό απενεργοποίησης του μεταλλικού καταλύτη. Ο μηχανισμός της δηλητηρίασης ακολουθεί διασπαστική ρόφηση του αλογονωμένου μορίου, εξασθένιση του δεσμού C-C₁ και ρόφηση του αλογόνου στην μεταλλική επιφάνεια. Σε αρκετές περιπτώσεις θεωρείται ότι τα σχηματιζόμενα προϊόντα HC₁ ή Cl₂ ροφούνται ισχυρώς στη μεταλλική επιφάνεια και την απενεργοποιούν. Το φαινόμενο της δηλητηρίασης από χλωριομένες ενώσεις είναι στις περισσότερες περιπτώσεις αντιστρεπτό και εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Διακοπή του τροφοδοτούμενου αερίου σε υψηλή θερμοκρασία (400- 500°C) οδηγεί σε αργή εκρόφηση του αλογόνου, συνήθως υπό μορφή HC1. Στους οξειδικούς καταλύτες και φορείς, η αλληλεπίδραση του αλογόνου φαίνεται ότι ακολουθεί εκτός του προαναφερθέντος μηχανισμού και σχηματισμό πτητικών ενώσεων με τα μεταλλικά στοιχεία (π.χ. CuCl₂, CrO₂Cl₂).

Απενεργοποίηση μεταλλικών και οξειδικών καταλυτών πραγματοποιείται και από VOCs που περιέχουν θείο (π.χ. μερκαπτάνες), αλλά με διαφορετικό φαινομενικό μηχανισμό. Ο Pt και το Pd ροφούν ισχυρά τα άτομα S, τα οποία είναι δυνατό να εκροφηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες υπό τη μορφή SO_x, με συνέπεια τη βραδεία συσσωμάτωση. Σε μεταλλικά οξειδία, τα άτομα θείου είναι δυνατό να ενσωματωθούν στο πλέγμα τους σχηματίζοντας χημικές ενώσεις, αναντίστρεπτα (π.χ. NiSO₄, CuSO₄, MnSO₄) [50]. Μη αντιστρεπτή δηλητηρίαση μεταλλικών καταλυτών Pt ή Pd έχει παρατηρηθεί επίσης και σε μίγματα VOCs που περιέχουν ενώσεις με πυρίτιο, φώσφορο ή βαρέα μέταλλα όπως νικέλιο και μόλυβδο, τα οποία ροφούνται πολύ ισχυρά στη μεταλλική επιφάνεια.

Εναλλακτικές λύσεις, απέναντι στο πρόβλημα της δηλητηρίασης που μειώνει το χρόνο ζωής του καταλύτη, βασίζονται στις εξής εφαρμογές :

- Τοποθέτηση κλίνης από γ-Al₂O₃ πριν τον καταλύτη ώστε να πραγματοποιείται διάσπαση των αλυσίδων των μεγάλων οργανικών μορίων και παγίδευση τυχόν σωματιδίων ή δηλητηρίων όπως είναι ο φώσφορος και βαρέα μέταλλα.

- Παρασκευή του καταλύτη υπό μορφή σφαιρικών πελλετών με τοποθέτηση του ενεργού υλικού (μέταλλο ή οξείδιο) σε κατάλληλη απόσταση από την επιφάνεια ώστε να επιβραδυνθεί η διάχυση του δηλητηρίου στο ενεργό υλικό.

✓ Βιβλιογραφία κεφαλαίου 5

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) καθώς και από την ιστοσελίδα www.epd.gov.hk αλλά και από το www.geo.auth.gr.

[1] Διδακτορική διατριβή Παπαευθυμίου Παναγιώτη με θέμα << Κατάλυση πτυτοκων οργανικών ενώσεων (VOCs) σε στηριγμένους καταλύτες μετάλλων ομάδας VIII >> , υποβληθείσα στο τμήμα των Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

[2] Διδακτορική διατριβή Saleh Saqer με θέμα << Ανάπτυξη αποδοτικού καταλυτικού συστήματος καταστροφής υδρογονανθράκων της ατμόσφαιρας >> , υποβληθείσα στο τμήμα των Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

[3] Environmental Protection Department – The government of the Hong Kong

[4] Τμήμα Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης

Τίτλος εργασίας

Φωτοκαταλυτική διάσπαση υγρών
και αέριων ρύπων με νέα έξυπνα
υλικά .

ΠΑΤΡΑ 2018

Photocatalytic decomposition of
liquids and gaseous pollutants

with new smart materials.

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΑΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΤΕ

Υποδιστής :	Ζώνης Απόστολος (Α.Μ. : 6591)
Υπεργητής :	Δρ. Σταθότος Ηλίας

Περίληψη πτυχιακής εργασίας

Σελίδα 05

Κεφάλαιο 1°

✓ Ηλιακή ενέργεια	Σελίδα 06
✓ Νανοσύνθετοι ημιαγωγοί	Σελίδα 06
✓ Η έννοια της φωτοκατάλυσης	Σελίδα 12
✓ Ο μηχανισμός της φωτοκατάλυσης	Σελίδα 13
✓ Πηγές κεφαλαίου 1	

Κεφάλαιο 2°

Βασικές αρχές της ετερογενούς φωτοκατάλυσης	Σελίδα 17
---	-----------

Μέρος Α'

✓ Ημιαγωγοί	Σελίδα 17
✓ Ηλεκτρονική θεωρία ημιαγωγών	Σελίδα 17
✓ Ενεργειακές ζώνες	Σελίδα 18
✓ Επίπεδο Fermi	Σελίδα 22
✓ Ενεργειακά επίπεδα	Σελίδα 22
✓ Ph	Σελίδα 23
✓ Πηγές μέρους Α'	Σελίδα 24

Μέρος Β'

✓ Επαφή ημιαγωγού με άλλη φάση	Σελίδα 24
✓ Επαφές ημιαγωγού – μετάλλου	Σελίδα 25
✓ Επαφές ημιαγωγού – υγρού	Σελίδα 25
✓ Πηγές μέρους Β'	Σελίδα 27

Μέρος Γ'

Οπτικές ιδιότητες ημιαγωγών	Σελίδα 27
✓ Φωτοδιέγερση	Σελίδα 28
✓ Έμμεση και άμεση διέγερση	Σελίδα 28
✓ Συντελεστής απορρόφησης και βάθος διείσδυσης	Σελίδα 29
✓ Επίδραση του μεγέθους του ημιαγωγού στις ηλεκτρονικές και οπτικές του ιδιότητες	Σελίδα 30
✓ Πηγές μέρους Γ'	Σελίδα 31

Κεφάλαιο 3°

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

✓ Υλικά για Ηλεκτρόδια	Σελίδα 32
✓ Φωτο-άνοδος	Σελίδα 32
✓ Φωτοκάθοδος	Σελίδα 37
✓ Ηλεκτρολύτης	Σελίδα 38
✓ Μembrάνη αγωγής ιόντων	Σελίδα 38
✓ Πηγές κεφαλαίου 3	Σελίδα 39

Κεφάλαιο 4°

✓ Αζωχρώματα	Σελίδα 42
✓ Επιπτώσεις διάθεσης χρωστικών ουσιών	Σελίδα 43
✓ Όρια εκπομπής χρωστικών ουσιών	Σελίδα 44
✓ Μέθοδοι απομάκρυνσης χρωστικών ουσιών από υγρά απόβλητα	Σελίδα 44
✓ Σύγκριση των χημικών μεθόδων απομάκρυνσης των χρωστικών	Σελίδα 47
✓ Εφαρμογή της μεθόδου της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την οξειδωση οργανικών ρύπων	Σελίδα 48
✓ Πηγές κεφαλαίου 4	Σελίδα 50

Κεφάλαιο 5^ο

Οι VOCs (Volatile organic compounds / πτητικές οργανικές ενώσεις)

✓ Γιατί πρέπει να μας ανησυχούν οι VOCs ;	Σελίδα 52
✓ Οι χλωροφθοράνθρακες και χλωράνθρακες	Σελίδα 52
✓ Δομή και ιδιότητες	Σελίδα 52
✓ Η τρύπα του όζοντος	Σελίδα 53
✓ Το πρωτόκολλο του Μόντρεαλ	Σελίδα 55
✓ Το φαινόμενο του θερμοκηπίου	Σελίδα 56
✓ Τεχνολογίες ανάκτησης VOCs	Σελίδα 57
✓ Καταλυτική οξείδωση των VOCS	Σελίδα 58
✓ Καταλύτες και προτεινόμενοι μηχανισμοί	Σελίδα 58
✓ Επίδραση της σύνθεσης του εκπεμπόμενου επαέριου	Σελίδα 67
✓ Απενεργοποίηση των καταλυτών	Σελίδα 71
✓ Πηγές κεφαλαίου 5	Σελίδα 74

Περίληψη πτυχιακής εργασίας

Η παρούσα πτυχιακή εργασία, πραγματεύεται την εφαρμογή της φωτοκατάλυσης, η οποία αποτελεί μια εκ των προηγμένων μεθόδων αντιρρύπανσης, ως αντιρρυπαντικής τεχνολογίας για την επεξεργασία βεβαρυμμένων υγρών και αερίων ρύπων. Επιπλέον σκοπός της εργασίας είναι η ανεύρεση των τεχνικών αντιμετώπισης μολύνσεων σε υγρή ή αέρια μορφή μέσω της ομογενούς ή ετερογενούς φωτοκατάλυσης . Αυτές οι μολύνσεις κάνουν κυρίως την εμφάνισή τους σε υγροτόπους και σε γεωργικές εκτάσεις στις οποίες υπάρχουν στην ευρύτερη περιοχή εργοστασιακές αλλά και λοιπές μονάδες με υψηλό ρυπαντικό φορτίο .

Κεφάλαιο 1^ο

✓ Ηλιακή ενέργεια

Η ηλιακή ενέργεια είναι καθαρή, ανεξάντλητη, ήπια και ανανεώσιμη. Η ηλιακή ακτινοβολία δεν ελέγχεται από κανέναν και αποτελεί ένα ανεξάντλητο εγχώριο ενεργειακό πόρο, που παρέχει ανεξαρτησία, προβλεψιμότητα και ασφάλεια στην ενεργειακή τροφοδοσία. Η μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε χρήσιμες μορφές μπορεί να επιτευχθεί με διεργασίες που εμπίπτουν σε δυο γενικές κατηγορίες, τις θερμικές και τις φωτονικές. Στις θερμικές διεργασίες η ηλιακή ενέργεια μετατρέπεται αρχικά σε θερμότητα, ενώ στη συνέχεια μπορεί να μετατραπεί σε άλλες μορφές όπως μηχανική ή ηλεκτρική. Αντίθετα στις φωτονικές τα φωτόνια απορροφώνται απευθείας από κατάλληλα υλικά τα οποία την μετατρέπουν σε άλλες μορφές όπως ηλεκτρική ή χημική όπως συμβαίνει και στη διάσπαση του νερού. Για την πραγματοποίηση των παραπάνω διεργασιών χρησιμοποιούνται διάφορα συστήματα όπως ενεργητικά ή παθητικά ηλιακά συστήματα, ηλιακά φωτοβολταϊκά και φωτοηλεκτροχημικά. Στα τελευταία συστήματα η ηλιακή ενέργεια απορροφάται από κατάλληλα υλικά τα οποία μετατρέπουν μέρος της απορροφημένης ενέργειας σε ηλεκτρισμό (φωτοβολταϊκά) ή/και μετατρέπουν ένα μέρος αυτής σε χημική ενέργεια. Κάτι τέτοιο συμβαίνει και κατά την διάσπαση του νερού για παραγωγή υδρογόνου.



✓ Νανοσύνθετοι ημιαγωγοί

Από εκτεταμένες ερευνητικές μελέτες που έχουν γίνει τα τελευταία χρόνια έχει χρησιμοποιηθεί ένας μεγάλος αριθμός διαφορετικών ετερογενών φωτοκαταλυτικών συστημάτων με σκοπό τον εντοπισμό και την επιλογή του βέλτιστου συστήματος για την αποικοδόμηση των χρωμάτων αλλά και άλλων υγρών και αέριων αποβλήτων. Τα κυριότερα ετερογενή φωτοκαταλυτικά συστήματα που έχουν μελετηθεί μπορούν να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα:

- § με τον τύπο του αντιδραστήρα
- § με τον τύπο πηγής φωτός (υπεριώδη, ορατή ή ηλιακή ακτινοβολία).
- § με τη φυσική και χημική δομή του καταλύτη (μέγεθος, κρυσταλλική δομή)
- § με τη μορφή του αποβλήτου (υγρή ή αέρια μορφή)
- § με τη μορφή του καταλύτη (αιώρημα ή ακινητοποιημένος).

Οι κυριότεροι τύποι χημικών αντιδραστήρων που έχουν χρησιμοποιηθεί στα φωτοκαταλυτικά συστήματα με ικανοποιητική απόδοση είναι ο «Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου» (**Batch reactor**), ο «Αντιδραστήρας ημιδιαλείποντος έργου» (**Semi batch reactor**), ο «Αυλωτός αντιδραστήρας εμβολικής ροής» (**Plug Flow Reactor**), ο «Αντιδραστήρας στερεάς κλίνης» (**Fixed bed reactor**) και ο «Αντιδραστήρας ρευστοποιημένης κλίνης» (**Fluidized bed reactor**).

Επίσης στην συνέχεια θα μελετηθεί διεξοδικά ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζεται ένα καταλυτικό σύστημα (**TiO₂/χρωστική**) από το είδος της ακτινοβολίας. Η απόδοση ενός τέτοιου συστήματος επηρεάζεται σημαντικά, ανάλογα με το εάν η φωτεινή ακτινοβολία είναι ορατή (**Vis**), υπεριώδης (**UV**) ή ηλιακή (**Solar**). Παρόλα αυτά και στις τρεις περιπτώσεις η αποικοδόμηση της χρωστικής επιτυγχάνεται, αν και η απόδοση είναι διαφορετική κάθε φορά.

Μια άλλη παράμετρος που έχει μελετηθεί είναι το μέγεθος των σωματιδίων του καταλύτη καθώς επίσης και η κρυσταλλική δομή του. Συνήθως το TiO₂ που έχει χρησιμοποιηθεί για την μελέτη της παραμέτρου αυτής είναι οι εμπορικά διαθέσιμες μορφές καταλύτη όπως η Degussa P25, Millennium PC-100 και PC-500, Tayca AMT-100 και AMT-600.

Ιδιαίτερο βάρος στη βιβλιογραφία έχει δοθεί και στην εφαρμογή της μεθόδου σε διαφορετικά είδη αποβλήτων όπως χρώματα, κορεσμένους και ακόρεστους υδρογονάνθρακες, αρωματικές ενώσεις και υποκατεστημένα αλογονοπαράγωγα (κυρίως χλωροπαράγωγα) τους, πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) αλλά και ανόργανες ενώσεις. Η χρήση του TiO₂ σε διάφορους τύπους οργανικών και ανόργανων ρύπων συνοψίζεται ενδεικτικά στο Πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1

Φωτοδιασπώμενες ουσίες	Καταλύτης	Πηγή φωτός	Βιβλιογραφία
Αλειφατικές ενώσεις			
CHCl ₃	Degussa P-25	1000 W Xe	Choi and Hoffmann
CHBr ₃	Degussa P-25	1000 W Xe	Choi and Hoffmann
C ₂ Cl ₄	Degussa P-25	7 Λαμπτήρες 15 W UV	Turchi and Ollis
CHCl ₃	TiO ₂ (ανατάσης)	Ηλιακό φως	Ahmed and Ollis
Ανόργανες ενώσεις			
HgCl ₂	Degussa P-25	Εξομοιωμένο ηλιακό φως	Serpone et al
Αναγωγή από Cr(IV) σε Cr(III)	Degussa P-25	Λαμπτήρας υδραργύρου	Khalil et al
AgNO ₃	TiO ₂ (ανατάσης και ρουτήλιο)	400 W Λαμπτήρας υδραργύρου	Ohtani et al
CH ₃ HgCl	Degussa P-25	Εξομοιωμένο ηλιακό φως	Serpone et al
Αρωματικές ενώσεις			
C ₆ H ₆	Degussa P-25	7 Λαμπτήρες 15 W UV	Turchi and Ollis
C ₆ H ₅ Cl	TiO ₂ (ανατάσης)	UV Λαμπτήρες	Butler and Davis
C ₆ H ₅ NO	TiO ₂	1500 W Xe	Pelizzetti et al
Φωτοδιασπώμενες ουσίες			
C ₆ H ₅ OH	Degussa P-25	UV-B και UV-C 15 W	Matthews and McEvoy
C ₆ H ₄ OH	Degussa P-25	Ηλιακό φως	Yawalkar et al
Χρωστικές			
Reactive Black 5	Degussa P-25	15 W UV	Poulios and Tsachpinis
Reactive Yellow 17	Degussa P-25	Solar light	Neppolian et al
Solophenyl Green	Degussa P-25	3 W Λαμπτήρας υδραργύρου	Gomes da Silva et al
Φυτοφάρμακα			
Fenitrothion	Degussa P-25	UV Λαμπτήρες	Herrmann et al
Metalaxyl	Degussa P-25	UV Λαμπτήρες	Topalov et al
Οργανικές πτητικές ενώσεις			
Αλειφατικές και αρωματικές αλκοόλες	TiO ₂	1000 W UV	Pillai and Sahle-Demessie
Ακετόνη και αιθανόλη	Degussa P-25	15 W UV	Yu et al

Φαίνεται λοιπόν ότι το TiO_2 και η διαδικασία της ετερογενούς φωτοκατάλυσης των οργανικών ρύπων αποτελεί μια μέθοδο με ένα μεγάλο εύρος εφαρμογής και με συγκριτικά πλεονεκτήματα σε σχέση με τις συμβατικές μεθόδους και τις υπόλοιπες μεθόδους των AOPs. Στην πλειοψηφία των εφαρμογών της φωτοκατάλυσης, το TiO_2 που χρησιμοποιείται ως καταλύτης πρόκειται για εμπορικά διαθέσιμο προϊόν, την Degussa P-25. Η P-25 αλλά και άλλοι τύποι TiO_2 που παρασκευάζονται συγκεκριμένες εταιρείες είναι προϊόντα σε μορφή σκόνης, με συγκεκριμένα φυσικά και χημικά χαρακτηριστικά. Το γεγονός αυτό περιορίζει σημαντικά τους ερευνητές αλλά και την εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα. Το TiO_2 σε σκόνη διαχωρίζεται και ανακτάται με αυξημένο οικονομικό κόστος, κυρίως λόγω των πολύπλοκων και ακριβών μεθόδων που πρέπει να χρησιμοποιηθούν για το διαχωρισμό του από την υγρή φάση. Για το λόγο αυτό δημιουργείται η ανάγκη παρασκευής και μελέτης TiO_2 που να μπορούμε να ελέγχουμε τις φυσικοχημικές ιδιότητες (ανάλογα με το είδος των αποβλήτων του) χωρίς να επηρεάζουμε σημαντικά τις φωτοκαταλυτικές ιδιότητες του.

§ Διοξείδιο του Τιτανίου (TiO_2)

Η απόδοση ενός φωτοκαταλυτικού συστήματος εξαρτάται σε πολύ μεγάλο βαθμό από την επιλογή του ημιαγωγού. Έτσι λοιπόν για ένα αποδοτικό φωτοκαταλυτικό σύστημα απαιτείται η πλήρωση των παρακάτω προϋποθέσεων για τον ημιαγωγό:

(α) Υψηλή απόδοση στην ενεργειακή μετατροπή (καλή συμφωνία μεταξύ ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού και του ηλιακού φάσματος).

Πολλοί ημιαγωγοί όπως ZnO , ZrO_2 , CdS , MoS_2 , Fe_2O_3 , WO_3 και το TiO_2 καθώς και διάφοροι συνδυασμοί τους έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί σαν φωτοκαταλύτες για την αποικοδόμηση οργανικών και ανόργανων ρύπων. Τα ενεργειακά χάσματα μερικών ημιαγωγών καταγράφονται στο παραπάνω πίνακα. Οι ημιαγωγοί θειούχων μετάλλων όπως το CdS και το CdSe έχουν μικρότερο ενεργειακό χάσμα από το TiO_2 , με αποτέλεσμα να απορροφούν στο ορατό. Παρόλα αυτά η φωτοδιάβρωση και η τοξικότητά τους, που αποτελούν εξίσου σημαντικά κριτήρια επιλογής του φωτοκαταλύτη, κάνουν τη χρήση αυτών των ημιαγωγών προβληματική. Είναι μάλιστα απαραίτητο σε αυτές τις περιπτώσεις να γίνει προσθήκη σουλφιδίων ή αλάτων θειώδους οξέος στο διάλυμα με το οποίο έρχεται σε επαφή ο ημιαγωγός. Τέτοια όμως προσθήκη έχει και το αναμενόμενο σχετικό κόστος ή και τη δημιουργία νέων ρύπων. Επίσης και ο αιματίτης ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) απορροφά στο ορατό ($\lambda_g=560 \text{ nm}$) αλλά έχει πολύ μικρότερη φωτοκαταλυτική απόδοση από το TiO_2 .

(β) Ημιαγωγός με υψηλή φωτοσταθερότητα, αναγεννήσιμος και μη τοξικός.

Όπως ήδη αναφέρθηκε ο φωτοκαταλύτης πρέπει να είναι ανθεκτικός στη φωτοδιάβρωση, σταθερός, μη τοξικός στις διάφορες συνθήκες αντίδρασης (μεταβολή θερμοκρασίας, επαφή με άλλες φάσεις) και να είναι το ίδιο φωτοενεργός όταν επαναχρησιμοποιείται στο φωτοκαταλυτικό σύστημα μετά από αναγέννηση του. Το TiO_2 είναι ένας φωτοκαταλύτης που πληρεί τα παραπάνω κριτήρια. Μάλιστα σε έρευνα του Yu et al, μετρήθηκε η αποδοτικότητα του TiO_2 κατά την επαναχρησιμοποίηση του στην αποικοδόμηση της φαινόλης. Στα πειράματα που εκτελέστηκαν χρησιμοποιήθηκε ο ίδιος καταλύτης TiO_2 στον αντιδραστήρα για πάνω από 120 h. Στο τέλος κάθε πειράματος και μετά από αναγέννηση του, ο καταλύτης

επαναχρησιμοποιείται σε διαδοχικούς κύκλους φωτοκατάλυσης. Παρατηρήθηκε ότι δεν υπήρχε σημαντική μείωση της αποδοτικότητας του καταλύτη.

Σε άλλη ερευνητική μελέτη, μελετήθηκε η σταθερότητα του TiO_2 και του ZnO μετρώντας, μετά το τέλος των φωτοκαταλυτικών πειραμάτων, τα πιθανά διαλυμένα ιόντα Zn^{+2} και Ti^{+4} στο νερό. Μετά από την πλήρη αποικοδόμηση της φαινόλης, βρέθηκε στο διάλυμα σημαντική ποσότητα ιόντων Zn^{+2} που προερχόταν από τη φωτοδιάβρωση του ZnO , ενώ στην περίπτωση του TiO_2 δε βρέθηκαν ίχνη ιόντων Ti^{+4} .

Πίνακας 1.2

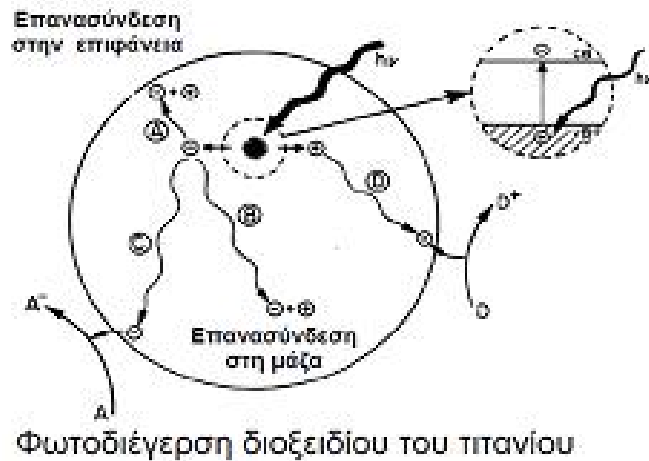
ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)	ΦΩΤΟΚΑΤΑΛΥΤΗΣ	ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ (eV)
Si	1.1	SiC	3.0
WSe ₂	1.2	TiO ₂ (ρουτήλιο)	3.02
GaAs	1.4	Fe ₂ O ₃	3.1
CdSe	1.7	TiO ₂ (ανατάσης)	3.23
α-Fe ₂ O ₃	2.2	ZnO	3.2
CdS	2.4	SrTiO ₃	3.4
V ₂ O ₅	2.7	SnO ₂	3.5
WO ₃	2.8	ZnS	3.7

§ Η φωτοδιέγερση του TiO_2

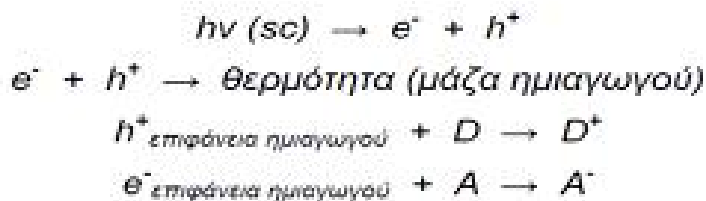
Οι ημιαγωγοί απορροφούν φως κάτω από ένα κατώφλι μήκους κύματος λ_g το οποίο αποτελεί και το άκρο ενός φάσματος απορροφήσεως του ημιαγωγού. Αυτό συνδέεται με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού με την εξίσωση: $\lambda_g = \frac{hc}{E_g} = \frac{2400}{E_g \text{ (eV)}}$

όπου E_g το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού σε eV. Το φως κατά την έξοδο του από τον ημιαγωγό ακολουθεί τον εκθετικό νόμο: $I = I_0 e^{-\alpha d}$

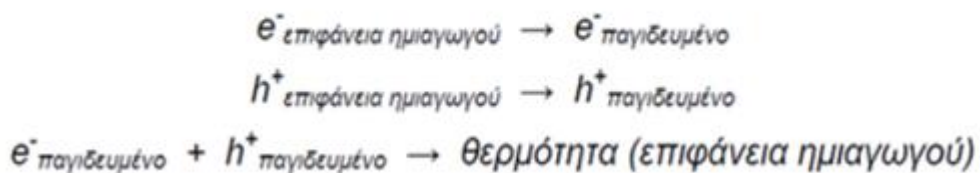
όπου d είναι το βάθος διείσδυσης του φωτός και α ο συντελεστής απορρόφησης για δεδομένο μήκος κύματος. Έτσι στο TiO_2 , το α έχει την τιμή $2,6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ στα 320 nm, το οποίο μας δείχνει ότι το φως με μήκος κύματος 320 nm χάνει το 90% της έντασής του αφού διανύσει 3900 Å στον ημιαγωγό. Όταν ακτινοβολία ενέργειας μεγαλύτερης από το ενεργειακό χάσμα του TiO_2 , δηλαδή $h\nu \geq E_g$, απορροφάται από τον ημιαγωγό, τότε έχουμε τη δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου (e^-) – οπής (h^+). Οι πιθανές φωτοχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μετά το διαχωρισμό τους απεικονίζονται στο σχήμα που ακολουθεί :



Η αλληλουχία των αντιδράσεων που συμβαίνουν, μετά την απορρόφηση ακτινοβολίας από τον ημιαγωγό, στη διεπιφάνεια του, συνοψίζονται ως εξής:

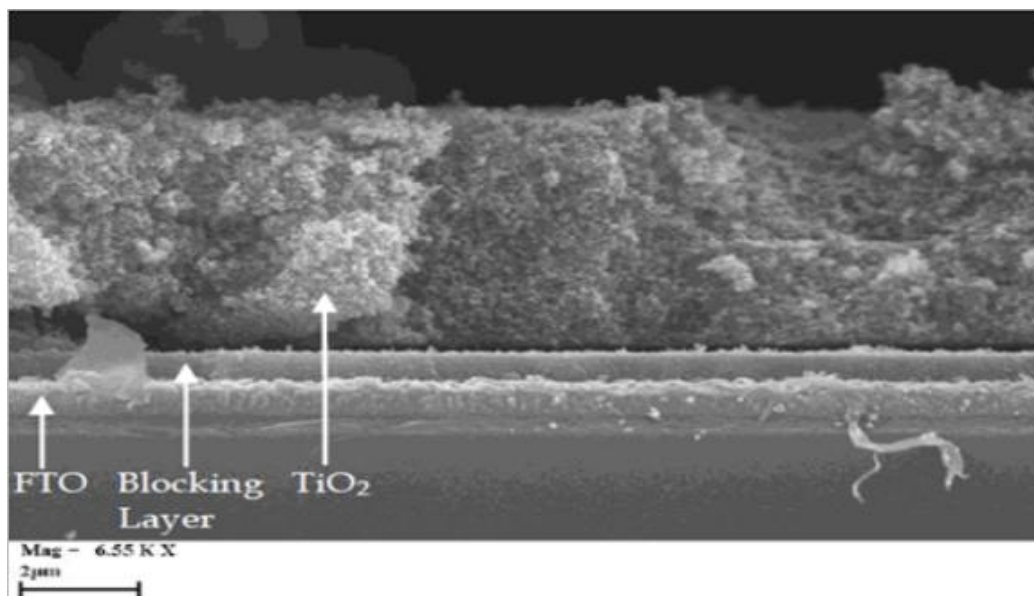


Η ελάττωση της δραστηριότητας του ημιαγωγού που παρατηρείται πολλές φορές, λόγω της επανασύνδεσης ηλεκτρονίου – οπής, οφείλεται και στη συσσώρευση μερικών ηλεκτρονίων δια μέσου παγίδων ηλεκτρονίων και οπών:

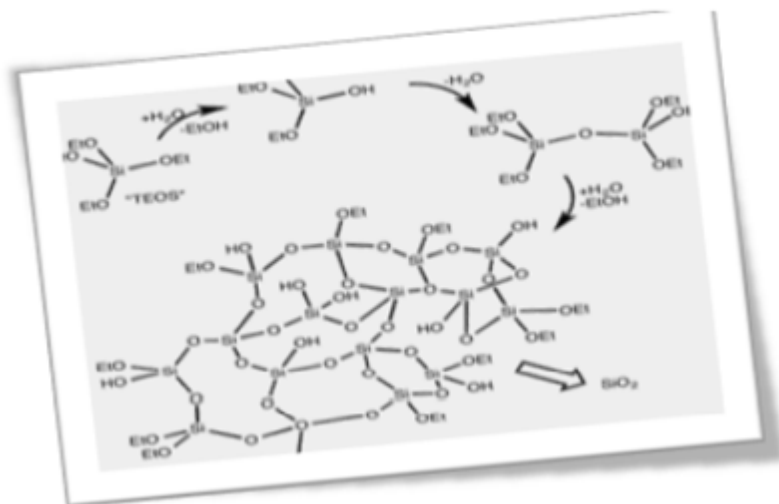


Οι παγίδες αυτές μπορεί να είναι μόρια προσροφημένα στη επιφάνεια του ημιαγωγού στα οποία ευνοείται η επανασύνδεση ή προσμίξεις ή ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού.

Από τα παραπάνω διακρίνουμε μερικά μειονεκτήματα του TiO_2 που είναι η μη απορρόφηση του στο ορατό (σημαντικό μειονέκτημα στη φωτοκατάλυση) και η επανασύνδεση ηλεκτρονίου – οπής κατά τη φωτοδιέγερση του στο υπεριώδες. Η μετατόπιση της φασματικής απορρόφησης του TiO_2 στο ορατό είναι λοιπόν ένας σημαντικός στόχος για την επιδίωξη του οποίου γίνεται εκτεταμένη έρευνα διεθνώς.



Στο παραπάνω σχήμα παρατηρούμε μια εγκάρσια τομή SEM εικόνα ενός μεσοπερώδη film TiO_2 που παρασκευάστηκε με σκόνη TiO_2 που σχηματίζονται με μέθοδο της μεταξοτυπίας . Το μέγεθος μέγεθος του πόρου είναι 15nm και σωματιδίων διαμέτρου 20-25 nm . Η μορφολογία της ταινίας είναι μια κρίσιμη παράμετρος στην οποία DSSCs κυρίως στην επίδραση στο ρυθμό ανασυνδιασμού των ηλεκτρονίων .Όπως φαίνεται και παραπάνω το φαινόμενο αυτό συμβαίνει συνήθως στην επαφή μεταξύ της μεμβράνης και του TiO_2 αγωγίμου υποστρώματος .Ως εκ τούτου , μια συμπυκνωμένη μη πορώδες λεπτό film του TiO_2 σχηματίζεται μεταξύ ναοκρυσταλλικό παχύ film και το υπόστρωμα TCO που αναφέρεται ως blocking layer .Το πάχος της συμπαγούς ταινίας είναι γύρω από μερικές εκατοντάδες νονόμετρα. Μια εναλλακτική μέθοδος για την κατασκευή πολύ πορώδων TiO_2 ναοκρυσταλλική με ακόμη πιο μικρότερα σωματίδια είναι η sol-gel . Η μέθοδος αυτή για την σύνθεση των οργανικών ή ανόργανων νανοσύνθετων / ανόργανα μήγματα έχει γίνει ένα από τα πιο δημοφιλή χημικές διαδικασίες .Αυτή η δημοτικότητα οφείλεται στο γεγονός ότι η σύνθεση sol-gel είναι εύκολη και διεξάγεται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ή ελαφρώς υψηλές θερμοκρασίες , έτσι ώστε να επιτρέπει την μη καταστρεπτική οργανική διάσπαση.



• **Η έννοια της φωτοκατάλυσης**

Με τον ορισμό φωτοκατάλυση να αποτελεί σημαντικό λόγο διαφωνίας μεταξύ των επιστημόνων που ασχολούνται με το επιστημονικό θέμα , με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μια απόλυτα κοινή πρόταση. Σύμφωνα με την κυρίαρχη άποψη « φωτοκατάλυση είναι η επιτάχυνση μιας φωτοαντίδρασης υπό την παρουσία ενός καταλύτη » .

Η φωτοκατάλυση στην πλειονότητα των περιβαλλοντικών εφαρμογών της θα

μπορούσε να την οριστεί ως η διαδικασία παραγωγής οξειδωτικών μορίων (κυρίως OH-) από ένα υδατικό μέσο, παρουσία ενός στερεού (ετερογενούς) καταλύτη και φωτός συγκεκριμένου μήκους κύματος. Η οξειδωτική δράση των παραγόμενων κατά τη φωτοκατάλυση οξειδωτικών μορίων πάνω σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις αλλά και ζωντανούς οργανισμούς ορίζεται ως φωτοκαταλυτική διαδικασία αποδόμησης (PCD).

Τα πειραματικά δεδομένα που υποστηρίζουν τη δράση των υδροξυλίων ως το κύριο μέσο οξείδωσης περιλαμβάνουν :

1. Την ανάλυση με ESR (Electron Spin Resonance – ηλεκτρονική μικροσκοπία με ηλεκτρονιογραφία συντονισμού με ιδιοπεριστροφή) και προσδιορισμών των OH- ως των πλέον κοινών ριζών.

2. Την αναγκαιότητα επιφανειακής φωτοκαταλυτικής υδροξυλίωσης για την αποδόμηση οργανικών μορίων.
3. Τον σχηματισμό συγκεκριμένων ενδιάμεσων προϊόντων ως αποτέλεσμα υψηλών αντιδράσεων υδροξυλίωσης.

Η κύρια διαφορά ανάμεσα στην ομογενή και στην ετερογενή φωτοκατάλυση είναι ότι η δεύτερη γίνεται με την βοήθεια ενός φωτοκαταλύτη. Ο εκάστοτε καταλύτης αυξάνει την ταχύτητα της αντίδρασης γιατί επεμβαίνει στον μηχανισμό της με τέτοιο τρόπο ώστε να δημιουργηθεί μια νέα πορεία με μικρότερη ενέργεια ενεργοποίησης .

✓ Ο μηχανισμός της φωτκατάλυσης

Το φαινόμενο της φωτκατάλυσης δεν είναι κάτι το εξαιρετικά πολύπλοκο. Είναι απλώς μια άλλη μορφή κατάλυσης όπως για παράδειγμα η ενζυμική και θερμική κατάλυση . Για το λόγο αυτό και κάθε περιγραφή της φωτκατάλυσης θα πρέπει να αντιστοιχεί στη γενικότερη θεώρηση του φαινομένου της κατάλυσης. Πριν όμως γίνει αναλυθεί περεταιίρω το φαινόμενο της κατάλυσης είναι απαραίτητο να διευκρινιστούν κάποιους όρους απαραίτη του για την κατανόηση του αντικειμένου :

§ Conduction band (CB) – ζώνη αγωγιμότητας :

Μια κενή ή μερικώς κατειλημμένη ομάδα πολλών παράλληλων ενεργειακά ηλεκτρονικών επιπέδων που αποτελεί αποτέλεσμα μιας συνάθροισης μεγάλου αριθμού γειτονικών ατόμων που σχηματίζουν ένα στερεό σύστημα μέσα στο οποίο τα ηλεκτρόνια μπορούν να κινούνται ελεύθερα (ή σχεδόν ελεύθερα). Ο όρος χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει τις ηλεκτρικές ιδιότητες ημιαγωγών και μονωτών.

§ Valence band (VB) – στοιβάδα σθένους:

Η μεγαλύτερη ενεργειακή συνέχεια σε ένα ημιαγωγό (ή μονωτή) που είναι πλήρης από ηλεκτρόνια στους 0 Kelvin.

§ Band gap (BG):

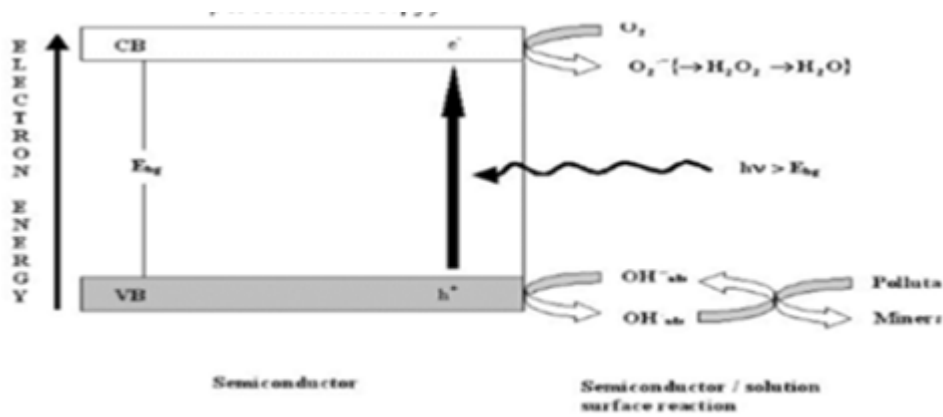
Το ενεργειακό κενό μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγούς.

§ Band gap energy (E_{bg}):

Η ενεργειακή διαφορά μεταξύ του πυθμένα του CB και της κορυφής της VB σε ημιαγωγούς.

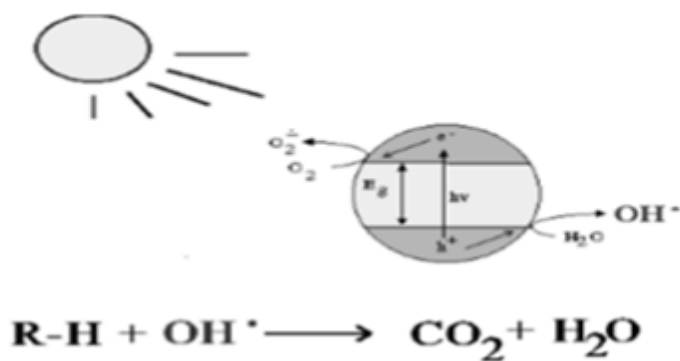
Εικόνα 1^A

Εικονική αναπαράσταση του φαινομένου της φωτοκατάλυσης



Εικόνα 1^B

Προσομοίωση κόκκου ημιαγωγισμής κόνεως με μικρο-ηλεκτροχημικό στοιχείο υπό την επίδραση του φωτός .



Σύμφωνα με την με την πρώτη εικόνα, η πρόπτωση πάνω σε ένα φωτοκαταλύτη που τις περισσότερες φορές είναι ένα ημιαγωγός (π.χ. TiO_2) ακτινοβολίας είτε από μια μονάδα UV ή από τον ήλιο έχει ως αποτέλεσμα την ενεργοποίηση του. Η ενεργοποίηση αυτή είναι δυνατή μόνο στην περίπτωση που η προσπίπτουσα ενέργεια είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια ενεργοποίησης ή ενέργεια κενής ζώνης (E_{bg} : Band Gap Energy). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από τη valence band στην conduction band. Η μεταφορά αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός θετικά φορτισμένου κενού (hole, h⁺) στην επιφάνεια του καταλύτη, κοντά στην VB. Αυτά τα φωτο- ενεργοποιημένα κενά έχουν ως αποτέλεσμα την οξειδωση του νερού και το σχηματισμό ριζών υδροξυλίων. Τα τελευταία στη συνέχεια αντιδρούν με τους μολυντές και τους διασπούν σε απλούστερα συστατικά. Από την άλλη τα ηλεκτρόνια στη CB αντιδρούν με το οξυγόνο δίνοντας είτε H_2O_2 ή H_2O . Οι παράλληλες αυτές αντιδράσεις έχουν ως αποτέλεσμα την αναγέννηση του φωτοκαταλύτη, απαραίτητη προϋπόθεση για να χαρακτηριστεί το φαινόμενο ως καταλυτικό. Μάλιστα σύμφωνα με μελέτες που έχουν γίνει από επιστήμονες έχει αποδειχθεί ότι, υδροξυλικές ρίζες παράγονται όχι μόνο από τα κενά h⁺ αλλά και από H_2O_2 και από ρίζες O_2 . Επίσης έχει αποδειχθεί ότι μικρό ποσοστό του παραγόμενου H_2O_2 μπορεί και να φωτοδιασπαστεί παράγοντας ρίζες υδροξυλίων που φυσικά έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής οξειδωτικής δράσης του συστήματος (αυτοκατάλυση) .

Συνοψίζοντας, η Ετερογενής Φωτοκατάλυση στηρίζεται στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το φωτισμό ημιαγωγικών υλικών (TiO_2 , ZnO , κ.α.) με ακτινοβολία μεγαλύτερη του ενεργειακού χάσματος του ημιαγωγού ($h\nu > E_g$). Η φωτοενεργοποίηση των καταλυτών αυτών προκαλεί το διαχωρισμό ηλεκτρονίων και οπών (e⁻/h⁺), τα οποία δρουν ως ισχυρά αναγωγικά και οξειδωτικά αντιστοίχως, ικανά να ξεκινήσουν μία σειρά χημικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων οι οποίες οδηγούν στο ζητούμενο που είναι η απολύμανση. Οι αντιδράσεις αυτές γίνονται είτε κοντά στα τοιχώματα, είτε στην επιφάνεια των υδάτινων μήτρων μέσα στα πειραματικά δοχεία, στα σημεία δηλαδή που εκτίθενται περισσότερο στην ηλιακή ακτινοβολία. Για αυτόν τον λόγο γίνεται χρήση αναδευτήρων και διάφανων πειραματικών δοχείων σε όλα τα πειράματα. Οι εν λόγω αντιδράσεις παρουσιάζονται παρακάτω :



✓ Βιβλιογραφία κεφαλαίου 1

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) αλλά και στην ηλεκτρονική πλατφόρμα του Πανεπιστημίου Κρήτης .

[1] Διδακτορική διατριβή Μπούρα Παναγιώτη με θέμα << Μελέτη νέων φωτοενεργών υλικών με περιβαλλοντικές εφαρμογές >> , υποβληθείσα στο Γενικό τμήμα του Πανεπιστημίου Πατρών.

[2] Διπλωματική εργασία Καατσίκη Νικόλαου με θέμα << Αξιοποίηση της ηλιακής ακτινοβολίας στην απολύμανση παθογόνων μικροοργανισμών με ετερογενή φωτοκατάλυση >> υποβληθείσα στο τμήμα των Μηχανικών Περιβάλλοντος της Πολυτεχνικής σχολής Κρήτης .

Βασικές αρχές ετερογενούς φωτοκατάλυσης

Μέρος Α'

✓ Ημιαγωγοί

Στην ενότητα που ακολουθεί θα γίνει αναφορά τα στα βασικά χαρακτηριστικά των ημιαγωγών που χρησιμοποιούνται στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες, καθώς και στις ηλεκτρονικές και οπτικές τους ιδιότητες. Για την περιγραφή των ιδιοτήτων των ημιαγωγών γίνεται χρήση του μοντέλου των ζωνών σε συνδυασμό με τις αρχές που διέπουν τα χαρακτηριστικά των διαπασών ημιαγωγού – μετάλλου αλλά και ημιαγωγού – ρευστού.

✓ Ηλεκτρονική θεωρία ημιαγωγών

- Ενεργειακές ζώνες

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των στερεών σωμάτων περιγράφονται βάσει της θεωρίας των ζωνών σύμφωνα με την οποία σε ένα κρύσταλλο πολλών ατόμων, κάθε στάθμη ηλεκτρονίων διευρύνεται σε ζώνη όπου περιλαμβάνει N στάθμες ενέργειας (N είναι τα άτομα του κρυστάλλου) είναι και κάθε στάθμη μπορεί να περιέχει δύο ηλεκτρόνια σύμφωνα με την απαγορευτική αρχή του Πάουλι.

Λόγω της της μικρής ενεργειακής διαφοράς δύο ενεργειακών σταθμών μέσα σε μια ζώνη ο διαχωρισμός τους είναι δύσκολος και έτσι λοιπόν μπορεί η κάθε ενεργειακή ζώνη να θεωρηθεί και σαν ένα συνεχές ενεργειακών σταθμών. Κάθε ενεργειακή ζώνη καθορίζεται από ένα ανώτατο και ένα κατώτατο άκρο, στην οποία είναι δυνατή η συμπλήρωση ηλεκτρονίων κατά τρόπο ανάλογο με αυτό που ακολουθείται για τα τροχιακά των μορίων. Στην περίπτωση της κατάλυσης αξιοσημείωτο είναι οι υψηλότερα καταλυμένες από ηλεκτρόνια και οι χαμηλότερα κενές από ηλεκτρόνια ενεργειακές ζώνες.

Η υψηλότερα καταλυμένες ζώνη ονομάζεται ζώνες σθένους και το ανώτατο άκρο αυτής συμβολίζεται E_{VB} , ενώ η χαμηλότερη ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγιμότητας και το κατώτερο άκρο συμβολίζεται ως E_{CB} . Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι το κενό ανάμεσα σε ζώνη σθένους και ζώνη αγωγιμότητας ονομάζεται ενεργειακό χάσμα ή ενέργεια ζώνης χάσματος E_g .

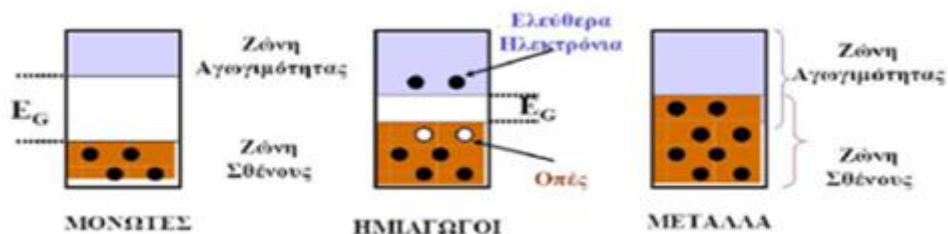
Ανάλογα με την σχετική θέση της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας τα στερεά σώματα χωρίζονται στις εξής κατηγορίες :

1. Τα μέταλλα
2. Τους ημιαγωγούς
3. Τους μονωτές

Στα μέταλλα η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας αλληλεπικαλύπτονται οπότε σε θερμοκρασία δωματίου τα ηλεκτρόνια έχουν την δυνατότητα να καλύψουν όλο το εύρος του στερεού με άμεση συνέπεια την εφαρμογή τάσης. Αντίθετα παρατηρείται ότι στις κατηγορίες των ημιαγωγών και των μονωτών η ύπαρξη ενεργειακού χάσματος δεν επιτρέπουν στα ηλεκτρόνια την μετάβαση τους από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγιμότητας χωρίς την προσφορά ενέργειας. Τα στερεά με ενεργειακό χάσμα μεγαλύτερο των 4 eV χαρακτηρίζονται ως μονωτές, ενώ αυτά που έχουν ενεργειακό χάσμα μικρότερο των 4 eV είναι δυνατή η μεταφορά ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους E_{VB} στη ζώνη αγωγιμότητας E_{CB} με θερμική διέγερση χαρακτηρίζονται ως ημιαγωγοί. Στους ημιαγωγούς οι απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από την ζώνη σθένους έχει ως συνέπεια την δημιουργία μια θετικά φορτισμένης κενής θέσης που λέγεται θετική οπή. Η θετική οπή μπορεί να είναι μια ευκίνητη οντότητα αφού, εξουδετέρωση μιας οπής από ένα γενετικό ηλεκτρόνιο ισοδυναμεί με την μετακίνηση της οπής στην αντίθετη διεύθυνση.

Σχήμα 2.1

Ενεργειακό διάγραμμα για μονωτές, ημιαγωγούς και μέταλλα



Οι ημιαγωγοί καθορίζονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με την καθαρότητά τους :

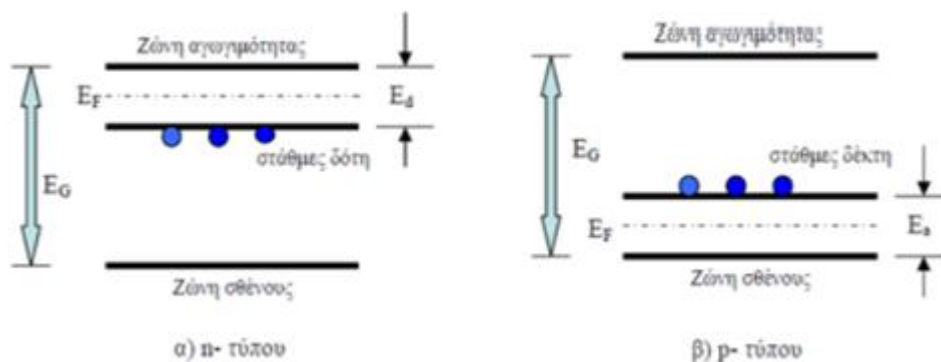
1. Σε ενδογενείς

2. Σε εξωγενείς

Οι εξωγενείς ημιαγωγοί δημιουργούνται με την διαδικασία εμπλουτισμού (doping). Η διαδικασία αυτή συνίσταται στην εισαγωγή ενός πεντασθενούς ή ενός τρισθενούς στοιχείου στον κρύσταλλο του καθαρού ημιαγωγού. Η διαδικασία εισαγωγής γίνεται είτε χημικά, είτε με εμφύτευση ιόντων (ion implantation). Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται ο έλεγχος της συγκέντρωσης των φορέων του ρεύματος δηλαδή της αγωγιμότητας του ημιαγωγού. Η διαδικασία εμπλουτισμού δημιουργεί τους λεγόμενους ημιαγωγούς τύπου n (από το αγγλικό negative) όταν εισαχθούν πεντασθενή στοιχεία στον κρύσταλλο του καθαρού ημιαγωγού όπως Φωσφόρος (P) ή Αρσενικό (As). Οι ημιαγωγοί που οφείλουν την αγωγιμότητά τους στη θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας και στους οποίους η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγιμότητας (n) είναι ίση με τη συγκέντρωση των οπών στη ζώνη σθένους (p), ονομάζονται ενδογενείς ημιαγωγοί.

Σχήμα 2.2

Ενεργειακό διάγραμμα ημιαγωγών τύπου n και τύπου p

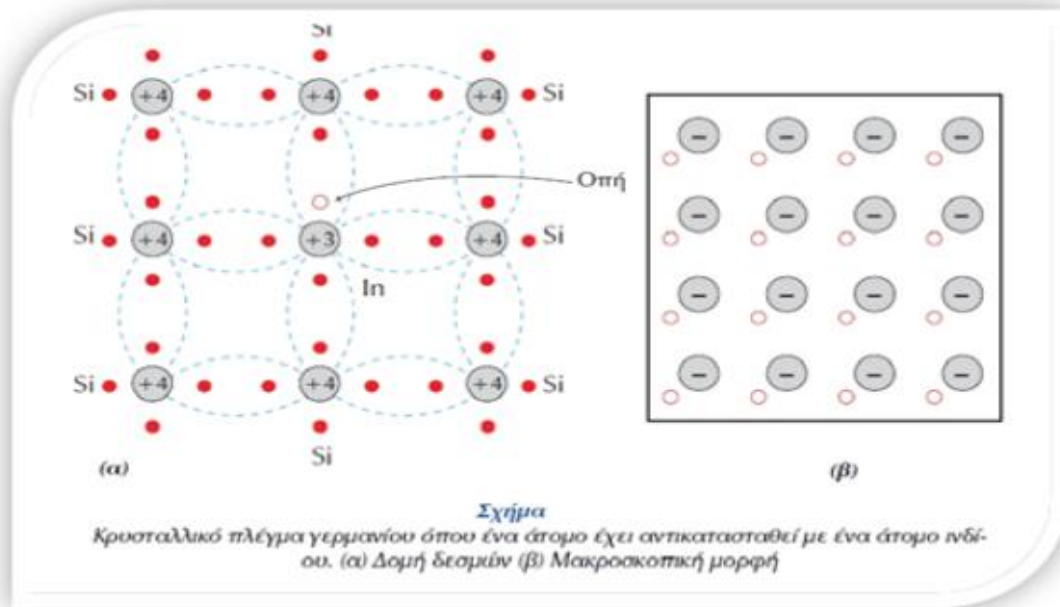


Στους ημιαγωγούς τύπου N δημιουργούνται όταν σε ένα ημιαγωγό όπως το πυρίτιο ή το γερμάνιο προστεθεί πολύ μικρή ποσότητα ενός στοιχείου της πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα. Τα στοιχεία που συνήθως χρησιμοποιούνται ως προσμίξεις είναι το αρσενικό, ο φωσφόρος και το αντιμόνιο ενώ η ποσότητα που απαιτείται είναι της τάξης των μερικών μερών στο εκατομμύριο, δηλαδή σε κάθε ένα εκατομμύριο άτομα πυριτίου ή γερμάνιου υπάρχουν μερικά άτομα αρσενικού ή φωσφόρου.

Τα άτομα της πρόσμιξης ενσωματώνονται στην κρυσταλλική δομή του ημιαγωγού, καταλαμβάνουν θέσεις των ατόμων του και σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα γειτονικά άτομα. Επειδή τα άτομα της πέμπτης ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν πέντε ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους, όταν καταλάβουν μία θέση σε ένα άτομο του ημιαγωγού θα χρησιμοποιήσουν τα τέσσερα για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών και θα παραμείνει αδιάθετο ένα ηλεκτρόνιο, το οποίο θα περιφέρεται γύρω από τον πυρήνα της πρόσμιξης.

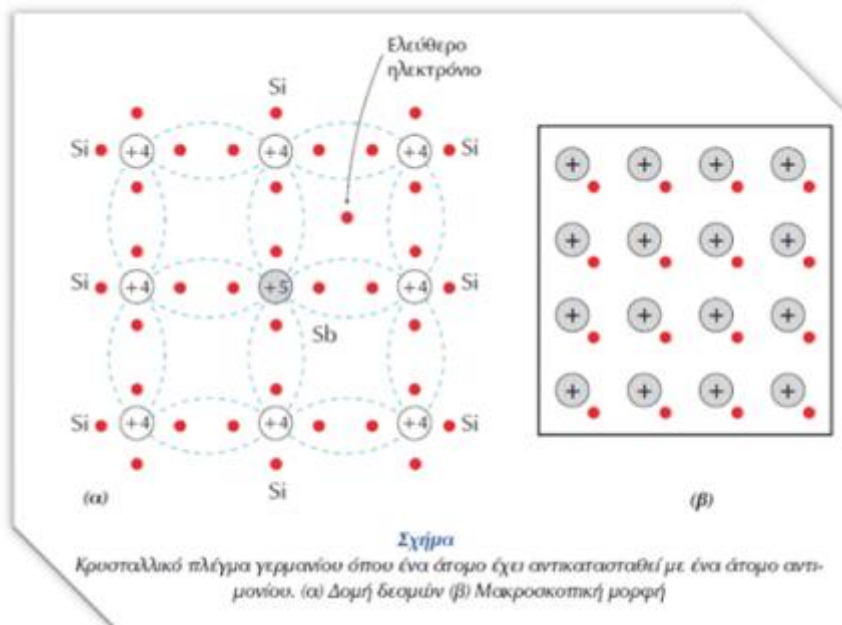
Σχήμα 2.3

Το ηλεκτρόνιο αυτό μπορεί, σε θερμοκρασία δωματίου, να απομακρυνθεί πολύ πιο εύκολα από ότι ένα ηλεκτρόνιο στον ενδογενή ημιαγωγό (προηγούμενο σχήμα).



Επειδή το πεντασθενές στοιχείο πρόσμιξης "δίνει" στον ημιαγωγό ηλεκτρόνια, ονομάζεται δότης (donor). Στη συνέχεια το άτομο της πρόσμιξης ιονίζεται και αποκτά θετικό φορτίο. Επειδή η απομάκρυνση του ηλεκτρονίου από το δότη είναι πολύ πιο εύκολη από ότι από ένα άτομο του ημιαγωγού, ο "δανεισμός" ενός ηλεκτρονίου από κάποιο γειτονικό άτομο θα είναι δύσκολος. Επιπλέον η πιθανότητα να βρίσκεται κοντά ένας άλλος δότης που θα μπορούσε εύκολα να "δανείσει" ένα ηλεκτρόνιο είναι αμελητέα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το θετικό φορτίο να παραμένει ακίνητο στο δότη και στον ημιαγωγό να κινούνται τα ελεύθερα ηλεκτρόνια. Βέβαια, η απομάκρυνση ηλεκτρονίων από τα άτομα του ημιαγωγού δεν πρέπει να αποκλεισθεί αλλά πρέπει να σημειωθεί ότι ο αριθμός τους είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον αριθμό των ηλεκτρονίων που προέρχονται από τους δότες. Έτσι η προσθήκη δοτών έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλά ελεύθερα ηλεκτρόνια και πολύ λίγες σπές στον ημιαγωγό.

Σχήμα 2.4



Στους ημιαγωγούς τύπου P δημιουργούνται όταν σε ένα ημιαγωγό όπως, το πυρίτιο ή το γερμάνιο, προστεθεί πολύ μικρή ποσότητα ενός στοιχείου της τρίτης ομάδας του περιοδικού πίνακα. Τα στοιχεία που χρησιμοποιούνται συνήθως ως προσμίξεις είναι το βάριο, το γάλλιο και το ίνδιο ενώ η ποσότητα που απαιτείται είναι, όπως και στους ημιαγωγούς τύπου N, της τάξης των μερικών μερών στο εκατομμύριο.

Τα άτομα της πρόσμιξης καταλαμβάνουν θέσεις των ατόμων του ημιαγωγού. Επειδή τα άτομα της τρίτης ομάδας του περιοδικού πίνακα έχουν τρία ηλεκτρόνια στη στοιβάδα σθένους, όταν καταλάβουν μία θέση ενός ατόμου του ημιαγωγού, θα χρησιμοποιήσουν όλα τα ηλεκτρόνια σθένους για το σχηματισμό ομοιοπολικών δεσμών. Έτσι θα παραμείνει ένα γειτονικό άτομο του ημιαγωγού, το οποίο θα απαιτεί ένα ηλεκτρόνιο για να σχηματίσει την πλήρη δομή των οκτώ ηλεκτρονίων στην εξωτερική στιβάδα του. Το απαιτούμενο ηλεκτρόνιο αυτό θα το "δανειστεί" από κάποιο γειτονικό άτομο του ημιαγωγού. Το ηλεκτρόνιο που θα καταλάβει, με αυτό τον τρόπο, την κενή θέση θα ιονίσει με αρνητικό φορτίο το άτομο της τρίτης ομάδας του περιοδικού πίνακα. Η διαδικασία αυτή αντιστοιχεί με την "απελευθέρωση" μιας οπής και επειδή τα άτομα αυτά αποδέχονται ένα ηλεκτρόνιο ονομάζονται αποδέκτες (acceptors).

Η δομή των δεσμών ενός αποδέκτη κάνει πολύ πιο εύκολη την απελευθέρωση μιας οπής από ότι μπορεί να συμβεί σε ένα άτομο του ημιαγωγού σε θερμοκρασία δωματίου. Το ηλεκτρόνιο που έχει καλύψει το έλλειμμα του δεσμού παραμένει ακίνητο στον αποδέκτη. Όπως συμβαίνει στους ημιαγωγούς τύπου N έτσι και στους ημιαγωγούς τύπου P υπάρχουν και ελεύθερα ηλεκτρόνια, των οποίων όμως η συγκέντρωση είναι πολύ μικρότερη από αυτή των οπών. Έτσι η προσθήκη αποδεκτών έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν πολλές οπές και πολύ λίγα ελεύθερα ηλεκτρόνια στον ημιαγωγό.

Σε ένα ημιαγωγό τύπου P οι φορείς πλειονότητας είναι οι οπές, ενώ οι φορείς μειονότητας είναι τα ηλεκτρόνια. Τέλος, η αύξηση της συγκέντρωσης των αποδεκτών σε ένα ημιαγωγό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των οπών και συνεπώς της αγωγιμότητας του.

Μια σημαντική διαφορά που υπάρχει μεταξύ των εξωγενών και των ενδογενών ημιαγωγών, είναι η σταθερή τιμή της ειδικής αντίστασης σε μια ευρεία περιοχή θερμοκρασιών. Αυτό προκύπτει από την ευκολία με την οποία παρέχουν φορείς οι δότες ή οι αποδέκτες σε ημιαγωγό τύπου N ή τύπου P αντίστοιχα. Τέλος, δε θα πρέπει να παραλειφθεί η ύπαρξη των οργανικών ημιαγωγών οι οποίοι προς το παρόν δεν έχουν εφαρμογές παρά μόνο σε πειραματικό στάδιο, όπως ορισμένα πολυμερή τα οποία φθορίζουν, όταν εφαρμοστεί τάση στα άκρα τους και το χρώμα τους εξαρτάται από την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου στο εσωτερικό τους.

Εκτός των οργανικών ημιαγωγών, υπάρχουν και οι άμορφοι ημιαγωγοί, όπως το άμορφο πυρίτιο που χρησιμοποιείται για την κατασκευή φωτοβολταϊκών στοιχείων σε αριθμομηχανές και σε άλλες εφαρμογές χαμηλής κατανάλωσης.

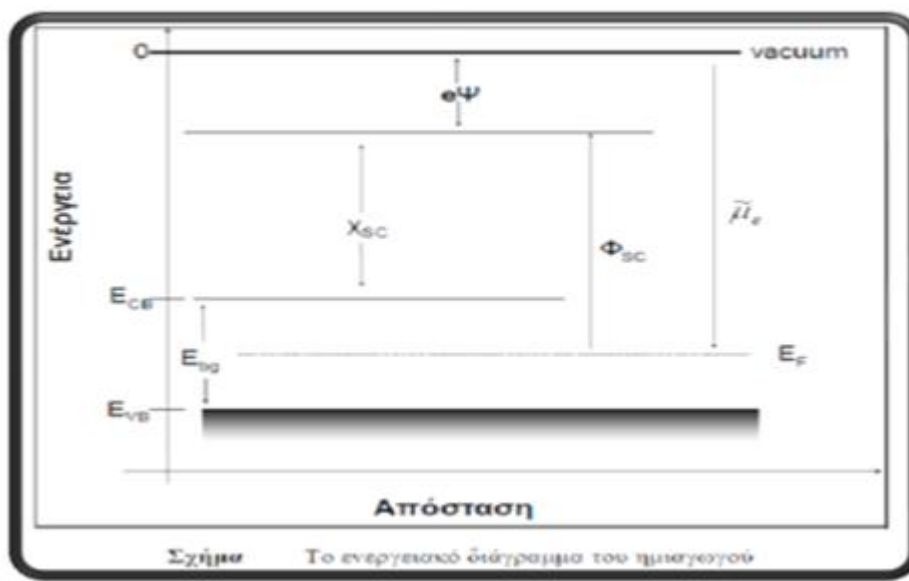
▼ Επίπεδο Fermi

Η πιθανότητα , $P(E)$, μιας ενεργειακής στάθμης σε ενέργεια E , να περιέχει ένα ηλεκτρόνιο , δίνεται από τη συνάρτηση κατανομής Fermi-Dirac :

$$P(E) = \{1 + \exp [(E-E_f) / k T] \}^{-1} \quad (2.1)$$

όπου E η ενέργεια της εν λόγω στάθμης, T η απόλυτη θερμοκρασία, k η σταθερά του Boltzman, και E_f η ενέργεια του επιπέδου Fermi. Το επίπεδο Fermi είναι μια σημαντική παράμετρος στη θεωρία των ζωνών . Το επίπεδο ενέργειας Fermi ορίζεται ως εκείνο που η πιθανότητα να είναι κατειλημμένο από ηλεκτρόνιο είναι $1/2$. Έτσι στους ενδογενείς ημιαγωγούς το επίπεδο Fermi βρίσκεται ακριβώς στη μέση μεταξύ του άνω ορίου της ζώνης σθένους και του κάτω ορίου της ζώνης αγωγιμότητας. Σε ένα ημιαγωγό τύπου n θα βρίσκεται πιο ψηλά όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα 2.3 , ενώ σε ημιαγωγό τύπου p θα βρίσκεται πιο χαμηλά όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα 2.4 . Η ηλεκτρονική δομή των ημιαγωγικών υλικών παρουσιάζεται συνήθως σε ένα ενεργειακό διάγραμμα όπως στο προηγούμενο σχήμα . Στο κάθετο άξονα βρίσκεται η ενέργεια ενώ στο οριζόντιο η απόσταση από κάποιο σημείο αναφοράς ή επαφής του ημιαγωγού με άλλη φάση όπως θα δούμε σε παρακάτω κεφάλαια. Ως ενέργεια αναφοράς σε αυτό το σημείο θα χρησιμοποιήσουμε την ενέργεια αναφοράς της φυσικής στερεάς κατάστασης που είναι το κενό, η ενέργεια στο κενό ισούται με μηδέν. Όπως έχει προαναφερθεί η ενέργεια στο άνω άκρο της ζώνης σθένους συμβολίζεται με E_{VB} , ενώ η ενέργεια στο κάτω άκρο της ζώνης αγωγιμότητας με E_{CB} . Η ενέργεια που συγκρατεί τα ηλεκτρόνια μέσα στο στερεό αντιστοιχεί στο ηλεκτροχημικό δυναμικό . Από τη θερμοδυναμική ισορροπία προκύπτει ότι το ηλεκτροχημικό δυναμικό θα είναι το ίδιο σε όλο το στερεό και ισούται με την ενέργεια του επιπέδου Fermi :

$$\tilde{\mu}_e = E_F$$



Το έργο εξόδου του ημιαγωγού, Φ , ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του επιπέδου Fermi και του ηλεκτροστατικού δυναμικού (outer potential), Ψ , ακριβώς έξω από την επιφάνεια του ημιαγωγού:

$$\Phi_{sc} = - \tilde{\mu}_e - e\Psi$$

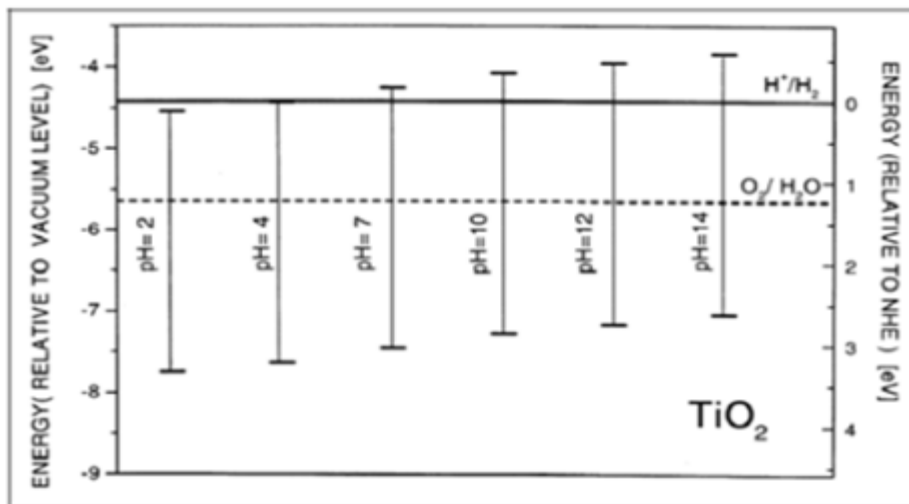
Το έργο εξόδου εμπεριέχει την συνεισφορά ενός όρου για το κυρίως όγκο (bulk) του ημιαγωγού και ενός όρου για την επιφάνεια και αντιστοιχεί στο ελάχιστο απαιτούμενο έργο για την απομάκρυνση ενός ηλεκτρονίου από το στερεό σε απόσταση τέτοια από την επιφάνεια ώστε το δυναμικό κατοπτρικής δύναμης, $e^2/4x$, να δύναται να θεωρηθεί μελητέο. Μια ακόμη σημαντική παράμετρος είναι η ηλεκτρονική συγγένεια, X_{SC} , που ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του κάτω άκρου της ζώνης αγωγιμότητας και του ηλεκτροστατικού δυναμικού μόλις έξω από τον ημιαγωγό: $X_{SC} = - E_{CB} - e\Psi$

▼ Το pH

Μεταβολές στο pH του διαλύματος αντιδρώντων έχουν συχνά μεγάλη επίδραση στο ρυθμό των φωτοκαταλυτικών αντιδράσεων. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μεταβολές στο pH επηρεάζουν τις θέσεις των άκρων των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας των ημιαγωγών. Ακόμα μεταβολές στο pH επηρεάζουν την ισορροπία ρόφησης και την κατανομή των φορτίων στην επιφάνεια του ημιαγωγού.

Σχήμα 2.4

Μεταβολή των άκρων του ενεργειακού χάσματος E_g της τιτάνιας συναρτήσει του pH



▼ Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2 Μέρους Α'

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) .

[1] Διδακτορική διατριβή Σεφερλή Ανδρέα με θέμα << Μελέτη και ανάπτυξη φωτοευαίσθητων ηλεκτροδίων για φωτοηλεκτροχημική διάσπαση του νερού >> , υποβληθείσα στο τμήμα των Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

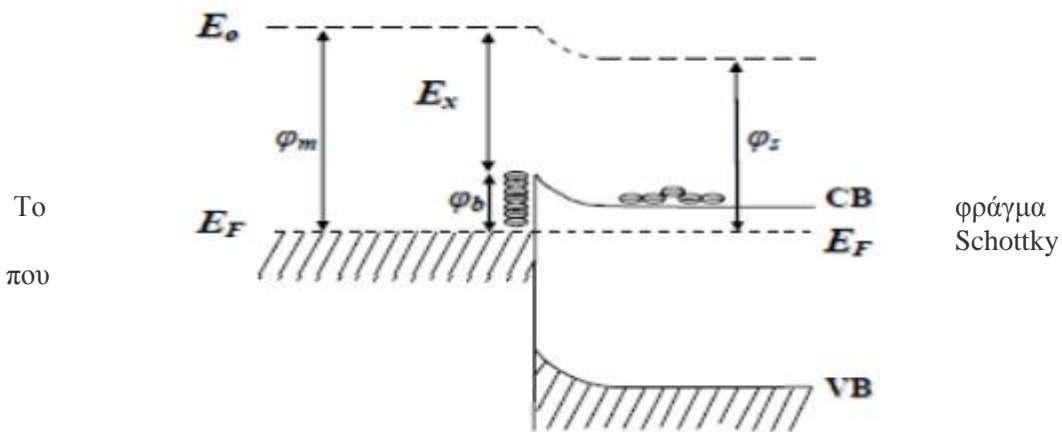
Μέρος Β'

· Επαφή ημιαγωγού με άλλη φάση

✓ Επαφή ημιαγωγού - μετάλλου

Η επαφή ανάμεσα σε έναν ημιαγωγό και ένα μέταλλο με διαφορετικά ηλεκτροχημικά δυναμικά, οδηγεί στην μεταφορά ηλεκτρονίων από το υλικό με το μεγαλύτερο ηλεκτροχημικό δυναμικό (μικρότερο έργο εξόδου) προς το υλικό με το μικρότερο ηλεκτροχημικό δυναμικό (μεγαλύτερο έργο εξόδου), μέχρι να επιτευχθούν συνθήκες ισορροπίας και να εξισωθούν τα ηλεκτροχημικά δυναμικά τους (επίπεδο Fermi). Μετά την ισορροπία το κοινό ηλεκτροχημικό δυναμικό θα έχει μία ενδιάμεση τιμή μεταξύ των αρχικών τιμών για τα δύο διαφορετικά επίπεδα Fermi. Η επαφή μετάλλου-ημιαγωγού διακρίνεται σε επαφή Schottky ή ωμική επαφή ανάλογα με τις σχετικές τιμές των έργων εξόδου. Σύμφωνα με τα παραπάνω, αν ένας n-τύπου ημιαγωγός με έργο εξόδου (work function) ϕ_s , έρθει σε επαφή με ένα μέταλλο με έργο εξόδου ϕ_m , και είναι $\phi_m > \phi_s$, ηλεκτρόνια μεταφέρονται από τον ημιαγωγό στο μέταλλο και συγκεντρώνονται στην διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού. Κατά την μετακίνηση των ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο μέταλλο, μειώνεται η συγκέντρωση των ελεύθερων ηλεκτρονίων σε μια περιοχή του ημιαγωγού κοντά στην διεπιφάνεια, φορτίζοντας την περιοχή αυτή θετικά, ενώ η επιφάνεια του μετάλλου έχει αποκτήσει περίσσεια αρνητικού φορτίου. Οι ζώνες του ημιαγωγού κλίνουν προς τα κάτω, προς την κατεύθυνση της επιφάνειας και η στιβάδα λέγεται ότι είναι εκκενωμένη. Η στιβάδα που σχηματίζεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού ονομάζεται φράγμα Schottky (Schottky barrier) . Το ύψος του φράγματος, ϕ_b , δίνεται από τη σχέση : $\phi_b = \phi_m - E_x$ όπου E_x είναι η ηλεκτρονική συγγένεια (electron affinity), που μετριέται από την άκρη της ζώνης αγωγιμότητας στη στάθμη κενού (vacuum level) του ημιαγωγού, E_o .

Το διάγραμμα του παρακάτω σχήματος απεικονίζει μια ιδανική επαφή διεπιφάνειας μετάλλου - ημιαγωγού , για παράδειγμα δεν υπάρχουν επιφανειακές καταστάσεις στον ημιαγωγό



Σχηματικό διάγραμμα του φράγματος Schottky

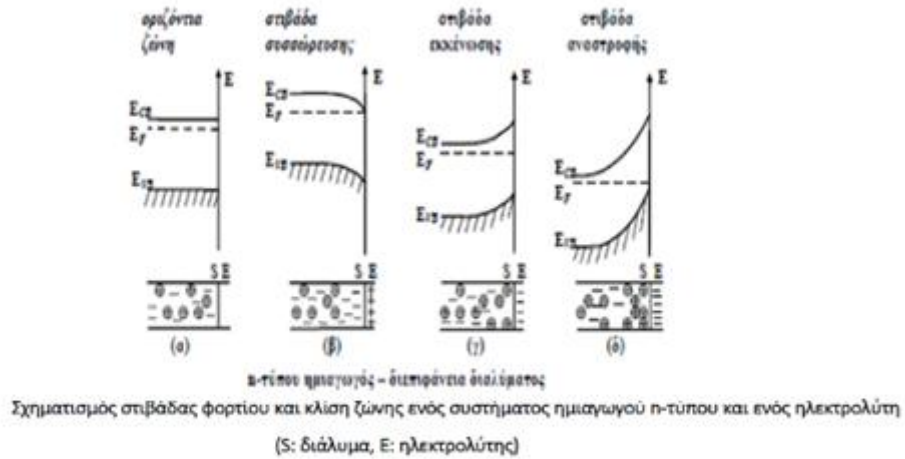
παράγεται στη διεπιφάνεια μετάλλου-ημιαγωγού, μπορεί να λειτουργήσει σαν μια ικανή « παγίδα » ηλεκτρονίων, εμποδίζοντας την επανασύνδεση ηλεκτρονίου-οπής στη φωτοκατάλυση .

✓ Επαφή ημιαγωγού – υγρού

Κατά την επαφή ενός ημιαγωγού με ένα ρευστό πραγματοποιείται μεταφορά φορτίου προς τη διεπιφάνεια μέχρι να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία και τα επίπεδα Fermi των δύο σωμάτων (ημιαγωγού, ρευστού) να έχουν την ίδια ενέργεια. Κινητήρια δύναμη αυτού του φαινομένου είναι η τάση που έχουν τα δύο σώματα να προσλάβουν ή να αποδώσουν ηλεκτρόνια. Οι τέσσερις πιθανές καταστάσεις απεικονίζονται στο σχήμα που ακολουθεί για την περίπτωση n-τύπου ημιαγωγού σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη. Στην περίπτωση όπου δεν υπάρχει στιβάδα φορτίου το σύστημα βρίσκεται στο *δυναμικό ριζόντιας ζώνης* (flat-band potential) και ο ημιαγωγός διαθέτει ομοιόμορφη κατανομή φορτίου. Εάν τα φορτία έχουν συσσωρευτεί στην πλευρά του ημιαγωγού και έχουν το ίδιο πρόσημο με τους φορείς πλειονότητας τότε δημιουργείται *στιβάδα συσσώρευσης* (accumulation layer) και οι ζώνες του ημιαγωγού κάμπτονται προς τα κάτω. Από την άλλη, εάν οι φορείς πλειονότητας καταναλώνονται στο διάλυμα τότε δημιουργείται *στιβάδα εκκένωσης* (depletion layer) και οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας κάμπτονται προς την κατεύθυνση της διεπιφάνειας, δηλαδή προς τα πάνω. Όταν η εκκένωση του φορέα πλειονότητας εκτείνεται βαθιά μέσα στον ημιαγωγό, το επίπεδο Fermi είναι πιο κοντά στη ζώνη σθένους απ' ότι στη ζώνη αγωγιμότητας. Κατά συνέπεια η περιοχή της

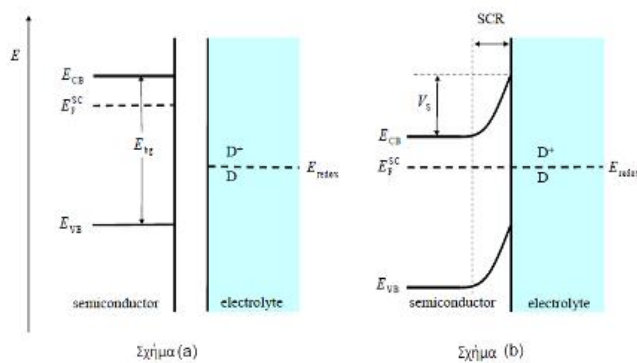
επιφάνειας του ημιαγωγού εμφανίζεται να είναι p-τύπου ενώ το κυρίως σώμα (bulk) παρουσιάζει συμπεριφορά n-τύπου. Η στιβάδα φορτίου που δημιουργείται κατ' αυτόν τον τρόπο ονομάζεται *στιβάδα αναστροφής* (inversion layer).

Σχήμα 2.5



Στο σχήμα που ακολουθεί φαίνεται ο σχηματισμός τις στιβάδας εκκένωσης κατά την επαφή ενός n-τύπου ημιαγωγού με έναν ηλεκτρολύτη που περιέχει οξειδοαναγωγικά ζεύγη D/D^+ . Αν το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι υψηλότερο από το δυναμικό του ζεύγους $D/D^+(E_{redox})$ τα ηλεκτρόνια ρέουν προς το διάλυμα. Έτσι, στην ισορροπία το επίπεδο Fermi του ημιαγωγού είναι ίσο με το οξειδοαναγωγικό δυναμικό του διαλύματος. Αποτέλεσμα της διεργασίας μεταφοράς φορτίου είναι μια πτώση δυναμικού V_S κατά μήκος της διεπιφάνειας επειδή ο ημιαγωγός έχει έλλειψη ηλεκτρονίων

Σχήμα 2.6



Ενεργειακό διάγραμμα ενός n-τύπου ημιαγωγού βυθισμένο σε ηλεκτρολύτη που περιέχει αναγωγικά ζεύγη $E_{FSC} > E_{redox}$ α) πριν και β) μετά την επαφή

▼ Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2 Μέρους Β΄

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) .

[1] Διδακτορική διατριβή Δασκαλάκη Βασιλικής με θέμα << Ανάπτυξη ολοκληρωμένης διέγερσης για την φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού προς παραγωγή υδρογόνου με χρήση ηλιακής ακτινοβολίας >> , υποβληθείσα στο τμήμα των Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

Μέρος Γ'

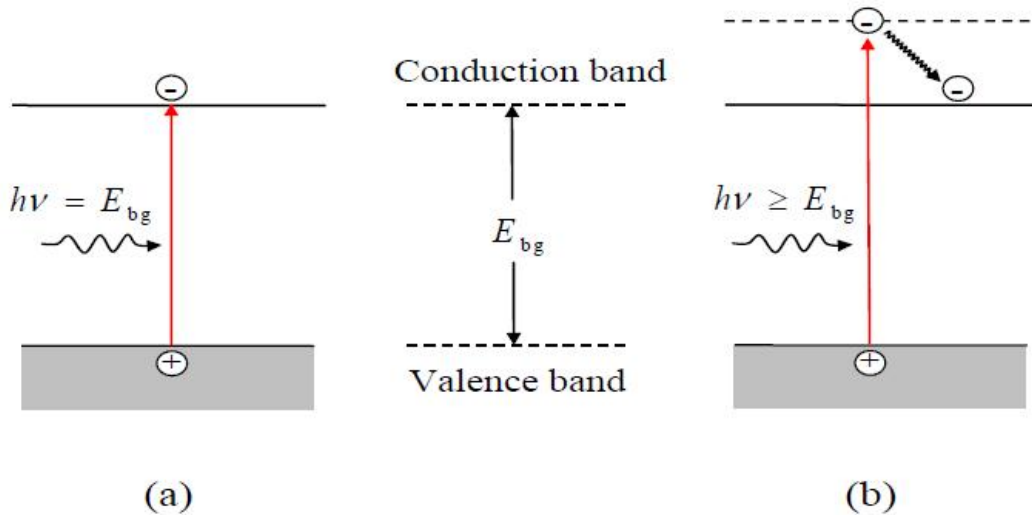
Οπτικές ιδιότητες ημιαγωγών

✓ Φωτοδιέγερση

Οι ημιαγωγοί έχουν την δυνατότητα απορρόφησης φωτός εφόσον η ενέργεια του φωτονίου ($h\nu$) είναι ίση ή μεγαλύτερη από το ενεργειακό χάσμα των ζωνών ($h\nu \geq E_{bg}$) . Όταν αυτό συμβαίνει , πραγματοποιείται *διέγερση ηλεκτρονίου* από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας πίσω μια κενή θέση, δηλαδή μια οπή. Έτσι, οι ημιαγωγοί μπορούν να απορροφήσουν φωτόνια με μήκος κύματος μικρότερο από μια οριακή τιμή , threshold wavelength λ_{th} , το οποίο συνδέεται με την ενέργεια ζώνης χάσματος μέσω της σχέσης:

$$\lambda_{th} = \frac{1240}{E_{bg}} (eV)$$

Εάν η ενέργεια του φωτονίου είναι μεγαλύτερη από την οριακή τιμή, τότε η περίσσεια ενέργειας θα απορροφηθεί ως δονητική ή άλλης μορφής ενέργεια ώστε τελικά να εκλυθεί στο περιβάλλον με τη μορφή θερμότητας Έτσι, η ενέργεια του φωτονίου που αποθηκεύεται από το φωτοπαραγόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής είναι ίση με την ενέργεια χάσματος (E_{bg}) .



Σχήμα 2.7 : Δημιουργία ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής μετά από διέγερση του ημιαγωγού με ενέργεια ακτινοβολίας

(a) ίση ή

(b) μεγαλύτερη από την ενέργεια χάσματος

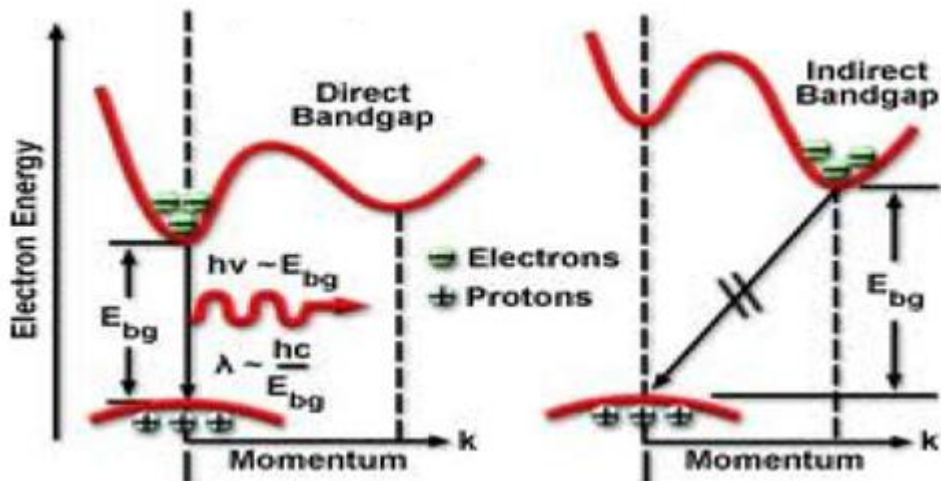
Να σημειωθεί ότι η ενέργεια που αποκτά ένας ημιαγωγός κατά την απορρόφηση φωτονίου στην περιοχή υπεριώδους ορατού (UV/Vis) είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με την ενέργεια που απαιτείται για τη διάσπαση χημικών δεσμών, συνεπώς δεν είναι καθόλου αμελητέα .

✓ Έμμεση και άμεση διέγερση

Η ολική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου δίνεται από το άθροισμα της ορμής του και της δυναμικής του ενέργειας. Έτσι, για τη διέγερσή του από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας απαιτείται μεταβολή στην ορμή και στη δυναμική του ενέργεια. Με βάση αυτό προκύπτουν δύο βασικές κατηγορίες ημιαγωγών, οι ημιαγωγοί *έμμεσης* (indirect) και *άμεσης* (direct) διέγερσης .

Σε έναν ημιαγωγό *έμμεσης* διέγερσης όπως το πυρίτιο, η διέγερση του ηλεκτρονίου από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας πραγματοποιείται με ταυτόχρονη μεταβολή τόσο της ορμής όσο και της δυναμικής του ενέργειας. Αρχικά το ηλεκτρόνιο διεγείρεται και παγιδεύεται σε μια ενδιάμεση ενεργειακά ζώνη πριν την τελική του μετακίνηση στη ζώνη αγωγιμότητας. Στη συνέχεια, με αλλαγή της δυναμικής του ενέργειας απελευθερώνεται ένα φωτόνιο, ενώ με αλλαγή της ορμής του παράγεται ένα φωτόνιο (μηχανική δόνηση) και θερμαίνεται το κρυσταλλικό πλέγμα του ημιαγωγού.

Στους ημιαγωγούς *άμεσης* (direct) διέγερσης για τη διέγερση απαιτείται μόνο αλλαγή της δυναμικής ενέργειας καθώς το ελάχιστο σημείο της ζώνης αγωγιμότητας βρίσκεται ακριβώς πάνω από το μέγιστο της ζώνης σθένους .



Σχήμα 2.8 : Σχηματική αναπαράσταση άμεσης και έμμεσης οπτικής διέγερσης

✓ Συντελεστής απορρόφησης και βάθος διείσδυσης

Μέσα στον ημιαγωγό, η απορρόφηση του φωτός ακολουθεί τον εκθετικό νόμο:

$$I = I_0 \exp(-\alpha l)$$

όπου I η ένταση της μεταφερόμενης ακτινοβολίας, I_0 η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, l το πάχος του ημιαγωγού και α ο συντελεστής απορρόφησης του ημιαγωγού. Ο συντελεστής απορρόφησης εξαρτάται από την ενέργεια του φωτονίου και κοντά στο κατώφλι, η τιμή του α είναι ανάλογη του όρου $(\nu - E_{bg})^n$

$$\alpha \propto (\nu - E_{bg})^n, \text{ για } n = 0.5 \text{ για μια έμμεση μετάπτωση και } 2 \text{ για άμεση μετάπτωση}$$

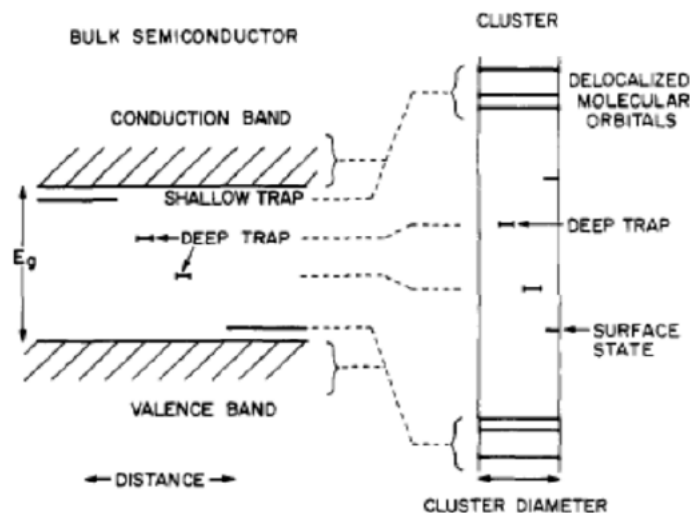
Συνεπώς, το φάσμα της οπτικής απορρόφησης ενός ημιαγωγού δίνει ακριβείς πληροφορίες για το ενεργειακό του χάσμα. Στην περίπτωση ημιαγωγού άμεσης διέγερσης, η γραφική παράσταση του α^2 συναρτήσει του $h\nu$ δίνει μια ευθεία γραμμή, ενώ σε έναν ημιαγωγό έμμεσης διέγερσης, η γραφική παράσταση του $\alpha^{1/2}$ συναρτήσει της ενέργειας των φωτονίων δίνει δύο γραμμικές περιοχές η μία εκ των οποίων αντιστοιχεί στην απορρόφηση των εκπεμπόμενων φωτονίων και η άλλη στην απορρόφηση των παγιδευμένων φωτονίων. Η μέση τιμή των δύο τομών είναι η ενέργεια χάσματος του ημιαγωγού.

Το βάθος διείσδυσης ενός φωτονίου μπορεί να υπολογιστεί από τον παράγοντα $1/\alpha$ και μετριέται σε μονάδες μήκους. Τυπικά βάθη διείσδυσης φωτονίων με ενέργεια μεγαλύτερη από την ενέργεια χάσματος βρίσκονται μεταξύ των 0.1 και 5 μm . Για παράδειγμα, στο TiO_2 ο συντελεστής απορρόφησης έχει την τιμή $2.6 \cdot 10^4$ στα 320 nm και δείχνει ότι φως με μήκος κύματος 320 nm απορροφάται κατά 90% αφού διεισδύσει στον ημιαγωγό σε βάθος 3900 angstrom.

ν Επίδραση του μεγέθους του ημιαγωγού στις ηλεκτρονικές και οπτικές του ιδιότητες

Οι περισσότεροι φωτοκαταλύτες στο εμπόριο βρίσκονται υπό μορφή σκόνης και αποτελούνται από σωματίδια με μέγεθος στην περιοχή των νανομέτρων οι οποίοι συνδυάζονται για να σχηματίσουν συσσωματώματα στην περιοχή των μικρομέτρων. Το μέγεθος των κρυσταλλιτών επηρεάζει τις ηλεκτρονικές και τις οπτικές ιδιότητες ενός ημιαγωγού. Ημιαγωγοί με μέγεθος κρυσταλλιτών μικρότερο των 10 nm δεν έχουν την περιοδικότητα που χαρακτηρίζει τους κρυστάλλους και η ηλεκτρονική τους δομή βρίσκεται μεταξύ αυτής των μεμονωμένων ατόμων και κρυστάλλων. Τότε οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας χωρίζονται σε κβαντισμένα επίπεδα και τα νανοσωματίδια (clusters) συμπεριφέρονται σαν μεγάλα μόρια, με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται σημαντικά οι οπτικές και ηλεκτρονικές τους ιδιότητες .

Σχήμα 2.9 : Διάγραμμα ηλεκτρονικής δομής κρυσταλλικών και νανοκρυσταλλικών ημιαγωγών



Γενικά, είναι δυνατός ο χειρισμός τόσο του ενεργειακού χάσματος του υλικού όσο και του ηλεκτροχημικού δυναμικού των φορέων φορτίου μεταβάλλοντας το μέγεθος των σωματιδίων. Έτσι, μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων ενός ημιαγωγού, η απόσταση μεταξύ των άκρων των ζωνών διευρύνεται. Τότε ο ημιαγωγός μπορεί να απορροφά φως μικρότερου μήκους κύματος. Το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών του ημιαγωγού είναι ανάλογο του $\frac{1}{r^2}$, όπου r η ακτίνα του σωματιδίου.

Οι ηλεκτρονικές ιδιότητες ημιαγωγών σε διάλυμα εξαρτώνται επίσης, από το μέγεθος των σωματιδίων. Όταν η ακτίνα των σωματιδίων είναι μεγαλύτερη από το πλάτος της στιβάδας

φορτίου, ο διαχωρισμός των φωτοπαραγόμενων φορέων φορτίου γίνεται με τη βοήθεια του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται στη διεπιφάνεια του ημιαγωγού με το ρευστό. Για μικρή ακτίνα σωματιδίων, τέτοια ώστε να είναι αδύνατη η δημιουργία στιβάδας φορτίου, ο διαχωρισμός καθορίζεται κυρίως από τη διάχυσή τους.

Ακόμα, το μέγεθος των σωματιδίων του ημιαγωγού επηρεάζει και τον απαιτούμενο χρόνο για τη μεταφορά των φορτίων από την κυρίως μάζα του στην επιφάνειά του. Όσο μικρότερα είναι τα σωματίδια τόσο μικρότερος είναι και απαιτούμενος χρόνος. Υπολογισμοί έχουν δείξει ότι για σχετικά μεγάλα σωματίδια TiO_2 μεγέθους 1 mm, απαιτείται χρόνος 100 ns για τη μεταφορά ηλεκτρονίων από την κυρίως μάζα στην επιφάνειά του, ενώ για σωματίδια 10 nm απαιτούνται 10 ps. Δεδομένου ότι ο χρόνος επανασύνδεσης ηλεκτρονίου \square οπής είναι της τάξης των ns γίνεται αντιληπτό ότι η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων αυξάνει την απόδοση του διαχωρισμού των φορέων φορτίου .

v Βιβλιογραφία κεφαλαίου 2 Μέρος Γ'

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) .

[1] Μεταπτυχιακή διατριβή Πεταλά Αθανασία με θέμα << Ανάπτυξη φωτοκαταλυτών με απόκριση στην ορατή ακτινοβολία για ενεργειακές και περιβαλλοντικές εφαρμογές >> , στο εργαστήριο Ετερογενούς κατάλυσης του τμήματος των Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

Κεφάλαιο 3^ο

ΠΡΟΤΕΙΝΟΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ ΓΙΑ ΦΩΤΟΗΛΕΚΤΡΟΚΑΤΑΛΥΣΗ

✓ Υλικά για Ηλεκτρόδια

Για την παρασκευή των ηλεκτροδίων σε μορφή λεπτών υμενίων χρησιμοποιούνται υποστρώματα εύκαμπτα ή μη, τα οποία πρέπει να πληρούν κάποιες προϋποθέσεις για τη χρήση τους σε φωτοηλεκτροκαταλυτικές διεργασίες. Θα πρέπει καταρχήν να έχουν καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, να είναι σε ορισμένες περιπτώσεις διαφανή και όσο το δυνατόν πιο λεπτά, να αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες και να επιτρέπουν τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό στο υπόστρωμα.

Συνήθως ο ημιαγωγός εναποτίθεται σε γυάλινα αγώγιμα υποστρώματα, στην επιφάνεια των οποίων υπάρχει ένα ηλεκτραγώγιμο υμένιο, είτε από οξειδίο του ινδίου με προσμίξεις κασσιτέρου $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (Indium Tin Oxide, ITO), είτε από διοξειδίο του κασσιτέρου με προσμίξεις φθορίου $\text{SnO}_2:\text{F}$ (Fluorine Tin Oxide, FTO). Τα γυάλινα αυτά υποστρώματα χαρακτηρίζονται από καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, παρουσιάζουν δηλαδή επιφανειακή αντίσταση 8-15 Ω , όπως επίσης και από καλή διαπερατότητα 80-85% για την περιοχή του ορατού φάσματος. Τα εύκαμπτα υποστρώματα παρουσιάζουν κάποια πλεονεκτήματα σε σχέση με τα γυάλινα, μιας και είναι λιγότερο εύθραυστα και με μικρότερο κόστος και βάρος. Όμως δεν έχουν τόσο καλή αγωγιμότητα και δεν αντέχουν σε υψηλές θερμοκρασίες οι οποίες χρειάζονται για την παρασκευή φωτοκαταλύτη όπως το TiO_2 . Ως εύκαμπτα υποστρώματα, μπορούν να χρησιμοποιηθούν φύλλα από πολυμερή όπως ITO-PET (poly(ethylene terephthalate)) ή υμένια polyethylene naphthalate (PEN-ITO) πάνω στα οποία έχει γίνει εναπόθεση στρώματος ITO ή ακόμα μεταλλικά φύλλα και μεταλλικές σήτες. Για την χρήση τέτοιων ηλεκτροδίων είναι απαραίτητο οι θερμοκρασίες να μην υπερβαίνουν τους 150°C.

✓ Φωτο-άνοδος

Η φωτοάνοδος είναι το ηλεκτρόδιο που φέρει τον φωτοκαταλύτη, ο οποίος διεγείρεται με απορρόφηση φωτονίων. Όπως έχει αναφερθεί οι φωτοκαταλύτες είναι ημιαγωγοί. Ο βασικός παράγοντας που καθορίζει την καταλληλότητα του ημιαγωγού για τη χρήση του σε φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικές διεργασίες, είναι οι ηλεκτρονικές δομές του, το ενεργειακό του χάσμα, οι θέσεις των ζωνών σθένους και αγωγιμότητας και τα ηλεκτροχημικά του δυναμικά.

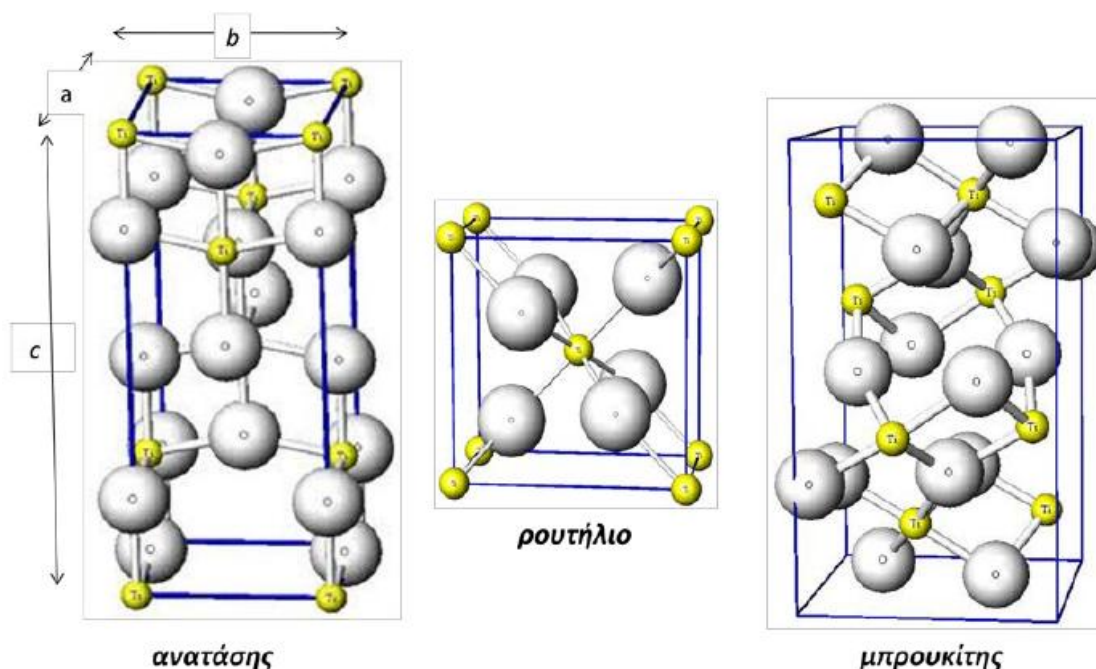
Παρουσίαση του TiO_2

Μεταξύ των ημιαγωγών που έχουν χρησιμοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες μέχρι σήμερα, λαμβάνοντας υπόψη τα επιθυμητά χαρακτηριστικά, το διοξειδίο του τιτανίου ή τιτάνια, TiO_2 , συνιστά ένα αποτελεσματικό και πολλά υποσχόμενο φωτοκαταλύτη, παρουσιάζοντας πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλους ημιαγωγούς, βρίσκοντας εφαρμογές στην αποικοδόμηση οργανικών ρύπων, στην παραγωγή υδρογόνου με φωτοκαταλυτικές διεργασίες και σε φωτοβολταϊκά κελιά. Το TiO_2 είναι ευρέως διαθέσιμο, φθινό, μη τοξικό, σταθερό και ανθεκτικό στη φωτοδιάβρωση, φιλικό προς το περιβάλλον, βιολογικά και χημικά αδρανές, και μπορεί να διεγερθεί είτε άμεσα μέσω υπεριώδους ακτινοβολίας, είτε με ορατή ακτινοβολία με το μηχανισμό της φωτοευαισθητοποίησης.

Πρόκειται για ένα n-τύπου ημιαγωγό, που απαντάται σε τρεις κρυσταλλικές δομές. Τον ανατάση (anatase) και το ρουτήλιο (rutile) που είναι τετραγωνικής μορφής και τον μπρουκίτη (brookite) με ορθορομβικούς κρυστάλλους. Ο μπρουκίτης μπορεί να μετατραπεί σε ρουτήλιο σε αρκετά χαμηλές θερμοκρασίες ενώ ο ανατάσης μετατρέπεται σε ρουτήλιο σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες.

Στο σχήμα 3.1 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κρυσταλλικές δομές του TiO_2 . Οι τετραγωνικές μονάδες δομής του ρουτηλίου έχουν διαστάσεις $a=b=4.587 \text{ \AA}$, $c=2.953 \text{ \AA}$, της δομής του ανατάσης $a=b=3.782 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$ και της δομής του μπρουκίτη $a=9.174 \text{ \AA}$, $b=5.449 \text{ \AA}$ και $c=5.138 \text{ \AA}$.

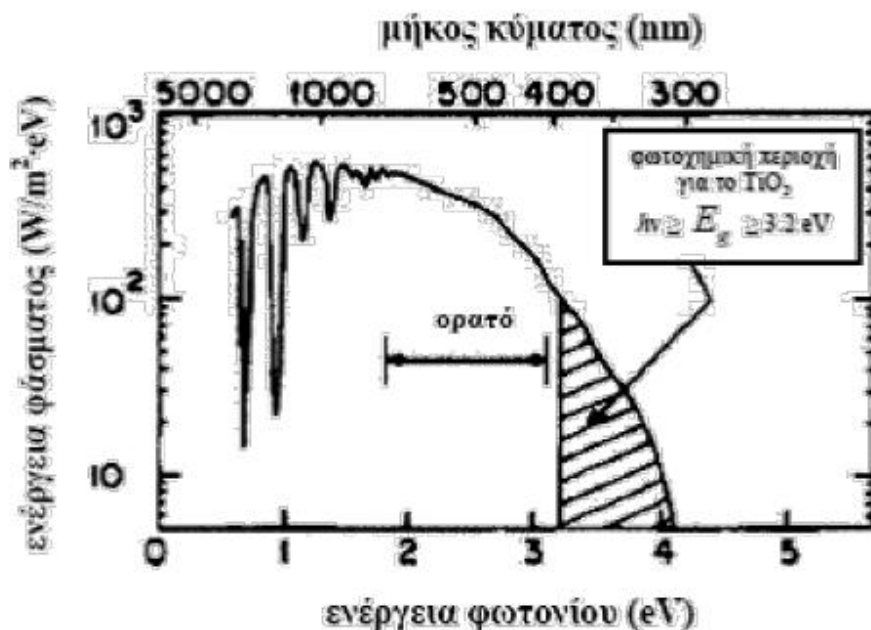
Σχήμα 3.1 : Κρυσταλλικές δομές TiO_2
(μεγάλες σφαίρες είναι τα ανιόντα οξυγόνου και μικρές τα κατιόντα Ti)



Η πιο σταθερή δομή TiO_2 είναι το ρουτήλιο, όμως πιο αποτελεσματικός σε χαμηλές θερμοκρασίες και με μεγαλύτερη φωτοκαταλυτική ενεργότητα, είναι ο ανατάσης. Οι διαφορές στον τρόπο σύνδεσης των κατιόντων τιτανίου με τα ανιόντα οξυγόνου στις κρυσταλλικές δομές του TiO_2 είναι εκείνες που προκαλούν διαφορές στην πυκνότητα μάζας και στην ηλεκτρονική δομή.

Το ενεργειακό χάσμα του ανατάση είναι 3.23 eV και του ρουτηλίου 3.02 eV , κατά συνέπεια το «κατώφλι» του μήκους κύματος της ακτινοβολίας που απορροφούν οι δύο αυτές δομές, ανατάσης και ρουτήλιο, είναι στα 384nm και 410nm, αντίστοιχα.

Σχήμα 3.2



Ηλιακό φάσμα και παρουσίαση φωτοχημικής περιοχής TiO₂

Παρόλο που το TiO₂ θεωρείται κατάλληλος φωτοκαταλύτης, οι μεγάλες τιμές του ενεργειακού του χάσματος, αποτελούν ένα σημαντικό μειονέκτημα για την φωτοκαταλυτική του δράση, αφού η ακτινοβολία που μπορεί να διεγείρει τον ημιαγωγό ανήκει στο εγγύς υπεριώδες φάσμα και όχι στο ορατό, δηλαδή μόνο ένα μικρό ποσοστό (<5%) από την ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στη Γη μπορεί να αξιοποιηθεί σε φωτοκαταλυτικές διεργασίες.

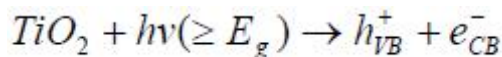
Πίνακας 3.A

	E _G (eV)	E _{CB} (V vs.NHE, pH=0)	E _{VB} (V vs. NHE, pH=0)
Ανατάσης	3.23	-0.32	2.91
Ρουτήλιο	3.02	-0.11	2.91

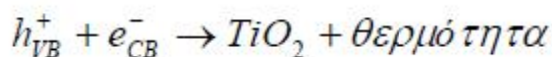
Ηλεκτρονικές Ιδιότητες των κρυσταλλικών δομών ανατάση και ρουτηλίου

Η απόδοση του TiO₂ σε κάθε αντίδραση εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας της κάθε δομής που μπορούν να επηρεάσουν την φωτοκαταλυτική ενεργότητα του ημιαγωγού ,όπως το μέγεθος των σωματιδίων, η κρυσταλλική δομή, το πορώδες, και η ειδική επιφάνεια, αλλά και από εξωτερικούς παράγοντες όπως η ένταση της ακτινοβολίας, το pH του ηλεκτρολύτη και η επιβολή δυναμικού (αν επιβάλλεται) . Αυτά τα χαρακτηριστικά του TiO₂ επηρεάζουν το ποσοστό παραγωγής ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών κατά τη φωτοδιέγερσή του. Όπως έχει ήδη αναλυθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, όταν ο ημιαγωγός

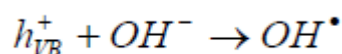
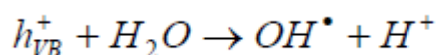
διεγείρεται με ακτινοβολία ενέργειας ίσης ή μεγαλύτερης του ενεργειακού του χάσματος, τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταβαίνουν στη ζώνη αγωγιμότητας, αφήνοντας στη ζώνη σθένους θετικά φορτισμένες οπές.



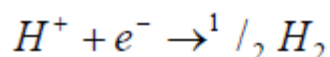
Μερίδα των φωτοπαραγόμενων ζευγών ηλεκτρονίων και οπών μετακινούνται τόσο στην μάζα όσο και στην επιφάνεια του TiO_2 , όπου και συμμετέχουν σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, αρκεί να αποφευχθεί η επανασύνδεσή τους με την οποία εκλύουν θερμότητα .



Όταν το TiO_2 βρεθεί σε υδατικά διαλύματα, οι οπές αντιδρούν με το H_2O ή με τα προσροφημένα ιόντα OH^- στην επιφάνεια του TiO_2 , τα οποία είναι παγίδες οπών, με αποτέλεσμα τη δημιουργία επιφανειακών ριζών υδροξυλίου .



Τα φωτοπαραγόμενα ηλεκτρόνια μεταφέρονται μέσω εξωτερικού κυκλώματος στην κάθοδο και ανάγουν τα παραγόμενα ιόντα H^+ , παράγοντας μοριακό υδρογόνο (υπό αναερόβιες συνθήκες), σύμφωνα με την αντίδραση:



Η επιλογή του κατάλληλου φωτοκαταλύτη για την βέλτιστη απόδοση ενός φωτοηλεκτροκαταλυτικού συστήματος γίνεται με βάση τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του (την ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων και την κρυσταλλική δομή του).

Η υψηλή φωτοενεργότητα του TiO_2 οφείλεται στην παρουσία της κρυσταλλικής δομής του ανατάση στο πλέγμα του, καθώς η δομή του ρουτηλίου είναι φωτοκαταλυτικά ανενεργή. Αυτό συμβαίνει εξαιτίας της παρουσίας μεγάλου ποσοστού ομάδων υδροξυλίου στη επιφάνεια του ανατάση, οι οποίες κατακρατούν τις οπές, ενώ στην περίπτωση του ρουτηλίου ευνοείται η αντίδραση επανασύνδεσης του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίων-οπών . Πολύ σημαντικό ρόλο επίσης παίζουν οι συνθήκες παρασκευής του TiO_2 και η θερμική του κατεργασία, καθώς σε υψηλότερες των 600°C θερμοκρασίες, η δομή του ανατάση μετατρέπεται σε ρουτήλιο με αποτέλεσμα την μείωση της φωτοενεργότητάς του.

Βέβαια ο συνδυασμός των δύο κρυσταλλικών δομών, ανατάση και ρουτηλίου, σε συγκεκριμένες αναλογίες, στο κρυσταλλικό πλέγμα φαίνεται να οδηγεί σε σημαντική αύξηση της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας του διοξειδίου του τιτανίου. Ένας ευρέως διαδεδομένος τύπος TiO_2 , είναι η εμπορικά διαθέσιμη Degussa P-25, η οποία παρουσιάζει αρκετά υψηλή φωτοκαταλυτική ενεργότητα. Η P-25 αποτελείται από μείγμα ανατάση:ρουτηλίου σε αναλογία 3:1. Η παρουσία της δομής του ανατάση αυξάνει την ενεργότητα του υλικού, ενώ ταυτόχρονα το ρουτήλιο δρα ως παγίδα ηλεκτρονίων, στην περίπτωση αυτή, εμποδίζοντας την επανασύνδεση του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίων και οπών .Ο λόγος για τον οποίο το ρουτήλιο συμπεριφέρεται ως παγίδα ηλεκτρονίων που παράγονται στον ανατάση

είναι ότι το ρουτίλιο έχει χαμηλότερη στάθμη από τον ανατάση, όπως φαίνεται και από τα δυναμικά της στάθμης αγωγιμότητας του προηγούμενου πίνακα .

Γενικά με την εφαρμογή νανοσωματιδίων στη φωτοκατάλυση, έχει γίνει εισαγωγή εκτός από την P25 και άλλων νέων εμπορικά διαθέσιμων τύπων TiO₂, όπως η Hombikat UV 100 από την εταιρεία Sachtleben Chemie και η Anatase από την εταιρεία Aldrich.

Τα μορφολογικά χαρακτηριστικά των εμπορικά διαθέσιμων τύπων TiO₂ παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί .

Πίνακας 3.Β

	Κρυσταλλικότητα	Μέγεθος Σωματιδίων (nm)	Ειδική Επιφάνεια (m ² /g)
<i>Degussa P-25 (Degussa-Huels)</i>	Ανατάσης 80% Ρουτίλιο 20%	24 ± 2 37 ± 3	50
<i>Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie)</i>	Ανατάσης 100%	6	250
<i>Anatase (Aldrich)</i>	Ανατάσης 100%	47	10

Μορφολογικά χαρακτηριστικά εμπορικά διαθέσιμων τύπων TiO₂

Εκτός από την κρυσταλλικότητά του, μία άλλη παράμετρος που παίζει σημαντικό ρόλο στην φωτοκαταλυτική ενεργότητα του TiO₂ είναι το μέγεθος των σωματιδίων του. Η νανοκρυσταλλική μορφή του φωτοκαταλύτη βελτιώνει σημαντικά τη φωτοκαταλυτική ενεργότητα και την απόδοση της φωτοκαταλυτικής διεργασίας. Η ειδική επιφάνεια ενός καταλύτη αυξάνεται πάρα πολύ όταν το μέγεθος των σωματιδίων του μειωθεί στην κλίμακα των νανομέτρων. Η φωτοκαταλυτική ενεργότητα κolloειδών αιωρημάτων του TiO₂ σε αυτή την κλίμακα μεγέθους ερευνήθηκε αρχικά από τους Gratzel et al. . Τα πλεονεκτήματα τέτοιων κolloειδών αιωρημάτων είναι: η οπτική τους διαφάνεια (μηδενική σκέδαση του φωτός), η γρήγορη διάχυση των φορέων φορτίου στη διεπιφάνεια και η μεγάλη τους ειδική επιφάνεια .

Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων τόσο ευκολότερα συμπεριφέρονται ως μοριακές οντότητες στο κρυσταλλικό πλέγμα του υλικού. Ο περιορισμός στο χώρο των φορέων φορτίου μέσα σε νανοκλίμακα παράγει τις λεγόμενες κβαντικές επιδράσεις μεγέθους (size quantization effects). Το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού γίνεται μεγαλύτερο με την μείωση του μεγέθους του σωματιδίου και αυτό μπορεί να αποδειχθεί από τη μετατόπιση της απορρόφησης σε μικρότερα μήκη κύματος. Οι άκρες των ζωνών μετατοπίζονται και δίνουν μεγαλύτερα οξειδοαναγωγικά δυναμικά. Τα επίπεδα της ζώνης σθένους μετατοπίζονται προς χαμηλότερα (θετικότερα) δυναμικά ενώ τα επίπεδα της ζώνης αγωγιμότητας μετατοπίζονται προς υψηλότερα (αρνητικότερα) δυναμικά, αυξάνοντας και τη δραστηριότητα των φορέων φορτίου.

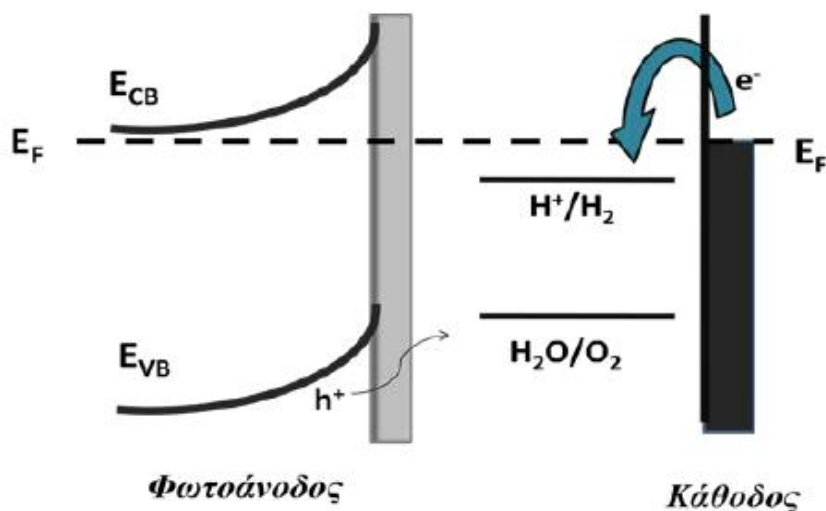
Όπως έχει προαναφερθεί το TiO₂ είναι ένας σταθερός φωτοκαταλύτης, με μεγάλο ενεργειακό χάσμα (EG=3.2eV), ο οποίος όμως είναι ενεργός μόνο στο υπεριώδες φως. Επομένως, η έρευνα για την επέκταση της ενεργού περιοχής στην περιοχή του ορατού, είναι μια μεγάλη επιστημονική πρόκληση και ως εκ τούτου έχει αποτελέσει κομμάτι και της παρούσας διατριβής. Για να γίνει ένα σύστημα πιο αποδοτικό θα πρέπει επίσης να αποφεύγεται η επανασύνδεση ηλεκτρονίων και οπών. Για το λόγο αυτό επιβάλλεται η τροποποίηση των χρησιμοποιούμενων φωτοκαταλυτών με γνώμονα: (1) την αποτροπή της επανασύνδεσης του φωτοπαραγόμενου ζεύγους ηλεκτρονίου-οπής, με αύξηση του

διαχωρισμού του φορτίου και (2) την αύξηση της απόκρισης του μήκους κύματος στο ορατό. Μέθοδοι επίτευξης της βελτίωσης της φωτοκαταλυτικής ενεργότητας είναι η φωτοευαισθητοποίηση με χρήση χρωστικών ουσιών, η μίξη ημιαγωγών, η ενίσχυση του ημιαγωγού με προσμίξεις ή ιόντα μετάλλων και η προσθήκη οργανικών ενώσεων .

▼ Κάθοδος

Εκτός από το ηλεκτρόδιο της ανόδου, εξίσου σπουδαίο ρόλο στην απόδοση μιας φωτοηλεκτροχημικής κυψελίδας παίζει η επιλογή του ηλεκτροδίου της καθόδου, δηλαδή του αντιηλεκτροδίου στο οποίο λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις αναγωγής. Η κάθοδος φέρει τον ηλεκτροκαταλύτη, δηλαδή υλικό που διευκολύνει τη μεταφορά των ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο στο διάλυμα. Ο ηλεκτροκαταλύτης για να είναι αποδοτικός θα πρέπει να έχει μεγάλο έργο εξόδου (work function), μικρό μέγεθος σωματιδίων συνεπώς και μεγάλη ενεργό επιφάνεια, να είναι χημικά αδρανής, ανθεκτικός, ηλεκτροχημικά ευσταθής και να μην επηρεάζεται από την επαφή του με τον ηλεκτρολύτη. Επίσης, ακόμα ένα επιθυμητό χαρακτηριστικό του είναι να έχει συμβατό δυναμικό με το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ηλεκτρολύτη, ώστε να υπάρχει υψηλή πυκνότητα ρεύματος ανταλλαγής. Η επιλογή ευγενών-αδρανών μετάλλων όπως Pt, Au, Pd, Ag, Ru είναι ιδιαίτερα αποδοτική στις φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικές διεργασίες. Το επίπεδο Fermi των μετάλλων αυτών βρίσκεται χαμηλότερα από τη ζώνη αγωγιμότητας του TiO_2 , που συνιστά την άνοδο, με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να παγιδεύονται στο μέταλλο και να αποφεύγεται η επανασύνδεση τους με τις οπές .

Σχήμα 3.3 : Ενεργειακό διάγραμμα ενός φωτο(ηλεκτρο)καταλυτικού κελιού



Οι μέχρι σήμερα μελέτες έχουν δείξει ότι ο λευκόχρυσος (Pt) είναι ο πλέον κατάλληλος ηλεκτροκαταλύτης. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί είτε με τη μορφή σύρματος ή φύλλου Pt, είτε εναποτιθέμενος σε αγώγιμο υπόστρωμα (FTO, ITO, Carbon Cloth, Carbon Paper) όπου παρουσιάζει και σημαντικότερη απόδοση εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων του (1-5nm) . Εξαιτίας ωστόσο, του μεγάλου του κόστους, έχουν προταθεί και άλλα φτηνότερα υλικά για τη χρήση τους ως ηλεκτροκαταλύτες, όπως για παράδειγμα ο άνθρακας. Οι Kay και Gratzel (1996), έχουν χρησιμοποιήσει άνθρακα σε συνδυασμό με γραφίτη προς αντικατάσταση του λευκοχρύσου, όπως επίσης και άνθρακα σε συνδυασμό με νανοσωματίδια TiO_2 . Επίσης, έρευνες δείχνουν ότι αγωγιμα πολυμερή όπως PEDOT (poly[3,4-

ethynedioxythiophene]) και PolyPyrrrole (PPy) ,εναποτιθέμενα σε αγώγιμα υποστρώματα, έχουν σημαντική ηλεκτροκαταλυτική ενεργότητα.

Πίνακας 3.Γ

<i>Στοιχείο</i>	<i>Έργο Εξόδου (eV)</i>
Ag	4.52-4.74
Al	4.06-4.26
Au	5.10-5.47
C	~5
Cd	4.08
Co	5
Fe	4.67-4.81
Ni	5.04-5.35
Pd	5.22-5.60
Pt	5.12-5.93
Ru	4.71

Έργο εξόδου διάφορων στοιχείων του περιοδικού πίνακα

✓ Ηλεκτρολύτης

Για την επίτευξη εσωτερικής αγωγιμότητας σε ένα φωτοηλεκτροχημικό κελί, στο υδατικό διάλυμα προστίθεται ηλεκτρολύτης, που προσφέρει ιοντική αγωγιμότητα. Με το διοξείδιο του τιτανίου ως ηλεκτρόδιο ανόδου, οι πλέον συχνά χρησιμοποιούμενοι ηλεκτρολύτες στα φωτοηλεκτροχημικά κελιά είναι το καυστικό νάτριο (NaOH) ή το καυστικό κάλιο (KOH) και ο λόγος είναι η επίτευξη υψηλής τιμής pH. Παρουσία μεγάλης συγκέντρωσης ιόντων υδροξυλίου OH⁻ διασφαλίζεται η δέσμευση των οπών άρα και η αποφυγή της επανασύνδεσης τους με τα ηλεκτρόνια, αλλά και η παραγωγή ριζικών υδροξυλίου, με αποτέλεσμα την αύξηση της ταχύτητας της αντίδρασης.

Το υψηλό pH του ηλεκτρολύτη είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την φωτοαποικοδόμηση οργανικών ουσιών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως δότες ηλεκτρονίων στις φωτοκαταλυτικές διεργασίες παραγωγής υδρογόνου, όπως έχει περιγραφεί στο προηγούμενο κεφάλαιο. Εν συντομία, η οξείδωση της οργανικής ουσίας απελευθερώνει ιόντα υδρογόνου τα οποία διαχέονται προς την κάθοδο μέσω του ηλεκτρολύτη. Εκεί τα ιόντα υδρογόνου ανάγονται από τα ηλεκτρόνια που καταφθάνουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος, παράγοντας μοριακό υδρογόνο υπό αναερόβιες και νερό υπό αερόβιες συνθήκες. Το τελικό αποτέλεσμα είναι η φωτοκαταλυτική οξείδωση (αποικοδόμηση) οργανικών ουσιών με ταυτόχρονη παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας και υδρογόνου (υπό αναερόβιες συνθήκες).

Τα ιόντα με την μεγαλύτερη κινητικότητα είναι τα OH⁻ και τα H⁺, όμως στην περίπτωση που ο φωτοκαταλύτης δεν είναι ανθεκτικός σε υψηλό pH (όπως το για παράδειγμα το ZnO), έχουν χρησιμοποιηθεί εναλλακτικά ηπιότεροι ηλεκτρολύτες όπως KNO₃, Na₂SO₄, LiC₁O₄ .

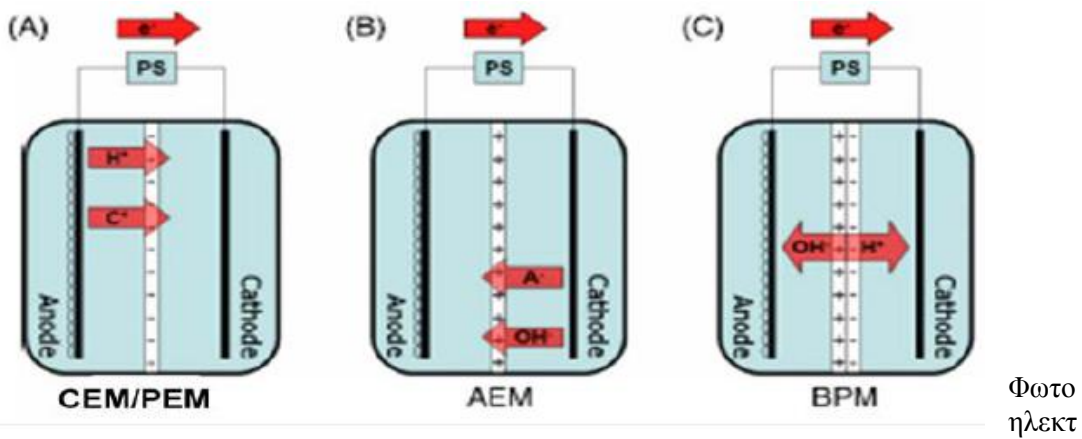
Επίσης στις περιπτώσεις ημιαγωγών όπως CdS και ZnS, οι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται κυρίως είναι οι Na_2S και Na_2SO_3 μιας και οι ουσίες αυτές που περιέχουν θείο, μπορούν να οξειδωθούν και να λειτουργήσουν ως θυσιαστικές ενώσεις, χωρίς να αλλοιώσουν τον ημιαγωγό .

Όταν η φωτοηλεκτροχημική κυψελίδα αποτελείται από δύο θαλάμους, η επικοινωνία μεταξύ τους, επιτυγχάνεται με τη χρήση μεμβράνης αγωγής ιόντων ή πορώδες φίλτρου. Στις επόμενες παραγράφους γίνεται αναλυτική περιγραφή των τύπων μεμβράνης αγωγής ιόντων που χρησιμοποιούνται σε φωτοηλεκτροχημικές διεργασίες.

▼ Μεμβράνη αγωγής ιόντων

Στην περίπτωση που ο φωτοαντιδραστήρας αποτελείται από δύο θαλάμους, η επικοινωνία μεταξύ τους επιτυγχάνεται εξωτερικά μέσω ηλεκτρικού κυκλώματος και εσωτερικά με διαχωριστική μεμβράνη αγωγής ιόντων ή με φίλτρο glass frit. Ανάλογα με τη διαπερατότητα που θέλουμε να επιτύχουμε, επιλέγουμε και διαφορετικό τύπο μεμβράνης. Υπάρχουν διάφορες κατηγορίες διαχωριστικών μεμβρανών και χωρίζονται σε (α) μεμβράνες αγωγής κατιόντων (ή πρωτονίων), (β) μεμβράνες αγωγής ανιόντων και (γ) μεμβράνες με αμφοτερικά χαρακτηριστικά, δηλαδή που μπορούν να είναι διαπερατές και από ανιόντα και από κατιόντα συγχρόνως.

Σχήμα 3.4



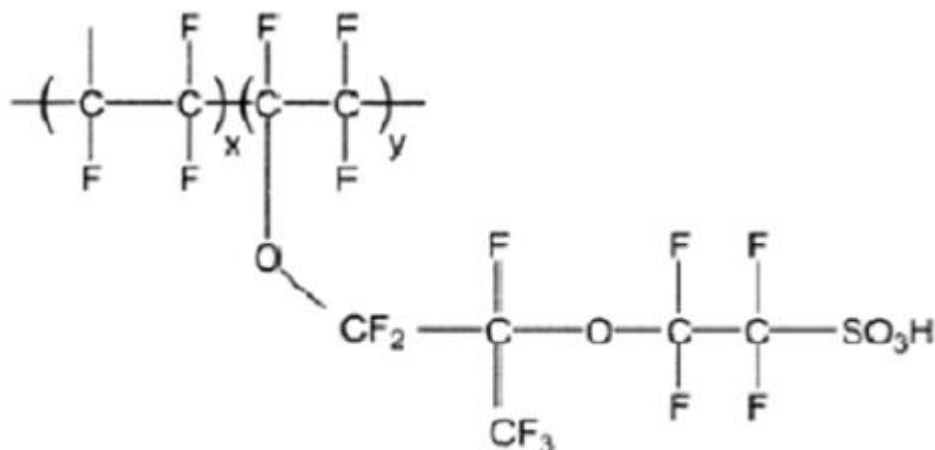
ροχημικά κελιά με (A) Μεμβράνη Αγωγής Κατιόντων (ή πρωτονίων, Cation/Proton Exchange Membrane, CEM/PEM), (B) Μεμβράνη Αγωγής Ανιόντων (Alkaline Exchange Membrane, AEM) και (C) Μεμβράνη με αμφοτερικά χαρακτηριστικά (Bipolar Membrane, BPM)

▼ Μεμβράνη αγωγής πρωτονίων (PEM)

Στην περίπτωση αντιδραστήρα δύο θαλάμων που θέλουμε να επιτύχουμε μεταφορά ιόντων υδρογόνου από την άνοδο στην κάθοδο, η πιο κατάλληλη μεμβράνη αγωγής ιόντων, είναι η εμπορική πολυμερική μεμβράνη μεταφοράς πρωτονίων Nafion®. Τα κύρια χαρακτηριστικά που καθιστούν μία πολυμερική μεμβράνη ικανή για χρήση σε φωτοηλεκτροχημικά κελιά είναι: η υψηλή πρωτονιακή αγωγιμότητα, η χημική και μηχανική σταθερότητα στο περιβάλλον λειτουργίας του κελιού και η μη διαπερατότητα από ανιόντα .

Η χημική δομή του Nafion® φαίνεται στο σχήμα . Πρόκειται για ένα συμπολυμερές με ημικρυσταλλική δομή. Το Nafion® έχει μία υδρόφοβη κύρια αλυσίδα που αποτελείται από ομάδες πολυτετραφθοροαιθυλενίου (PTFE) και υδρόφιλες φθοριομένες πλευρικές αλυσίδες που καταλήγουν σε σουλφονομάδες (-SO₃H). Η κύρια αλυσίδα (PTFE), παρέχει στο συμπολυμερές χημική και θερμική σταθερότητα, ενώ η πρωτονιακή του αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη των σουλφονομάδων .

Σχήμα 3.5



Χημική δομή του Nafion®

Η αγωγή των πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο, γίνεται μέσω της υδρόφιλης φάσης και απαιτεί την εφύγρανση της πολυμερικής μεμβράνης. Σημαντικό είναι η χρήση της Nafion να περιορίζεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των 10 0°C , όπου εμφανίζονται προβλήματα ευαισθησίας και μειωμένης αγωγιμότητας. Οι μεμβράνες Nafion® της εταιρείας DuPont, διατίθενται εμπορικά σε διάφορα πάχη, για τα οποία υπάρχει ένας χαρακτηριστικός κωδικός. Οι μεμβράνες Nafion με κωδικό N112, N1135, N115, N117 και N1110 έχουν πάχος 50, 89, 125, 178 και 250 μm, αντίστοιχα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η μεμβράνη Nafion τύπου N117.

✓ Μεμβράνη Αγωγής Ανιόντων (AEM)

Οι μεμβράνες αγωγής ανιόντων αποτελούνται από αδιάλυτα πολυκατιόντα τα οποία φέρουν θετικό φορτίο και επιτρέπουν τη διόδο σε ιόντα με το αντίθετο φορτίο. Οι μεμβράνες αγωγής ανιόντων χρησιμοποιήθηκαν στην περίπτωση αντιδραστήρα δύο θαλάμων με το ίδιο pH. Ο ρόλος της μεμβράνης αγωγής ανιόντων είναι να επιτρέπουν τη διόδο κυρίως σε ιόντα OH⁻ από τον θάλαμο της ανόδου στο θάλαμο της καθόδου. Τα ιόντα OH⁻ στο φωτοηλεκτροχημικό κελί, καταναλώνονται και αναγεννιούνται με την αντίδραση αναγωγής στο θάλαμο της καθόδου και μέσω της μεμβράνης AEM, επιτυγχάνεται μία συνεχής ροή ιόντων OH⁻ στο σύστημα.

Η μεμβράνη αγωγής ανιόντων που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας προμηθεύτηκε από την εταιρεία *Membranes International Inc.*, και περιέχει ιόντα τεταρτοταγούς αμμωνίου η παρουσία των οποίων παρέχει τη χημική σταθερότητα της μεμβράνης όταν διαχέονται τα ιόντα υδροξυλίου. Ο τύπος *AMI-7001* που χρησιμοποιήθηκε, έχει πάχος 0.45±0.025 mm, είναι χημικά και μηχανικά σταθερός σε

αλκαλικό περιβάλλον και ανθεκτικός σε θερμοκρασίες μέχρι 90° C . Εκτός από τις μεμβράνες αγωγής ιόντων, για το διαχωρισμό των δύο θαλάμων του φωτοαντιδραστήρα, χρησιμοποιήθηκε ένα πορώδες φίλτρο διαχωρισμού από πυρίτιο, το λεγόμενο Glass ή silica frit, το οποίο δεν κάνει διάκριση στη μεταφορά ανιόντων ή κατιόντων και με τη χρήση του επιτυγχάνεται η επικοινωνία και η συνεχής ροή ιόντων μεταξύ των δύο θαλάμων χωρίς να γίνεται ανάμειξη του όγκου των δύο ηλεκτρολυτών. Το Glass frit είναι φτιαγμένο από καθαρό, άμορφο SiO₂, είναι ανθεκτικό σε υψηλές θερμοκρασίες (μέχρι 1000 0C), έχει υψηλή αντίσταση στη μεταβολή θερμοκρασίας και καλή χημική αντίσταση. Το προϊόν προμηθευτήκαμε από την εταιρεία ROBU (Germany) και έχει πορώδες SGQ 5, διάμετρο 25 mm και πάχος 2 mm.

✓ Βιβλιογραφία κεφαλαίου 3

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) .

[1] Διδακτορική διατριβή Αντωνιάδου Μαρίας με θέμα << Μελέτη της φωτοηλεκτροχημικής παραγωγής υδρογόνου και ηλεκτρικής ενέργειας με υβριδικές ανόργανες/οργανικές διατάξεις >> , υποβληθείσα στο Γενικό Τμήμα του Πανεπιστημίου Πατρών

Κεφάλαιο 4^ο

ν Αζωχρώματα

Τα *αζωχρώματα* είναι μια μεγάλη τάξη συνθετικών, έγχρωμων, οργανικών ενώσεων που χαρακτηρίζονται από έναν αζωδεσμό (-N=N-), ο οποίος συνδέεται με sp²-υβριδισμένα άτομα άνθρακα. Ανάλογα με τον αριθμό των αζωδεσμών, τα αζωχρώματα χαρακτηρίζονται ως μονο-, δι-, τρι-, τετρα- (κ.λ.π.) αζωχρώματα. Ο αζωδεσμός είναι κυρίως συνδεδεμένος με βενζολικούς ή ναφθαλενικούς δακτύλιου. Οι δακτύλιοι έχουν συνήθως ως υποκαταστάτες συνδυασμό κάποιων ομάδων, συμπεριλαμβανομένων των εξής: αμινο (-NH₂), χλωρο (-Cl), υδροξύ (-OH), μεθυλο 9 (-CH₃), νιτρο (-NO₂) και αλάτων νατρίου σουλφονικού οξέος (-SO₃). Επειδή οι αζωδεσμοί δεν μπορούν να σχηματιστούν στη φύση, τα αζωχρώματα ανήκουν στην κατηγορία των ξеноβιοτικών. Οι ενώσεις αυτές δύσκολα βιοαποδομούνται, γιατί παρασκευάζονται σκόπιμα έτσι ώστε να αντιστέκονται στις τυπικές συνθήκες περιβάλλοντος και να είναι σταθερές στις μικροβιακές προσβολές. Μελέτη φωτοσταθερότητας μιας μεγάλης σειράς εμπορικών αζωχρωμάτων έδειξε ότι ο χρόνος ημιζωής τους είναι γενικά μεγαλύτερος από 2,000 h.

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, τα αζωχρώματα σήμερα καταλαμβάνουν περίπου το 70% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων, η οποία είναι περίπου 8×10⁵ ton/έτος και χρησιμοποιούνται σε ένα μεγάλο αριθμό βιομηχανιών, εκτός της φαντουργίας, όπως στις βιομηχανίες ροφίμων, χαρτιού, δέρματος, καλλυντικών και φαρμάκων. Τα αζωχρώματα πρέπει συνέχεια να αναβαθμίζονται έτσι ώστε να παράγουν χρώματα, τα οποία να ανταποκρίνονται στις τάσεις που ορίζονται από τις αλλαγές κοινωνικών ιδεών και στυλ. Λαμπερά χρώματα και με μεγαλύτερη διάρκεια είναι συνήθως απαραίτητα για να ικανοποιήσουν αυτές τις απαιτήσεις. Τα αζωχρώματα εμφανίζονται στα απόβλητα υφαντουργίας σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 5 και 1500 mg L⁻¹, εξαιτίας της φτωχής σταθεροποίησής τους στις ίνες. Από το ισοζύγιο μάζας παραγωγής και κατανάλωσης αζωχρωμάτων συμπεραίνεται ότι περίπου το 4% της παραγωγής χάνεται στα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών μονάδων. Μερικά από αυτά τα χρώματα έχουν καταγραφεί ως επικίνδυνα για την υγεία. Οι τοξικές επιδράσεις στο περιβάλλον και στον άνθρωπο, που προέρχονται από τη διάθεση των χρωμάτων και των προϊόντων μεταβολισμού τους, δεν ποτελεί νέο θέμα. Από το 1895 αυξανόμενοι ρυθμοί σε καρκίνο κύστης παρατηρήθηκαν σε εργάτες που εμπλέκονταν στις διεργασίες παραγωγής χρωμάτων. Από τότε, πολλές μελέτες έχουν γίνει που αποδεικνύουν την τοξικότητα των αζωχρωμάτων. Σκοπός αυτής της μελέτης δεν είναι μια πλήρης ανασκόπηση των μελετών αυτών, αλλά μια καλύτερη κατανόηση του προβλήματος μπορεί να βρεθεί στις εργασίες των Brown και DeVito καθώς επίσης και του Levine. Και οι δυο εργασίες καταδεικνύουν το πρόβλημα που σχετίζεται με τα αζωχρώματα.

Υποκατεστημένοι βενζολικοί και ναφθυλενικοί δακτύλιοι καθώς επίσης και αρωματικές αμίνες είναι συνηθισμένα συστατικά των αζωχρωμάτων και έχουν εντοπιστεί ως πολύ καρκινογόνα υλικά. Ενώ τα περισσότερα αζωχρώματα δεν είναι τα ίδια τοξικά, ένα σημαντικό μεγαλύτερο μέρος των προϊόντων διάσπασής τους επίσης και του Levine. Και οι δυο εργασίες καταδεικνύουν το πρόβλημα που σχετίζεται με τα αζωχρώματα.

Υποκατεστημένοι βενζολικοί και ναφθυλενικοί δακτύλιοι καθώς επίσης και αρωματικές αμίνες είναι συνηθισμένα συστατικά των αζωχρωμάτων και έχουν εντοπιστεί ως πολύ καρκινογόνα υλικά. Ενώ τα περισσότερα αζωχρώματα δεν είναι

τα ίδια τοξικά, ένα σημαντικά μεγαλύτερο μέρος των προϊόντων διάσπασης τους 10 είναι. Κάποια παραδείγματα τοξικών αρωματικών αμινών, που μπορούν να δημιουργηθούν από τη διάσπαση των αζωχρωμάτων, φαίνονται στον πίνακα 4.1

Πίνακας 4.1

Ομάδες αρωματικών αμινών	Απόδειξη καρκινογόνου για τον άνθρωπο
1-ναφθυλαμίνη	μικρή/περίπλοκη
2-ναφθυλαμίνη	καλή
2,5-διαμινοτολουόλιο	μικρή
3,3'-διχλωροβενζιδίνη	μικρή/περίπλοκη
3,3'-διμεθοξυβενζιδίνη	μικρή/περίπλοκη
3,3'-διμεθυλοβενζιδίνη	μικρή
4-διφαινυλαμίνη	καλή
4-νιτροδιφαινύλιο	μικρή/περίπλοκη
4,4'-μεθυλενο-δι(2-χλωροανιλίνη)	μικρή
auramine	μικρή
βενζιδίνη	καλή
magenta	μικρή
N-φαινυλο-2-ναφθυλαμίνη	μερική
N,N-δι(2-χλωροαιθυλο)-ναφθυλαμίνη	καλή

Οι αρωματικές αμίνες και ενδεχόμενα προϊόντα διάσπασης αζωχρωμάτων που μπορούν να θεωρηθούν καρκινογόνα για τον άνθρωπο (βασισμένασε θεμελιωμένες αποδείξεις).

Το Acid Orange 7 (AO7), ή αλλιώς 4-(2-υδροξυναφθυλαζω) - βενζοσουλφονικό νάτριο, είναι ένα πρότυπο μονο-αζώχρωμα, μη-βιοαποδομήσιμο και ευρέως χρησιμοποιούμενο στην υφαντουργία. Ο συντακτικός τύπος του αζωχρώματος αυτού φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί .

Η χρωμοφόρα του ομάδα είναι ο αζωδεσμός (-N=N-), ενώ η παρουσία της σουλφονικής ομάδας καθιστά το μόριο του χρώματος διαλυτό στο νερό και ικανό για τη βαφή πρώτων υλών της υφαντουργίας . Με το αζώχρωμα αυτό θα ασχοληθούμεστη παρούσα μελέτη.

Επιπτώσεις διάθεσης χρωστικών ουσιών

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, σημαντικές ποσότητες χρωστικών ουσιών περνούν κατά την παραγωγική διαδικασία στα υγρά απόβλητα των μονάδων και ένα μεγάλο μέρος τους απορρίπτεται απευθείας στο περιβάλλον. Εκτιμάται ότι περίπου το 15% της παγκόσμιας παραγωγής χρωμάτων απελευθερώνεται στη σύνθεση και στην επεξεργασία τους. Το ποσοστό αυτό αντιστοιχεί σε μια ποσότητα 128 tn/ημέρα

παγκοσμίως . Η διάθεση των χρωστικών με τα υγρά απόβλητα αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για τους εξής λόγους:

(α) αυξάνει το οργανικό φορτίο των αποβλήτων

(β) υποβαθμίζει αισθητικά τον αποδέκτη καθώς τα χρώματα, από τη φύση τους, είναι ορατά σε υψηλό βαθμό. Αυτό σημαίνει ότι ακόμα και απορρίψεις χρωστικών σε μικρές ποσότητες (κάτω από 1 ppm) μπορούν να προκαλέσουν ασυνήθιστο χρωματισμό των επιφανειακών νερών

(γ) επηρεάζει τη διερχόμενη ακτινοβολία και, επομένως, εμποδίζει τη φωτοσύνθεση σε ένα φυσικό αποδέκτη διαταράσσοντας την τροφική αλυσίδα

(δ) σε υψηλές συγκεντρώσεις οι χρωστικές μπορούν να προκαλέσουν έντονες και/ή μακροχρόνιες επιδράσεις στους εκτιθέμενους υδρόβιους οργανισμούς ακόμη και τοξικότητα στα ψάρια και στους μικροοργανισμούς. Οι παραπάνω λόγοι επιβάλλουν την μείωση των συγκεντρώσεων των χρωστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα, πριν αυτά διατεθούν στους υδάτινους αποδέκτες.

▼ Όρια εκπομπής χρωστικών ουσιών

Όσον αφορά τις επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των χρωστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα, δεν υπάρχουν καθορισμένα όρια από την Ευρωπαϊκή Ένωση αλλά κάθε χώρα έχει θεσπίσει κάποια όρια ανάλογα με τον τελικό αποδέκτη των 12 αποβλήτων. Απουσία τοξικότητας, το πρόβλημα στο σύνολό του είναι αισθητικό. Το φάσμα, επίσης, των χρωμάτων είναι τόσο μεγάλο έτσι ώστε να είναι δύσκολο με ένα όριο συγκέντρωσης να συμπεριληφθούν όλες οι χρωστικές ουσίες.

▼ Μέθοδοι απομάκρυνσης χρωστικών ουσιών από υγρά απόβλητα

Για την απομάκρυνση του χρώματος έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι που διακρίνονται σε τρεις μεγάλες κατηγορίες: φυσικές, βιολογικές και χημικές.

Οι *φυσικές μέθοδοι* επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων είναι η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, η διήθηση με μεμβράνες, η κροκίδωση-καθίζηση, κ.ά. Οι μέθοδοι αυτές έχουν συνήθως υψηλό λειτουργικό κόστος και, αν και απομακρύνουν ικανοποιητικά το χρώμα, προκαλούν μεγάλη παραγωγή λάσπης και προβλήματα διάθεσής τους . Συνεπώς, από μόνες τους δεν κρίνονται ικανοποιητικές, διότι κατά ένα μεγάλο μέρος απλώς μεταφέρουν τους ρύπους από τη μια φάση στην άλλη, χωρίς όμως την πλήρη καταστροφή τους, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δευτερογενούς ρύπανσης. Για παράδειγμα, μια μελέτη που έγινε πάνω σε πραγματικό απόβλητο υφαντουργίας, χρησιμοποιώντας θεϊκό αλουμίνιο για θρόμβωση, έδειξε ότι η απομάκρυνση χρώματος δεν ήταν μεγαλύτερη από 50% .

Οι *βιολογικές μέθοδοι* διακρίνονται σε *αερόβιες* και *αναερόβιες* διεργασίες. Οι μέθοδοι αυτές προτιμούνται καθώς είναι περισσότερο “φιλικές” προς το περιβάλλον, έχουν χαμηλό κόστος λειτουργίας και δεν απαιτούν την προσθήκη χημικών. Είναι, όμως, αναμενόμενο ότι οι περισσότερες μελέτες βιολογικής διάσπασης δίνουν αρνητικά αποτελέσματα, καθώς τα χρώματα είναι σκόπιμα κατασκευασμένα έτσι ώστε να αντιστέκονται σε τέτοιου είδους διάσπαση . Για παράδειγμα, ανάμεσα σε περισσότερα από 100 αζωχρώματα που έχουν δοκιμαστεί, μόνον λίγα διασπάστηκαν αερόβια. Ο βαθμός σταθερότητας των αζωχρωμάτων κάτω από αερόβιες συνθήκες είναι ανάλογος της πολυπλοκότητας της δομής του μορίου . Κάτω από αναερόβιες συνθήκες, όμως, πολλά βακτήρια διασπούν τον πολύ ηλεκτρονιόφιλο αζωδεσμό στο μόριο του χρώματος και παράγουν άχρωμες αρωματικές αμίνες. Αυτές οι αμίνες είναι

σταθερές σε περαιτέρω αναερόβια αποδόμηση και μπορούν να είναι τοξικές και μεταλλακτικές στον έμβιο πληθυσμό .

Οι παραπάνω μέθοδοι επεξεργασίας, με τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους, συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα. Είναι φανερό ότι, για κάθε μια από τις φυσικές και βιολογικές μεθόδους επεξεργασίας, υπάρχουν περιορισμοί στη χρήση τους που αφορούν είτε την εφαρμογή τους, είτε την απόδοσή τους, είτε το κόστος τους.

Η πλήρης καταστροφή (οξειδωση) των χρωμάτων μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση *χημικών μεθόδων οξειδωσης* που μετατρέπουν τις ενώσεις αυτές στα πλέον ακίνδυνα μόρια (π.χ. CO₂, H₂O, ανόργανα άλατα) ή σε οργανικά μόρια μικρότερου μοριακού βάρους, τα οποία και μπορούν να βιοαποδομηθούν ευκολότερα.

Η χρήση του χλωρίου ή και του υποχλωριώδους νατρίου (NaOC_l), ως οξειδωτικού και απολυμαντικού, είναι γνωστή λόγω της ευρείας χρήσης του στην επεξεργασία του πόσιμου ύδατος. Αποτελεί ένα φθινό και πολύ αποτελεσματικό μέσο, το οποίο όμως παρουσιάζει σοβαρά μειονεκτήματα λόγω της δημιουργίας χλωριωμένων οργανικών παραγώγων, τα οποία σε πολλές περιπτώσεις αποτελούν μεγαλύτερο κίνδυνο (καρκινογόνα, μεταλλαξιγόνα) σε σχέση με τους πρωτογενείς ρύπους. Επιπλέον, μειονέκτημα της χρήσης ου χλωρίου αποτελεί και η αύξηση της αλατότητας των υδάτων που προκαλείται από την απελευθέρωση Cl⁻ .

Για την καταστροφή των μη-βιοαποδομήσιμων ή/και τοξικών οργανικών ρύπων έχουν αναπτυχθεί, τα τελευταία χρόνια, εναλλακτικές τεχνολογίες γνωστές ως *Εξελιγμένες Μέθοδοι Οξειδωσης (Advanced Oxidation Processes, AOPs)*. Με τον όρο αυτό εννοούνται, ως επί το πλείστον, εκείνες οι μέθοδοι οι οποίες περιλαμβάνουν χημική κατεργασία με οξειδωτικές ενώσεις ($3 2 2 O, H O$) ή/και χρήση καταλυτών π.χ. TiO₂) παρουσία ή απουσία πηγής ακτινοβολίας (π.χ. UV). Οι μέθοδοι αυτές βασίζονται στο σχηματισμό πολύ ενεργών οξειδωτικών ριζών, όπως οι ρίζες υδροξυλίου (OH•). Οι ρίζες υδροξυλίου έχουν πολύ μεγάλη οξειδωτική ικανότητα (αναγωγικό δυναμικό =2.8 V) και μπορούν να προσβάλλουν μη-εκλεκτικά μια μεγάλη σειρά οργανικών ενώσεων και με σταθερές ρυθμούς που κυμαίνονται μεταξύ 106 και 1010 M⁻¹ s⁻¹ . Οι αντιδράσεις, με τις οποίες οι ρίζες υδροξυλίου προσβάλλουν τα οργανικά μόρια, περιλαμβάνουν απόσπαση υδρογόνου, ηλεκτρονιόφιλη προσθήκη, μεταφορά ηλεκτρονίου και αντιδράσεις ριζών. Πρόσθετες AOPs περιλαμβάνουν: το αντιδραστήριο Fenton ($2+ 2 2 H O / Fe$), η φωτοβοηθούμενη αντίδραση Fenton και η ακτινοβολία με δέσμη επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων και με γ-φωτόνια. Επίσης, επεξεργασία με υπερήχους ή/και με H₂ O₂ μπορούν να θεωρηθούν AOPs .

Πίνακας 4.2

Πίνακας

Φυσικές και βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης χρώματος
Πίνακας Οξειδωτικές ρίζες που δημιουργούνται από AOPs, σε κανονικές θερμοκρασίες.

Μέθοδοι (AOPs)	Δημιουργούμενες ρίζες	
οζονισμός	$OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}, O_3^{\bullet-}, HO_3^{\bullet}$	του
O_3 / H_2O_2	$OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}, O_3^{\bullet-}, HO_3^{\bullet}$	πιθανότητα
O_3 / UV	OH^{\bullet}	
H_2O_2 / UV	$OH^{\bullet}, HO_2^{\bullet}$	
φωτοκαταλυτική οξείδωση	$OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}$	
φωτο-αντίδραση Fenton	OH^{\bullet}	των Acid
αντιδραστήριο Fenton	OH^{\bullet}	
ακτινοβολία με επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια	$OH^{\bullet}, H^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}$	έγχρωμης
γ-ακτινοβολία	$OH^{\bullet}, H^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}$	
υπέρηχος	$OH^{\bullet}, H^{\bullet}, HO_2^{\bullet}$	χρώματος
υπέρηχος / H_2O_2	OH^{\bullet}	ματισμού

Αναερόβια αποδόμηση	Καλή απομάκρυνση χρώματος Μικρός όγκος λάσπης	Παραγωγή αρωματικών αμινών (καρκινογόνες, μεταλλακτικές)
---------------------	--	--

Πίνακας 4.3

Φυσικές και βιολογικές μέθοδοι απομάκρυνσης χρώματος
Πίνακας Οξειδωτικές ρίζες που δημιουργούνται από AOPs, σε κανονικές θερμοκρασίες.

Μέθοδοι (AOPs)	Δημιουργούμενες ρίζες
οζονισμός	$OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}, O_3^{\bullet-}, HO_3^{\bullet}$
O_3 / H_2O_2	$OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}, O_3^{\bullet-}, HO_3^{\bullet}$
O_3 / UV	OH^{\bullet}
H_2O_2 / UV	$OH^{\bullet}, HO_2^{\bullet}$
φωτοκαταλυτική οξείδωση	$OH^{\bullet}, O_2^{\bullet-}$
φωτο-αντίδραση Fenton	OH^{\bullet}
αντιδραστήριο Fenton	OH^{\bullet}
ακτινοβολία με επιταχυνόμενα ηλεκτρόνια	$OH^{\bullet}, H^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}$
γ-ακτινοβολία	$OH^{\bullet}, H^{\bullet}, O_2^{\bullet-}, HO_2^{\bullet}$
υπέρηχος	$OH^{\bullet}, H^{\bullet}, HO_2^{\bullet}$
υπέρηχος / H_2O_2	OH^{\bullet}

Πίνακας 4.4

Οι τεχνολογίες που περιλαμβάνει ο όρος AOPs αποτελούν ελπιδοφόρες εναλλακτικές λύσεις, αφού '83 έχει αποδειχθεί ότι μέσω αυτών είναι δυνατή ακόμα και η πλήρης καταστροφή πολλών οργανικών ρύπων χωρίς την περαιτέρω επιβάρυνση του περιβάλλοντος. Επίσης, οι τεχνολογίες αυτές έχουν εφαρμοστεί με 15 επιτυχία για την αποικοδόμηση διάφορων εμπορικών χρωμάτων. Μια μικρή ανασκόπηση στη βιβλιογραφία δείχνει ότι η χρήση O_3 (οζονισμός) αφήνει το απόβλητο χωρίς χρώμα και με χαμηλό COD κατάλληλο για την απορροή του σε φυσικό υδάτινο αποδέκτη. Ο συνδυασμός του με UV ακτινοβολία ή και H_2O_2 είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση των ρυθμών μείωσης του COD και του TOC.

✓ Σύγκριση των χημικών μεθόδων απομάκρυνσης των χρωστικών

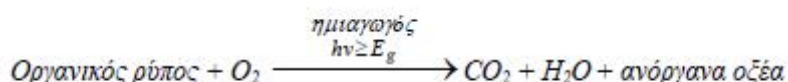
Οι χημικές μέθοδοι που εξετάστηκαν παραπάνω έχουν το σημαντικό πλεονέκτημα τόσο της καταστροφής της χρωμοφόρας ομάδας των χρωμάτων, δηλαδή τόσο του αποχρωματισμού των χρωστικών ενώσεων, όσο και της πλήρους οξειδωσης του οργανικού φορτίου τους σχηματίζοντας διοξείδιο του άνθρακα και ανόργανα ιόντα. Επίσης, έχουν το πλεονέκτημα ότι είναι υπερβολικά γρήγορες και συνεπώς, μειώνουν το κόστος εξοπλισμού και εγκαταστάσεων. Το ζήτημα είναι, λοιπόν, ποιο είναι το κόστος των χημικών που χρησιμοποιούνται για την εκάστοτε κατεργασία. Ο συλλογισμός που έγινε από τον T.G. Southern είναι ο ακόλουθος: Η εξέταση των αποβλήτων υφαντουργίας δίνει μια μέση τιμή COD στην περιοχή των 100 mg/L (ή TOC στην περιοχή των 2000 mg/L) και απαιτεί 8000 mg/L όζοντος ή περίπου 19 mL υπεροξειδίου του υδρογόνου (30%) ανά λίτρο. Υποθέτοντας ότι το κόστος του οξειδωτικού είναι περίπου £500 ανά τόνο για το υπεροξείδιο και για 100% ωφέλιμη κατεργασία, τότε το κόστος μόνο του υπεροξειδίου φτάνει τα £9.50 m⁻³. Το κόστος του όζοντος αναμένεται να είναι τουλάχιστον 25% υψηλότερο. Αυτά τα στοιχεία δείχνουν καθαρά ότι η πλήρης χημική οξείδωση, χρησιμοποιώντας οποιοδήποτε από τα παραπάνω χημικά (O_3 και H_2O_2), δεν είναι οικονομικά εφικτή. Μεγάλο ενεργειακό κόστος απαιτείται επίσης και για το σύστημα υπερήχων.

Εναλλακτική τεχνολογία αποτελεί η ετερογενής φωτοκατάλυση με χρήση TiO_2 και ηλιακής ακτινοβολίας. Η χρήση ακτινοβολίας UV είναι αποτελεσματική, αλλά ανεβάζει πολύ το ενεργειακό κόστος. Πράγματι, η μέθοδος της ετερογενούς φωτοκατάλυσης είναι ιδιαίτερα ελκυστική, αφού χρησιμοποιεί αέρα (οξυγόνο) σαν οξειδωτικό, αντί για O_3 και H_2O_2 , για την διάσπαση των οργανικών ρύπων σε υγρά και αέρια απόβλητα. Επιπροσθέτως, η διεργασία λαμβάνει χώρα σε ήπιες συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (συνήθως περιβάλλοντος) και οδηγεί στην πλήρη εξουδετέρωση των οργανικών ρύπων προς CO_2 , χωρίς σχηματισμό ανεπιθύμητων παραπροϊόντων. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η δυνατότητα χρήσης περιβαλλοντικά φιλικών φωτοκαταλυτών, συνήθως TiO_2 , που είναι ευρέως διαθέσιμοι, φθινοί, μη-τοξικοί και παρουσιάζουν υψηλή εκλεκτικότητα, άριστη οπτική διαπερατότητα, υψηλό δείκτη διάθλασης και χημική σταθερότητα. Επιπλέον, τα σωματίδια του ημιαγωγού ανακτώνται με διήθηση ή φυγοκέντρηση ή όταν ακινητοποιούνται σε κατάλληλο αντιδραστήρα διατηρούν μεγάλο μέρος από την αρχική τους δραστηριότητα μετά από επαναληπτικούς καταλυτικούς κύκλους. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η δυνατότητα χρήσης της πλέον ιδανικής πηγής ενέργειας, της ηλιακής ακτινοβολίας, που είναι ελεύθερη και μη-εξαντλήσιμη.

✓ Εφαρμογή της μεθόδου της ετερογενούς φωτοκατάλυσης για την οξείδωση οργανικών ρύπων

Η δυνατότητα εφαρμογής της ετερογενούς φωτοκατάλυσης με χρήση ημιαγωγών για τη μετατροπή δραστικών ομάδων οργανικών ενώσεων έχει πρόσφατα ανασκοπηθεί. Οι αντιδράσεις που μπορούν να επιτευχθούν με τη μέθοδο αυτή μπορούν να ταξινομηθούν σε αυτές που περιλαμβάνουν οξειδώσεις και οξειδωτικές διασπάσεις, αναγωγές, ισομεριώσεις (γεωμετρικές και σθένους), υποκαταστάσεις, συμπυκνώσεις και πολυμερισμούς. Εκτεταμένη έρευνα πάνω στην ετερογενή φωτοκατάλυση έχει δείξει ότι πολλές τοξικές και βιολογικά σταθερές ενώσεις μπορούν να αποικοδομηθούν πλήρως προς CO₂, H₂O, NO₃⁻, ή άλλα οξείδια, ιόντα αλογόνων, φωσφορικά, κ.ά. με ακτινοβολούμενο αιώρημα TiO₂ σε νερό. Πλήρης οξειδωτική διάσπαση μπορεί μερικές φορές επίσης να πραγματοποιηθεί σε αιωρήματα αδρανών διαλυτών, αλλά η αποτελεσματικότητά πλήρους μετατροπής είναι συνήθως χαμηλότερη. Τέτοιοι διαλύτες χρησιμοποιούνται περισσότερο για εκλεκτικές οξειδώσεις οι οποίες διατηρούν το οργανικό τμήμα. Συχνά, η διάσπαση ξεκινά με μερική οξείδωση, και μηχανιστικές μελέτες σχετικές με την οξειδωτική φωτοδιάσπαση συχνά εστιάζονται στα αρχικά στάδια που εμπλέκουν την φωτο-οξυγόνωση, φωτοοξειδωτικές διασπάσεις, ή άλλες οξειδωτικές μετατροπές (ή μετασχηματισμούς) που λαμβάνουν χώρα μέσω ενδο-μετατροπών των δραστικών ομάδων.

Τα εργαστηριακά αποτελέσματα που πραγματοποιήθηκαν κατά διάρκεια μιας μελέτης δείχνουν ότι οι περισσότεροι ρύποι που απαντώνται σε υδατικά διαλύματα μπορούν να αποδομηθούν με τη χρήση της ετερογενούς φωτοκατάλυσης και μια αποτίμηση της αποικοδόμησης παρουσιάζεται στον πίνακα που ακολουθεί. Η διαδικασία αυτή μπορεί να συνοψιστεί ως εξής :



Πίνακας 4.5

Κατάλογος οργανικών ρύπων που αποδομούνται σε υδατικά διαλύματα με φωτοκαταλυτικές μεθόδους.

Τάξη οργανικών ενώσεων	Παραδείγματα
αλκάνια	ισοβουτάνιο, πεντάνιο, επτάνιο, κυκλοεξάνιο, παραφίνες
αλογονοαλκάνια	μονο-, δι-, τρι-, και τετραχλωρομεθάνιο, τριβρωμοαιθάνιο, 1,1,1-τριφθορο-2,2,2-τριχλωροαιθάνιο
αλειφατικές αλκοόλες	μεθανόλη, αιθανόλη, προπανόλη, γλυκόζη
αλειφατικά καρβοξυλικά οξέα	μυρμηκικό, οξικό, προπανοϊκό, οξαλικό, βουτυρικό, μαμηλικό οξύ
αλκένια	προπένιο, κυκλοεξένιο
αλογονοαλκένια	1,2-διχλωροαιθυλένιο, 1,1,2-τριχλωροαιθυλένιο
αρωματικά	βενζόλιο, ναφθαλίνιο
αλογονοαρωματικά	χλωροβενζόλιο, 1,2-διχλωροβενζόλιο
νιτροαλογονοαρωματικά	διχλωρονιτροβενζόλιο
φαινολικές ενώσεις	φαινόλη, υδροκινόνη, κατεχόλη, μεθυλική κατεχόλη, resorcinol, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -κρεσόλη, νιτροφαινόλη
αλογονοφαινόλες	2-, 3-, 4-χλωροφαινόλη, πενταχλωροφαινόλη, 4-φθοροφαινόλη
αμίδια	βενζαμίδιο
αρωματικά καρβοξυλικά οξέα	βενζοϊκό, 4-αμινοβενζοϊκό, φθαλικό, σαλικυλικό, <i>m</i> -, <i>p</i> -υδροξυλοβενζοϊκό, χλωρουδροξυλοβενζοϊκό, χλωροβενζοϊκό οξύ
επιφανειοδραστικές ουσίες (surfactants)	πολυαιθυλενική γλυκόλη, τριμέθυλο φωσφορικό, δωδεκακυλοθειικό νάτριο, ...
ζιζανιοκτόνα	ατραζίνη, 2-4 D, ...
εντομοκτόνα	DDT, παραθειό, λινδάνιο, ...
χρώματα	μπλε του μεθυλενίου (methylene blue), ροδαμίνη Β (rhodamine B), methyl orange, ...

Αν και το ενδιαφέρον της έρευνας πάνω στην ετερογενή φωτοκατάλυση αυξάνεται συνεχώς, υπάρχουν μέχρι σήμερα λίγες μόνο εφαρμογές βιομηχανικής κλίμακας. Η πρώτη Ευρωπαϊκή βιομηχανικής κλίμακας ηλιακή φωτοκαταλυτική εγκατάσταση έχει πρόσφατα εγκατασταθεί με εμπορικά διαθέσιμους παραβολικούς συλλέκτες (CPCs) στο “*Plataforma Solar de Almería, PSA*” στην Ισπανία και επεξεργάζεται διάφορα τοξικές οργανικές ενώσεις, για παράδειγμα εντομοκτόνα (*pesticides*), αζωχρώματα, κ.ά.

Για να καθιερωθεί η ετερογενής φωτοκατάλυση ως μια εφαρμόσιμη τεχνολογία για τη βιομηχανική απολύμανση υδάτων, θα πρέπει η τεχνολογία αυτή να είναι ικανή να επεξεργάζεται ταυτόχρονα πολλά συστατικά σε ένα πολυσύνθετο μίγμα, αφού τα περισσότερα δείγματα αποβλήτων είναι πολυσύνθετα. Είναι επίσης αναγκαίο να μελετηθεί ο σχηματισμός και η διαδοχική εξάλειψη των ενδιάμεσων στη διαδικασία φωτοοξειδωσης. Σε όλες τις περιπτώσεις, πρέπει να ανιχνευτούν

ενδιάμεσα και τελικά προϊόντα.



Οι παραβολικοί συλλέκτες (CPCs) που αναπτύχθηκαν για φωτοκαταλυτικές εφαρμογές.

▼ Βιβλιογραφία κεφαλαίου 4

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) .

[1] Διδακτορική διατριβή Στυλίδη Μαρίας με θέμα << Φωτοκαταλυτική Διάσπαση Αζωχρωμάτων από Βιομηχανικά Απόβλητα >> , υποβληθείσα στο Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών

✓ Οι VOCs (αέριες οργανικές ενώσεις)

Με τον όρο VOCs (Volatile Organic Compounds) βρίσκονται σε ένα σύνολο προϊόντων, όπως βαφές με βάση διαλύτη, τυπογραφικών μελανών, πολλά καταναλωτικά προϊόντα, οργανικοί διαλύτες και προϊόντα πετρελαίου. Εκτός από τα μηχανοκίνητα οχήματα, η χρήση αυτών των προϊόντων σε VOCs που περιέχουν απελευθερώνουν οργανικές ενώσεις που τελικά προκαλούν την ατμοσφαιρική ρύπανση και το νέφος .

Σύμφωνα λοιπόν με μελέτες οι VOCs παίζουν σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του όζοντος και άλλων λεπτών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Κάτω από το φως του ήλιου, οι volatile



organic compounds αντιδρούν με τα οξείδια του αζώτου που εκπέμπονται κυρίως από τα οχήματα, από μονάδες ηλεκτροπαραγωγής και βιομηχανικές δραστηριότητες για να σχηματίσουν το όζον, το οποίο με τη σειρά του βοηθά το σχηματισμό των λεπτών σωματιδίων. Η συσσώρευση του όζοντος, έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία λεπτών σωματιδίων αλλά και άλλων αερίων ρύπων αποτελέσματα στο νέφος που μειώνει την ορατότητα .

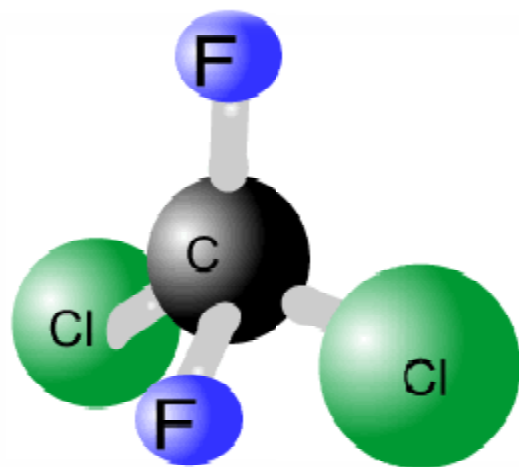


✓ Γιατί πρέπει να μας ανησυχούν οι VOCs :

Οι VOCs είναι οι πρόδρομες ουσίες για τον σχηματισμό του όζοντος στην στρατόσφαιρα και τα σωματίδια αυτά αποτελούν τα κύρια συστατικά της αιθαλομίχλης. Το νέφος αυτό μπορεί να προκαλέσει ένα σύνολο προβλημάτων στον ανθρώπινο οργανισμό .Σε περιόδους έξαρσης της αιθαλομίχλης τα ινστιτούτα περιβάλλοντος αλλά και τα υπουργεία υγείας ειδοποιούν τις ευάλωτες ομάδες να προστατευτούν . Αυτές οι ομάδες μπορεί να είναι οι ηλικιωμένοι , οι έγκυες , τα άτομα με καρδιακά και αναπνευστικά προβλήματα αλλά και άτομα μικρής ηλικίας των οποίων οι πνεύμονες είναι σε ανάπτυξη . Επίσης προειδοποιούν και τα άτομα που εκτίθενται σε περιοχές με μεγάλο δείκτη αιθαλομίχλης να χρησιμοποιούν μέσα προστασίας .

✓ Οι χλωροφθοράνθρακες και γλωράνθρακες

Οι χλωροφθορανθράκες (CFC) είναι μια οργανική ένωση που περιέχει μόνο άνθρακα , χλώριο , και φθόριο, τα οποία παράγονται ως ένα πτητικό παράγωγο του μεθανίου ,αιθανίου και προπανίου . Είναι επίσης γνωστό από την DuPont επωνυμία φρέον . Η πιο κοινή αντιπρόσωπος είναι διχλωροδιφθορομεθάνιο (R-12 ή Freon-12). Πολλοί CFCs έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως ως ψυκτικά , προωθητικά (σε εφαρμογές αεροζόλ), και διαλύτες. Επειδή οι CFC συμβάλλουν στην καταστροφή του όζοντος στην ανώτερη ατμόσφαιρα , η κατασκευή αυτών των ενώσεων έχει εξαιρεθεί, βάσει του Πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ , και αντικαθίστανται με άλλα προϊόντα, όπως οι υδροφθοράνθρακες (HFC) .



✓ Δομή και ιδιότητες

Επειδή τα άτομα φθορίου και χλωρίου διαφέρουν κατά πολύ σε μέγεθος και πραγματική επιβάρυνση από υδρογόνο και από την άλλη, οι CFCs μεθάνιο προερχόμενο αποκλίνουν από τέλεια τετραεδρική συμμετρία.

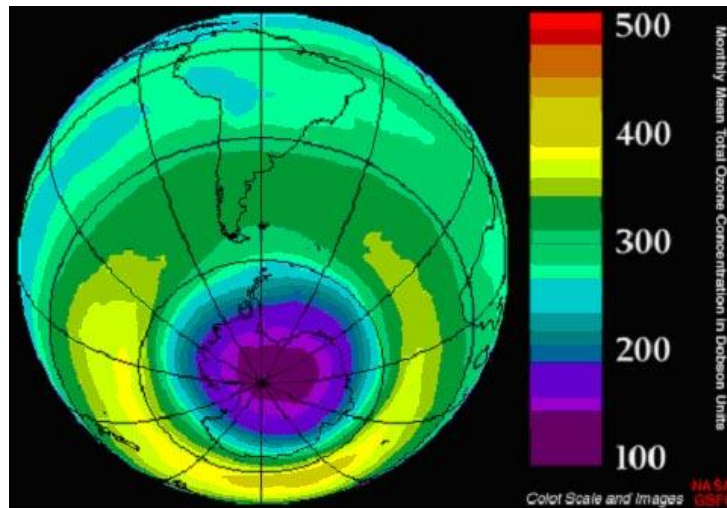
Οι φυσικές ιδιότητες των CFC και HCFC είναι συντονίσιμα από αλλαγές στον αριθμό και την ταυτότητα των αλογόνου άτομα. Σε γενικές γραμμές είναι ευμετάβλητες, αλλά σε μικρότερο βαθμό από ό, τι η μητρική τους αλκάνια. Η μειωμένη μεταβλητότητα αποδίδεται στο μοριακό πολικότητα που προκαλείται από τα αλογονίδια , η οποία επάγει διαμοριακών

αλληλεπιδράσεων. Έτσι, το μεθάνιο βράζει στους -161°C , ενώ οι fluoromethanes βράζουν μεταξύ $-51,7^{\circ}\text{C}$ (CF_2H_2) και -128°C (CF_4). Τα CFCs εξακολουθούν να έχουν υψηλότερα σημεία βρασμού επειδή το χλωρίδιο είναι ακόμη πιο πολωμένο από φθόριο. Λόγω της πολικότητας τους, οι CFC είναι χρήσιμοι διαλύτες, και τα σημεία βρασμού τους τα καθιστούν κατάλληλα ως ψυκτικά. Οι CFC είναι πολύ λιγότερο εύφλεκτα από το μεθάνιο, εν μέρει επειδή περιέχουν λιγότερα ομόλογα CH και εν μέρει επειδή, στην περίπτωση των χλωριδίων και βρωμίδια, τα αλογονίδια απελευθερώνονται σβέση τις ελεύθερες ρίζες που τροφοδοτούν τις φλόγες

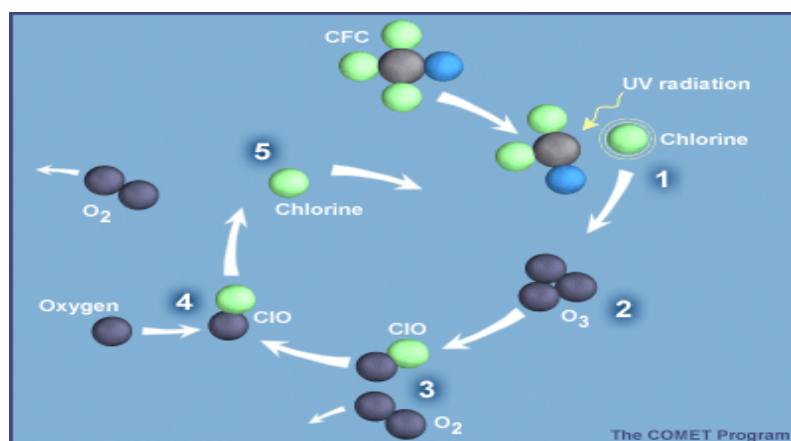
▼ Η τρύπα του όζοντος

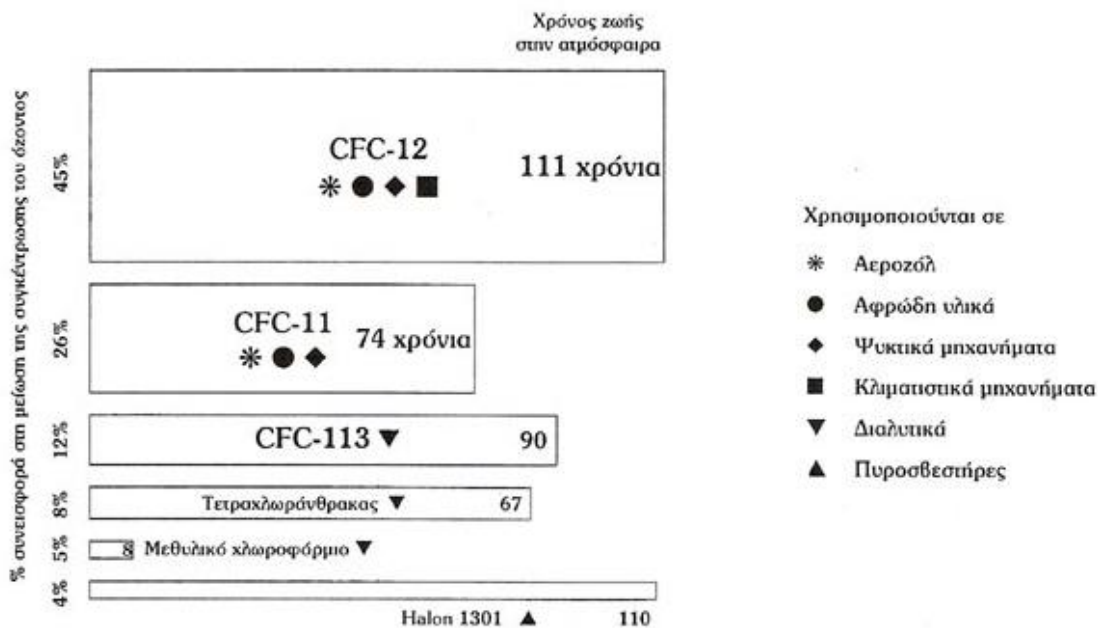
Τρύπα του όζοντος ονομάζεται το φαινόμενο κατά το οποίο το στρώμα του όζοντος που βρίσκεται στα ανώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας (στρατόσφαιρα) της γης μειώνεται σε πάχος πάνω από την Ανταρκτική. Επειδή το λεπτότερο σημείο του είναι πάνω από το Νότιο Πόλο, η μείωση του πάχους του στρώματος έχει ως αποτέλεσμα την ονομαζόμενη "τρύπα" στο στρώμα του όζοντος. Λόγω του ότι το όζον (αλλοτροπική μορφή του οξυγόνου, τριατομικό οξυγόνο, O_3) προστατεύει από την ηλιακή ακτινοβολία, απορροφώντας σημαντικό τμήμα της υπεριώδους, η δημιουργία της τρύπας του όζοντος έχει αρνητικά αποτελέσματα στην ανθρώπινη υγεία. Επίσης αυξάνει την θερμοκρασία στον πλανήτη και συμβάλει αρνητικά στο λιώσιμο των πάγων. Το φαινόμενο αυτό θεωρείται πως δημιουργήθηκε από υπερβολική χρήση χλωροφθορανθράκων (CFC) που χρησιμοποιούνταν ευρέως ως προωθητικά αέρια και σε ψυκτικές συσκευές όπως τα κλιματιστικά. Στην επέκτασή του επίσης συμβάλλουν τόσο τα καυσαέρια (από την κυκλοφορία των οχημάτων) όσο και τα αέρια απόβλητα των εργοστασίων.

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1970 οι επιστήμονες έδειξαν ότι το στρώμα του όζοντος μπορεί να μειωθεί δραστικά από ανθρώπινες παρεμβάσεις. Κατά τα επόμενα χρόνια όλες οι μετρήσεις ήταν ενδεικτικές μιας γενικευμένης μείωσης του όζοντος στη στρατόσφαιρα. Το 1985 καταγράφηκε η εκτεταμένη μείωση του στρώματος του όζοντος, ιδιαίτερα κατά τους ανοιξιάτικους (του νότιου ημισφαιρίου) μήνες, στην περιοχή της Ανταρκτικής. Η έκταση μάλιστα της «τρύπας του όζοντος», όπως έχει αποκληθεί, στη συγκεκριμένη περιοχή το 1987 ήταν ήδη μεγαλύτερη από την έκταση της Ευρώπης (Σχήμα). Η «τρύπα του όζοντος» οφείλεται κυρίως στη δράση κάποιων χημικών ουσιών που λέγονται χλωροφθοράνθρακες (CFC's), γνωστών και ως φρέον. Οι χλωροφθοράνθρακες είναι μια οικογένεια προϊόντων της χημικής βιομηχανίας που δημιουργήθηκαν τη δεκαετία του 1930. Επειδή είναι άχρωμοι, άγευστοι, μη τοξικοί, έχουν μεγάλη χημική σταθερότητα, είναι φθηνοί στην παραγωγή τους και εύκολοι στην αποθήκευσή τους θεωρήθηκαν ιδανικές ουσίες για πολλές εφαρμογές και χρησιμοποιήθηκαν ευρύτατα: ως προωθητικά αέρια στα αεροζόλ, ως ψυκτικό μέσο σε ψυγεία, ψυκτικές εγκαταστάσεις, σε συστήματα κλιματισμού, ως διαλυτικά, καθώς και για την παραγωγή πολλών αφρωδών συνθετικών προϊόντων από τους πυροσβεστήρες μέχρι τα μονωτικά υλικά των οικοδομών ή τις πλαστικές συσκευασίες.



Λόγω της χημικής τους σταθερότητας έχουν μεγάλο χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα και ακολουθώντας τις κινήσεις των αερίων μαζών μεταφέρονται στη στρατόσφαιρα. Εκεί η υπεριώδης ηλιακή ακτινοβολία διασπά τα μόρια των χλωροφθορανθράκων απελευθερώνοντας χλώριο το οποίο είναι υπεύθυνο για την καταστροφή του όζοντος (Σχήμα 1β). Εκτός από τα CFC's και άλλες χημικές ουσίες οι οποίες εμπεριέχουν χλώριο όπως ο τετραχλωράνθρακας και το μεθυλοχλωροφόρμιο συνεισφέρουν στην αύξηση της περιεκτικότητας του χλωρίου στην ατμόσφαιρα και τη μείωση του όζοντος (Σχήμα 1γ). Όταν το όζον μειώνεται στη στρατόσφαιρα αυξάνεται το ποσό της υπεριώδους ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της Γης με σοβαρές επιπτώσεις σ' όλους τους οργανισμούς: αύξηση των ποσοστών του καρκίνου του δέρματος και του καταρράκτη των ματιών στον άνθρωπο και τα ζώα, εξασθένιση του ανοσοποιητικού συστήματος του ανθρώπου, μείωση της αυξητικής ικανότητας των φυτών και της απόδοσης των καλλιεργειών, αναστολή της αύξησης του φυτοπλαγκτού.



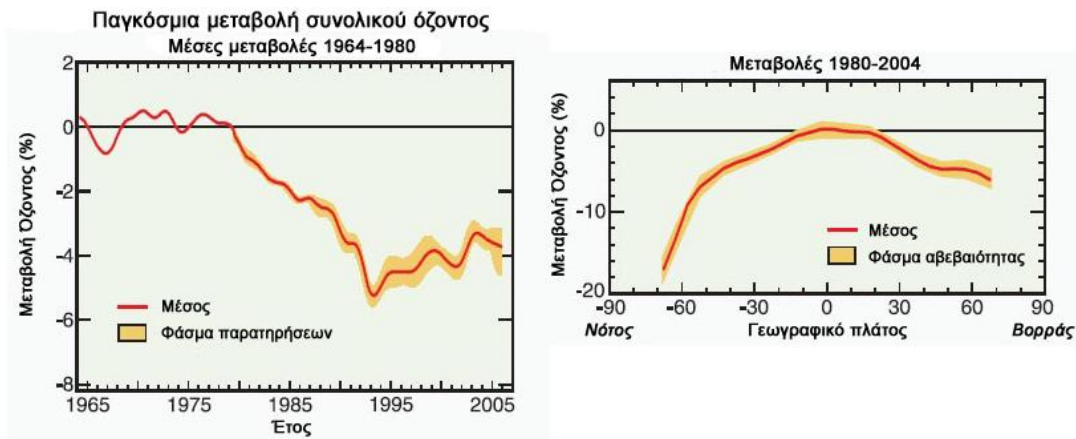


Οι πιο κοινές χημικές ουσίες που προκαλούν
μείωση της συγκέντρωσης του όζοντος στην ατμόσφαιρα

✓ Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ

Το 1987 εκπρόσωποι 50 κρατών, υπό την αιγίδα του Ο.Η.Ε., κατέληξαν σε συμφωνία (*Πρωτόκολλο του Μόντρεαλ*) στην οποία προβλεπόταν μείωση της παραγωγής CFC's μέχρι το 1999 στα 50% του επιπέδου παραγωγής του 1986. Εν τω μεταξύ κάτω από την πίεση αυτών που υποστηρίζουν δραστικότερα μέτρα υπήρξαν αναθεωρήσεις στο πρωτόκολλο του Μόντρεαλ (Λονδίνο, 1990, Κοπεγχάγη, 1992, Βιέννη, 1995, Μόντρεαλ, 1997, Πεκίνο, 1999). Η τελευταία αναθεώρηση αποσκοπούσε στο πάγωμα της παραγωγής υδροχλωροφθορανθράκων (HCFC's - που χρησιμοποιήθηκαν αρχικά ως υποκατάστατα των CFC's) έως το 2004 στις αναπτυγμένες χώρες, έως το 2016 στις αναπτυσσόμενες χώρες, καθώς και στην απαγόρευση της εμπορίας τους με τα μη συμβαλλόμενα στο πρωτόκολλο μέρη. Στόχευε επίσης στην απαγόρευση του βρωμοχλωρομεθανίου, που πρόσφατα προσδιορίστηκε ως ουσία που καταστρέφει το στρώμα του όζοντος. Επέβαλε την υποβολή έκθεσης σχετικά με τις ποσότητες βρωμιούχου μεθυλίου που χρησιμοποιούνται για λόγους υγειονομικής απομόνωσης και προετοιμασίας της αποστολής φορτίου. Οι αναθεωρήσεις αυτές προσαρμόζονται στα αποτελέσματα των μετρήσεων και ερευνών που διεξάγει μια διεθνής επιτροπή στην οποία συμμετέχουν επιστήμονες από όλο τον κόσμο. Η επιτροπή αυτή εκδίδει σε τακτά διαστήματα μια έκθεση (Scientific Assessment of Ozone Depletion) στην οποία παρουσιάζεται η εξέλιξη του φαινομένου.

Οι συστάσεις του πρωτοκόλλου του Μόντρεαλ και των σχετικών αναθεωρήσεών του είχαν ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της παραγωγής των CFC's, των HCFC's αλλά και των υπολοίπων ουσιών που συμβάλλουν στην αραίωση του στρώματος του όζοντος. Κατ' επέκταση, διαπιστώθηκε περιορισμός του φαινομένου (Σχήμα 20). Ωστόσο το φαινόμενο της αραίωσης του στρώματος του όζοντος θα εξακολουθήσει να υφίσταται κατά τις προσεχείς δεκαετίες εξαιτίας της χημικής σταθερότητας και της συνεχιζόμενης μετακίνησης στη στρατόσφαιρα των CFC's και των υπολοίπων ουσιών που υπάρχουν ήδη στα κατώτερα στρώματα της ατμόσφαιρας.



✓ Το φαινόμενο του θερμοκηπίου

Η δημιουργία του φαινομένου

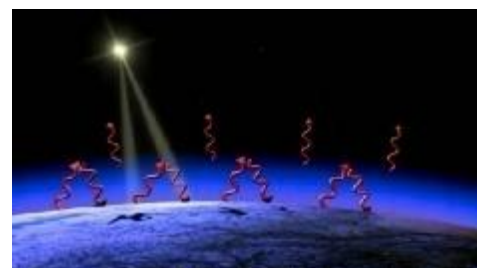
Μερικά αέρια, κυρίως το διοξείδιο του άνθρακα (CO_2) και οι υδρατμοί, αλλά και το μεθάνιο (CH_4), το υποξείδιο του αζώτου (N_2O) και οι χλωροφθοράνθρακες (CFC), τα οποία ονομάζονται αέρια του θερμοκηπίου (*greenhouse gases*), επιτρέπουν την ηλιακή ακτινοβολία (υπεριώδη και ορατή) να διέλθει από την ατμόσφαιρα πάνω στη Γη. Τα ίδια αέρια, όμως, απορροφούν την υπέρυθη ακτινοβολία, η οποία εκπέμπεται από τη Γη προς το διάστημα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συνεχή αύξηση της θερμοκρασίας της Γης. Τα αέρια του θερμοκηπίου παράγονται κυρίως από την καύση των ορυκτών καυσίμων.

✓ Τεχνολογίες μείωσης εκπομπών των VOCs

Η σημαντική συνεισφορά των VOCs στην ατμοσφαιρική ρύπανση, καθώς και οι σημαντικές επιπτώσεις τους στην ανθρώπινη υγεία έχουν οδηγήσει, τα τελευταία χρόνια, σε σημαντικές προσπάθειες για την μείωση των εκπομπών των VOCs. Ο καλύτερος τρόπος για να επιτευχθεί αυτή η μείωση θα ήταν ο περιορισμός της παραγωγής τους κατά την διάρκεια της διεργασίας, ένα πράγμα που απαιτεί την βελτίωση ή, πολλές φορές, τον επανασχεδιασμό της διεργασίας. Πρακτικά, όμως είναι πολύ δύσκολο να γίνει επανασχεδιασμός της διεργασίας (για οικονομικούς λόγους) και δεν είναι πάντοτε εύκολο να περιοριστεί ο σχηματισμός των ρύπων. Για αυτό το λόγο έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι για την επεξεργασία τους στην έξοδο των διάφορων διεργασιών (μετά από την παραγωγή τους).

Οι τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται πρακτικά για την μείωση των εκπομπών VOCs μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

- A) αυτές που οδηγούν στην επανάκτηση των ρυπαντών
- B) και αυτές που οδηγούν στην καταστροφή τους.



Τεχνολογίες ανάκτησης VOC

Οι κυριότερες τεχνικές που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι :

1. Συμπύκνωση
2. Προσρόφηση σε κατάλληλο προσροφητικό υλικό
3. Τεχνικές απορρόφησης.

• Συμπύκνωση

Επιτυγχάνεται με ψύξη ή/ και συμπίεση του αραερίου. Χρησιμοποιείται για μεγάλες συγκεντρώσεις (>5000 ppm) και υψηλούς ρυθμούς ροής με αποδόσεις 90 με 99% ανάλογα με τις τάσεις ατμών των οργανικών .

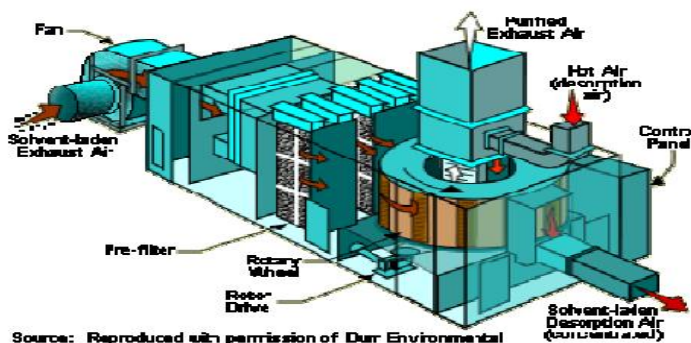
• Προσρόφηση

Χρησιμοποιείται σε 2 περιπτώσεις

- Ä Σε αραέριο που περιέχει 1-3 οργανικά και συμφέρει οικονομικά η ανάκτηση και επαναχρησιμοποίησή τους.
- Ä Σε αραέριο που περιέχει μεγάλο αριθμό οργανικών και είναι σημαντική η προσυγκέντρωσή τους πριν την καύση

Το αραέριο ψύχεται πριν μπει στο σύστημα προσρόφησης επειδή η προσρόφηση βελτιώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιείται συνήθως ο ενεργός άνθρακας ή οι ζεόλιθοι στην επιφάνεια των οποίων λαμβάνει χώρα ασθενής απορρόφηση των οργανικών ενώσεων. Όταν το προσροφητικό υλικό πλησιάζει τον κορεσμό σε οργανικό αέριο, το υπόστρωμα (κλίνη) απομονώνεται για να γίνει η εκρόφηση των οργανικών. Χρησιμοποιείται ατμός χαμηλής πίεσης ή ζεστό αέριο άζωτο για την απομάκρυνση των οργανικών και στην συνέχεια τα οργανικά ανακτούνται.

Η χρήση των συστημάτων προσρόφησης περιορίζεται από το μοριακό βάρος των οργανικών ενώσεων (50-200). Συγκεκριμένα, οι οργανικές ενώσεις με μικρό μοριακό βάρος δεν απορροφούνται, ενώ αυτές με μεγάλο μοριακό βάρος απορροφούνται πολύ ισχυρά ώστε να είναι δύσκολη η απομάκρυνσή τους από το προσροφητικό υλικό κατά το κύκλο εκρόφησης. Τα πλεονεκτήματα της τεχνικής είναι το χαμηλό κόστος λειτουργίας γιατί δε χρησιμοποιείται καύσιμο. Το προσροφητικό σύστημα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάκτηση των VOCs με απόδοση από 95% μέχρι 98% ακόμα και 99% σε περιοχή συγκεντρώσεων VOCs μικρότερη από 10 ppm μέχρι περίπου 10,000 ppm.



Σύστημα Προσρόφησης «proconcentrator type»

Απορρόφηση

Η τεχνική απορρόφησης λειτουργεί αποτελεσματικά στην ανάκτηση VOCs παρόλο που είναι περισσότερο διαδεδομένη για την ανάκτηση ανόργανων ενώσεων (HCl, SO₂, CO₂, κ.α). Το απαέριο διοχετεύεται μέσα από ένα κατάλληλο διαλύτη στην υγρή φάση οδηγώντας στη μεταφορά οποιουδήποτε διαλυτού VOC στη φάση αυτή (scrubbing). Αυτή η μεταφορά ευνοείται από την αύξηση της επιφάνειας επαφής αερίου-υγρού και του χρόνου επαφής. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται πύργοι απορρόφησης με πληρωτικό υλικό και χρόνους επαφής μεγαλύτερος από 10 sec, επιτυγχάνοντας ποσοστά ανάκτησης VOC μέχρι 98%. Η απαίτηση όμως σε οργανικούς διαλυτές αλλά και η έλλειψη δεδομένων ισορροπίας αερίου-υγρού καθιστά δύσκολο το σχεδιασμό και την εφαρμοσιμότητα της τεχνικής αυτής .

Είναι φανερό ότι οι τεχνολογίες ανάκτησης VOC μεταθέτουν το πρόβλημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στη διάθεση. Η πιο σύγχρονη άποψη θέτει τον συνδυασμό τους με τεχνολογίες καταστροφής όπως έχει ήδη πραγματοποιηθεί με την τεχνική της 14 ρόφησης σε ενεργό άνθρακα για την προσυγκέντρωση των οργανικών που στέλνονται για καύση .

Τεχνολογίες καταστροφής VOC

Οι κυριότερες τεχνικές που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία είναι η θερμική καύση, η καταλυτική καύση και η βιολογική οξείδωση.

Θερμική Καύση

Σε ένα θερμικό καυστήρα, το απαέριο που περιέχει VOC προθερμαίνεται σε θερμοκρασία < 350°C.. Οι θερμικοί καυστήρες επιτυγχάνουν 95%-99% καταστροφή VOCs με τυπικούς χρόνους παραμονής 0,5- 2 sec, ενώ η θερμοκρασία των καυσαερίων στο θάλαμο καύσης (περικλείεται από σειρές πυρίμαχου) είναι συνήθως 550 έως 1100°C.

Λόγω της μεγάλης απαίτησης σε καύσιμο (για θέρμανση του απαερίου) χρησιμοποιείται εναλλάκτης θερμότητας για να ανακτηθεί ένα μέρος από την απαιτούμενη θερμότητα (30-60%). Οι θερμικοί καυστήρες έχουν την ευρύτερη εφαρμοσιμότητα εν συγκρίσει με τις υπόλοιπες τεχνολογίες. Χρησιμοποιούνται σχεδόν για όλα τα VOCs και για μεγάλη περιοχή συγκεντρώσεων 10 – 30000 ppm. Σε υψηλές συγκεντρώσεις VOC (>10000 ppm) όπου κατά την καύση τους εκλύονται μεγάλα ποσά θερμότητας, η θερμική καύση είναι πλεονεκτικότερη όλων των άλλων τεχνικών.

▼ Κατάλυση VOCs

Γενικώς η καταλυτική οξείδωση είναι ευρέως γνωστή ως σημαντική βιομηχανική διεργασία. Μερικές σπουδαίες εφαρμογές της είναι στην μερική οξείδωση του αιθυλενίου και του προπυλενίου, στην αμοξείδωση του προπυλενίου προς ακρυλονιτρίλιο, στην παραγωγή μαλεϊκού ανυδρίτη και θειϊκού οξέος και στην πλήρη οξείδωση των υδρογονανθράκων στους καταλύτες των αυτοκινήτων. Η πλειοψηφία των καταλυτών που έχουν αναπτυχθεί για αντιδράσεις οξείδωσης αφορούν προϊόντα μερικής οξείδωσης όπως τα προαναφερθέντα. Οπωσδήποτε υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των αντιδράσεων αυτών και της πλήρους οξείδωσης των πολύ αραιών μιγμάτων VOCs σε αέρα. Η πλήρης οξείδωση προς CO₂ και H₂O είναι μια ανεπιθύμητη εξέλιξη σε διεργασίες μερικής οξείδωσης. Άλλες διαφορές

αποτελούν η συγκέντρωση των αντιδρώντων, η θερμοκρασία, το είδος του καταλύτη και οι χημικές ιδιότητες της οξειδούμενης ένωσης. Τυπικές συνθήκες που χρησιμοποιούνται σε καταλυτικές οξειδώσεις VOCs, παρατίθενται στον Πίνακα 5.A .

Πίνακας 5.A

Συνθήκες καταλυτικής οξείδωσης VOCs

Θερμοκρασία	25-400°C
Πίεση	1 Atm
Ταχύτητα χώρου αντιδραστήρα (S.V)	10^3 - 10^5 h ⁻¹
Συγκέντρωση VOC	10^2 - 10^3 ppm
Οξειδωτικό	O ₂ σε αέρα
Συγκέντρωση οξειδωτικού	21% κ.ο.


Οι καταλυτικές αντιδράσεις μερικής οξείδωσης με βιομηχανική εφαρμογή πραγματοποιούνται με υψηλές συγκεντρώσεις αντιδρώντων και σε θερμοκρασίες κυρίως πάνω από 400°C. Οι θερμοκρασίες αυτές απαιτούνται για την επίτευξη υψηλής ενεργότητας αλλά και υψηλής εκλεκτικότητας σε προϊόντα μερικής οξείδωσης στους καταλύτες που έχουν αναπτυχθεί για τις αντιδράσεις αυτές. Σε αντίθεση η οξείδωση VOCs λαμβάνει χώρα στην πράξη με συμμετοχή περισσότερων του ενός VOC σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις στον αέρα (συνήθως <1000 ppm), με πολύ μεγάλη περίσσεια O₂ και σε θερμοκρασίες <400°C.

Για τις οξειδώσεις VOCs δηλαδή απαιτείται ένας υψηλής ενεργότητας μη εκλεκτικός καταλύτης σε αντίθεση με τις βιομηχανικώς εφαρμοζόμενες καταλυτικές οξειδώσεις. Επίσης, ο καταλύτης αυτός θα πρέπει να διατηρεί τις φυσικοχημικές του ιδιότητες σ' ένα μεγάλο θερμοκρασιακό εύρος και ν' αντέχει σε δηλητηριάσεις από ενώσεις που τυχόν περιέχουν As, P, S, αλογόνα ή βαριά μέταλλα.

Στην προηγούμενη ενότητα αναφέρθηκε ο πιο εμπορικά διαδεδομένος καταλυτικός καυστήρας, ο οποίος διαθέτει φλόγα για την προθέρμανση του απαερίου. Η παρουσία της φλόγας πιθανόν παίζει σημαντικό ρόλο στην εξέλιξη της οξείδωσης οδηγώντας την αντίδραση από διαφορετικά "μονοπάτια" απ' ότι όταν ο καταλύτης ευρίσκεται μόνος του. Στην πρώτη περίπτωση η παρουσία της φλόγας είναι υπεύθυνη για ομογενείς αντιδράσεις και σχηματισμό ελευθέρων ριζών, διεργασία η οποία είναι εντελώς διαφορετική μηχανιστικά από την καταλυτική διεργασία όπου έχουμε τη δημιουργία ενεργοποιημένων συμπλοκών στην επιφάνεια του καταλύτη .

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται ο παρατηρούμενος ρυθμός ετερογενούς καταλυτικής οξείδωσης σε συνάρτηση της θερμοκρασίας, ο οποίος, όπως φαίνεται, ακολουθεί σιγμοειδή καμπύλη. Σε χαμηλές θερμοκρασίες η αντίδραση λαμβάνει χώρα στην καταλυτική επιφάνεια. Με ανύψωση της θερμοκρασίας ο αυξανόμενος ολικός ρυθμός παρουσιάζει “κάμψη” λόγω του ότι επηρεάζονται περιορισμοί στη μεταφορά των αντιδρώντων από την αέρια φάση στους πόρους του καταλύτη. Αντιθέτως με περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας λαμβάνουν χώρα ομογενείς αντιδράσεις που οδηγούν σε δραματική αύξηση του παρατηρούμενου ρυθμού.

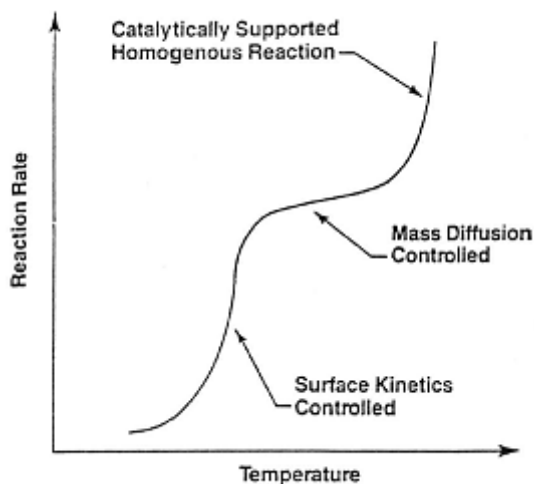
Σχήμα 5.1 Ρυθμός ετερογενούς καταλυτικής οξείδωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας

VOC	Χημικός τύπος	Προϊόντα πλήρους οξείδωσης
Μερκαπτάνες	R-SH	SO _x + H ₂ O + CO ₂
Αμίνες	R-NH ₂	NO _x + H ₂ O + CO ₂
Χλωριομένοι διαλύτες	R-Cl _x	HCl + H ₂ O + CO ₂
Αζωτούχοι δακτύλιοι		NO _x + H ₂ O + CO ₂

Πρέπει να σημειωθεί ότι αν η οξείδωση VOC δεν είναι πλήρης, υπάρχει πιθανότητα σχηματισμού ενδιάμεσης, μερικώς οξειδωμένης, ένωσης, πιο τοξικής από την αρχική. Για όλες τις αλκοόλες, τ' αρωματικά, τους αλειφατικούς υδρογονάνθρακες, τις αλδεΐδες, τις κετόνες και τους εστέρες προϊόντα της πλήρους οξείδωσής τους αποτελούν το CO₂ και το H₂O. Υπάρχουν βέβαια VOCs από άλλες κατηγορίες οργανικών ενώσεων, που η οξείδωσή τους οδηγεί και σε επιπλέον προϊόντα όπως:

Σε τέτοιες περιπτώσεις απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία του απαερίου, όπως αναγωγή των NO_x ή απορρόφηση των SO_x και HCl (scrubbing).

▼ Καταλύτες και προτεινόμενοι μηχανισμοί



Οι εμπορικοί καταλύτες που χρησιμοποιούνται για την καύση VOC μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες:

- Υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα
- Μεταλλικά οξείδια (Υποστηριγμένα ή μη)
- Μίγματα ευγενών μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων

Γενικά ο αριθμός των εργασιών που υπάρχει στη διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με την καταλυτική οξείδωση VOC είναι μικρός. Οι περισσότερες εργασίες αναφέρονται σε εκτιμήσεις καταλυτικής συμπεριφοράς

για ποικίλα VOCs με χρήση κυρίως οξειδικών καταλυτών.

Το μεγαλύτερο ποσοστό των εμπορικών καταλυτών ανήκει στην κατηγορία των μεταλλικών καταλυτών και αποτελείται από Pt ή Pd ή και τα δύο υποστηριγμένα σε φορείς αλούμινας (γ -Al₂O₃). Οι καταλύτες που διατίθενται εμπορικά έχουν τη μορφή είτε πελλετών είτε κεραμικού μονόλιθου.

a) *Ευγενή μέταλλα*

Στην καύση μη αλογονωμένων ενώσεων, οι μεταλλικοί καταλύτες εμφανίζουν μεγαλύτερη ενεργότητα από τους οξειδικούς καταλύτες και γι' αυτό προτιμώνται παρά το υψηλότερο κόστος τους επειδή συντελούν στη μείωση του λειτουργικού κόστους. Η απόδοση των μεταλλικών καταλυτών στην οξείδωση VOCs εξαρτάται σημαντικά από το είδος της οργανικής ένωσης. Στην πράξη, τα αέρια απόβλητα αποτελούνται από μίγμα οργανικών ενώσεων και στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η συμπεριφορά του καταλύτη δε μπορεί να προβλεφθεί a priori. Σύμφωνα με τους Tichenor et al. η γενικώς παρατηρούμενη σειρά καύσης VOCs από διαφορετικές κατηγορίες ενώσεων σε καταλύτη ευγενών μετάλλων Pt- Pd, είναι η ακόλουθη:

Πίνακας 5.B

Κατηγορία	Επίτευξη εξάλειψης
Αλκοόλες	Υψηλή
Cellosolives/Διοξάνη	
Αλδεΐδες	
Αρωματικά	
Κετόνες	
Εστέρες	
Αλκάνια	
Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες	Χαμηλή

Αν και οποιοδήποτε από τα ευγενή μέταλλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε αντιδράσεις οξείδωσης, μόνο ο Pt, το Pd και μερικά κράματα χρησιμοποιούνται στην πράξη εξ' αιτίας των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας (π.χ. σε καταλυτική καύση, στους καταλύτες των αυτοκινήτων) οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν συσσωμάτωση, πτητικότητα και μη αντιστρεπτή οξείδωση των άλλων μετάλλων. Επιπρόσθετα, το υψηλό κόστος τους κάνει τη συχνή χρήση τους απαγορευτική. Αποτέλεσμα αυτόν είναι το μεγαλύτερο ποσοστό της έρευνας σε μεταλλικούς καταλύτες να έχει εστιαστεί σε Pt ή Pd ή και τα δύο μαζί. Τέτοιοι καταλύτες έχουν αποδείξει υψηλότερη ενεργότητα από οξειδικούς καταλύτες στην καύση άκυκλων υδρογονανθράκων με C₂-C₈.

Σε αρκετές περιπτώσεις ένας καταλύτης για καύση VOC περιγράφεται σαν ένας μεγάλων διαστάσεων καταλύτης αυτοκινήτου. Ο τελευταίος καταλύτης συνήθως αποτελείται από διμεταλλικό σύστημα Pt-Pd με την προσθήκη μικρής ποσότητας Rh. Τέτοιοι καταλύτες λειτουργούν κάτω από πολλαπλές και ταχέως μεταβαλλόμενες συνθήκες και πρέπει να είναι ενεργοί για αρκετές αντιδράσεις (οξείδωση CO, οξείδωση υδρογονανθράκων, αναγωγή NOX). Τυπικές θερμοκρασίες λειτουργίας είναι από 400-600°C και ταχύτητες χώρου αντιδραστήρα περίπου 150,000 h⁻¹. Το κυρίως μειονέκτημά τους είναι ότι δεν είναι

σχεδιασμένοι ν' αντέχουν σε δηλητηριάσεις κατά την οξειδωση απαερίων που περιέχουν VOCs από ποικίλες κατηγορίες οργανικών ενώσεων. Ο ρόλος του Rh είναι στην αναγωγή NOX προς N₂, αλλά ο σχηματισμός NOX δε λαμβάνει χώρα στις χαμηλές θερμοκρασίες της καταλυτικής καύσης με αποτέλεσμα να μην απαιτείται η ύπαρξή του. Μικρή ποσότητα Rh έχει όμως παρατηρηθεί ότι λειτουργεί ως προωθητής σε καταλυτικές οξειδώσεις .

Το κυρίως μέταλλο που χρησιμοποιείται στις οξειδώσεις VOCs είναι Pt (λιγότερο το Pd) μιας και έχει υψηλότερη ενεργότητα στην οξειδωση υδρογονανθράκων αλλά και αντέχει περισσότερο σε τυχόν δηλητηριάσεις. Από την άλλη, το Pd (λιγότερο ακριβό από Pt) αντέχει στη συσσωμάτωση και συνήθως χρησιμοποιείται στην καύση υψηλότερων συγκεντρώσεων VOCs όπου ελευθερώνονται μεγάλα ποσά θερμότητας. Αρκετοί εμπορικοί καταλύτες περιέχουν Pt και Pd μαζί και έχει αποδειχθεί ότι εμφανίζουν ισχυρή αντίσταση σε δηλητηρίαση από χλωριομένους υδρογονάνθρακες . Σύμφωνα με τους Skoglundh et al. , σε διμεταλλικό καταλύτη Pt-Pd με μοριακή αναλογία 20-80 αντίστοιχα, επιτυγχάνεται ενεργότητα κατά την οξειδωση του ξυλολίου σχεδόν ίδια με το μονομεταλλικό καταλύτη Pt.

Ευγενές μέταλλο και φορέας, με συγκέντρωση του μετάλλου στο φορέα τις περισσότερες φορές να κυμαίνεται από 0.1-1% κ.β, συνήθως ευρίσκονται

οποθετημένα στις κυψελίδες ενός κεραμικού ή μεταλλικού μονόλιθου αλλά συναντώνται και με τη μορφή πελλετών. Η επίτευξη μικρότερης πτώσης πίεσης στο μονόλιθο επιτρέπει τη χρήση υψηλότερων ταχυτήτων χώρου αντιδραστήρα (μικρότεροι χρόνοι επαφής απαερίου και καταλύτη) απ' ότι στην περίπτωση των πελλετών. Σε περίπτωση ρευστοστερεάς κλίνης, η συνεχής κίνηση των σωματιδίων μεταξύ τους επιφέρει καθαρισμό των επιφανειών τους από εναποθέσεις που θα οδηγούσαν σε απενεργοποίηση του καταλύτη. Παρασκευή των πελλετών με τρόπο ώστε το μέταλλο να ευρίσκεται σε απόσταση από την επιφάνεια μπορεί να οδηγήσει σε αποφυγή δηλητηριάσεων, κατά τη διάρκεια ζωής του καταλύτη .

Τον πλέον τυπικό φορέα μεταλλικών καταλυτών, πάνω στον οποίο επιτυγχάνεται πλήρης διασπορά του μετάλλου αλλά και αποφυγή συσσωμάτωσης των μεταλλικών κρυσταλλιτών, αποτελεί η υψηλού πορώδους γ-A1203. Ένα μεγάλο μέρος της ειδικής της επιφάνειας αποτελείται από πόρους με διάμετρο μικρότερη των 50Å, όπου η μεταφορά των μεγάλων οργανικών μορίων είναι δυνατό να παρεμποδίζεται. Αποτέλεσμα είναι να μειώνεται η ενεργότητα των καταλυτών σε υψηλές ταχύτητες χώρου αντιδραστήρα (space velocities) , Παρασκευή φορέων από γ-A1203 ή SiO₂ με υδροθερμική επεξεργασία έχει οδηγήσει σε μεγαλύτερα μεγέθη πόρων των υλικών αυτών αλλά και σε μεγαλύτερες ενεργότητες καταλυτών Pt και Pd στην οξειδωση του ξυλολίου .

Ελάχιστος αριθμός εργασιών υπάρχει στην διεθνή βιβλιογραφία σχετικά με τη λειτουργία μεταλλικών καταλυτών σε αντιδράσεις οξειδωσης VOC. Γενικώς τα ευγενή μέταλλα σχηματίζουν εντελώς ασταθή οξείδια (π.χ. ΔH₂₉₈ για Au₂O₃=0) και μέταλλα όπως ο Pt φαίνεται να παρουσιάζουν μηδενικό αριθμό οξειδωσης σε όλες τις συνθήκες . Το ίδιο συμβαίνει και στο Pd, τουλάχιστον σε χαμηλές θερμοκρασίες. Έχει παρατηρηθεί ότι μακρά έκθεση καταλύτη Pd σε θερμοκρασίες άνω των 450°C, παρουσία O₂, προκαλεί δομικές αλλαγές του κρυστάλλου (πιθανός σχηματισμός PdO), με αποτέλεσμα τη μείωση της ενεργότητάς του στην οξειδωση CH₄, σε αντίθεση με καταλύτη Pt , Όμως, ταλαντωτική συμπεριφορά στην οξειδωση του n-επτανίου σε καταλύτη Pt, στους 178°C, παρατηρήθηκε από τους Völter et al. οι οποίοι πρότειναν την ύπαρξη οξειδοαναγωγικού κύκλου μεταξύ [Pt⁰] και [Pt⁴⁺] με τον μεταλλικό Pt να είναι ο πιο ενεργός. Επίσης η οξειδωση συμβαίνει ταχύτερα παρουσία αέρα παρά στη παρουσία καθαρού O₂ αποτέλεσμα του σχηματισμού περισσότερο "ανεργού" [Pt⁴⁺] στη δεύτερη περίπτωση. Τ' αποτελέσματα αυτά δείχνουν ότι μπορεί να υπάρχει μια πολύπλοκη

αλληλεπίδραση μεταξύ μετάλλου και οξυγόνου κατά τη διάρκεια της οξειδωσης η οποία επιδρά στην ενεργότητα του μεταλλικού καταλύτη. Ρόφηση οξυγόνου έχει πραγματοποιηθεί

Σε η-τύπου μεταλλικά οξειδία, η ηλεκτρική αγωγιμότητα οφείλεται στην ύπαρξη ημιελευθέρων ηλεκτρονίων λόγω της περίσσειας στοιχειομετρικού αριθμού μεταλλοκατιόντων στο πλέγμα του οξειδίου. Γενικά, n-τύπου μεταλλικά οξειδία δεν είναι ενεργοί οξειδωτικοί καταλύτες αν και το V_2O_5 αποτελεί αξιοσημείωτη εξαίρεση. Σε p-τύπου μεταλλικά οξειδία η ηλεκτρική αγωγιμότητα πραγματοποιείται μέσω θετικών οπών, επειδή παρουσιάζεται ανεπάρκεια ηλεκτρονίων στο πλέγμα τους. Τα οξειδία αυτά αποτελούν γενικώς ενεργούς καταλύτες στις αντιδράσεις οξειδωσης. Οι μονωτές έχουν πολύ χαμηλή

- (i) $MeO + R \rightarrow RO + Me$ ηλεκτρική αγωγιμότητα εξαιτίας της αυστηρά
 (ii) $2Me + O_2 \rightarrow 2MeO$ στοιχειομετρικής αναλογίας μετάλλου- οξυγόνου στο πλέγμα τους και γενικώς δεν αποτελούν ενεργούς καταλύτες. Συχνή

χρήση τους πραγματοποιείται ως φορείς μεταλλικών και οξειδικών καταλυτών (π.χ. A1203, SiO₂).

Σύμφωνα με τους Fierro και de la Banda η ρόφηση οξυγόνου προτιμάται σε p-τύπου οξειδία μιας και ηλεκτρόνια μπορούν εύκολα ν' αποσπασθούν από κατιόντα μετάλλων σχηματίζοντας επιφανειακά ανιόντα $O^{\cdot-}$. Σε n-τύπου μεταλλικά οξειδία, ρόφηση οξυγόνου πραγματοποιείται μόνο σε ανηγμένες επιφάνειες αντικαθιστώντας ιόντα οξυγόνου που αποσπασθήκαν με την αναγωγή. Πλεγματικό οξυγόνο καθώς και οξυγόνο από την αέρια φάση θεωρείται ότι λαμβάνουν μέρος στις οξειδώσεις. Ποικίλες προσπάθειες που έχουν πραγματοποιηθεί για την εξεύρεση του μηχανισμού χρησιμοποιούν ένα οξειδοαναγωγικό κύκλο στην επιφάνεια του οξειδίου, με τα ιόντα οξυγόνου (χημοροφημένα ή πλεγματικά) ν' αντιδρούν με οργανικά μόρια (χημοροφημένα ή από την αέρια φάση). Ο πιο διαδεδομένος "redox" μηχανισμός έχει διατυπωθεί από τους Mars και van Krevelen, περιλαμβάνοντας οξυγόνο από την αέρια φάση και το πλέγμα του οξειδίου:

όπου Me είναι ένα κατιόν μετάλλου και R ένας υδρογονάνθρακας.

Η ενεργότητα του οξειδικού καταλύτη θεωρείται ότι έχει άμεση σχέση με το είδος του οξυγόνου που συμμετέχει στην οξείδωση. Μελέτη της αλληλεπίδρασης αερίου O_2 με την επιφάνεια οξειδίου σε χαμηλές θερμοκρασίες απέδειξε τα εξής βήματα :

- (i) $O_{2(g)} + e^- \rightarrow O_2^{\cdot-}$
 (ii) $O_2^{\cdot-} + e^- \rightarrow 2O^{\cdot-}$
 (iii) $O^{\cdot-} + e^- \rightarrow O^{2-}$

όπου το ανιόν O^{2-} συσσωματώνεται άμεσα στο πλέγμα του οξειδίου (βήμα (ii) στο μηχανισμό Mars-van Krevelen). Η ύπαρξη των πιο ευκίνητων $O_2^{\cdot-}$ και $O^{\cdot-}$ στην επιφάνεια του οξειδίου πιθανό να επιταχύνει την πλήρη οξείδωση. Έτσι μεταλλικά οξειδία p-τύπου όπου ροφούν οξυγόνο θα πρέπει να είναι πιο ενεργοί καταλύτες από n-τύπου μεταλλικά οξειδία στα οποία συμμετέχει μόνο πλεγματικό οξυγόνο (O^{2-}),

Οξειδία των V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni και Cu, τα οποία εκτός του V_2O_5 είναι p- τύπου ημιαγωγοί, έχουν ευρεθεί ως οι πιο ενεργοί καταλύτες μεταλλικών οξειδίων σε αντιδράσεις VOCs. Τα οξειδία αυτά διατίθενται σε αρκετές περιπτώσεις και υποστηριγμένα σε μεγάλες συγκεντρώσεις, συνήθως σε γ-A1203.

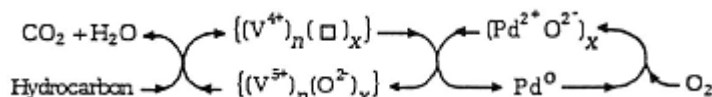
Μίγματα μεταξύ οξειδίων έχουν επίσης αναπτυχθεί ως καταλύτες σε εφαρμογές μερικής και πλήρους οξείδωσης με στόχο τη συνεργιστική αλληλεπίδραση των οξειδίων στις αντιδράσεις. Η σύνθετη αυτή κατάσταση περιπλέκεται ακόμη περισσότερο με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων αλκαλικών οξειδίων ως προωθητών. Ο μηχανισμός της καταλυτικής οξείδωσης σε μίγματα οξειδίων θεωρείται ότι ακολουθεί γενικότερα το μηχανισμό της οξείδωσης σε

μεμονωμένα οξείδια. Το αξιοσημείωτο είναι η παρατηρούμενη υψηλή ενεργότητα, η οποία πιθανόν συνδέεται με τις πολλαπλές ενεργειακές στάθμες των μετάλλων που είναι διαθέσιμες καθώς και την υψηλότερη συγκέντρωση ανιόντων οξυγόνου τα οποία είναι δυνατό ν' αντιδράσουν με οργανικά μόρια. Επίσης είναι πιθανά δυνατή, μεγαλύτερη ευκινησία του ροφημένου οξυγόνου ή των ενεργοποιημένων συμπλοκών καθώς και η μεταφορά ηλεκτρονίων μέσω του πλέγματος. Τα πιο ευρέως διαδεδομένα μίγματα μεταλλικών οξειδίων στις οξειδώσεις VOCs αποτελούν: MnO₂/CuO (hopcalite), Cr₂O₃/CuO, MnO₂/CoO και MoO₃/CoO .

Ο μηχανισμός της οξείδωσης σε τέτοια p-τύπου οξείδια θεωρείται γενικώς ότι ακολουθεί ισχυρή ρόφηση του οργανικού μορίου σε μία θέση ανιόντος οξυγόνου οδηγώντας στο σχηματισμό ενός ενεργοποιημένου συμπλόκου. Το σύμπλοκο αυτό δύναται ν' αντιδράσει περαιτέρω για το σχηματισμό προϊόντων πλήρους καύσης. Από μερικούς συγγραφείς προτείνεται ότι είναι απαραίτητη σ' ένα ποσοστό η ευκινησία του οξυγόνου στην επιφάνεια του οξειδίου για έναν τέτοιο μηχανισμό, με επιτυχή εκρόφιση των τελικών προϊόντων (CO₂ και H₂O) και μετακίνηση των υπόλοιπων ενεργοποιημένων συμπλοκών προς μία κοντινή θέση διαθέσιμου ανιόντος οξυγόνου για περαιτέρω αντίδραση .

γ) Μίγματα ευγενών μετάλλων και μεταλλικών οξειδίων

Η ανάπτυξη καταλυτών στους οποίους συνδιάζονται οι ιδιότητες μεταλλικών και οξειδικών καταλυτών έχει ως στόχο την απόκτηση πιο ενεργών υλικών απ' ότι στην περίπτωση των μεμονωμένων καταλυτών. Μελέτες των Vassileva et al. σε καταλύτη αποτελούμενο από 0.5% Pd και 30% V₂O₅ για την καύση του βενζολίου απέδειξαν συνεργιστική δράση του μετάλλου με το οξείδιο. Παρατηρήθηκε ότι μετά από 7h αντίδραση σε θερμοκρασία 400°C, ενώ το μίγμα επιτυγχάνει σταθερά 95% μετατροπή του βενζολίου, το μεμονωμένο V₂O₅ στις αντίστοιχες συνθήκες έχει απενεργοποιηθεί στα 40% μετατροπή και το Pd επιτυγχάνει πολύ χαμηλές μετατροπές, πλησίον του 8%. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές το φαινόμενο αυτό οφείλεται σε οξείδωση του Pd⁰ προς Pd²⁺ στους 400°C, η οποία καταλύει τον οξειδοαναγωγικό κύκλο στο V₂O₅ συμμετέχοντας στην οξείδωση V⁴⁺ προς V⁵⁺. Ο μηχανισμός που προτείνεται περιγράφεται ως εξής :



Ενας εμπορικά διατιθέμενος καταλύτης (Allied-Signal), αποτελούμενος από Pt και ένα μίγμα οξειδίων, έχει επίσης χρησιμοποιηθεί στην οξείδωση του βενζολίου . Στον Πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η επίδραση της σύνθεσής του στην οξειδωτική του ενεργότητα. Το κυρίως συστατικό είναι TiO₂ με προσθήκη V₂O₅, WO₃ και SnO₂. Όπως δείχνεται στον πίνακα η επιπλέον προσθήκη 0.1% Pt ελατώνει κατά 40°C τη θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνεται 99% μετατροπή του βενζολίου. Προφανής συνέργεια μεταξύ των χρησιμοποιούμενων οξειδίων αυξάνει “δραματικά” την ενεργότητα του καταλύτη ενώ από τα οξείδια, το V₂O₅ που έχει και την πιο αυξημένη δράση θεωρείται ότι εμφανίζει φαινόμενο συνέργειας με το Pt.

Πίνακας 5.Γ

Επίδραση της σύνθεσης καταλύτη στην οξειδωση του βενζολίου
(Τροφοδοσία: 300 ppm βενζόλιο και 1.5% H₂O σε αέρα)

Δείγμα	Μετατροπή βενζολίου		
	T-99%(α)	T-90%(α)	T-50%(α)
TiO ₂	-	575	390
TiO ₂ /V ₂ O ₅	404	355	297
TiO ₂ /WO ₃	-	475	292
TiO ₂ /V ₂ O ₅ /WO ₃ /SnO ₂	355	316	270
TiO ₂ /V ₂ O ₅ /WO ₃ /SnO ₂ /Pt	305	268	235

α) Θερμοκρασία (°C) στην οποία αποκτάται σταθερή μετατροπή.

Επίσης, καταλύτης 0.1% Pt/3 % NiO/γ-Al₂O₃ έχει χρησιμοποιηθεί από τους Gangwal et al. στην οξειδωση 375 ppm βενζολίου σε αέρα, επιτυγχάνοντας πλήρη οξειδωση στους 220°C. Σύμφωνα με αρκετές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την ίδια αντίδραση, στις ίδιες περιπτώσεις συνθήκες, σε απλούς καταλύτες Pt, 90% μετατροπή του βενζολίου επιτυγχάνεται στο θερμοκρασιακό εύρος των 250-300°C. Είναι εμφανές ότι μίγμα Pt και NiO δρα συνεργιστικά προς αύξηση της ενεργότητας του καταλύτη.

Ααμβάνοντας υπ' όψη τις παρατηρήσεις των Volter et al. κατά την οξειδωση του επτανίου σε Pt, σύμφωνα με τις οποίες ταλαντωτική συμπεριφορά του καταλύτη οφείλεται στην ύπαρξη οξειδοαναγωγικού κύκλου μεταξύ [Pt⁰] και [Pt⁴⁺] αλλά και τις παρατηρήσεις των Vassileva et al. για “redox” μηχανισμό του συστήματος Pd/V₂O₅ πιθανολογείται ανάλογη συμπεριφορά στους προαναφερθέντες καταλύτες Pt.

Η παρουσία οξειδίων όπως V₂O₅ ή NiO στα οποία το μέταλλο τους μπορεί ν' αλλάξει οξειδωτική βαθμίδα (να μεταπέσει σε μικρότερους αριθμούς οξειδωσης) μπορεί να προωθεί τη μετατροπή [Pt⁴⁺] ή άλλων οξειδωμένων καταστάσεων του Pt προς μεταλλικό [Pt⁰] αυξάνοντας την ενεργότητά του.

Σε μια διαρκή προσπάθεια για την ανάπτυξη νέων βελτιωμένων καταλυτών από μέταλλα, οξειδία και μίγματα μεταξύ τους, οι πιο σύγχρονες τάσεις αποσκοπούν στη μείωση της θερμοκρασίας καύσης ελαφρών υδρογονανθράκων όπως μεθάνιο, αιθάνιο και προπάνιο. Χρήση συμβατικών καταλυτών στην καύση αυτών των μορίων απαιτεί θερμοκρασίες 600-700°C για μετατροπή τους 90%. Σύμφωνα με τους Parker et al. προτείνεται η χρήση ζεόλιθων ως φορέων Pt ή Pd για την ανάπτυξη αρκετά ενεργών καταλυτών. Στην οξειδωση του αιθυλενίου σε καταλύτη Pt που περιέχει Y ζεόλιθους επιτυγχάνεται μετατροπή 99+% του αιθυλενίου κάτω από τους 100°C (S.V = 60,000 h⁻¹) ενώ σ' έναν μη ζεολιθικό καταλύτη Pt το ίδιο επιτυγχάνεται στους 130°C. Πιθανολογείται ότι αιτία της αυξημένης ενεργότητας είναι η αυξημένη συγκέντρωση νουκλεόφιλων VOCs στους πόρους καταλυτικής επιφάνειας με αυξημένα όξινα κέντρα όπως οι ζεόλιθοι.

✓ Επίδραση της σύνθεσης του εκπεμπόμενου αερίου

α) *Μίγματα VOCs*

Σε πρακτικές εφαρμογές καταλυτικής καύσης, το υπό οξείδωση αερίο περιλαμβάνει περισσότερα του ενός VOC, από διαφορετικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων και σε ποικίλες συγκεντρώσεις. Οι κυριότερες ενώσεις που συναντιόνται σε μίγματα VOCs είναι: υδρογονάνθρακες, οξυγονομένα οργανικά μόρια, αλογονωμένες παραφίνες και ετεροατομικές οργανικές ενώσεις που περιέχουν S ή N. Η καταλυτική ενεργότητα για την οξείδωση μιας συγκεκριμένης ένωσης στο μίγμα, επηρεάζεται θετικά ή αρνητικά ή σε μερικές περιπτώσεις ελάχιστα από την παρουσία άλλων ενώσεων στο μίγμα.

Θεωρητικά η πρόβλεψη της καταλυτικής συμπεριφοράς, αναφορικά με την οξείδωση ενώσεων σε μίγμα VOCs, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί εάν ήταν γνωστός ο μηχανισμός οξείδωσης κάθε μορίου, απουσία των άλλων. Οπωσδήποτε όμως ο μεγάλος αριθμός VOCs που υπάρχουν στην πράξη αλλά και η πολυπλοκότητα των ίδιων των μηχανισμών οξείδωσής τους, με την παρουσία ενδιάμεσων προϊόντων, δυσχεραίνει την πρόβλεψη αυτή. Επιπρόσθετα, ο μηχανισμός οξείδωσής τους στο μίγμα πιθανό να τροποποιείται από το συνδιασμό όλων των αντιδράσεων μαζί. Επίσης φαινόμενα μεταφοράς μάζας και θερμότητας που λαμβάνουν χώρα πολυπλοκοποιούν περαιτέρω τις οξείδώσεις, αφού ο ρυθμός διάχυσης ενός VOC επηρεάζεται από την παρουσία των άλλων ή η θερμότητα που εκλύεται από την καύση ενός VOC με μεγάλη συγκέντρωση πιθανό ν' αυξάνει το ρυθμό οξείδωσης άλλων VOCs.

Εξαιτίας της σύνθετης αυτής κατάστασης που δημιουργείται κατά την καύση μίγματος VOCs, η πλειονότητα των ερευνητικών μελετών, βασίζόμενοι σε εργαστηριακές ή πιλοτικού τύπου μετρήσεις, αναπτύσσει γενικές οδηγίες πρόβλεψης με ευρεία εφαρμογή. Για την καύση ενός δυαδικού μίγματος VOCs όπου και οι δύο ενώσεις ανταγωνίζονται για τις ίδιες θέσεις ρόφησης αλλά και ακολουθούν το ίδιο μηχανισμό οξείδωσης, πρόβλεψη της καταλυτικής συμπεριφοράς θα μπορούσε να γίνει με βάση το ρυθμό οξείδωσης των καθαρών ενώσεων και της ισχύος ρόφησής τους. Στον Πίνακα που ακολουθεί παρατίθεται η εκτιμώμενη επίδραση στο ρυθμό οξείδωσης της ένωσης A από την παρουσία της ένωσης B με βάση τα προαναφερθέντα.

Ετσι εάν η ένωση B ροφάται ισχυρότερα και ο ρυθμός οξείδωσής της είναι μικρότερος, εκτιμάται ότι θα παρεμποδίζει ισχυρώς την οξείδωση της ένωσης A έως ότου αρχίσει να οξειδώνεται πλήρως η B και απελευθερωθούν θέσεις στην καταλυτική επιφάνεια. Εάν η ένωση B ροφάται ισχυρότερα αλλά ο ρυθμός οξείδωσής της είναι υψηλότερος τότε είναι δυνατό να συμβεί παρεμπόδιση στην οξείδωση της A για τους λόγους που αναφέρθηκαν προηγουμένως αλλά δεν αποκλείεται και η περίπτωση προώθησης. Ευνόηση της οξείδωσης της A μπορεί να εξηγηθεί από φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας, λόγω του ότι θερμότητα που εκλύεται από την καύση της B χρησιμοποιείται στην καύση της A. Εάν οι ενώσεις A και B οξειδώνονται πλήρως σε εντελώς διαφορετικό εύρος θερμοκρασιών τότε καμία επίδραση στον οξειδωτικό ρυθμό της A δεν θα πρέπει ν' αναμένεται. .

Πίνακας 5.Α

Αναμενόμενες επιδράσεις σε δυαδικό μίγμα VOCs (A-B).

Ρυθμός οξειδωσης* B	Ρόφηση* B	Επίδραση στην οξειδωση A
χαμηλός	ισχυρή	παρεμπόδιση
υψηλός	"	παρεμπόδιση ή προώθηση
χαμηλός	ασθενής	καθόλου ή ελάχιστα
υψηλός	"	"

* σχετικά με την A

Στην περίπτωση που η ρόφηση της ένωσης B στην καταλυτική επιφάνεια είναι ασθενέστερη της ένωσης A, τότε η επίδραση στον οξειδωτικό ρυθμό της A θα πρέπει να είναι ασήμαντη.

Ένα τέτοιο μοντέλο πρόβλεψης μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία στην περίπτωση μιγμάτων VOCs με παρόμοιες χημικές ιδιότητες. Σύμφωνα με τους Mazzarino και Barresi κατά την οξείδωση μίγματος αρωματικών υδρογονανθράκων σε καταλύτη Pt/γ-A1203 παρατηρήθηκε ισχυρή παρεμπόδιση της οξείδωσης του βενζολίου από την παρουσία στυρενίου. Στο Σχήμα 5.3 δείχνεται η μετατροπή του βενζολίου στα δυαδικά μίγματά του με τους άλλους αρωματικούς υδρογονάνθρακες συναρτήσει της θερμοκρασίας. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές το στυρένιο ροφάται στη μεταλλική επιφάνεια πιο ισχυρά από το βενζόλιο και η οξείδωση του δεύτερου δεν ξεκινά έως ότου το στυρένιο οξειδωθεί πλήρως. Κατά την οξείδωση μίγματος n-εξανίου-βενζολίου σε καταλύτη Pt/NiO/γ-A1203 παρατηρήθηκε από τους Gangwal et al. παρεμπόδιση της οξείδωσης του n-εξανίου (Σχήμα 5.4). Το αποτέλεσμα αυτό είναι επίσης σε συμφωνία με το ότι το βενζόλιο ροφάται πιο ισχυρά από το n-εξάνιο στις μεταλλικές επιφάνειες και όπως παρατηρήθηκε, η μετατροπή του n-εξανίου ξεκινά με την περάτωση της πλήρους οξείδωσης του βενζολίου.

Στην περίπτωση μιγμάτων VOCs από διαφορετικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων, η πρόβλεψη της καταλυτικής συμπεριφοράς καθίσταται δυσχερής. Στην οξείδωση ενός δυαδικού μίγματος υδρογονάνθρακα-οξυγονομένης οργανικής ένωσης πιθανόν να πρέπει να ληφθούν υπ' όψη ότι:

- (i) Ρόφηση του υδρογονάνθρακα και του οξυγονομένου μορίου ίσως πραγματοποιείται σε διαφορετικά ενεργά κέντρα.
- (ii) Επίδραση του φορέα, με τις όξινες ή βασικές θέσεις του, ίσως λαμβάνει χώρα στην ρόφηση και διάσπαση της οξυγονομένης ένωσης.

Οι Tichenor και Palazzolo εξέτασαν της οξείδωση μίγματος VOCs από πέντε διαφορετικές κατηγορίες οργανικών ενώσεων σε διμεταλλικό καταλύτη Pt- Pd. Σε θερμοκρασία 305°C επιτυγχάνεται μετατροπή 90% του n-εξανίου ως μεμονωμένης ένωσης ενώ στην περίπτωση του μίγματος κάτω από τις ίδιες συνθήκες επιτυγχάνεται μόλις 75% μετατροπή του (Σχήμα 5.5). Αντιθέτως παρατηρήθηκε ότι η οξείδωση του οξικού αιθυλεστέρα ευνοείται στην περίπτωση του μίγματος απ' ότι ως μεμονωμένης ένωσης (Σχήμα 5.6). Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές η οξείδωση του βενζολίου παρέμεινε ουσιαστικά ανεπηρέαστη από την παρουσία των άλλων ενώσεων.

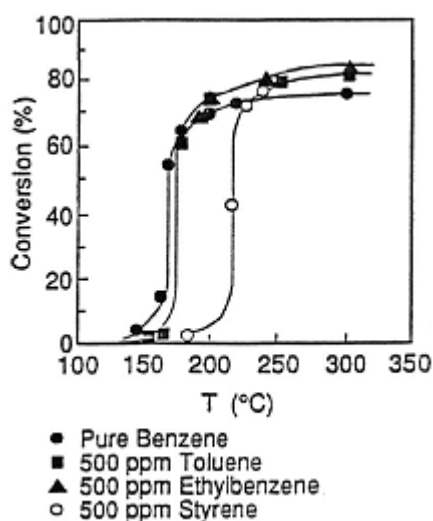
β) Παρουσία υγρασίας στο απαέριο

Η συγκέντρωση των ατμών του H₂O σ' ένα σύνηθες απαέριο συχνά ξεπερνά τη συγκέντρωση VOCs. Για παράδειγμα, ένα σημείο δρόσου -20°C του ατμοσφαιρικού αέρα αντιστοιχεί σε 1000 ppm H₂O. Στην περίπτωση απαερίων που προέρχονται από καθαρισμό απόνερων (air stripping) η συγκέντρωση του νερού κυμαίνεται από 10,000-30,000 ppm, Σημειώνεται ότι το νερό είναι επίσης ένα από τα προϊόντα της καύσης VOCs. Για την επίδρασή του στην καταλυτική οξείδωση VOCs πολύ μικρός αριθμός εργασιών έχει πραγματοποιηθεί.

Γενικώς έχει παρατηρηθεί ότι το νερό ενεργεί ως παρεμποδιστής στις αντιδράσεις οξείδωσης VOCs. Η πιο πιθανή αιτία του φαινομένου αυτού είναι ο ανταγωνισμός του με τα οργανικά μόρια για θέσεις ρόφησης στην καταλυτική επιφάνεια. Οι Simon και Vortmeyer έχουν παρατηρήσει παρεμπόδιση της οξείδωσης του αιθανίου από νερό σε καταλύτη Pd αλλά και οι Van de Beld et al. στην οξείδωση προπανίου σε καταλύτη Pd και στην οξείδωση προπενίου σε καταλύτη Pt. Η αρνητική επίδραση του νερού έχει παρατηρηθεί ότι είναι πιο σημαντική στην περίπτωση των αλκανίων. Παρεμπόδιση της οξείδωσης μεθανίου σε καταλύτη Pd έχει ερμηνευτεί από τους Ribeiro et al. από το σχηματισμό Pd(OH)₂ στην επιφάνεια του PdO εξαιτίας του νερού. Το PdO (σχηματιζόμενο σε θερμοκρασίες άνω των 450°C) αποτελεί την ενεργή επιφάνεια για την οποία CH₄ και H₂O ανταγωνίζονται για θέσεις ρόφησης.

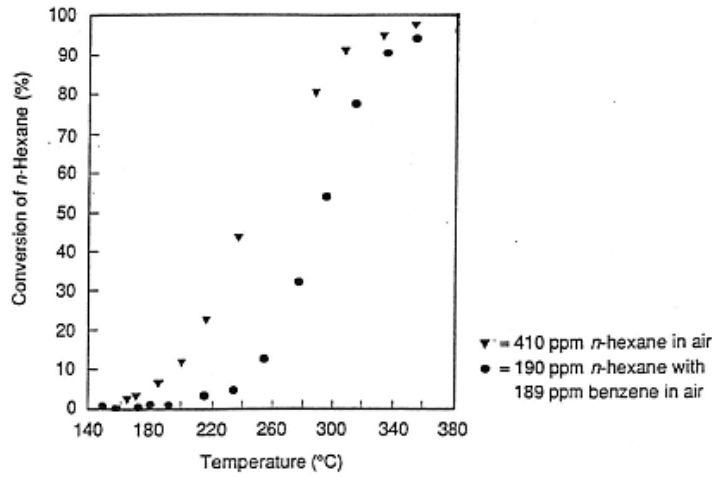
Σχήμα 5.3

Μετατροπή του βενζολίου συναρτήσει της θερμοκρασίας στην οξείδωση δυαδικών μιγμάτων του με άλλους αρωματικούς υδρογονάνθρακες (S.V=130,000 h⁻¹)



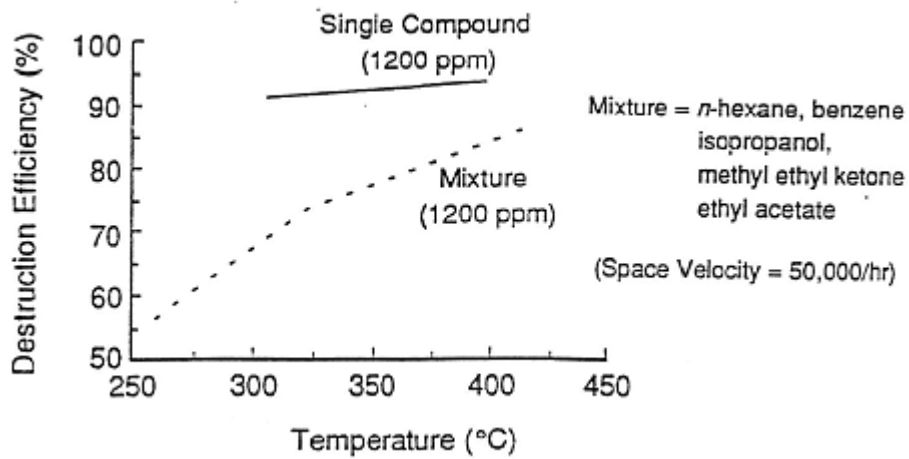
Σχήμα 5.4

Μετατροπή του n-εξανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας στην οξείδωση μίγματος η-εξανίου-βενζολίου.



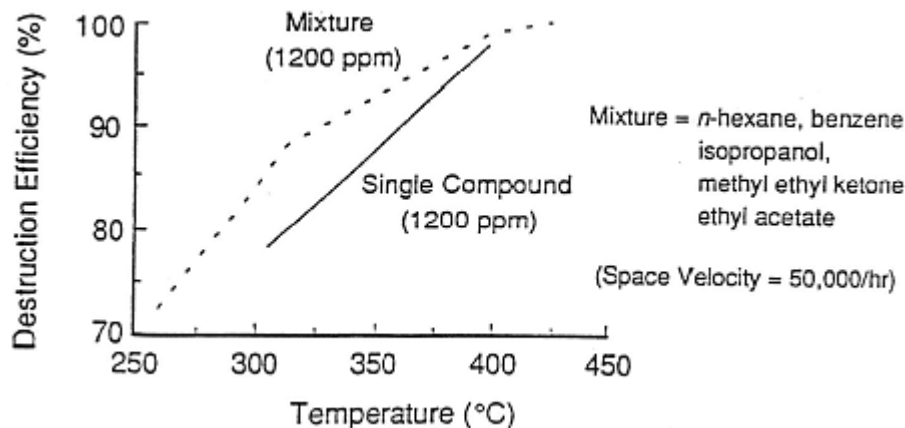
Σχήμα 5.5

Μετατροπή του n-εξανίου συναρτήσει της θερμοκρασίας στην οξείδωση μίγματος VOCs



Σχήμα 6.6

Μετατροπή του οξικού αιθυλεστέρα συναρτήσει της θερμοκρασίας στην οξείδωση μίγματος VOCs



Στην περίπτωση των οξειδικών καταλυτών, το ροφούμενο νερό πιθανό να προκαλεί ενυδάτωση του οξειδικού πλέγματος οδηγώντας σε δομικές αλλαγές του καταλύτη. Έχει παρατηρηθεί σημαντική μείωση της ενεργότητας του καταλύτη MnO_2/CuO (horcalite) κατά την οξείδωση μίγματος VOCs με C_5-C_9 μετά από μερικές ώρες αντίδρασης σε θερμοκρασίες μικρότερες των $300^\circ C$. Το φαινόμενο ήταν αντιστρεπτό όταν οι θερμοκρασίες λειτουργίας ήταν άνω των $300^\circ C$. Σύμφωνα με του Holstein και Machiels παρεμπόδιση της οξείδωσης μεθανόλης σε καταλύτη $Fe_2(MoO_4)_3$ ερμηνεύεται λόγω διασπαστικής χημορρόφησης του H_2O και σχηματισμού ανιόντων OH^- τα οποία αντιδρούν με ενδιάμεσες μεθόξυ ομάδες προς σχηματισμό μεθανόλης. Σε αντίθεση με τα προαναφερθέντα οι Chang και Weng δεν παρατήρησαν παρεμπόδιση της οξείδωσης βενζολίου και τολουολίου από την παρουσία νερού σε περοξοκτιτικούς καταλύτες. Πιθανόν ο μηχανισμός οξείδωσης να είναι διαφορετικός για τέτοια αρωματικά μόρια.

Η μεγαλύτερη αρνητική επίδραση του νερού που αναμένεται σε χαμηλές θερμοκρασίες θα πρέπει να ληφθεί υπ' όψη στην ανάπτυξη νέων καταλυτών που λειτουργούν σε όσο το δυνατό χαμηλότερες θερμοκρασίες οξείδωσης. Υδροφобος καταλύτης Pt έχει αναπτυχθεί από τους Chuang et al. με αρκετά μεγάλη ενεργότητα στην οξείδωση αρωματικών μορίων. Η αποφυγή της ρόφησης νερού στον καταλύτη επιτυγχάνεται από την ύπαρξη μιας υδρόφοβης, πολύ λεπτής επικάλυψης (< 20 μm) του κεραμικού του υποστρώματος από φθορισμένους υδρογονάνθρακες και Teflon.

✓ Απενεργοποίηση των καταλυτών

Η ανάπτυξη νέων βελτιωμένων καταλυτών για οξειδώσεις VOCs δεν αφορά μόνο την ενεργότητά τους αλλά και τη σταθερότητά τους. Η απενεργοποίηση των καταλυτών από ποικίλες αιτίες, αποτελεί σημαντικό πρόβλημα της καταλυτικής καύσης για τους εξής λόγους:

- Το κόστος αντικατάστασης του καταλύτη είναι αρκετά υψηλό.
- Πιθανή μεταβολή της εκλεκτικότητάς κατά την απενεργοποίηση έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μερικώς οξειδωμένων ενώσεων πιο τοξικών από την αρχική (π.χ. σχηματισμός φωσγενίου από μερική οξείδωση ατμών βινυλοχλωριδίου)

0

Σημειώνεται ότι σε πρακτικές εφαρμογές όπου τ' απαέρια αποτελούνται από ποικίλα VOCs, η απενεργοποίηση του καταλύτη μπορεί να πραγματοποιείται με διαφορετικούς ρυθμούς για κάθε ένωση. Έχει παρατηρηθεί ότι κατά την οξείδωση μίγματος βενζολίου και υδρογονανθράκων C_5-C_9 σε καταλύτη $Ce/Cu/MnO_2$ για 297 ημέρες, η μετατροπή του αρωματικού μορίου μειώνεται πιο γρήγορα από τους άλλους υδρογονάνθρακες. Έτσι

λειτουργία ενός καταλύτη στην πράξη μπορεί ν' αποδειχθεί προβληματική λόγω αδυναμίας πλήρους οξειδωσης μιας ένωσης του μίγματος, η οποία ίσως είναι και η πιο τοξική. Εκτενής ανασκόπηση των εργασιών αναφορικά με την απενεργοποίηση μεταλλικών και οξειδικών καταλυτών στις οξειδώσεις VOCs, πριν το 1992, έχει γίνει από τους Spivey και Butt . Ο χρόνος ζωής των συμβατικών καταλυτών από την εμπειρία σε πρακτικές εφαρμογές θεωρείται ότι κυμαίνεται από 2-5 χρόνια, με εξαίρεση τους καταλύτες Pt οι οποίοι ξεπερνούν το μέσο όρο και αντέχουν περίπου 5-7 χρόνια λειτουργίας . Στο κείμενο που ακολουθεί παρατίθενται συνοπτικά οι αιτίες απενεργοποίησης των καταλυτών με τους προτεινόμενους μηχανισμούς καθώς και τις μεθόδους ανάκτησης της ενεργότητάς τους.

α) Εναπόθεση άνθρακα ή σωματιδίων

Αν και οι εξαιρετικά οξειδωτικές συνθήκες που επικρατούν σε καταλυτικές καύσεις δεν ευνοούν την εναπόθεση άνθρακα ή ανθρακούχων ειδών στην καταλυτική επιφάνεια, σε αρκετές περιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί τέτοια φαινόμενα. Η επερχόμενη απενεργοποίηση θεωρείται ότι οφείλεται σε φράξιμο των πόρων του καταλύτη από το σχηματιζόμενο άνθρακα.

Σύμφωνα με τους Hicks et al. κατά την οξείδωση του επτανίου σε καταλύτες Pt/γ-A1203 και Pt/ZrO₂, σε διαφορετικές συνθήκες, παρατηρήθηκε εκθετική μείωση του ρυθμού της αντίδρασης με το χρόνο λόγω εναπόθεσης άνθρακα στη μεταλλική επιφάνεια. Σύμφωνα με τους ίδιους ερευνητές ο ρυθμός σχηματισμού άνθρακα εξαρτάται από το μέγεθος των μεταλλικών κρυσταλλιτών και το είδος του φορέα. Σε μικρά μεγέθη κρυσταλλιτών η απενεργοποίηση είναι πολύ αργή ενώ σε μεγάλα μεγέθη το φαινόμενο είναι πιο ταχύ και κυρίως στον καταλύτη με τη μικρότερη ειδική επιφάνεια (Pt/ZrO₂). Η μεγαλύτερη ποσότητα εναποτιθέμενου άνθρακα θεωρείται ότι εγκαθίσταται στο φορέα και προφανώς όσο γρηγορότερα μεταφέρεται άνθρακας από την μεταλλική επιφάνεια στο φορέα τόσο βραδύτερα πραγματοποιείται η απενεργοποίηση. Σύμφωνα με τους Cullis και Willat καταλύτες Pd εμφανίζονται πιο ανθεκτικοί από καταλύτες Pt σε εναποθέσεις άνθρακα μιας και στις συνθήκες οξείδωσης το Pd διαθέτει μια “δεξαμενή” από ροφημένο οξυγόνο μέσα στο κρυσταλλικό πλέγμα του.

Συχνά η εναπόθεση άνθρακα συνδέεται με όξινες θέσεις στην επιφάνεια του φορέα, στις οποίες λαμβάνει χώρα διάσπαση της αλυσίδας των υδρογονανθράκων. Το γεγονός αυτό πιθανό να ερμηνεύει την απενεργοποίηση ζεολιθικών και οξειδικών καταλυτών (π.χ. Cr2O3) με πολυπληθέστερα όξινα κέντρα στην οξείδωση αλογονωμένων VOCs . Με βάση την άποψη αυτή, φορείς που διαθέτουν ασθενή όξινα κέντρα όπως η αλούμινα είναι υπεύθυνοι για πολύ μικρό ποσοστό εναποτιθέμενου άνθρακα στην επιφάνειά τους.

Ανάκτηση της ενεργότητας των καταλυτών επιτυγχάνεται συνήθως με περιοδική ανύψωση της θερμοκρασίας στους 500-600°C, υπό ρεύμα καθαρού αέρα, ώστε να καεί ο τυχόν εναποτιθέμενος άνθρακας και να ελευθερωθούν οι πόροι τους.

β) Θερμική γήρανση

Η αυξημένη θερμοκρασία λειτουργίας των καταλυτών είναι δυνατό να προκαλέσει μείωση της επιφάνειάς τους με συνέπεια τη μείωση και της ενεργού επιφάνειας. Σ' έναν υποστηριγμένο μεταλλικό καταλύτη το φαινόμενο αυτό εμφανίζεται με συσσωμάτωση των μικρών μεταλλικών κρυσταλλιτών προς μεγαλύτερα μεγέθη και συνεπώς τη μείωση της διασποράς του μετάλλου στο φορέα. Υποστηριγμένα ευγενή μέταλλα όπως Pt/γ-A1203 έχει παρατηρηθεί ότι υφίστανται συσσωμάτωση σε θερμοκρασίες άνω των 550°C παρουσία αέρα . Καταλύτες Pd εμφανίζονται γενικώς πιο ανθεκτικοί από καταλύτες Pt . Στις συνήθως χαμηλές θερμοκρασίες λειτουργίας της καταλυτικής καύσης δεν αναμένεται συσσωμάτωση ευγενών μετάλλων όπως ο Pt ή το Pd εκτός εάν από την καύση υψηλής συγκέντρωσης VOCs (> 10,000 ppm) η εκλυόμενη θερμότητα ανυψώσει τη θερμοκρασία λειτουργίας άνω των 600°C. Επιπρόσθετα, η τυχόν εναπόθεση άνθρακα στην καταλυτική επιφάνεια κατά τη

διάρκεια των οξειδώσεων απαιτεί την περιοδική ανύψωση της θερμοκρασίας (> 500°C) προς απομάκρυνσή του με συνέπεια τη βραδεία συσσωμάτωση.

Σε οξειδικούς καταλύτες, απενεργοποίηση μπορεί να προκληθεί με τη μείωση της ενεργού επιφάνειας αλλά και με αλλαγές στην πλεγματοκή τους δομή. Για παράδειγμα, οξειδία Ni ή Co μπορούν ν' αντιδράσουν με τους συμβατικούς φορείς αλούμινας ή σίλικας σχηματίζοντας ανενεργές χημικές ενώσεις μαζί τους. Οξειδίο του Cr μπορεί να σχηματίσει στερεό διάλυμα με την αλούμινα κατά τη διάρκεια οξειδοαναγωγικών κύκλων στις αντιδράσεις. Καταλύτες αποτελούμενοι από μίγματα οξειδίων έχει παρατηρηθεί ότι είναι δυνατό να διαχωριστούν σε διαφορετικές φάσεις (π.χ. καταλύτης CuO/MnO₂ στην οξείδωση μίγματος υδρογονανθράκων C₅-C₉).

Σημειώνεται ότι υψηλές θερμοκρασίες λειτουργίας είναι υπεύθυνες για την απώλεια ενεργού επιφάνειας των καταλυτών και για το βραδύ σχηματισμό πτητικών ενώσεων των μεταλλικών στοιχείων του καταλύτη.

γ) Δηλητηρίαση

VOCs που περιέχουν κυρίως χλώριο ή θείο έχουν παρατηρηθεί ότι απενεργοποιούν την καταλυτική δράση, λόγω ισχυρής ρόφησης των ατόμων αυτών στις συνθήκες της οξείδωσης. Οι οξειδικοί καταλύτες αποδεικνύουν γενικά μεγαλύτερη αντοχή σε δηλητηρίαση σε σχέση με τους μεταλλικούς καταλύτες, που πιθανόν οφείλεται στη μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια που διαθέτουν.

Σύμφωνα με τους Cullis και Willat, χλωριομένοι υδρογονάνθρακες δηλητηριάζουν ισχυρά μεταλλικούς καταλύτες Pt ή Pd, με το Pt να εμφανίζει πιο αυξημένη ανθεκτικότητα. Ο μεγαλύτερος αριθμός ατόμων χλωρίου στο οργανικό μόριο συνδέεται με πιο ταχύ ρυθμό απενεργοποίησης του μεταλλικού καταλύτη. Ο μηχανισμός της δηλητηρίασης ακολουθεί διασπαστική ρόφηση του αλογονωμένου μορίου, εξασθένιση του δεσμού C-C₁ και ρόφηση του αλογόνου στην μεταλλική επιφάνεια. Σε αρκετές περιπτώσεις θεωρείται ότι τα σχηματιζόμενα προϊόντα HC₁ ή Cl₂ ροφούνται ισχυρώς στη μεταλλική επιφάνεια και την απενεργοποιούν. Το φαινόμενο της δηλητηρίασης από χλωριομένες ενώσεις είναι στις περισσότερες περιπτώσεις αντιστρεπτό και εξαρτάται σημαντικά από τη θερμοκρασία λειτουργίας. Διακοπή του τροφοδοτούμενου αερίου σε υψηλή θερμοκρασία (400- 500°C) οδηγεί σε αργή εκρόφηση του αλογόνου, συνήθως υπό μορφή HC1. Στους οξειδικούς καταλύτες και φορείς, η αλληλεπίδραση του αλογόνου φαίνεται ότι ακολουθεί εκτός του προαναφερθέντος μηχανισμού και σχηματισμό πτητικών ενώσεων με τα μεταλλικά στοιχεία (π.χ. CuCl₂, CrO₂Cl₂).

Απενεργοποίηση μεταλλικών και οξειδικών καταλυτών πραγματοποιείται και από VOCs που περιέχουν θείο (π.χ. μερκαπτάνες), αλλά με διαφορετικό φαινομενικό μηχανισμό. Ο Pt και το Pd ροφούν ισχυρά τα άτομα S, τα οποία είναι δυνατό να εκροφηθούν σε υψηλές θερμοκρασίες υπό τη μορφή SO_x, με συνέπεια τη βραδεία συσσωμάτωση. Σε μεταλλικά οξειδία, τα άτομα θείου είναι δυνατό να ενσωματωθούν στο πλέγμα τους σχηματίζοντας χημικές ενώσεις, αναντίστρεπτα (π.χ. NiSO₄, CuSO₄, MnSO₄) [50]. Μη αντιστρεπτή δηλητηρίαση μεταλλικών καταλυτών Pt ή Pd έχει παρατηρηθεί επίσης και σε μίγματα VOCs που περιέχουν ενώσεις με πυρίτιο, φώσφορο ή βαρέα μέταλλα όπως νικέλιο και μόλυβδο, τα οποία ροφούνται πολύ ισχυρά στη μεταλλική επιφάνεια.

Εναλλακτικές λύσεις, απέναντι στο πρόβλημα της δηλητηρίασης που μειώνει το χρόνο ζωής του καταλύτη, βασίζονται στις εξής εφαρμογές :

- Τοποθέτηση κλίνης από γ-Al₂O₃ πριν τον καταλύτη ώστε να πραγματοποιείται διάσπαση των αλυσίδων των μεγάλων οργανικών μορίων και παγίδευση τυχόν σωματιδίων ή δηλητηρίων όπως είναι ο φώσφορος και βαρέα μέταλλα.

- Παρασκευή του καταλύτη υπό μορφή σφαιρικών πελλετών με τοποθέτηση του ενεργού υλικού (μέταλλο ή οξείδιο) σε κατάλληλη απόσταση από την επιφάνεια ώστε να επιβραδυνθεί η διάχυση του δηλητηρίου στο ενεργό υλικό.

✓ Βιβλιογραφία κεφαλαίου 5

Η αναζήτηση στοιχείων για την ολοκλήρωση του κεφαλαίου αυτού έγινε κατά κύριο λόγο από το ιδρυματικό αποθετήριο του Πανεπιστημίου Πατρών (nemertes.lis.upatras.gr) καθώς και από την ιστοσελίδα www.epd.gov.hk αλλά και από το www.geo.auth.gr.

[1] Διδακτορική διατριβή Παπαευθυμίου Παναγιώτη με θέμα << Κατάλυση πτυτοκων οργανικών ενώσεων (VOCs) σε στηριγμένους καταλύτες μετάλλων ομάδας VIII >> , υποβληθείσα στο τμήμα των Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

[2] Διδακτορική διατριβή Saleh Saqer με θέμα << Ανάπτυξη αποδοτικού καταλυτικού συστήματος καταστροφής υδρογονανθράκων της ατμόσφαιρας >> , υποβληθείσα στο τμήμα των Χημικών Μηχανικών της Πολυτεχνικής σχολής του Πανεπιστημίου Πατρών.

[3] Environmental Protection Department – The government of the Hong Kong

[4] Τμήμα Γεωλογίας του Αριστοτελείου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης