

Быканова В.В., Козуб П.А., Булавин В.И., Козуб С.Н.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ (ОБЗОР)

Введение. В условиях современного мира научно-технический прогресс обуславливает необходимость в защите окружающей среды, более рациональном использовании материальных и энергетических ресурсов. Современная химическая промышленность нуждается, прежде всего, в новых, экономически оправданных и технологически простых методах очистки промышленных сточных вод и отходящих газов. Поэтому одним из наиболее перспективных путей решения вышеперечисленных проблем является применение фотокатализа на основе высокоэффективных фотокатализаторов.

На современном этапе развития науки под понятием «фотокатализатор» понимают вещества, которые способны вызывать химические превращения реагентов под воздействием квантов света [1]. Как известно, несмотря на отрицательное значение ΔG_0^{298} , многие химические реакции при комнатной температуре и нормальном давлении не протекают (например, получение водорода из воды) или осуществляются в жестких условиях (например, глубокое окисление). Поэтому применение источника облучения и фотокатализатора позволяет решить эту проблему, то есть повысить вероятность проведения тех химических реакций, которые в обычных условиях неосуществимы.

Однако, несмотря на постоянно растущее количество публикаций по данной проблематике, большинство обзоров имеет общенаучное значение и посвящено классификации и методам синтеза фотокаталитических структур вне зависимости от их функционального предназначения. Так, в работах [2, 3] проанализированы различные типы полупроводниковых фотокатализаторов в коллоидных растворах, эмульсиях и липидных везикулах. В обзоре [4] рассмотрены методы получения полупроводниковых фотокатализаторов различных редокс-процессов.

На наш взгляд, основным недостатком указанных обзоров является отсутствие областей применения фотокатализаторов для решения проблем химических технологий. Кроме того, в данных обзорах отсутствует информация о механизмах фотокаталитических превращений конкретных классов химических соединений вследствие сложности самого процесса. Поэтому в настоящей работе рассмотрены возможные варианты механизмов протекания фотокаталитических реакций, типы существующих в настоящее время фотокатализаторов, а также различные варианты промышленного применения фотокаталитических структур.

Механизмы протекания фотокаталитических реакций. Одним из наиболее известных фотокатализаторов в настоящее время является полупроводниковый титан (IV) диоксид с кристаллической модификацией анатаза. Это связано с его высокой фотокаталитической активностью, химической стабильностью, невысокой токсичностью и относительно низкой стоимостью. Фотокаталитические свойства TiO_2 обусловлены особенностями его электронной структуры, а именно существованием в нем валентной зоны и зоны проводимости. Поэтому наиболее целесообразным будет рассмотреть механизм протекания реакций под воздействием квантов света на титан (IV) диоксиде.

В процессе поглощения кванта света при облучении объемом частицы диоксида титана образуется электронная вакансия h^+ и свободный электрон e^- по следующему маршруту [5]:



которые рекомбинируют или мигрируют в теле полупроводника, частично локализуясь на дефектных структурных центрах его кристаллической решетки.

Как известно, в полупроводниковых соединениях электроны могут находиться в двух состояниях: свободном и связанном [5]. В первом случае электроны движутся по кристаллической решетке титан (IV) диоксида, которая образована катионами Ti^{4+} и анионами O^{2-} . Во втором случае, электроны, в основном, связаны с каким-либо ионом кристаллической решетки и принимают участие в образовании химических связей. Для перехода электрона из связанного состояния в свободное необходимо затратить энергию, равную величине ширины запрещенной зоны, которая для титан (IV) диоксида составляет 3,2 eV [6].

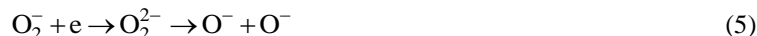
Так, на поверхности TiO_2 образуются реакционноспособные частицы – дырки. Предполагаемый механизм образования этих частиц следующий. Дырка реагирует либо с водой по реакциям [6]:





или с каким-то адсорбированным органическим (в некоторых случаях – и неорганическим) соединением.

Радикал OH^\bullet или O^\bullet также способны окислить практически любое органическое соединение. Таким образом, электрон способен взаимодействовать с кислородом согласно следующим реакциям [6]:



Кроме того, образующийся по реакции (5) пероксид-ион O_2^{2-} реагирует с протоном H^+ (реакция (2)):



В итоге, на поверхности титан (IV) диоксида образуются частицы H_2O_2 , которые являются сильным окислителем.

Описанный выше механизм протекания фотокаталитических реакций на титан (IV) диоксиде под действием квантов света можно проиллюстрировать следующей схемой (рис. 1) [6]:

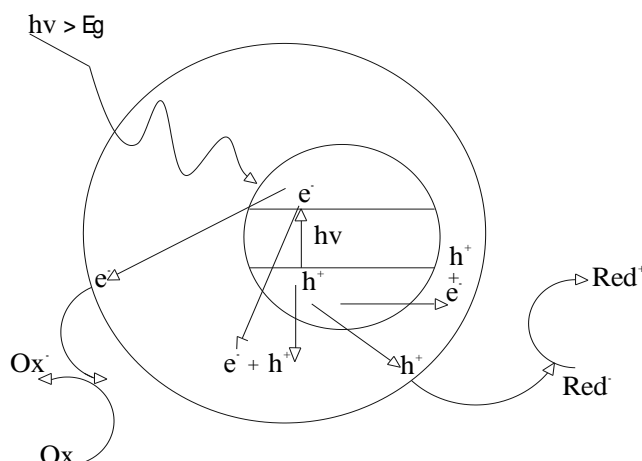


Рисунок 1 – Механизм протекания фотокаталитических реакций на титан (IV) диоксиде

Существует еще возможные варианты взаимодействия электрона e (реакции (7) и (8) [6]):



либо



Однако, согласно данным [6], механизм протекания фотокаталитических реакций по маршруту (7) и (8), может реализовываться только в водных растворах и при низких концентрациях кислорода.

Таким образом, на сегодняшний день описано несколько механизмов протекания фотокаталитических превращений, но однозначных выводов и единой модели нет. Причиной недостаточной изученности этих механизмов является то, что фотогенерирование электрических зарядов в системе фотокатализатор-адсорбат находится в динамическом равновесии с их миграцией и рекомбинацией.

Поэтому, на основании анализа литературных данных можно сделать выводы, что окончательный механизм будет определяться как условиями протекания реакций (газовая или жидкая среда), так и химической природой прекурсоров (органических или неорганических веществ).

Ввиду недостаточной изученности механизма фотокаталитических реакций, существует большое количество фотокаталитических структур, которые мало исследованы даже на лабораторном уровне. Данные о потенциальных фотокатализаторах для промышленного использования практически отсутствуют. Поэтому очевидна необходимость в исследовании и анализе тех фотокатализаторов, которые могут применяться именно для решения конкретных проблем химических технологий.

Классификация фотокатализаторов для промышленного использования. Фотокатализаторы для промышленного использования должны обладать фото- и химической стабильностью, биологической инертностью, высокой фоточувствительностью, развитой удельной, химически активной поверхностью, способностью к адсорбции реагентов под действием квантов света, а также иметь доступную сырьевую базу и невысокую стоимость [7]. Однако, как известно, главным свойством фотокатализатора является фотокаталитическая активность, которая определяется совокупностью факторов:

- тип материала, который образует фотокатализатор;
- тип кристаллической структуры частиц;
- форма частиц;
- пористость;
- концентрация поверхностных гидроксильных групп и др. [4].

Поэтому фотокаталитические структуры можно классифицировать с учетом вышеприведенных признаков. С технологической же точки зрения, наиболее целесообразной является классификация по типу твердотельного материала, который образует фотокатализатор (табл. 1).

Таблица 1 – Классификация фотокатализаторов по типу твердотельного материала [4]

| Тип материала | | Примеры | |
|----------------------------|--------------|--|---|
| Халькогениды металлов | простые | CdS, ZnS, ZnSe, In ₂ S ₃ , ZnSe, Sb ₂ S ₃ | |
| Оксиды металлов | | TiO ₂ , ZnO, CuO, BiOBr | |
| | сложные | бинарные оксидные | TiO ₂ /ZnO, TiO ₂ /SnO ₂ , TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ , CeO ₂ /TiO ₂ , TiO ₂ /Cu(OH) ₂ , SnO ₂ /ZnO, TiO ₂ /ZrO ₂ |
| | | халькогенид-оксидные | CdS/TiO ₂ , CdS/ZrO ₂ , PbS/TiO ₂ , CdSe/TiO ₂ , Bi ₂ S ₃ /TiO ₂ , WS ₂ /TiO ₂ |
| | | металл-полупроводниковые | Pt/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Au/ZnO, Ag/ZnO |
| | допированные | катионы металлов | TiO ₂ -Fe, -Co, -V, -Nb, -Zr, -Sm, -W, -Cr, -Cu, -Sn, -Ag, -Ta, -Ce |
| | | атомы неметаллов | TiO ₂ -N, -S, -C, -Cl |
| Металлатные полупроводники | | SrTiO ₃ , ZrTiO ₄ , K ₄ Nb ₆ O ₁₇ , Bi ₃ WO ₆ , NiTiO ₃ | |

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, большинство применяемых в качестве фотокатализаторов материалов относятся к переходным d-элементам, в атомах которых заполняются орбитали предвнешнего слоя: кадмий, цинк, титан, медь, железо, цирконий, вольфрам, платина, палладий, золото, серебро, кобальт, ванадий, ниобий, хром, медь, тантал, никель. Также достаточно широко в качестве составляющих материалов для получения фотокатализаторов применяются p-элементы, валентными электронами и орбиталями которых являются внешние слои атома: селен, индий, висмут, бром, олово, свинец, а также углерод, азот, хлор, сера и кислород. Реже всего для изготовления фотокатализаторов используют s-элементы (стронций, калий) и f-элементы (церий, самарий).

По типу кристаллической структуры частиц твердотельные фотокатализаторы делят на порошкообразные и пленочные [4].

Порошкообразные фотокатализаторы в промышленных масштабах используются в виде суспензий в воде и других растворителях. Методы их получения относительно просты и состоят из двух стадий: непосредственный синтез порошка и дальнейшая его компоновка.

Пленочные фотокатализаторы имеют значительные преимущества по сравнению с порошкообразными с точки зрения организации технологического процесса, особенно при фотокаталитическом окислении летучих токсических соединений. Однако такие фотокатализаторы в промышленных условиях практически не используются вследствие недостаточной их изученности.

Особую роль при получении пленочных фотокатализаторов также играет материал подложки, поскольку он может сказываться на фотокаталитической активности. В качестве подложек используют оптическое волокно, стекло, кварц, различные металлы, оксиды и т.д.

Области промышленного применения фотокатализаторов. Среди публикаций, касающихся фотокатализа, можно выделить ряд статей, имеющих прикладное значение и посвященных применению синтезированных фотокаталитических структур [4, 8]. К основным направлениям применения фотокатализаторов в производстве относят: экологическую очистку канализационных и промышленных сточных вод, промышленных газовых выбросов, получение водорода из различного водородсодержащего сырья, получение углерод (II) оксида в производстве метанола, разработку фотокаталитических преобразователей солнечной энергии.

Существует фотокаталитическая очистка промышленных сточных вод от неорганических загрязнителей – цианид- и сульфит-ионы, ртуть Hg^{2+} , хром Cr^{6+} [9, 10]. Характерной особенностью данного вида очистки является перевод загрязнителей в менее токсичные формы.

Фотокаталитическая очистка воды от таких органических загрязнителей, таких, как хлорсодержащие соединения, фенолы, различные красители, уксусная кислота, 4-нитрофенол, изопропанол [11–13] и др., имеет основное преимущество – в процессе окисления на фотокатализаторе все органические примеси подвергаются полной деструкции с образованием минеральных кислот. Таким образом, образуются безопасные для окружающей среды вещества. Однако следует отметить, что большинство исследований, несмотря на свой прикладной характер, проведены только в лабораторных условиях, хотя имеются некоторые данные [14] о полупромышленных испытаниях устройств очистки и обеззараживания воды с использованием фотокатализаторов.

В работах [15, 16] описана также фотокаталитическая очистка воздуха от различных органических загрязнителей: толуола, трихлорэтилена, ацетона, формальдегида и др. Этот метод позволяет очищать воздух от указанных выше загрязнителей, как в производственных, так и в жилых помещениях. На сегодняшний день существуют данные и отечественных, и зарубежных исследователей о разработках опытных образцов фотокаталитических очистителей воздуха, часть из которых уже запущена в серийное производство и успешно реализуется в условиях современного рынка.

Особняком стоит проблема фотокаталитической очистки воздуха от выбросов дизельных двигателей. В данном направлении ведутся комплексные лабораторные исследования по изучению возможности нейтрализации углерод (II) оксида, углеводородов и оксидов азота в выхлопных газах с помощью различных фотокатализаторов [17, 18]. На сегодняшний день в промышленности применяются обычные каталитические конверторы [17]. Однако они имеют существенные недостатки, а именно: низкую степень очистки, высокие капиталовложения и др.

Одной из важнейших областей промышленного применения фотокатализаторов является получение водорода из воды путем разложения под действием излучения в видимой области спектра. Ряд исследований [19, 20], посвященный поискам новых, возобновляемых энергоносителей, являющихся альтернативой углю, бензину, природному газу и другим видам топлива, предлагает использовать водород, выделенный по указанной выше методике. В данное время эта тематика успешно разрабатывается на стадии лабораторных исследований, позволяющих в перспективе перейти на производство водорода в больших масштабах.

Существуют и публикации [21], посвященные получению водорода из метана. Такой метод может получить широкое применение в промышленных масштабах, Однако на сегодняшний день большая часть публикаций посвящена получению водорода в непромышленных условиях.

Перспективными направлениями в этой же области являются выделение водорода из раствора сульфида натрия [22], водно-спиртовых смесей [23], однако данные разработки выполнены также в лабораторных условиях.

Выводы. Фотокатализ в настоящее время представляет собой быстро развивающуюся область науки, которая в рамках постоянно растущего научно-технического прогресса может способствовать решению многих экологических и энергетических проблем. На основании проведенного анализа можно сделать выводы, что применение различных фотокатализаторов для решения проблем современной промышленности является актуальной прикладной задачей. Для этого необходимо активно исследовать фотофизические свойства тех материалов и композиций, на основе которых можно получить эффективные, каталитически активные фотокатализаторы.

На сегодняшний день имеются противоречивые данные о механизмах протекания фотокаталитических реакций, причем исследованы, в основном, титановые фотокатализаторы. Механизмы протекания реакций на других фотокатализаторах не изучены. Кроме того, особое внимание в дальнейших исследованиях необходимо уделить получению пленочных фотокатализаторов, как наиболее перспективных для промышленного использования, а именно материалам для самих фотокатализаторов, подложкам, методам нанесения и закрепления катализирующих веществ на носителях.

Литература

1. Воронцов А.В. Фотокаталитические превращения органических соединений серы и H_2S // Успехи химии. – 2008. – № 77 (10). – С. 973–991.
2. Стрюк А.П., Крюков А.И., Кучмий С.Я. Нанопотокатализ: физико-химические аспекты формирования коллоидных полупроводниковых фотокатализаторов // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – № 15. – С. 215–245.
3. Shchukin D.G., Sviridov D.V. Photocatalytic processes in spatially-confined micro- and nanoreactors // J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews. – 2006. – № 7 (1). – P. 23–39.
4. Стрюк А.П., Крюков А.И., Кучмий С.Я. Получение и применение в нанопотокатализе твердотельных полупроводниковых материалов с размерными эффектами // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2010. – № 8 (1). – С. 1–78.
5. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis // J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews. – 2000. – № 1. – P. 1–21.
6. Jović F., Tomašić V. Heterogena fotokataliza: osnove i primjena za obradu onečišćenog zraka // Kem. Ind. – 2011. – № 60 (7–8). – P. 387–403.
7. Colmenares J.C., Luque R., Campelo J.M., Colmenares F. Nanostructured Photocatalysts and Their Applications in the Photocatalytic Transformation of Lignocellulosic Biomass: An Overview // Materials. – 2009. – № 2. – P. 2228–2258.
8. Mills A., Lee S.-K., A web-based overview of semiconductor photochemistry-based current commercial applications // J. Photochem. Photobiol. – 2002. – № 152. – P. 233–247.
9. Vinu R., Madras G. Kinetics of simultaneous photocatalytic degradation of phenolic compounds and reduction of metal ions with nano- TiO_2 // Env. Sci. Technol. – 2008. – № 42. – P. 913–919.
10. Jeon S.H., Eom Y., Lee T.G. Photocatalytic oxidation of gas-phase elemental mercury by nanotitanosilicate fibers // Chemosphere. – 2008. – № 71. – P. 969–974.
11. Di Paola A., García-López E., Marcì G., Palmisano L. A survey of photocatalytic materials for environmental remediation // Journal of Hazardous Materials. – 2012. – № 211–212. – P. 3–29.
12. Shen X., Zhu L., Wang N., Tang H. Molecular imprinting for removing highly toxic organic pollutants // Chem. Commun. – 2012. – № 48. – P. 788–789.
13. Wu D., Xiao B., Liu N., Xiao Y. One step from ZnO rod to ZnS porous tube // Mater. Sci. And Engin. B. – 2010. – № 3. – P. 195–200.
14. Савинов Е.Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // СОЖ. – 2000. – № 11. – С. 52–56.
15. Mills A., O'Rourke C. Photocatalytic oxidation of toluene in an NMR tube // J. of Photochem. and Photobiol. A. – 2012. – № 233. – P. 34–39.
16. Cojocar V., Neațu S., Sacaliuc-Pârvolescu E., Lévy F.. Influence of gold particle size on the photocatalytic activity for acetone oxidation of Au/ TiO_2 catalysts prepared by dc-magnetron sputtering // Appl. Catal. B. – 2011. – № 107. – P. 140–149.
17. Коршовец И.К., Веденяпин А.А., Веденяпина М.Д. Фундаментальные и прикладные химические проблемы охраны окружающей среды в разработках Российской академии наук // Инженерная экология. – 2008. – № 6. – P. 4–56.
18. Ballari M.M., Hunger M., Hüsken G., Brouwers H.J.H. NO_x photocatalytic degradation employing concrete pavement containing titanium dioxide // Appl. Catal. B. – 2010. – № 95. – P. 245–254.
19. Ni M., Leung M.K.H., Sumathy K., Leung D.Y.C. A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO_2 for hydrogen production // Renewable Sust. Energy Rev. – 2006. – № 11. – P. 401–425.
20. Lu X.-H., Xie S.-L., Zhai T., Zhao Y.-F. Monodisperse CeO_2/CdS heterostructured spheres: one-pot synthesis and enhanced photocatalytic hydrogen activity // RSC Advances. – 2011. – № 1. – P. 1207–1210.

21. Yuliati L., Hamajima T., Hattori T., Yoshida H. Highly dispersed Ce(III) species on silica and alumina as new photocatalysts for non-oxidative direct methane coupling // Chem. Commun. – 2005. – № 111. – P. 4824–4826.

22. Lu X.-J., Fu W.-F., Chang H.-X., Zhang H. Hydrogen evolution from water using semiconductor nanoparticle/grapheme composite photocatalysts without noble metals // J. Mater. Chem. – 2012. – № 22. – P. 1539–1546.

23. Strataki N., Bekiari V., Kondarides D.I., Lianos P. Hydrogen production by photocatalytic alcohol reforming employing highly efficient nanocrystalline titania films // Appl. Catal. – 2007. – № 77. – P. 184–189.

УДК 66.094.37

Биканова В.В., Козуб П.А., Булавін В.І., Козуб С.М.

ТЕХНОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ФОТОКАТАЛІЗАТОРІВ У ВИРОБНИЦТВІ (ОГЛЯД)

Розглянуто основні проблеми використання фотокаталізаторів для рішення різноманітних проблем хімічних технологій. Проаналізовано передбачені механізми перебігу фотокаталітичних реакцій на титан (IV) диоксиді. Запропоновано класифікацію фотокаталізаторів за типом тврдотільного матеріалу. Встановлено та проаналізовано загальні напрямки промислового використання фотокаталізаторів.

Bykanova V.V., Kozub P.A., Bulavin V.I., Kozub S.N.

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF THE APPLICATION OF PHOTOCATALYSTS IN THE INDUSTRY (THE OVERVIEW)

The main problems of the application of photocatalysts for decision of the different problems of chemical technologies are considered. The supposed mechanisms of photocatalytic reactions behavior on a titanium (IV) dioxide are analyzed. The classification of photocatalysts on the type of solid-state materials is offered. The basic areas of industrial applications of photocatalysts are installed and analyzed.