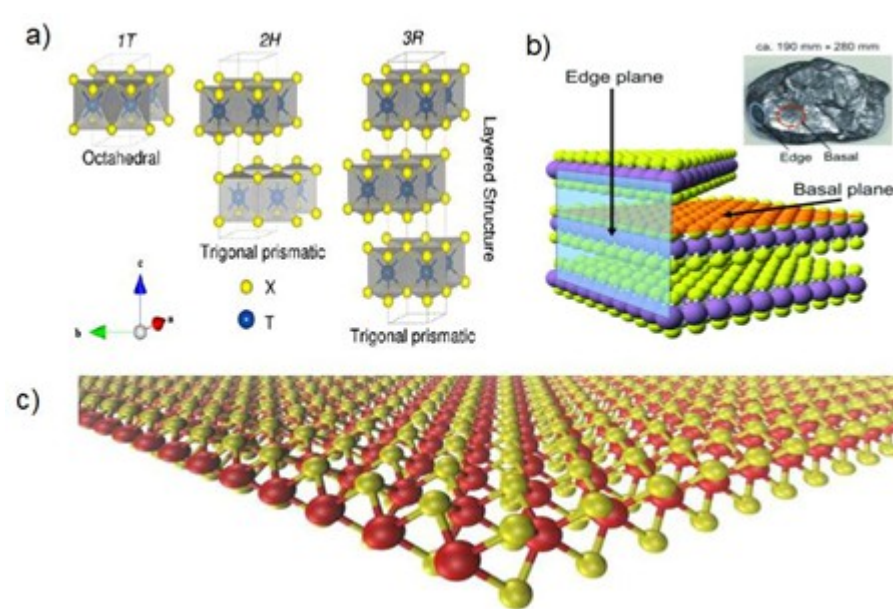


Κατάλυση με MoS₂

Τράπαλη Αδελαΐς *

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης, Ηράκλειο

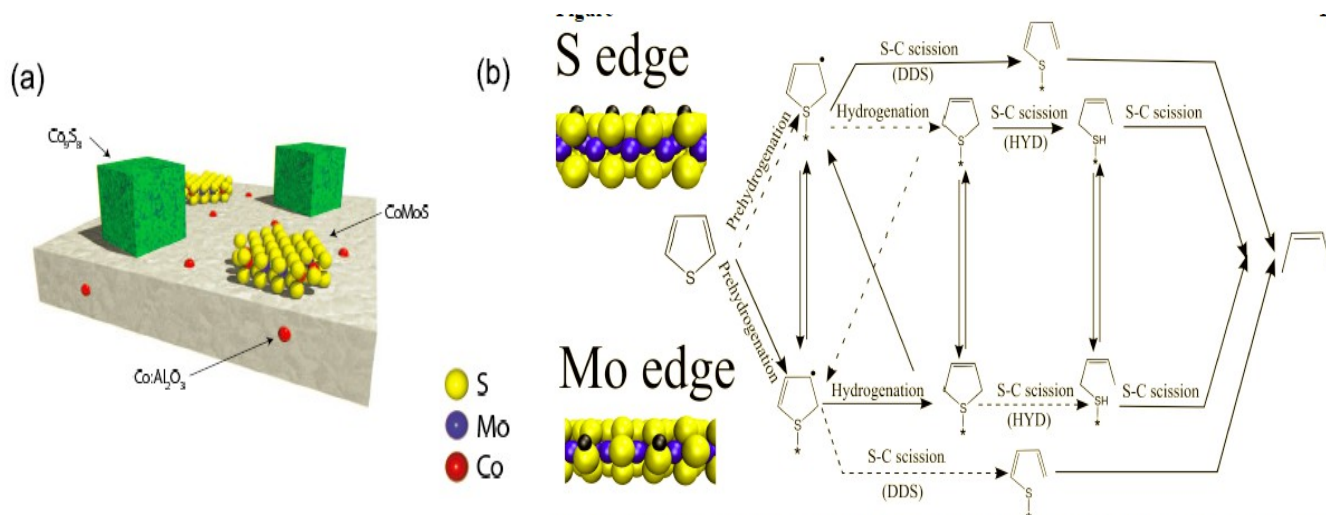
Το διθειούχο μολυβδαίνιο, MoS₂ είναι ένα από τα πιο ευρέως μελετημένα υλικά και θεωρείται πολλά υποσχόμενο λόγω των ιδιαίτερων μηχανικών, οπτικών και καταλυτικών ιδιοτήτων του. Η μακροσκοπική του δομή αποτελεί αντικείμενο μελέτης των επιστημόνων εδώ και πολλά χρόνια για τη χρήση του ως λιπαντικό και ως παράγοντα παρεμβολής (intercalation agent). Το μακροσκοπικό MoS₂ είναι ένα φυλλόμορφο υλικό όπου κάθε φύλλο αποτελείται από στοιβάδες S-Mo-S. Εμφανίζει τρεις μορφές πολυτυπίας, την 1T, 2H και 3R καθεμία από τις οποίες προσδίδει διαφορετικές ιδιότητες στο υλικό. Ωστόσο τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί μεγάλη προσοχή στη δισδιάστατη φυλλόμορφη κρυσταλλική δομή του. Η δισδιάστατη αυτή δομή εμφανίζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην νανοηλεκτρονική καθώς και στην κατάλυση σημαντικών χημικών αντιδράσεων.[1]



Εικόνα 1. Απεικόνιση χαρακτηριστικής δομής MoS₂. (α) 1T, 2H και 3R μορφές πολυτυπίας [2] (β) Μοριακό μοντέλο κρυσταλλικής δομής μακροσκοπικού MoS₂ [3] και (γ) 2-D MoS₂ monolayer [4]

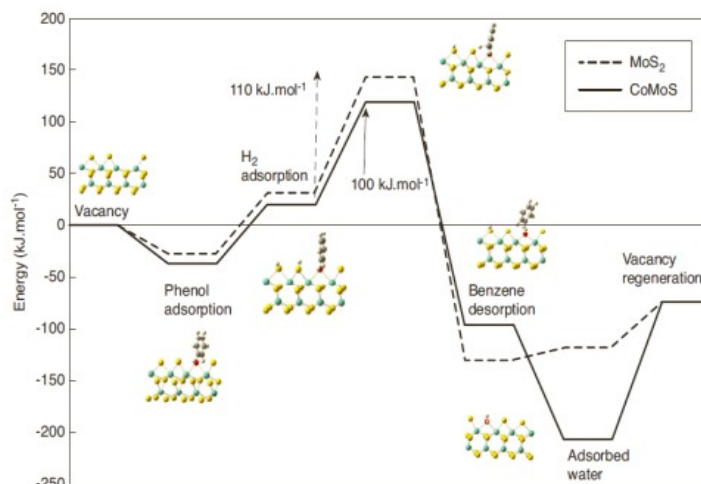
Ένα από τα σημαντικότερα ζητήματα που καλείται να αντιμετωπίσει η σημερινή ανθρωπότητα είναι εκείνα που αφορούν το περιβάλλον και την εξοικονόμηση ενέργειας. Η εκπομπή διοξειδίου του θείου, SO₂ στην ατμόσφαιρα από την καύση του πετρελαίου, η οποία οφείλεται στην παρουσία θειούχων ενώσεων σε αυτό, έχει επιβλαβείς επιπτώσεις τόσο στο περιβάλλον καθώς συμβάλει στην όξινη βροχή όσο και στην υγεία του ανθρώπου. Εκτός αυτού, οι θειούχες ενώσεις λειτουργούν ως δηλητήριο των καταλυτικών (Pd, Ni) μετατροπέων οχημάτων. Έτσι η απομάκρυνση του θείου (S) από το φυσικό αέριο και από τα προϊόντα του διυλισμένου πετρελαίου αποτελεί πλέον την πρωταρχική και πιο σημαντική διαδικασία που λαμβάνουν υπόψη οι πετρελαιοβιομηχανίες [5],[6]. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται hydrodesulphurization (HDS) κατά την οποία το πετρέλαιο κατεργάζεται με αέριο υδρογόνο και το θείο των οργανικών θειούχων ενώσεων απομακρύνεται υπό τη μορφή υδρόθειου H₂S. Οι πιο κοινοί καταλύτες για την HDS αποτελούνται από σωματίδια MoS₂ τα οποία ενισχύονται με άτομα Co (CoMoS) και βρίσκονται σε υπόστρωμα γ-Al₂O₃ (αλουμίνα) [7],[8],[9].

* adelaida16@windowslive.com (A M 1683)



Εικόνα 2. (α) Απεικόνιση μορφής καταλύτη αποτελούμενο από σωματίδια MoS₂ σε υπόστρωμα γ-Al₂O₃ (αλουμίνα) ενισχυμένα με άτομα Co [8] και (β) μηχανισμός καταλυτικής αντίδρασης HDS [9]

Πέραν από την αναβάθμιση του πετρελαίου η ανάπτυξη νέων βιοκαυσίμων είναι μια καινούρια ελκυστική εναλλακτική για την παραγωγή ενέργειας καθώς τα βιοκαύσιμα αντικαθιστούν τα ορυκτά καύσιμα και μειώνουν αισθητά την εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) στην ατμόσφαιρα. [10] Η λιγνοκυτταρινική βιομάζα αποτελεί μια βιώσιμη πηγή δεύτερης γενιάς βιοκαυσίμων. [11] Αποτελείται από χιλιάδες οργανικές ενώσεις από τις οποίες το μεγαλύτερο ποσοστό είναι φαινόλες.[12] Με πυρόλυση της βιομάζας παράγεται το πυρολυτικό λάδι το οποίο αποτελεί το υγρό καύσιμο. Λόγω όμως της μεγάλης περιεκτικότητας του σε οξυγονούχες ενώσεις αποκτά μη επιθυμητές ιδιότητες και καθίσταται ακατάλληλο για χρήση. Επομένως η επιλεκτική απομάκρυνση του οξυγόνου κρίνεται αναγκαία. Η αφαίρεση πραγματοποιείται μέσω μιας διαδικασίας αναβάθμισης του βιοκαυσίμου, hydrodeoxygenation (HDO). Για τη διαδικασία αυτή χρησιμοποιούνται κυρίως νανοσωματίδια MoS₂ ή CoMoS τα οποία φέρουν τα ενεργά κέντρα της αντίδρασης και καταλύουν την διάσπαση του δεσμού C_(aromatic)-OH η οποία χωρίς καταλύτη είναι πολύ δύσκολο να πραγματοποιηθεί. [10] Το οξυγόνο απομακρύνεται υπό μορφή νερού ή οξειδίων του άνθρακα ενώ οι οξυγονούχες ενώσεις μετατρέπονται σε υδρογονάνθρακες.[12]

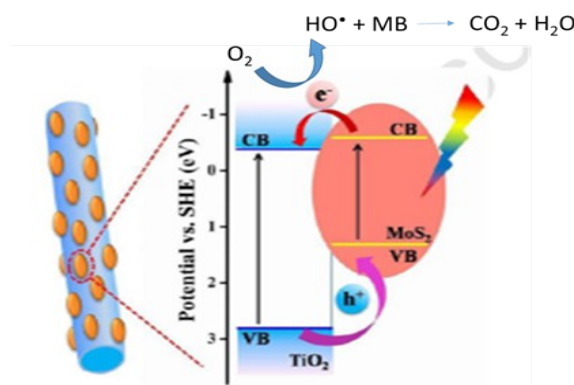


Εικόνα 3. Μονοπάτι αντίδρασης φαινόλης με καταλύτες MoS₂ και CoMoS. [10]

Τις τελευταίες δεκαετίες, οι τεχνικές επεξεργασίας λυμάτων έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας λόγω της ρύπανσης των υδάτων ιδίως από συνθετικά χρώματα και χρωστικές οι οποίες καταλήγουν στα υδάτινα οικοσυστήματα κατά τη βιομηχανική χρήση τους οδηγώντας στο φαινόμενο του ευτροφισμού και τη

διαταραχή της υδρόβιας ζωής.

Το methylene blue είναι μια κοινή χρωστική, μεγάλο μέρος της οποίας καταλήγει στις φυσικές δεξαμενές νερού. Για την αποτελεσματική απομάκρυνσή της, μια από τις πολλά υποσχόμενες τεχνικές είναι η χρήση φωτοκαταλυτικών ημιαγωγών. Το διοξείδιο του τιτανίου, TiO_2 αποτελεί έναν τέτοιο ημιαγωγό, όμως λόγω του σχετικά υψηλού ενεργειακού χάσματός του, η απόκριση του στην ορατή ακτινοβολία δεν είναι ικανοποιητική. [13][14]. Για αυτό το λόγο ενισχύεται με νανοσωματίδια διθειούχου μολυβδαινίου MoS_2 τα οποία συμβάλλουν στην βελτίωση της απορρόφησης ορατής ακτινοβολίας και ενισχύουν τη φωτοκαταλυτική διάσπαση του methylene blue.[13]



Εικόνα 4. Μηχανισμός φωτοκαταλυτικής αποδόμησης Methylene Blue (MB) σε καταλύτη $\text{TiO}_2/\text{MoS}_2$ [15]

Στόχος λοιπόν της συγκεκριμένης εργασίας είναι η παρουσίαση των καταλυτικών ιδιοτήτων του διθειούχου μολυβδαινίου (MoS_2) και η επιλεκτική δραστηριότητα που παρουσιάζει σε τρεις βασικές κατηγορίες αντιδράσεων (HDS, HDO και φωτοκαλυτική διάσπαση οργανικών ενώσεων) δίνοντας έμφαση στη δομή του και στον εκάστοτε καταλυτικό μηχανισμό.

Βιβλιογραφία

- [1]: Intek Song et al., RSC Adv., 2015, 5, 7495, doi: 10.1039/c4ra11852a
- [2]: Agnieszka Kuc, Chem. Mode, ll., 2014, 11, 1–29 doi: 10.1039/9781782620112-00001
- [3]: Tan S. M., et al., Chem. Eur. J., 21:7170-7178, doi:10.1002/chem.201500435
- [4]: <https://www.stem.lps.u-psud.fr/image-galleries/mos2-monolayer>
- [5]: www3.epa.gov/airtrends/aqtrnd95/so2.html
- [6]: www.wisegeek.com/what-is-hydrodesulfurization.htm
- [7]: William P. Boone et al., Journal of Catalysis 193, 96–102 (2000).doi:10.1006/jcat.2000.2884
- [8]: Moses, Poul Georg. Theoretical Atomic-scale Physics. Department of Physics. Technical University of Denmark . Transition metal sulfide catalysts— A DFT study of structure and reactivity.
- [9]: Poul G. Moses et al., The hydrogenation and direct desulfurization pathway in thiophene HDS over Co promoted and non-promoted MoS_2 . A density functional theory study.
- [10]: M. Badawi et al., Rev. IFP Energies nouvelles, Vol. 68 (2013), 829-840 ,doi: 10.2516/ogst/2012041
- [11]: Hirokazu Kobayashi et al., Green Chemistry Volume 12 , Number 9 ,2010 ,1481–1676. doi:10.1039/C3GC00060E
- [12]: Hoda Shafaghat et al., Oil & Gas Science and Technology-RSC Adv., 2015, 5, 103999–104042. doi: 10.1039/c5ra22137d
- [13]: Hui Liu et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical Volume 396, (136–142).doi:10.1016/j.molcata.2014.10.002
- [14]: Kun-Hong et al., Advanced Materials Research Vols. 197-198 (2011) 996-999. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.197-198.996
- [15]: H. Liu et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2014), doi: 10.1016/j.molcata.2014.10.002

