

Dette er tredje del af en trilogi om nye anvendelser af solenergi

Nye anvendelser af solenergi, III

Organiske forbindelser, som forårsager vand og luftforurening, kan nedbrydes fotokatalytisk til CO_2 samt vand eller brint vha. TiO_2 og sollys. Denne nye teknologi anvendes allerede i såkaldte "selvrensende" overflader i skyskrabere samt i luftrensere.

Af Brian Seger og Signe Teuber Henriksen,
The University of Queensland

Det lyder utroligt, men ifølge WHO (World Health Organization) dør mindst 5 mio. mennesker hvert år som følge af vandforurening [1]. Disse dødsfald skyldes hovedsageligt ringe sanitære forhold i ulandene. Ilandene har dog også problemer med menneskeskabt forurening, forårsaget af lægemidler, pesticider og petroleumsderivater, der trænger ind i vandforsyningerne. I alle lande, og især i storbyer, udgør luftforurening også et alvorligt problem. Forurening er et globalt problem, og der er derfor brug for metoder til at bekæmpe forureningen. De to tidligere artikler i denne serie har beskæftiget sig med, hvordan solenergi kan anvendes som drivkraft i organiske solceller og til at spalte vand til brint og ilt. Denne artikel beskriver, hvordan de samme principper muliggør anvendelse af solenergi til at nedbryde forurenende organiske forbindelser i spildevand og i luft.

Metoder til nedbrydning af forurenende stoffer

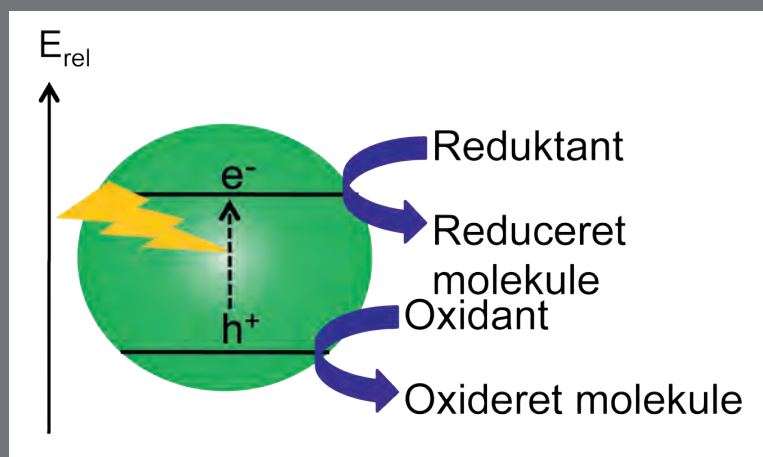
Den mest almindelige måde, at nedbryde forurenende, organiske stoffer i vand på, er ved at anvende bakterier til aerob oxidation til CO_2 . Det er denne proces, der anvendes i septiktanke og i mange rensningsanlæg. Det er dog et problem, at nogle af de menneskeskabte forurenende stoffer kan være toksiske og

derfor dræbe de forureningsnedbrydende bakterier. Der findes andre måder at nedbryde vandforurening på, f.eks. vha. UV-stråling, ved tilsætning af chlor eller ved rensning med ozon. Til at fjerne luftforurening anvender man typisk et adsorptionssystem såsom aktivt kul. Alle de ovennævnte processer kræver energi og/eller støkiometriske mængder af kemiske forbindelser.

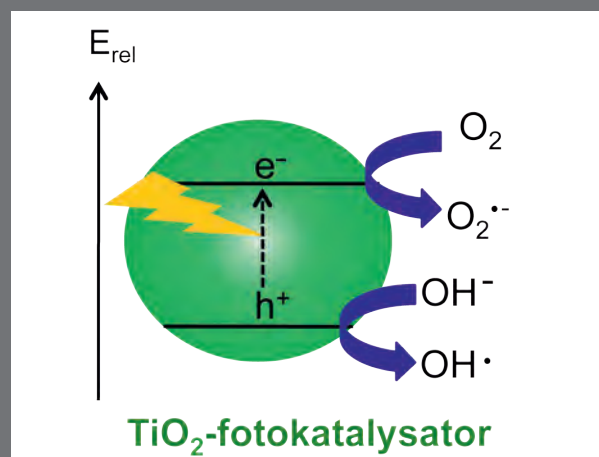
En forholdsvis ny metode er at anvende sollys til at nedbryde forurenende stoffer fotokatalytisk. Fordelene ved denne metode er, at den anvender sollys som energikilde, og at der kun skal tilsættes en katalytisk mængde af en kemisk forbindelse (fotokatalysatoren). Desuden kan denne metode anvendes til at nedbryde både luft- og vandforurening.

Fotokemisk oxidation af forurenende stoffer

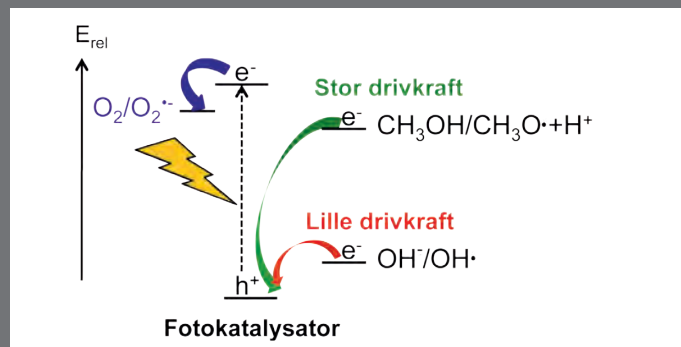
Den grundlæggende procedure for fotokatalytisk nedbrydning af organiske forbindelser ligner den, der anvendes til fotokatalytisk vandspaltning (som vi omtalte i den foregående artikel). Figur 1 viser, hvordan reaktionen forløber. Lyset rammer fotokatalysatoren, hvilket eksiterer en elektron til en orbital med højere energi (konduktionsbåndet). Det efterlader en tom orbital i det lavere energiniveau (valensbåndet), hvilket almindeligvis kaldes et hul. Dette hul i fotokatalysatoren vil gerne fyldes af en elektron, hvilket betyder, at hullet fungerer som et



Figur 1. Generel fotokatalytisk reaktion.



Figur 2. De fotokatalytiske processer for iltreduktion og hydroxid-oxidation på en TiO_2 -overflade i aerob vandig opløsning.



Figur 4. Energidiagrammet illustrerer, at en typisk organisk forbindelse (methanol) oxideres nemmere end hydroxidioner fra vand.

oxiderationsmiddel. Den fotogenererede elektron har høj energi og kan reducere ethvert materiale, som har et redoxpotentiale, der er lavere i energi. Efter den fotokatalytiske opsplitning af elektronen og hullet er der mange mulige reaktioner, der kan finde sted, og mange af disse fører til nedbrydning af organiske forbindelser. Præcis hvilken reaktion, der finder sted, afhænger både af den organiske forbindelse og af fotokatalysatoren.

Energien af hullet og elektronen er bestemt af fotokatalysatorens fysiske-kemiske egenskaber. En fotokatalysators evne til at nedbryde et forurenende stof er afhængig af, hvor elektronens og hullets energiniveauer ligger i forhold til det forurenende stofs redoxpotentiale. Redoxpotentialerne for de fleste organiske forbindelser ligger tæt på hinanden. Det betyder, at den samme fotokatalysator kan nedbryde en række forskellige forurenende forbindelser. Titandioxid (TiO_2) er en af de mest populære forureningsnedbrydende fotokatalysatorer. Det skyldes, at TiO_2 har passende energiniveauer af hullet og den fotogenererede elektron og desuden er billig, stabil og ugiftig [2].

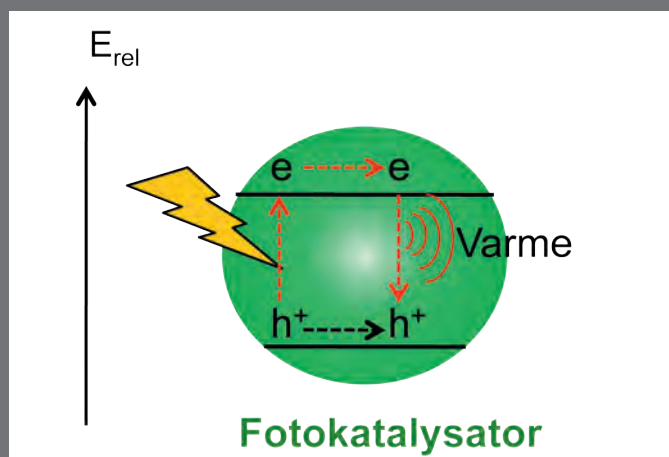
Figur 2 viser nogle potentielle reaktioner, der kan finde sted, når TiO_2 i vand bestråles med sollys, hvilket danner et elektron-hul-par. Den eksiterede elektron kan reagere med ilt og danne et oxygenradikal. Hullet kan reagere med vand og danne et hydroxylradikal. Begge radikaler er meget reaktive. Hvis der er en organisk forbindelse til stede, kan radikalerne reagere med denne og starte en radikal kædereaktion, hvorved den organi-

ske forbindelse nedbrydes. Den ønskede radikalreaktion skal konkurrere med den uønskede genforening af den eksiterede elektron med hullet (figur 3). Hvis elektronen og hullet genforenes, inden de har nået at reagere, betyder det, at den tilførte energi er spildt. Målet er derfor at få elektronen og/eller hullet til at reagere så hurtigt, at genforeningen ikke kan nå at finde sted. Genforeningsreaktionen er hovedsageligt afhængig af fotokatalysatoren, mens reaktionshastigheden for radikaldannelsen både afhænger af fotokatalysatoren og af reaktanterne. For TiO_2 er genforeningen af elektron og hul langsom. Iltreduktionen (figur 2) er væsentlig hurtigere, men dannelsen af hydroxylradikalet er langsom, og udgør derfor det hastighedsbegrænsende trin.

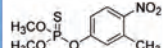
De fleste forurenende, organiske forbindelser har meget højere redoxpotentialer end vand. Det betyder, at der (figur 4) er en høj energiforskel, og hermed drivkraft, for oxidationsreaktionen. Det resulterer i, at forurenende organiske forbindelser oxideres hurtigere end vand af det fotogenererede hul. Den høje drivkraft for reaktionen medfører også en høj reaktionshastighed, hvilket hindrer genforeningen af elektron og hul i at finde sted. Når et forurenende stof oxideres, omdannes det først til et radikal. De fleste af disse organiske radikaler er meget reaktive og vil nedbrydes hele vejen til CO_2 . Denne nedbrydning kan følge mange forskellige reaktionsveje. Selv for en simpel forbindelse som methanol er der foreslået mange forskellige mekanismer for nedbrydningen [3]. Disse nedbrydningsveje repræsenterer et stort stykke arbejde for de forskere, der studerer dem. Når alt kommer til alt, afgøres anvendeligheden blot af, hvilke forurenende stoffer der nedbrydes og identiteten af deres nedbrydningsprodukter.

Hvad nedbrydes forureningen til?

Tabel 1 viser hvilke produkter, der vil blive dannet ved både aerob og anaerob nedbrydning af tre typer organiske forbindelser: 1) forbindelser som kun indeholder C, H og O, 2) halogenforbindelser samt 3) forbindelser indeholdende C, H, N, O, P og S. For hver stofklasse vises både det generelle nedbrydningsmønster samt et specifikt eksempel på nedbrydningen af en organisk forbindelse, som tilhører stofklassen. Det første eksempel i tabel 1 viser nedbrydningen af en generel organisk forbindelse ($\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$), som kun indeholder C, H og O. Denne type forbindelse nedbrydes til CO_2 og vand (aerobt) eller til CO_2 og brint (anaerobt). Der dannes altså ingen skadelige biprodukter under nedbrydningen. Når der er ilt til stede, reagerer den fotogenererede elektron med et iltmolekyle. Ved fravær af ilt reducerer elektronen i stedet et vandmolekyle, hvilket er en væsentligt langsommere proces. Denne reduktion af vand er



Figur 3. Genforening af den fotogenerede elektron og dens hul. Elektronens energi afgives typisk (men ikke altid) i form af varme.

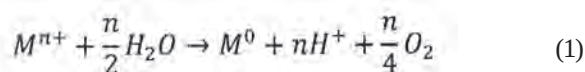
Stofklasse	Kemisk formel	Vandig opl. med O ₂	Vandig opl. uden O ₂
C _a H _b O _c -forbindelser	C _a H _b O _c	aCO ₂ + $\frac{b}{2}$ H ₂ O	aCO ₂ + $\frac{b}{2}(2a-c)$ H ₂
	CH ₃ OH	CO ₂ + 2H ₂ O	CO ₂ + 3H ₂
Halogenforbindelser (X=F, Cl, Br, I)	C _a H _b X _c	aCO ₂ + cHX + $\frac{b-c}{2}$ H ₂ O	Ukendt
	CHCl ₃	CO ₂ + 3HCl	Ukendt
C _a H _b N _c O _d P _e S _f -forbindelser	C _a H _b N _c O _d P _e S _f	aCO ₂ + (c+3e+2f)H ⁺ + cNO ₃ ⁻ + ePO ₄ ³⁻ + fSO ₄ ²⁻ + $\frac{b-c-3e-2f}{2}$ H ₂ O	Ukendt
		9CO ₂ + 3H ₂ O + H ₃ PO ₄ + H ₂ SO ₄ + HNO ₃	Ukendt

Tabel 1. Nedbrydningsprodukter for forskellige typer af forurenende organiske forbindelser i vandig opløsning både aerobt og anaerobt.

også meget nyttig i andre sammenhænge, da den dannede brint kan anvendes som brændstof i brændselsceller. Seger *et al.* [4] har for nylig vist, hvordan man kan designe en reaktor, som *in situ* kan adskille den dannede brint fra CO₂, hvilket tillader opsamling af rent brintbrændstof. Methanol er vist som et specifikt eksempel på en organisk forbindelse, der tilhører C_aH_bO_c-stoffklassen (anden række i tabel 1). Det ses, at methanol nedbrydes fuldstændigt til CO₂ og vand (aerobt) eller til CO₂ og brint (anaerobt). Den næste type stoffer, som er vist i tabel 1, er organiske halogenforbindelser. I det generelle tilfælde nedbrydes halogenforbindelser (C_aH_bX_c) til CO₂ og syren af det pågældende halogenid (HX) [5]. Fotokatalytisk nedbrydning af halogenider er yderst vigtig, da bakterier generelt ikke er i stand til at nedbryde denne type forurenende stoffer. Chloroform er anvendt som et specifikt eksempel på, hvordan en organisk halogenforbindelse nedbrydes til CO₂ og saltsyre. Den sidste stofklasse er organiske forbindelser som indeholder C, H, N, O, P og S. Det ses, at selv denne type af forurening kan nedbrydes fotokatalytisk til uskadelige stoffer. Det populære insekticid, fenitrothion, som produceres af Cheminova, er anvendt som specifikt eksempel for denne stofklasse. Nedbrydningen af det svagt forurenende stof er studeret i detaljer, og det viser sig, at det nedbrydes hele vejen til CO₂ og uorganiske syrer. Tabel 1 giver kun et begrænset indblik i de muligheder, der er forbundet med fotokatalytisk forureningsnedbrydning. Den viser kun reaktioner i vandig opløsning, men de fleste organiske forbindelser kan nedbrydes på lignende vis i luft, da både ilt og vand er til stede i almindelig atmosfærisk luft. TiO₂ har desuden vist sig at have antibakterielle egenskaber.

Fotokemisk reduktion af forurenende stoffer

Mens det fotogenererede hul er et effektivt oxidationsmiddel for forurenende stoffer, så er den eksiterede elektron også i stand til at nedbryde forurening. Reaktionsmekanismen er undersøgt for udvalgte forbindelser, og det er vist, at f.eks. tetrachlormethan (CCl₄) reagerer med den fotogenererede elektron under dannelse af et radikal, som derefter nedbrydes [6]. Den fotogenererede elektron er ikke begrænset til kun at reducere vandmolekyler og organiske forbindelser. Elektronen kan f.eks. også reducere tungmetaller. Vandopløselige metalioner af kviksølv, sølv, platin m.fl. kan reduceres fotokatalytisk til de faste, uopløselige metaller, som let kan fjernes fra vandet [2]. Denne metode har desuden den fordel, at dyre ædelmetaller kan genindvindes, og derfor ikke går til spilde. Nedenstående reaktionsskema viser en generel fotokemisk reduktionsproces.



Reaktion 1 finder kun sted, hvis den fotogenererede elektron har en højere energi end redoxpotential for metalionen, og hullet har en lavere energi end redoxpotential for vandoxidationen. I reaktion 1 kan vand udskiftes med de organiske forbindelser, som er omtalt i tabel 1. Herved ændrer produkterne sig tilsvarende.

Kommercielle anvendelser af TiO₂ til forureningsnedbrydning

Der er store fordele ved at anvende fotokatalyse til at nedbryde forurenende stoffer, men der er også aspekter, som stadig kan forbedres. F.eks. kan fotonedbrydningen være langsommere end andre metoder. Det skyldes enten en langsom reaktionskinetik, eller at mange fotokatalysatorer ikke absorberer en tilstrækkelig mængde lys, hvorfor der ikke dannes nok elektron-hul-par. Reaktionskinetikken kan forbedres med co-katalysatorer, hvilket er et aktivt forskningsfelt. Lysabsorptionen er en vanskeligere udfordring. Den er proportional med energiforskellen mellem valens- og konduktionsbåndet (båndgabet) i fotokatalysatoren. Ved at mindske båndgabet kan lysabsorptionen øges, men samtidig mindskes reaktiviteten. Enten vil reduktionsevnen af konduktionsbåndets elektron eller oxidationsevnen af valensbåndets hul forringes. Det er derfor vanskeligt at finde en fotokatalysator, der har den rigtige kombination af lysabsorptionssevne og oxidations-/reduktionsstyrke.

På trods af de nævnte udfordringer er kommercielle anvendelser af forureningsnedbrydende fotokatalysatorer allerede ved at dukke op. Mange nye skyskrabere har vinduer, der er belagt med et tyndt lag TiO₂. TiO₂ absorberer hovedsageligt lysbølgelængder i UV-området, hvilket betyder, at det menneskelige øje ser det som et klart materiale. UV-lyset danner elektron-hul-par i TiO₂-fotokatalysatoren, hvilket tillader nedbrydning af forurening på vinduernes overflade i overensstemmelse med de principper, der er diskuteret her. Denne type TiO₂-belagt overflade kaldes derfor 'selvrensende'. TiO₂ anvendes desuden i luftrensere og i hospitalsmaterialer, hvor det bruges til at fjerne bakterier. De mange mulige anvendelser af TiO₂, sammenholdt med at det er et billigt, stabilt og ugiftigt materiale, stiller TiO₂-baseret forureningsnedbrydning i et lovende lys.

E-mail-adresser

Brian Seger: brse@fysik.dtu.dk

Signe Teuber Henriksen: s.henriksen@uq.edu.au

Referencer

1. D. Pimentel *et al.* (2007). Ecology of increasing diseases: Population growth and environmental degradation. *Human Ecology* 35: 653-668.
2. O. Carp, C.L. Huisman og A. Reller (2004). Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32(1-2): 33-177.
3. H. Liu, A. Imanishi og Y. Nakato (2007). Mechanisms for photooxidation reactions of water and organic compounds on carbon-doped titanium dioxide, as studied by photocurrent measurements. *J. Phys. Chem. C* 111: 8603-8610.
4. B. Seger og P. V. Kamat (2009). Fuel Cell Geared in Reverse. Photocatalytic Hydrogen Production using a TiO₂/Nafion/Pt Assembly with no Applied Bias. *J. Phys. Chem. C*, 113: 18946-18952.
5. W. Y. Choi og M.R. Hoffmann (1997). Novel photocatalytic mechanisms for CHCl₃, CHBr₃, and CCl₃CO₂- degradation and the fate of photogenerated trihalomethyl radicals on TiO₂. *Environmental Science & Technology* 31(1): 89-95.
6. W. Y. Choi og M.R. Hoffmann (1996). Kinetics and mechanism of CCl₄ photoreductive degradation on TiO₂: The role of trichloromethyl radical and dichlorocarbene. *Journal of Physical Chemistry* 100(6): 2161-2169.