

SONOCHEMICZNE OTRZYMYWANIE SIARCZKU CYNY

1. Cel ćwiczenia.

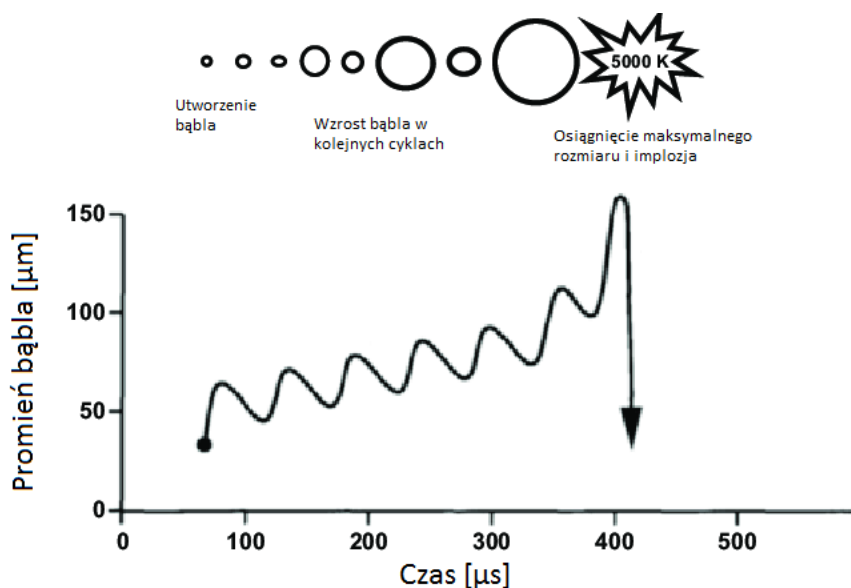
Celem ćwiczenia jest opanowanie podstaw sonochemii oraz zobrazowanie jej zastosowań na przykładzie otrzymywania nano- i mikroproszków wybranego półprzewodnika nieorganicznego – siarczku cyny(IV) SnS_2 .

2. Wstęp teoretyczny.

2.1. Podstawy sonochemii.

Fala akustyczna (dźwięk) to rozchodzące się w ośrodku (takim jak powietrze czy woda) oscylacje ciśnienia. Ultradźwięki są dźwiękami niesłyszalnymi przez człowieka i charakteryzującymi się częstością oscylacji powyżej 20 kHz. W przypadku, gdy amplituda ciśnienia rozchodzącej się fali akustycznej w ośrodku przekroczy ciśnienie otoczenia (najczęściej atmosferyczne) chwilowe ciśnienie w fazie rozprężenia dźwięku stanie się negatywne, tzn. działające na powierzchnię ośrodka siły będą powodowały jego rozszerzanie.

Takie warunki są dogodne do zajścia kawitacji akustycznej – w cieczy poddanej działaniu ultradźwięków negatywne ciśnienie powoduje obniżenie rozpuszczalności gazów rozpuszczonych w ośrodku i w konsekwencji utworzenie bąbli, podobnie jak przy gotowaniu cieczy. Jednak, w odróżnieniu od procesu wrzenia, w przypadku kawitacji akustycznej bąble rozszerzają się w fazie rozprężenia ultradźwięku, a następnie zapadają się w fazie jego kompresji. Zapadnięcie się bąbla jest procesem quasi-adiabatywnym, ponieważ między wnętrzem bąbla a otaczającą cieczą występuje znaczne przewodnictwo cieplne. W zapadającym się bąblu temperatura oraz ciśnienie wzrastają do tysięcy odpowiednio Kelvinów i barów.



Obr. 1. Schematyczne przedstawienie zjawiska kawitacji akustycznej.

Typowym reaktorem sonochemicznym jest myjka ultradźwiękowa. Najważniejszymi parametrami generowanego przez nią dźwięku są częstość oraz moc, która różni się od mocy elektrycznej myjki. Moc ultradźwięku można wyznaczyć kalorymetrycznie, mierząc wzrost temperatury cieczy poddanej dźwiękom w czasie. Używa się do tego poniższej relacji:

$$P = C_p M \frac{dT}{dt}$$

gdzie: P – moc ultradźwięków [W], M – masa cieczy [g], T – temperatura [°C lub K], t – czas [s] i C_p – ciepło właściwe cieczy [$J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1}$].

Wygodnie jest zdefiniować sprawność myjki jako stosunek mocy generowanych ultradźwięków do mocy nominalnej (P_{nom}):

$$spr = \frac{P}{P_{nom}} \cdot 100\%$$

Sonochemia to dziedzina chemii obejmująca ogół zjawisk chemicznych zachodzących podczas traktowania badanego układu ultradźwiękami. Być może najbardziej podstawową reakcją sonochemiczną jest sonoliza wody, czyli rozpad jej cząsteczki na rodniki dzięki ekstremalnym warunkom:



Tak powstałe rodniki mogą ulegać dalszym reakcjom, m. in. rekombinacji:



Sonochemia znajduje wiele zastosowań. Powstające rodniki OH^\cdot można wykorzystać do degradacji organicznych zanieczyszczeń wody - barwników, leków itp. W zależności od składu mieszaniny reakcyjnej można generować różne rodniki, co jest użyteczne w syntezie związków organicznych (np. otrzymywanie cieczy jonowych czy funkcjonalizacja fullerenów związkami organicznymi). Szerokie zastosowania sonochemii obejmują również wytwarzanie nanoproszków metali oraz chalkogenków, od prostych (np. ZnS, CdSe) do wielopierwiastkowych (np. Cu_2ZnSnS_4).

W celu ilościowego opisu wydajności użytego reaktora ultradźwiękowego wprowadza się pojęcie wydajności sonochemicznej SW [$mol \cdot W^{-1}$ lub $mol \cdot s^{-1} \cdot W^{-1}$]. Wielkość ta mówi jaka moc [$mol \cdot W^{-1}$] lub ile energii [$mol \cdot s^{-1} \cdot W^{-1}$] jest potrzebne na wytworzenie jednego mola produktu:

$$SW = \frac{Y \cdot V}{P}$$

gdzie: Y – wydajność danej reakcji [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ lub $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}^{-1}$], V – objętość reakcyjna [L], P – moc ultradźwięków [W].

Często do wyznaczenia wydajności sonochemicznej wybiera się reakcję tworzenia H_2O_2 (3). Nadtlenek wodoru można łatwo oznaczyć wykorzystując jego reakcję z anionami jodkowymi:



Powstające jony I_3^- charakteryzują się żółtą barwą roztworu, więc ich ilość może być oznaczona spektrofotometrycznie. Mimo wszystko należy pamiętać, że pojęcie wydajności sonochemicznej odnosi się do konkretnej reakcji.

2.2. Sonochemiczne otrzymywanie siarczku cyny.

Sonochemia umożliwia otrzymywanie nano- i mikroproszków półprzewodników nieorganicznych w łagodnych i przyjaznych środowisku naturalnemu warunkach, w przeciwieństwie do innych metod wykorzystujących wysokowrzące rozpuszczalniki i toksyczne materiały, takich jak metoda gorącego wtrysku czy metoda solwotermalna. Dodatkowo, zmieniając warunki syntezy sonochemicznej, można w szerokim zakresie wpływać na właściwości otrzymywanego produktu.

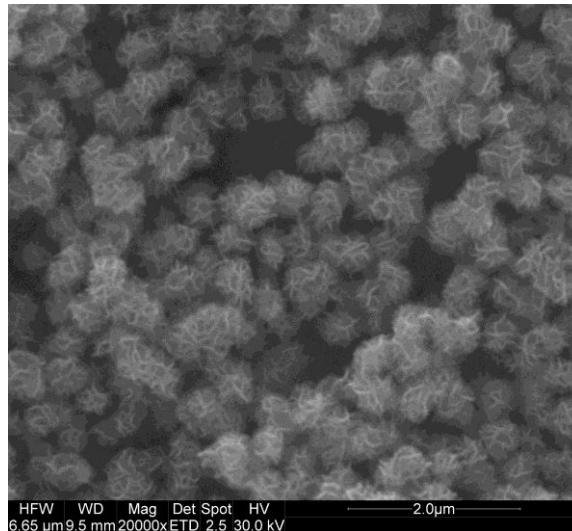
W sonochemicznym otrzymywaniu siarczku cyny można wykorzystać tioacetamid, który ulega rozpadowi zgodnie z poniższym równaniem:



Powstający siarkowodór reaguje z kationem cyny(IV) tworząc odpowiedni siarczek:



Morfologia tak otrzymanego proszku zależy od warunków syntezy – użytego rozpuszczalnika, czasu sonifikacji, użytego źródła cyny itd. Przykładowy obraz SEM mikroproszku SnS_2 pokazany jest poniżej.



Obr. 2. Przykładowy obraz SEM proszku SnS₂ otrzymanego sonochemicznie.

Istotnym parametrem półprzewodnika jest jego przerwa energetyczna, tzn. różnica energii między orbitalami LUMO i HOMO. Wartość przerwy energetycznej determinuje możliwość zastosowania danego materiału, np. w ogniwach słonecznych. Jest to wielkość dodatkowo powiązana z kolorem danego materiału – kryształy siarczku cyny(IV) charakteryzują się wartością przerwy energetycznej na poziomie ok. 2.4 eV i żółtopomarańczową barwą, podczas gdy kesteryt Cu₂ZnSnS₄ wykazuje wartość przerwy ok. 1.5 eV i barwę czarną.

Klasyczną metodą badania tzw. optycznej przerwy energetycznej jest metoda Tauc'a, która umożliwia wyznaczenie tej wielkości dla materiałów w postaci proszku lub warstwy. W metodzie tej rejestruje się widmo absorbancji (zmianę absorbancji w funkcji długości padającej na próbkę fali), a następnie zebrane dane przekształca się według poniższego równania:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g)$$

gdzie: α – liniowy współczynnik absorpcji, h – stała Plancka, ν – częstość padającej na próbkę fali elektromagnetycznej, E_g – wielkość przerwy energetycznej [eV], A – stała, n – liczba całkowita charakteryzująca rodzaj przejścia elektronowego.

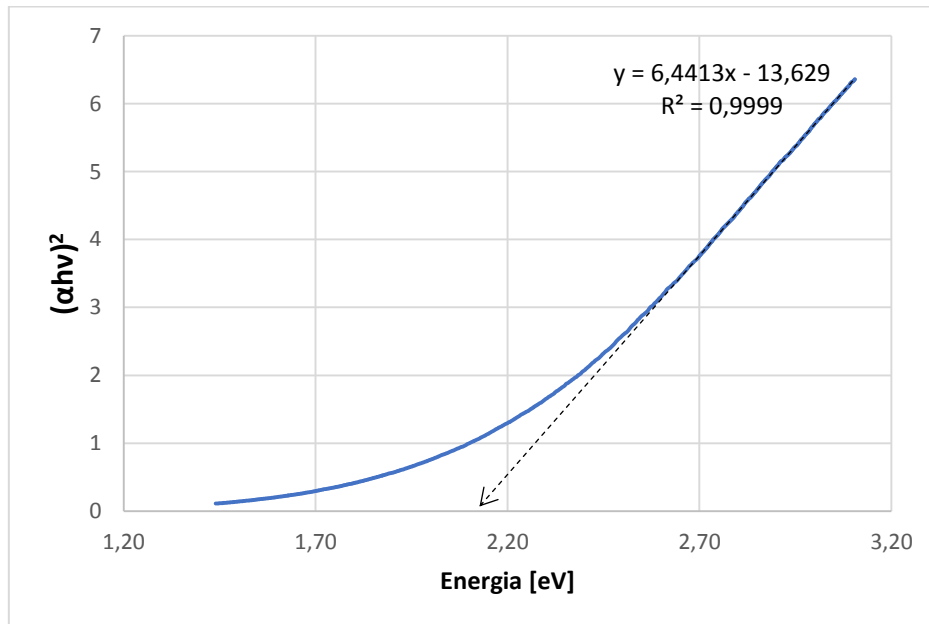
$n = \frac{1}{2}$ wiąże się z przejściem prostym dozwolonym

$n = \frac{3}{2}$ wiąże się z przejściem prostym niedozwolonym

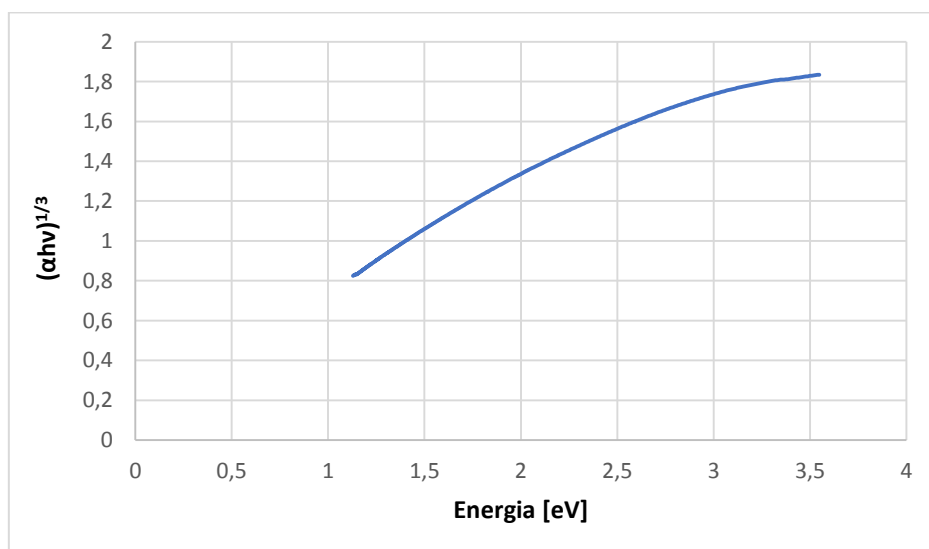
$n = 2$ wiąże się z przejściem skośnym dozwolonym

$n = 3$ wiąże się z przejściem skośnym niedozwolonym

Wartość przerwy energetycznej oraz rodzaj przejścia elektronowego można wyznaczyć wykreślając $(\alpha h\nu)^{1/n}$ w funkcji $h\nu$ (czyli energii promieniowania, wyrażonej w elektronowoltach) i ekstrapolując otrzymany wykres w zakresie liniowej zmienności (Obr. 3). Szukana wartość przerwy energetycznej jest miejscem zerowym otrzymanej w ten sposób funkcji liniowej. W przypadku proszków SnS_2 i SnS otrzymanych sonochemicznie typowo obserwuje się przejście proste dozwolone.



Obr. 3. Przykładowy wykres Tauca dla proszku SnS_2 otrzymanego sonochemicznie – wartość przerwy energetycznej wynosi 2.16 eV i odpowiada przejściu prostemu dozwolonemu.



Obr. 4. Przykładowy wykres Tauca w przypadku braku przejścia – nie można wyznaczyć wartości przerwy energetycznej.

Oczywiście tak jak inne cechy otrzymywanego proszku, również wielkość przerwy energetycznej istotnie zależy od parametrów syntezy sonochemicznej. Ponadto można ją modyfikować poprzez dodatki organiczne, które mogą się wbudowywać w cząstki proszku lub przyłączać się do jego powierzchni.

Pytania do tekstu:

1. Jakie zjawisko leży u podstaw sonochemii? Czym się ono charakteryzuje?
2. Co to jest sonoliza wody?
3. Przypuśćmy, że w reaktorze sonochemicznym działającym w trybie ciągłym ma być przeprowadzana reakcja, której wydajność sonochemiczna wynosi SW . Jak można wyznaczyć maksymalną produkcję, którą można osiągnąć w tym reaktorze? Założono wielkość produkcji X [kg/h]. Jakie wielkości są dodatkowo potrzebne, aby móc wyznaczyć objętość reaktora pozwalającą osiągnąć założoną wielkość produkcji? Jak wyznaczyć te wielkości?
4. Do czego służy metoda Tauca i na czym ona polega?

3. Przebieg ćwiczenia.

UWAGA: zaleca się przyniesienie własnego laptopa na zajęcia – umożliwi to zapisanie pomiarów bezpośrednio na sprzęcie studenta, a ponadto możliwe będzie wykonywanie części sprawozdania równoległe z przeprowadzaniem syntez. Wystarczy jeden laptop.

1. Scharakteryzowanie mocy ultradźwięków generowanych przez używaną myjkę (w tym przypadku dane zostaną udostępnione przez prowadzącego).
2. Zbadanie wydajności sonochemicznej reakcji tworzenia nadtlenu wodoru:
 - do kolbki odmierzyć określoną ilość wody destylowanej za pomocą cylindra miarowego
 - na wadze odważyć jodek potasu, a następnie umieścić go w kolbce z wodą i rozpuścić
 - kolbkę zamknąć korkiem i umieścić w myjce ultradźwiękowej
 - co określony okres czasu pobierać porcję cieczy z kolbki do kuwety i mierzyć absorbancję roztworu
3. Otrzymywanie siarczku cyny wg procedury:
 - do dwóch kolbek stożkowych odmierzyć określoną porcję etanolu za pomocą cylindra miarowego
 - na wadze odważyć odpowiednie ilości chlorków cyny i tioacetamidu
 - odważone chlorki umieścić w kolbkach z etanolem mieszając mieszaninę za pomocą mieszadła magnetycznego
 - następnie do mieszaniny dodać tioacetamid porcjami, również mieszając
 - po rozpuszczeniu tioacetamidu zamknąć obie kolbki szczelnie (!) korkami, najlepiej nieco zwilżając szlif, i umieścić je w myjce ultradźwiękowej
 - włączyć ultradźwięki na okres 100 minut
 - w trakcie reakcji pilnować, żeby kolbki się nie przewróciły oraz żeby korki nie wyskoczyły
 - po zakończeniu reakcji wyjąć kolbki z myjki, umieścić je pod wyciągiem laboratoryjnym (!) i tam je otworzyć celem usunięcia gazów poreakcyjnych
4. Otrzymywanie siarczku cyny z dodatkiem organicznym:
 - procedura jak wcześniej, jedynie dodatkowo należy odważyć odpowiedni dodatek i dodać go do kolbki po dodaniu chlorku cyny i przed dodaniem tioacetamidu
5. Zarejestrowanie widm proszków siarczku cyny bez i z dodatkami organicznymi (ten punkt można i należy wykonywać równoległe do punktów 3. oraz 4.)

UWAGA: informacja o odpowiednich ilościach reagentów oraz o dodatkach organicznych zostanie udzielona przez prowadzącego w trakcie wykonywania ćwiczenia.

W sprawozdaniu nie należy umieszczać opisu teoretycznego, należy natomiast scharakteryzować cel ćwiczenia, wyznaczyć moc ultradźwięków generowanych przez używaną myjkę (0.5 pkt), wyznaczyć wydajność sonochemiczną tworzenia nadtlenu wodoru (0.5 pkt), wyznaczyć wartości przerw energetycznych badanych proszków i typy odpowiadających przejść elektronowych (zbadać wykresy dla wszystkich możliwych wykładników; 2 pkt) oraz wyciągnąć odpowiednie wnioski (1 pkt). Proszę zadbać o estetykę sprawozdania (możliwość straty 0.5 pkt).

Zejściówka ma na celu sprawdzenie wiedzy nabytej w wyniku wykonania ćwiczenia. Pytania będą dotyczyły zagadnień opisanych we wstępie teoretycznym oraz związanych z wykonaniem sprawozdania.