

ЛЕКЦІЯ 9

ФОТОКАТАЛІЗАТОРИ ТА ФОТОКАТАЛІТИЧНІ МЕТОДИ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ТА ПОВІТРЯ

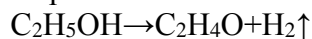
ПЛАН

Вступ

1. Принцип дії TiO_2 як фотокаталізатора
 2. Ефективність дії фотокаталізатора
 3. Практичне використання TiO_2 як фотокаталізатора
 - 3.1. Очистка повітря від органічних сумішей
 - 3.2. Самоочищуюче скло
 - 3.3. Незапотіваючі дзеркала і скла
 - 3.4. Використання фотокаталізатора для очищення води від органічних домішок
- Висновок
Список використаних джерел інформації

ВСТУП

На сучасному етапі розвитку науки фотокаталіз визначають як «зміна швидкості або порушення хімічних реакцій під дією світла в присутності речовин (фотокаталізаторів), які поглинають кванти світла і беруть участь в хімічних перетвореннях реагентів реакції, багаторазово вступаючи з ними в проміжні взаємодії та регенерують свій хімічний склад після кожного циклу таких взаємодій». Розглянемо це визначення на прикладі реакції дегідрування етилового спирту у водних розчинах:



При кімнатній температурі ця реакція не йде. Вона може йти під дією світла з довжиною хвилі менше 205 нм, яка відповідає межі поглинання етанолу. Але це жорсткий ультрафіолет, який практично відсутній в сонячному спектрі, досягаючи поверхні Землі. У присутності фотокаталізаторів, наприклад гетерополікислот 12-го ряду типу $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ або дрібнодисперсного TiO_2 , ця реакція йде з високим квантовим виходом під дією світла, відповідного спектру поглинання гетерополікислоти ($\lambda < 350$ нм) або TiO_2 ($\lambda < 400$ нм). А світла з такими довжинами хвиль багато в сонячному спектрі. І таким чином, в даному випадку фотокаталізатори збуджують хімічну реакцію або, як кажуть, розширюють спектр дії системи, тобто область довжин хвиль світла, при опроміненні яким йде реакція.

Фотокаталіз грає найважливішу роль в живій природі. Процес фотосинтезу, що забезпечує життя на Землі, називається фотокаталітичний. У процесах очищення води і повітря від органічних домішок в якості фотокаталізатора використовують виключно TiO_2 .

1. ПРИНЦИП ДІЇ TiO_2 ЯК КАТАЛІЗАТОРА

TiO_2 - напівпровідникова сполука. Згідно сучасних уявлень, в таких сполуках електрони можуть знаходитися в двох станах: вільному і зв'язаному. У першому стані електрони рухаються по кристалічній решітці, утвореної катіонами Ti^{4+} і аніонами O^{2-} . У другому стані - електрони пов'язані з якимось іоном кристалічної решітки і беруть участь в утворенні хімічного зв'язку. Для переходу електрона з зв'язаного стану у вільний необхідно затратити енергію не менше 3,2 еВ. Ця енергія може бути доставлена квантами світла з довжиною хвилі $\lambda < 390$ нм. Таким чином, при поглинанні світла в об'ємі частинок TiO_2 появляється вільний електрон і електронна вакансія (у фізиці напівпровідників така електронна вакансія називається діркою).

Електрон і дірка - досить рухливі утворення, і, рухаючись в частині напівпровідника, частина з них рекомбінує, а частина виходить на поверхню і захоплюється нею. Схематично процеси, що проходять на поверхні TiO_2 , зображені на рис. 1.

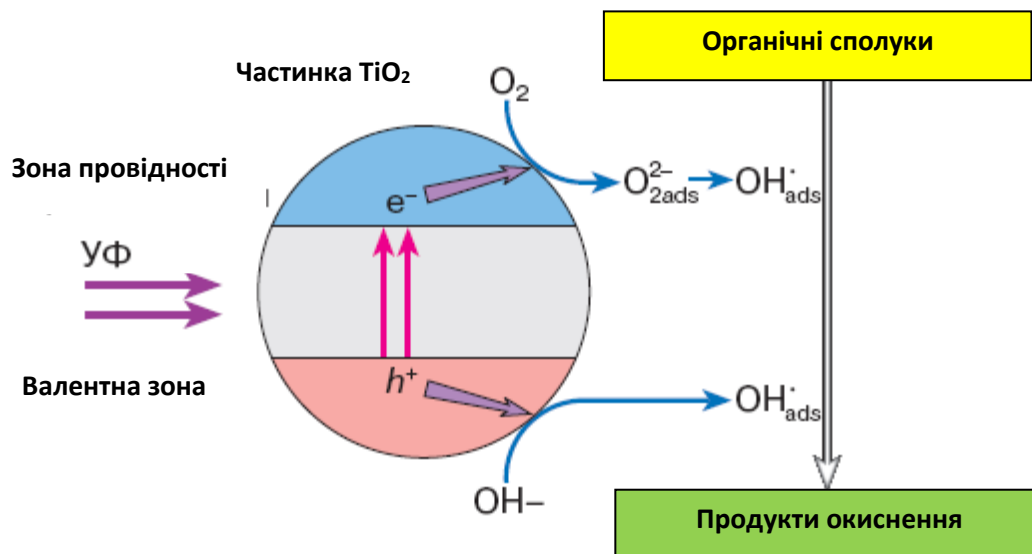
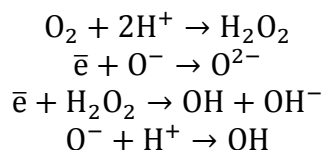
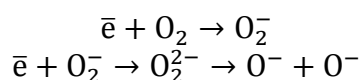
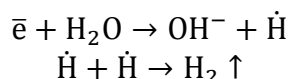
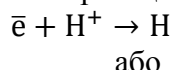


Рис.1. Схематичне зображення процесів, які проходять на напівпровідниковій частинці.

Захоплені поверхнею електрон і дірка є цілком конкретними хімічними частинками. Наприклад, електрон - це, ймовірно, Ti^{3+} на поверхні, а дірка (електронна вакансія) локалізується на гратчастому поверхневому кисні, утворюючи O^- . Вони надзвичайно реакційноздатні. У термінах окисно-відновних потенціалів реакційна здатність електрона і дірки на поверхні TiO_2 характеризується наступними величинами: потенціал електрона $\sim -0,1$ В, потенціал дірки $\sim +3$. В відношенні до нормального водневого електрода. Іншими словами, електрон здатний реагувати з киснем, утворюючи послідовність реакцій:

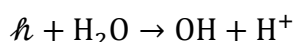


При цьому можуть утворюватись такі сильні окисники, як O^- та OH^- - радикал. Другим можливим проходженням реакції електрона є реакції:

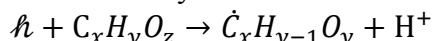


На другому етапі реалізується тільки у водних розчинах і при низьких концентраціях кисню. Основним каналом зникнення електрону є реакція з киснем.

Дірка реагує або з водою



або з будь-якою осорбованою органічною сполукою



O^- та OH^- - радикал також здатні окислювати будь-які органічні сполуки. І таким чином, поверхня TiO_2 під світлом становиться сильним окисником.

2. ЕФЕКТИВНІСТЬ ДІЇ ФОТОКАТАЛІЗАТОРА

Ефективність фотокаталізатора визначається квантовим виходом реакції і спектром дії фотокаталізатора. Квантовий вихід фотореакції є віношення числа молекул продукту до числа поглинутих квантів світла. Для напівпровідникових частинок як фотокаталізаторів зазвичай розглядають кілька стадій процесу: а) поглинання світла - утворення електрон-діркових пар, б) дифузія електронів і дірок до поверхні напівпровідника, в) об'ємна рекомбінація електронів і дірок, г) поверхнева рекомбінація електронів і дірок, д) корисні реакції електронів і дірок з адсорбованими молекулами.

Квантовий вихід реакції Φ можна представити таким чином:

$$\Phi = \eta_i \eta_r$$

де η_i - частка носіїв струму, які досягли поверхні, η_r - частка носіїв струму, які досягли поверхні і вступили в корисну реакцію (уникли поверхні рекомбінації).

Для обчислення η_i необхідно використовувати рівняння, що описують рух хаотичних частинок. У найзагальнішому випадку згадані рівняння досить складні і не мають рішення в квадратурі. Однак в простих випадках, коли частинки можна вважати сферичними, в їх обсязі відсутні електричні поля і швидкості процесів рекомбінації і корисної реакції лінійні за концентраціями електронів і дірок, рішення отримані. Незважаючи на спрощення, ці рішення дають ясне якісне розуміння основних закономірностей обговорюваних процесів. У тому числі, якщо розмір частки стає рівною або менше довжини вільного пробігу носія струму, то η_i наближається до одиниці.

З експерименту відомо, що для частинок TiO_2 з радіусом $r_0 \sim 25 \text{ \AA}$ всі носії струму виходять на поверхню. Однак на практиці не завжди самими активними є порошки TiO_2 з дрібними частинками. Це можна пояснити аналізуючи фактор η_r :

$$\eta_r = \frac{V_r}{V_{sr} + V_r}$$

Тут V_{sr} - швидкість поверхневої рекомбінації, V_r - швидкість корисної реакції. Фактор η_r може вносити визначальний внесок в Φ .

Обидві швидкості V_{sr} і V_r можуть помітно змінюватися в залежності від структури поверхні, тобто від будови і енергетичних центрів адсорбції та захоплення носіїв струму. У свою чергу, згадані властивості поверхні залежать від кристалічної структури зразка (для TiO_2 найбільш поширені дві кристалічні модифікації - рутил і анатаз), методу синтезу, подальшої процедури обробки і т.д. або, як кажуть, від передісторії зразка.

На жаль, на цей момент немає надійних кореляцій, що пов'язують активність з будь-якою властивістю поверхні. З практики відомо, що найбільше фотокаталітичною активністю володіють зразки TiO_2 з кристалічною модифікацією анатаза і не містять великої кількості домішок. І приготування активного TiO_2 - предмет досвіду. Проте практично всі, хто займається прикладним фотокаталізом, мають оригінали методики синтезу високоактивного TiO_2 . А зразки серії Degussa P-25 і Hombikat UV-100 є продуктами крупно тоннажного виробництва, високоактивні як фотокаталізатори і недорогі. Це дає можливість використовувати фотокаталіз на TiO_2 в практиці.

З наукової точки зору дослідження природи фотокаталітичного ефекту, механізму дії фотокаталізаторів надзвичайно цікаво. У 1998 році щомісячно виходило близько 150 публікацій, присвячених фотокаталізу. Крім чисто прикладних робіт зростає число публікацій, в яких повідомляється про дослідження фотокаталітичних процесів різними фізичними методами *in situ*. Найбільш плідні тут методи ЕПР (електронного парамагнітного резонансу)- і ІЧ (інфрачервоної) -спектроскопії, які дозволяють реєструвати проміжні продукти перетворення органічних сполук на поверхні TiO_2 і в деяких випадках ідентифікувати захоплення електрону і дірки. Однак до цього часу неможливо відповісти на питання, чому близькі за властивостями (близький розмір часток, однакова кристалічна модифікація) зразки TiO_2 можуть сильно відрізнятися за фотокаталітичною активністю.

3. ПРАКТИЧНЕ ЗАСТОСУВАННЯ TiO_2 ЯК КАТАЛІЗАТОРА

3.1. Очистка повітря від органічних сумішей

До справжнього моменту вже показано, що на поверхні TiO_2 можуть бути окиснені (мінералізовані) до CO_2 і H_2O практично будь-які органічні сполуки. Якщо до складу сполук входять азот або атоми галогену X , то в продуктах реакції будуть спостерігатися HNO_3 і HX . Єдиним відомим прикладом сполуки, яка не піддається на поверхні TiO_2 окиснення під дією світла, є тетрахлорметан, але вже трихлоретилен руйнується на TiO_2 під дією світла з квантовим виходом, що перевищує одиницю. Це пов'язано з тим, що на поверхні TiO_2 може утворитись атомарний Cl , який, десорбується з поверхні, стимулює ланцюговий процес розкладання вихідного трихлоретилена.

На практиці будь-який фотокаталітичний очищувач повітря включає в себе пористий носій з нанесеним TiO_2 , який опромінюється світлом і через який продувається повітря. Так, на рис. 2 показано пристрій побутового фотокаталітичного очищувача повітря, розробленого Інформаційно-технологічного інституту (Москва) та Інститутом каталізу Сибірського відділення РАН.

Органічні молекули з потоку адсорбуються на поверхні фотокаталізатора, нанесеного на пористе скло (фотокаталітичний фільтр), і окиснюються до вуглекислого газу і води під дією світла від УФ-лампи. Ефективність дії такого приладу демонструється наступним досвідом. Очищувач поміщують в замкнутий об'єм (близько 190 л), туди ж добавляють ацетон. Спостереження ведуть за втрати ацетону і накопичення CO_2 . Кінетичні криві цього процесу представлені на рис. 3.

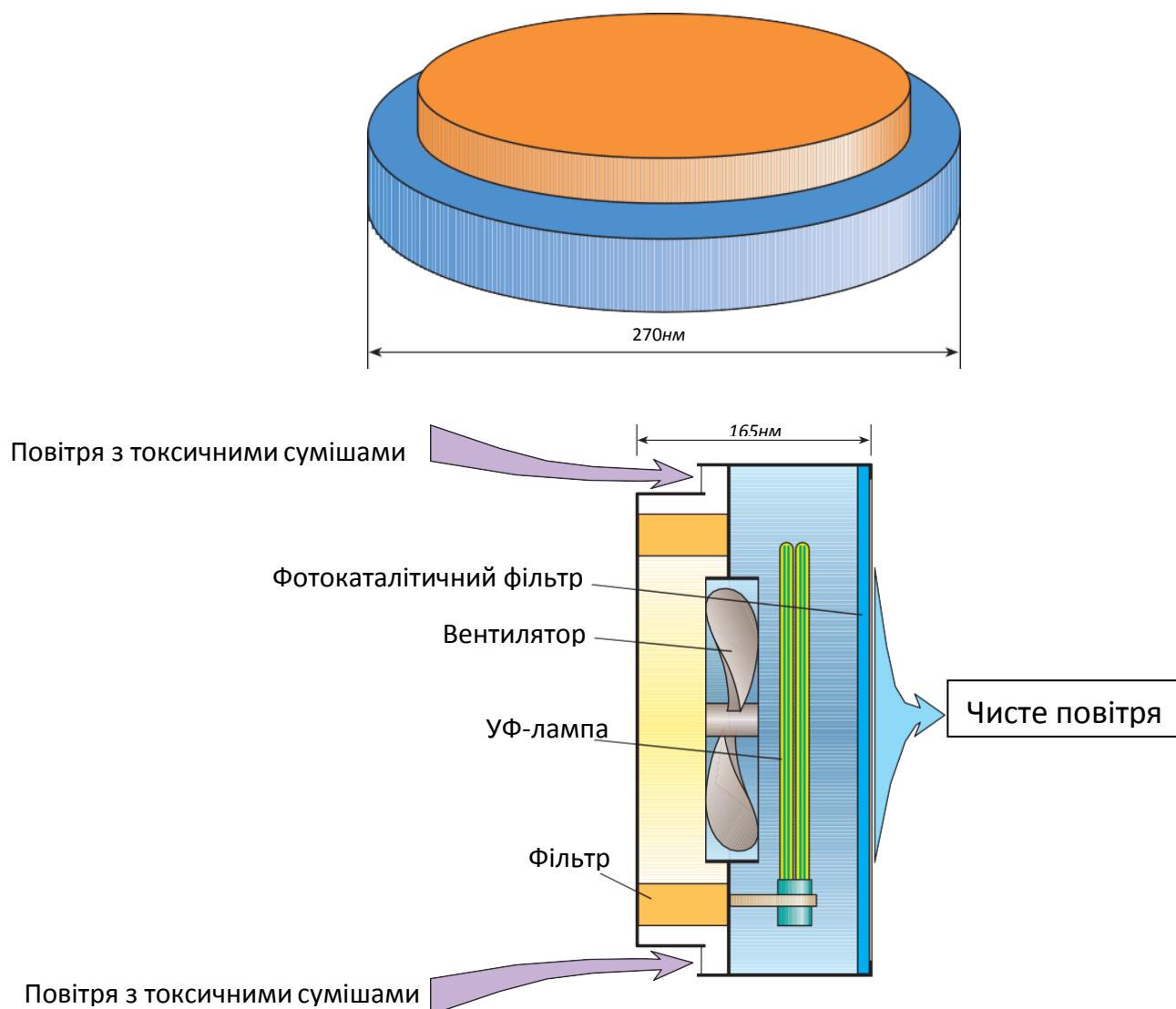


Рис.2. Фотокаталітичний очищувач повітря

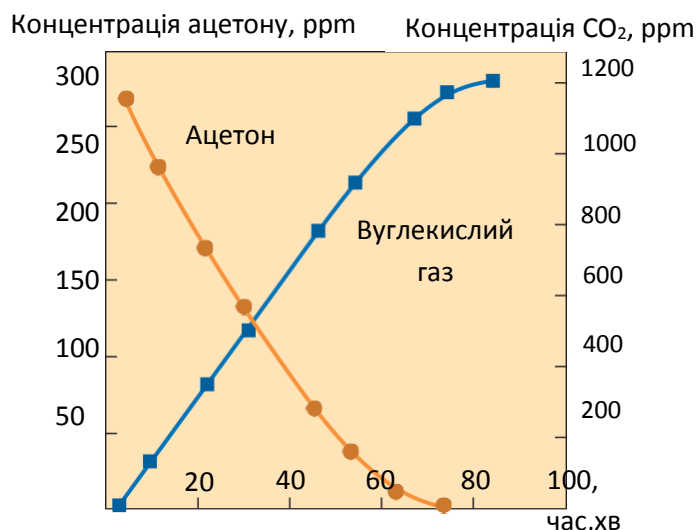


Рис.3. Кінетичні криві використання ацетону і накопичення CO₂ в закритому об'ємі 190 л з фото реактором, аналогічним зображеному на рис.2.

Фактично фотокаталіз дає унікальну можливість глибоко окиснювати органічні сполуки в м'яких умовах, а простота самих пристроїв дозволяє сподіватися на прекрасні перспективи використання фотокаталізу на практиці. В даний час до широкого випуску фотокаталітичних очищувачів повітря приступили такі відомі фірми, як "Toshiba", "Sharp", "TOTO".

Крім описаних пристроїв можна використовувати активний TiO₂ і для покриття стін приміщень. У цьому випадку вся поверхня приміщення працює як очищувач повітря. На поверхні TiO₂ під дією світла не тільки руйнуються органічні молекули, а й гинуть шкідливі мікроорганізми, навіть володіють високим опором до ультрафіолету.

3.2. Самоочищує скло

TiO₂ - сполука, прозора для видимого світла, тому тонкі плівки з TiO₂, нанесені на скло, не помітні для ока. А саме скло, покрите такою плівкою, здатне самоочищатися під дією світла від органічних забруднень за рахунок фотокаталітичного процесу окиснення.

Під дією природного світла або світла від ламп денного світла за 1 год на поверхні може руйнуватися шар товщиною 60 Å таких органічних сполук, як, наприклад, жирні кислоти, що виділяються при смаженні продуктів. Випуск такого скла буде впроваджений найближчим часом.

3.3. Незапотіваючі дзеркала і скло

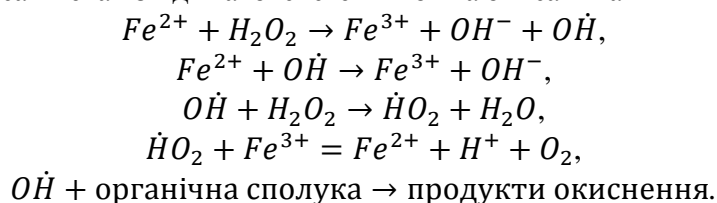
Запотівання скла пов'язане з поганою змочуваністю поверхні, тобто утворенням на поверхні шару дрібних крапельок води, які розсіюють світло. Поверхня скла або дзеркала найчастіше погано змочується через забруднення органічними речовинами, які попадають на них з повітря або при торканні, наприклад, руками. Тонка прозора плівка фотоактивного TiO₂ під дією світла руйнує органічні забруднювачі, поверхня добре змочується, і вода, що потрапляє на таку поверхню, не збирається в крапельки, а розтікається по поверхні, а потім випаровується. Було приготовлено дзеркало, рівно половина якого була покрита плівкою TiO₂. Оком наявність такої плівки виявити неможливо. Було цікаво спостерігати, як з однієї половини дзеркала запотівання зникає протягом секунди, а на другій половині довго зберігається, якщо подихати на це охолоджене дзеркало. Ймовірно, випуск таких дзеркал і скла також буде освоєний в найближчому майбутньому.

3.4. Використання фотокаталізатора для очищення води від органічних домішок

Так само, як і в повітрі, у воді органічні домішки, потрапивши на поверхню частинки TiO_2 , можуть бути окиснені до CO_2 і H_2O . До теперішнього часу показано, що в опромінюваних суспензіях TiO_2 цього процесу підпадають практично будь-які органічні сполуки. Однак, як правило, характерний час повного окиснення складають кілька годин, це частково пов'язано з істотно більш повільної дифузії органічних молекул у воді, ніж в повітрі. Типовий коефіцієнт дифузії в воді становить близько $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, що принаймні на чотири порядки менше, ніж в повітрі при нормальних умовах. З цієї причини проточні реактори з нанесеним TiO_2 малоефективні. Використання суспензії TiO_2 технологічно вважається не зовсім зручним, так як вимагає наступне видалення TiO_2 з потоку. В принципі ці проблеми вирішуються, проте до тепер невідомі приклади практичного використання проточних фотокаталітичних реакторів з гетерогенним каталізатором з TiO_2 .

Найбільш перспективне використання TiO_2 для очищення стічних вод в накопичуваних резервуарах і відстійниках. Показано, що пестициди, які використовуються в сільському господарстві, в водоймах руйнуються протягом кількох місяців. Додавання невеликих кількостей нешкідливого TiO_2 дозволяє скоротити цей час до декількох днів без використання штучних джерел світла, так як процес йде під дією сонячного світла.

Існуючі проточні реактори для очищення води від органічних домішок використовують гомогенні фотокаталізатори типу солей заліза, при цьому в воду додається і окислювач – гідроген пероксид. У загальних рисах механізм дії такої системи можна описати таким чином:



Розчин гідроген пероксиду і солі заліза називають реагентом Фентона. Як видно, в ході процесу розкладу гідроген пероксиду утворюється $\text{OH}\cdot$ -радикал, який є найсильнішим окиснювачем. Ця частинка і відповідальна за окиснення органічних сполук в розчині. Під дією світла швидкість процесу окиснення може збільшитися в десятки і навіть сотні разів; система носить назву "Фото-Фентон". І хоча механізм дії світла ще остаточно не зрозумілий, система вже знайшла практичне застосування через простоту, високу ефективність і економічність. Зокрема, технологічне обладнання для очістки стічних вод за методом "Фото-Фентон" поставляється фірмою "Calgon Carbon Oxidation Technologies", USA.

ВИСНОВОК

Фотокаталітичні технології очищення води і повітря знаходяться ще на порозі широкого практичного використання. Безсумнівно, що вони будуть здійснюватись, але і зараз вже зрозумілі гідності, обумовленні їх привабливістю і перспективами. Це простота, економічність, можливість використання сонячного світла. Останнє вкрай важливо для майбутнього, коли енергозберігаючі технології, безперечно матимуть перевагу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Пармон В.Н. Фотокатализ: Вопросы терминологии // Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Ред. К.И. Замараев, В.Н. Пармон. Новосибирск: Наука, 1991. С. 7–17.
2. Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air / Ed. by D.F. Ollis, H. Al-Ekabi. Elsevier, 1993.