

Одержання водню, метану та метанолу за участю фотокаталізаторів та сонячного випромінювання

План лекції:

- 1. Одержання водню фотолізом води.**
- 2. Фотокаталітична деструкція органічних речовин.**
- 3. Фотокаталітичний синтез метану та метанолу.**

Зміст лекції

1. Одержання водню розкладом води на поверхні фотокаталізатора

Одним із основних показників, який визначає рівень розвитку суспільства, є його енергоозброєність, враховуючи, що потреба людства в енергії подвоюються кожні 10-15 років. Так, для прикладу, трьохкратне зростання населення США в ХХ столітті, супроводжувалось десятикратним підвищенням споживання енергії.

Сучасна енергетика більше як на 90% базується на використанні горючих копалин – нафти, газу, вугілля, запаси яких на планеті обмежені і будуть через деякий час вичерпані. Це змушує, з однієї сторони, економити паливо, а з другої сторони – вишукувати нові джерела енергії і отримувати на їх основі синтетичне паливо. Слід звертати увагу й на те, що всезростаючі проблеми людства пов'язані з захистом оточуючого середовища від хімічного, радіаційного і теплового забруднення, визначають жорсткі вимоги щодо екологічної чистоти синтетичного палива процесів його одержання.

За даними провідних науковців, одним із найбільш перспективним видом синтетичного палива в ХХІ столітті є молекулярний водень. Серед його переваг можна виділити:

- 1) високу енергоємність: в розрахунку на одиницю маси водень перевищує всі види палива: природний газ в 2,6 рази, нафту в 3,3 рази, деревину в 8,3 рази;
- 2) хіміко-екологічну чистоту: одним продуктом його окиснення є вода;
- 3) невичерпні запаси води як дешевої сировини, яка містить більше 10 мас.% водню;
- 4) можливість використання паливних елементів: ККД сучасних паливних елементів становить ~ 80%, тоді як дизельних моторів $\leq 30\%$.

Перепорою застосування водню як синтетичного палива є його висока вартість. На цю пору, не зважаючи на всі переваги водню як палива,

принциповим залишається питання звідкіля взяти енергію для одержання водню з води. В основному розглядаються три альтернативні джерела: термоядерна, атомна і сонячна енергія.

Використання термоядерної і атомної енергії обумовлює проблему теплового забруднення середовища. За даними академіка Н.Н. Семенова, перегрів Землі на 3-4⁰С може привести до глобальної негативної зміни клімату. У зв'язку з цим сонячна енергія є єдиним найбільш екологічно чистим джерелом енергії. Виникає питання: чи здатна енергетика, основана на використанні сонячного випромінювання, забезпечити енергетичну потребу людства?

Річне споживання енергії людством за рахунок всіх джерел енергії в даний час становить $\sim 10^{17}$ ккал. Порівняння цієї величини із потоком сонячної енергії, що поглинається Землею ($\sim 8 \cdot 10^{20}$ ккал/рік), можна дійти висновку, що резерви сонячної енергії значно перевищують не тільки сучасні, але й майбутні енергетичні потреби людства.

У зв'язку з великим резервом і екологічною чистотою в останні роки все більш популярною стає концепція сонячно-водневої енергетики, основаної на конверсії сонячної енергії в хімічну, в результаті розкладу води, з використанням сонячної енергії як первинного джерела. Схема такої ідеальної водневої енергетики, що включає фоторозклад води з наступним транспортом і перетворення водневого палива в електричну форму енергії, показана на рис.1.

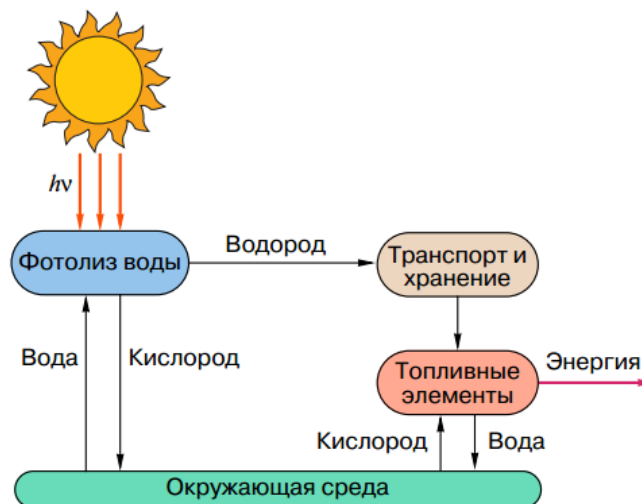


Рис. 1. Фотолізний цикл водневої енергетики

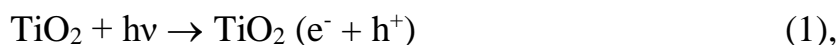
На даний час запропоновано декілька основних шляхів розкладу води під дією сонячного випромінювання. Деякі з них є опосередкованими. Зокрема, термохімічні методи, які базуються на використанні тепла, отриманого за рахунок сонячної енергії, або електроліз води з використанням електричної

енергії, одержаної від напівпровідникових батарей або теплових електростанцій. Однак дослідження природнього процесу конверсії сонячної енергії в хімічну (фотосинтез) показує принципову можливість прямого фотохімічного розкладу води сонячним світлом. У зв'язку з цим в останні роки доволі інтенсивно розвиваються фотохімічні методи одержання водню з води, які базуються на використанні фотохімічних систем або біохімічних систем (водоростей, фототропних бактерій).

Вода в будь-якому агрегатному стані є прозорою для сонячного випромінювання, основна частина якого відповідає області видимого і ближнього інфрачервоного випромінювання (0,3-1,0 мкм). Значне поглинання електромагнітного випромінювання водою, яке приводить до її фоторозкладу, поглинається з довжин хвиль $< 0,2$ мкм. практично відсутнє У спектрі сонячного випромінювання, яке досягає поверхні Землі таких довжин хвиль не має. Це вказує на те, що процеси прямого фотолізу води, за участю її збуджених електронних станів, не можуть бути використані для конверсії сонячної енергії в хімічну. Тому ефективний фотохімічний розклад води можливий тільки на основі фотокаталітичних процесів.

Одним із найбільш відомих фотокаталізаторів у даний час є напівпровідниковий титан (ІХ) діоксид анатазної модифікації. Це пов'язано з його високою фотокаталітичною активністю, хімічною стабільністю, не токсичністю та низькою вартістю. Фотокаталітичні властивості TiO_2 зумовлені його електронною структурою, а саме шириною забороненої зони рівною 3,2 еВ. Розглянемо механізми перебігу реакцій на поверхні оксидного матеріалу під впливом квантів електромагнітного випромінювання.

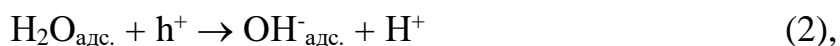
Внаслідок поглинання кванту світла об'ємом частинки утворюється електронна вакансія h^+ (дирка) і вільний електрон e^- :



які рекомбінують або мігрують у тілі напівпровідника, частково локалізуючись на дефектних центрах його кристалічної ґратки.

У напівпровідниковому матеріалі електрони можуть знаходитись у вільному та зв'язаному станах. В першому випадку електрони рухаються по кристалічній ґратці, яка утворена катіонами Ti^{4+} і аніонами O^{2-} . У другому випадку, електрони, в основному зв'язані з яким-небудь йоном кристалічної ґратки і приймають участь в утворенні хімічних зв'язків. Для переходу електрона з зв'язаного стану у вільний стан необхідно затратити енергію рівну величині забороненої зони.

Утворені на поверхні TiO_2 реакційно активні частинки – дирки взаємодіють із адсорбованою водою за реакціями:



Радикал OH^\bullet або O^- здатні окиснювати практично будь які органічні сполуки. У свою чергу електрон здатний взаємодіяти з киснем за реакціями:



Крім цього, утворений за реакцією (5) пероксид-йон O_2^{2-} реагує з протоном H^+ :



Як наслідок, на поверхні TiO_2 утворюються молекули сильного окиснювача H_2O_2 .

Механізм перебігу фотокаталітичних реакцій на поверхні TiO_2 під дією квантів світла можна проілюструвати схемою (рис.2).

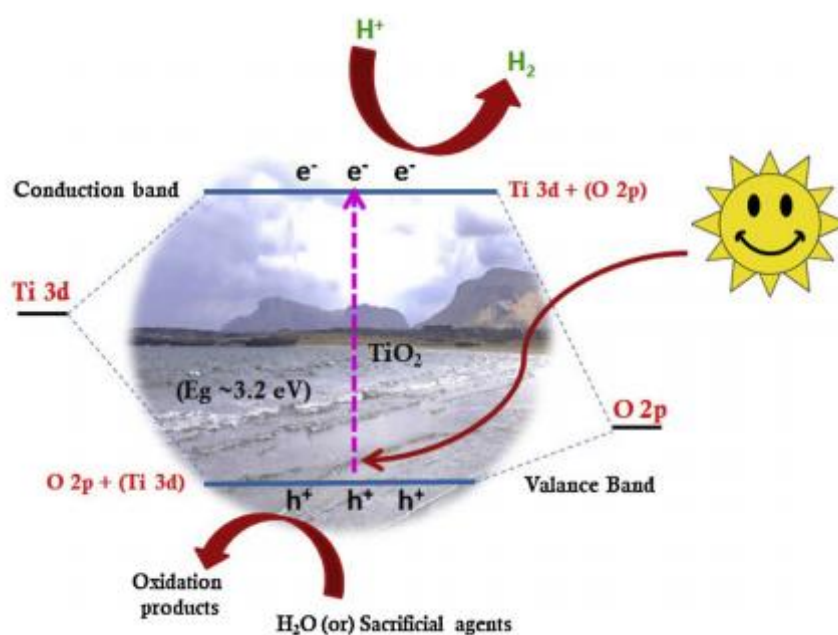


Рис. 2. Фотоліз води на поверхні TiO_2

Можливі також взаємодії електрона з атомарним воднем та молекулами води:



Перебіг реакцій (7) і (8) може здійснюватися в водних розчинах, при низькій концентрації O_2 .

Різновиди твердотільних фотокаталізаторів приведені в таблиці 1.

Класифікація фотокаталізаторів за типом матеріалу

Тип матеріалу		Приклади	
Халькогеніди металів	Прості		
	Cd, ZnS, ZnSe, In ₂ S ₃ , ZnSe, Sb ₂ S ₃ TiO ₂ , ZnO, CuO, BiOBr		
Оксиди металів	Складні	Бінарно- оксидні	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
		Халькогенід-оксидні	CdS/TiO ₂ , CdS/ZrO ₂ , PbS/TiO ₂ , CdSe/TiO ₂ , Bi ₂ S ₃ /TiO ₂ , WS ₂ /TiO ₂
	Метал-напівпровідникові	Pt/TiO ₂ , Pd/TiO ₂ , Au/ZnO, Ag/ZnO	
	Доповані	Катіони металів	TiO ₂ -Fe, -Co, -V, -Nb, -Zr, -Sm, -W, -Cr, -Cu, -Sn, -Ag, -Ta, -Ce
		Атоми неметалів	TiO ₂ -N, -S, -C, -Cl
Металатні напівпровідники	SrTiO ₃ , ZrTiO ₄ , K ₄ Nb ₆ O ₁₇ , Bi ₃ WO ₆ , NiTiO ₃		

Для підвищення активності фотокаталізатора і зменшення рекомбінації електрон-диркових пар в його структуру впроваджують атоми або кластери атомів Cu, Au, Pt тощо. Схема розкладу води на поверхні фотокаталізатора Cu-TiO₂ (a) та його фазовий склад (b) показані на рис. 3.

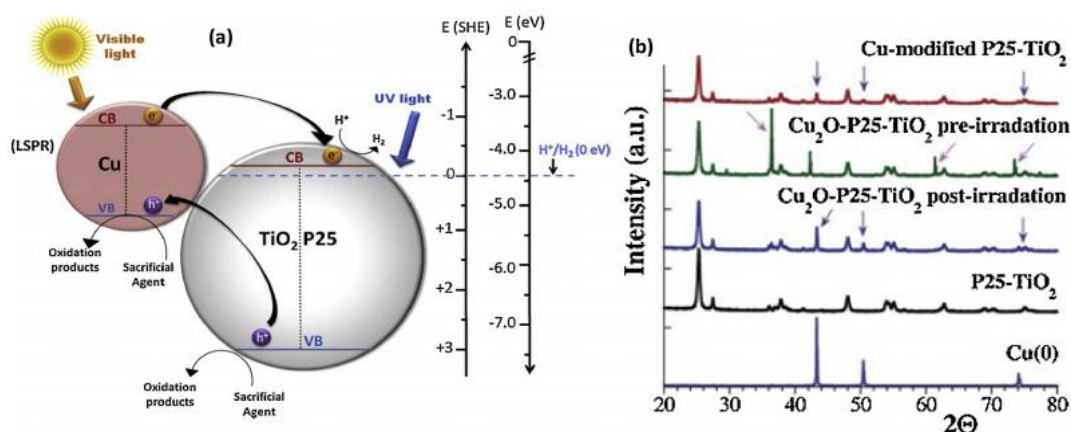


Рис. 3. Схема розкладу води на поверхні фотокаталізатора Cu-TiO₂ (a) та його фазовий склад (b)

Інкорпорація в об'єм TiO_2 малих частинок Au , а також модифікування поверхні оксидного матеріалу аскорбіною кислотою підвищує вихід водню при фотолізі води (рис. 4).

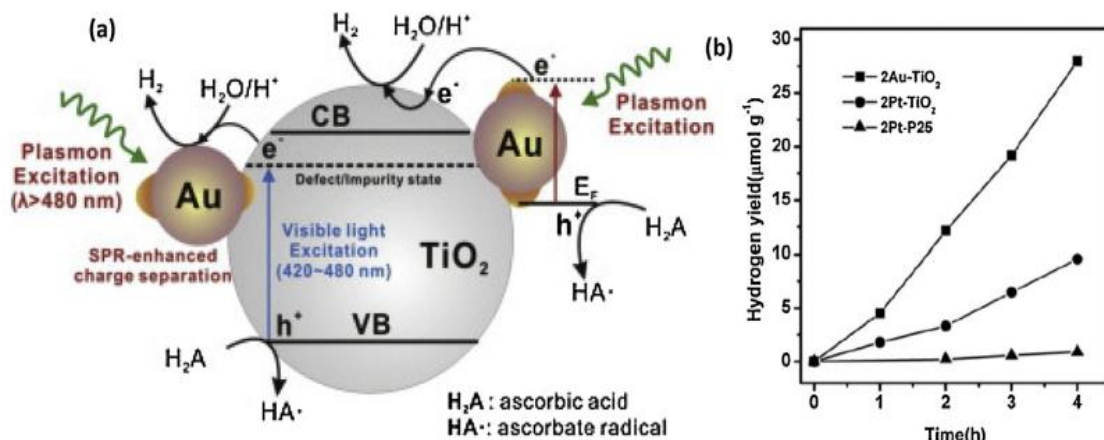


Рис. 4. Схема розкладу води на фотокатализаторі Au-TiO_2 (a) та показники ефективності утворення водню (b)

Функціональність фотокатализаторів у значній мірі зумовлена їх спектральною чутливістю. При створенні фотокатализаторів у їх склад вводять легуючі добавки, що забезпечують утворення хімічних сполук, які зміщують спектральну чутливість у видиму область сонячного випромінювання (рис. 5).

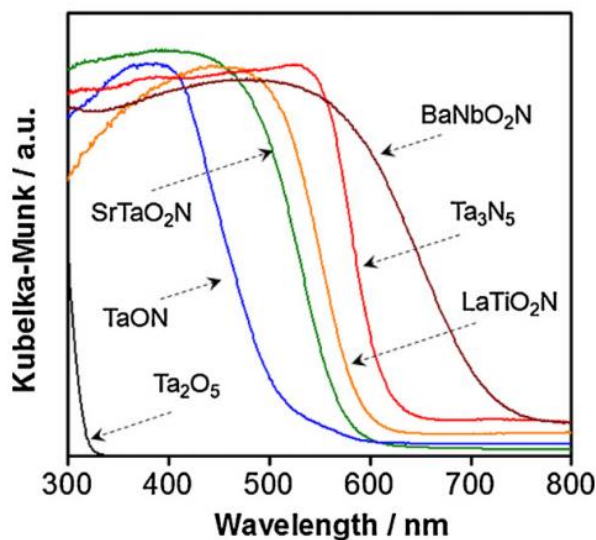


Рис. 5. Спектральна чутливість відомих фотокатализаторів

Ефективність відомих фотокатализаторів щодо одержання водню розкладом води, а також деградації шкідливих органічних сполук приведена в таблиці 2.

A list of sensitized photocatalysts used in (A) water splitting and (B) photocatalytic degradation reactions under visible light irradiation.

Order	Sensitizer	Catalyst	Hydrogen evolution ($\mu\text{mol/h}$)	Apparent quantum efficiency (%)
A: Water splitting				
1	Eosin Y	Pt/TiO ₂	65	10
2	Eosin Y	Rh/TiO ₂	14.63	7.10
3	Eosin Y	CuO/TiO ₂	10.56	5.1
4	Eosin Y	Pt/MWCNT	54.20	12.14
5	Eosin Y	Pt/Ti-MCM-41	10	12.01
6	Eosin Y-Fe ³⁺	Pt/TiO ₂	275	19.1
7	Ru complex	Pt/TiO ₂	Max. 132	22.4
B: Photocatalytic degradation				
8	Ru complex	TiO ₂	Target contaminant	Degradation efficiency
9	Ru complex	TiO ₂	Herbicide terbutryn	100% (4 h)
10	Ru complex	TiO ₂	CCl ₄	0.446 l M min ⁻¹ g ⁻¹
11	Polyaniline	TiO ₂	CCl ₄	0.585 l M min ⁻¹ g ⁻¹
12	Poly(fluorene-co-thiophene)	TiO ₂	Methylene blue	80% (1.5 h)
			Phenol	74.3% (10 h)

Розрахунки засвідчують, що впродовж сонячного дня, сучасні фотокаталізатори на площі 25 км², споживаючи одиницю площі 27000 Дж сонячної енергії, розкладають в день 5100 т води і забезпечують утворення 570 т водню. Схема виробництва “сонячного” водню показана на рис. 6.

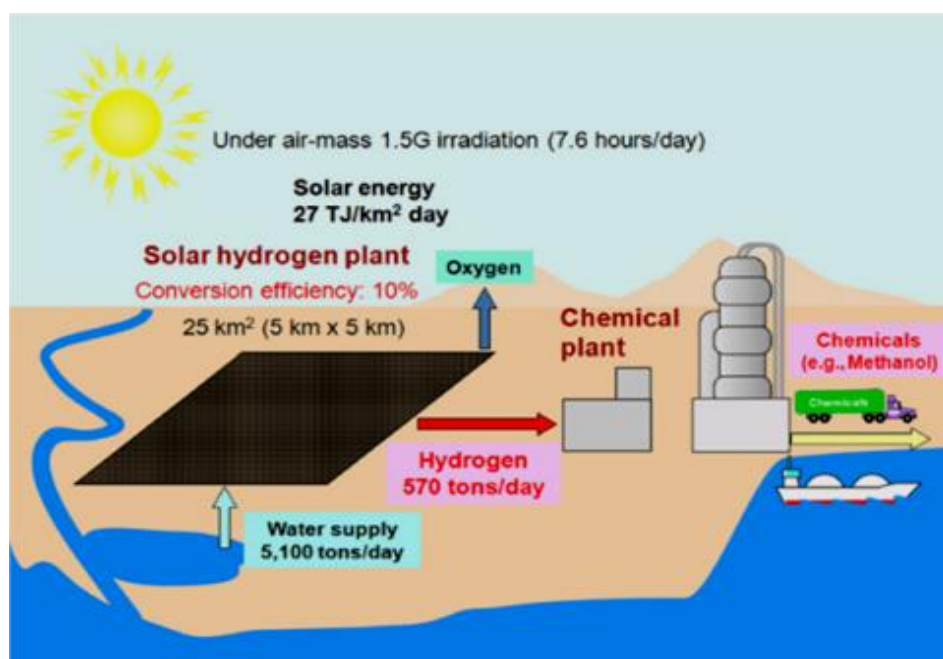


Рис. 6. Схема виробництва сонячного водню

До інших основних напрямків використання фотокаталізаторів можна віднести: очистку стічних вод, газових викидів промислових підприємств, одержання метану, створення джерел електричної енергії на основі фотокаталітичного перетворення сонячного електромагнітного випромінювання.

2. Фотокаталітична деструкція органічних речовин

Серед фотокаталітичних систем при окисленні органічних речовин визначну роль відіграють пероксокомплекси на поверхні каталізатора. В даний час практичне застосування знайшли системи на основі титановмісних цеолітів, які забезпечують ефективне гідроксилювання фенолів і перетворення їх у гідрохінон і катехол, а також епоксидують пропілен.

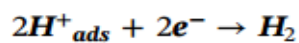
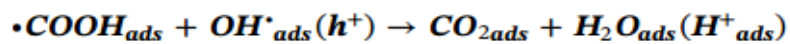
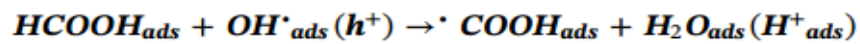
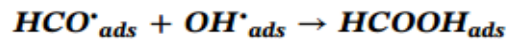
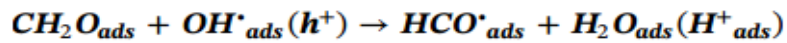
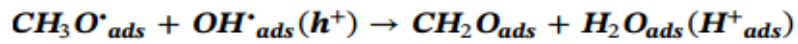
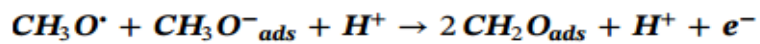
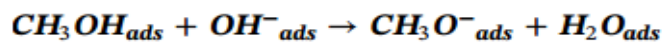
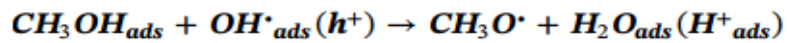
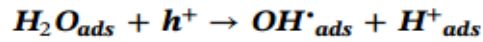
У редокс реакціях широко використовують фотокаталітичну активність TiO_2 . Практичне застосування знайшли плівкові каталізатори на основі TiO_2 , що працюють під дією ультрафіолетового (УФ) випромінювання. При поглинанні каталізатором кванта електромагнітного випромінювання генерується пара – збуджений електрон \bar{e} у зоні провідності і дірка h^+ у валентній зоні TiO_2 . Абсорбовані реакційним середовищем молекули кисню при зближенні із поверхнею каталізатора приєднують \bar{e} і перетворюються в супероксидний аніон – радикал $\text{O}_2^{\bar{\bullet}}$, а взаємодія дірки з молекулою води на поверхні TiO_2 приводить до утворення H^+ та OH^{\bullet} . Під дією OH^{\bullet} та $\text{O}_2^{\bar{\bullet}}$ здійснюється окислення і деструкція органічних речовин.

Фотокаталітична активність характерна також для окремих Н-титанатів. Синтезовані гідротермальним методом нанолісткові частинки $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ доповані Zn^{2+} , під дією м'якого ультрафіолетового випромінювання ефективно знебарвлюють метиленовий оранжевий, який обраний у якості органічного субстрату при моделюванні окислювальних реакцій.

Високу каталітичну активність щодо знебарвлення метиленового блакитного (МБ – $[(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_3\text{NSC}_6\text{H}_3\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$) у присутності H_2O_2 показує гідратований рентгеноаморфний TiO_2 (h- TiO_2). Його отримують суміщенням концентрованої водної розчину NH_3 і TiCl_4 . Продукт містить ~ 5 мас.% кристалічного анатазу, а його питома поверхня, виміряна методом БЕТ, становить $237 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Гідратованому продукту відповідає формула $\text{TiO}_2 \cdot 0,7\text{H}_2\text{O}$.

Фотокаталітична очистка води від хлорвмісних сполук, фенолів, барвників, 4-нітрофенолу, ізопропанолу має ту перевагу, що в процесі окиснення на фотокаталізаторі всі органічні домішки повністю розкладаються з утворенням CO_2 і H_2O .

Для прикладу наведемо перебіг фотокаталітичних реакцій деструкції пари метанолу:



Для покращення доступу молекул органічних сполук до поверхні фотокаталізатори виготовляють у формі мікросферичних частинок або трубок (рис. 8).

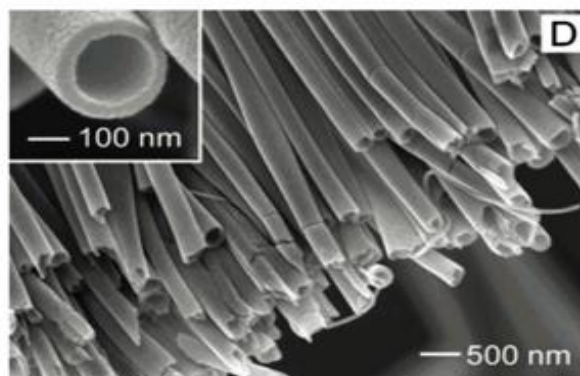
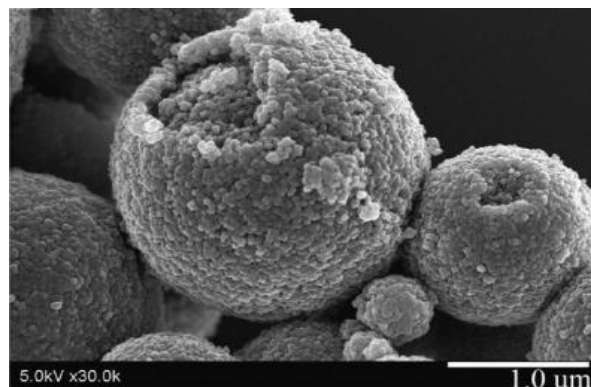
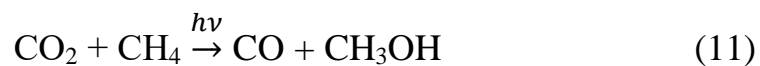
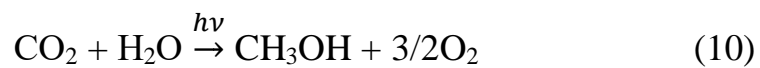


Рис. 7. Морфологія частинок TiO_2 - фотокаталізаторів

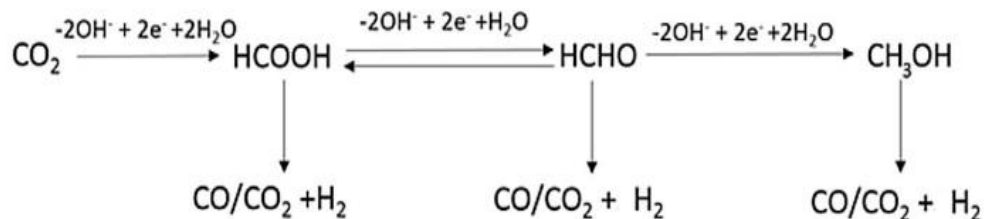
3. Фотокаталітичний синтез метану та метанолу

Потреба в енергії, внаслідок індустріалізації суспільства і зростання чисельності людей, може стати причиною глобальної кризи. Щорічне споживання людством енергії становить ~ 14 терават (TW). На кінець століття зазначений показник зросте до 50 TW. Альтернативні відновлювальні джерела енергії можуть генерувати достатньо енергії для підтримки високого рівня життя.

Антропогенні викиди CO₂, внаслідок спалювання викопного вугілля, природного газу та продуктів нафтопереробки, є причиною зміни клімату на планеті. Для запобігання енергетичної кризи та зміни клімату привабливим є метод фотокаталітичного відновлення атмосферного вуглекислого газу з утворенням метану або метанолу. Для вказаних процесів придатними є фотокаталізатори TiO₂, ZnO₂, CdS та інші. Фотовідновлення CO₂, при наявності H₂O чи CH₄, приводить до наступних реакцій:



Послідовність реакцій фоторедукції показана на схемі:



Крім атмосферного вуглекислого газу в фотокаталітичному процесі можна використовувати синтезгаз, CO₂ біопідприємств, індустріальних заводів тощо.

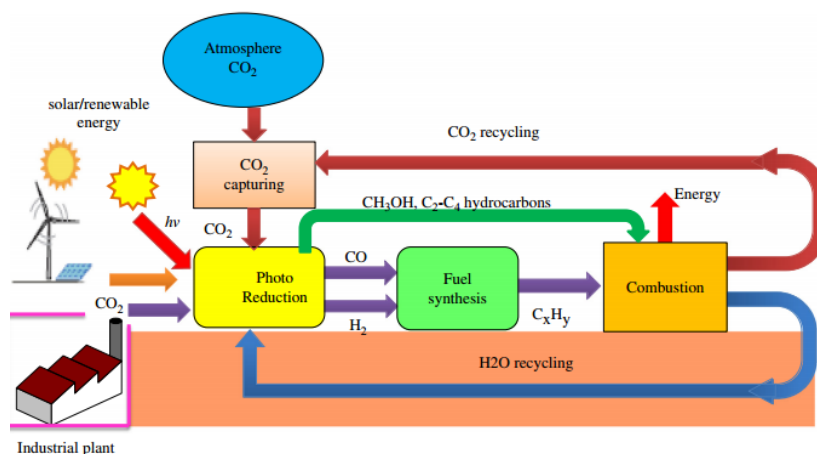


Рис.8. Рециркуляція вуглекислого газу при одержанні відновлювальних видів палива

При одержанні відновлювальних видів палива вміст CO_2 в атмосфері не змінюється.

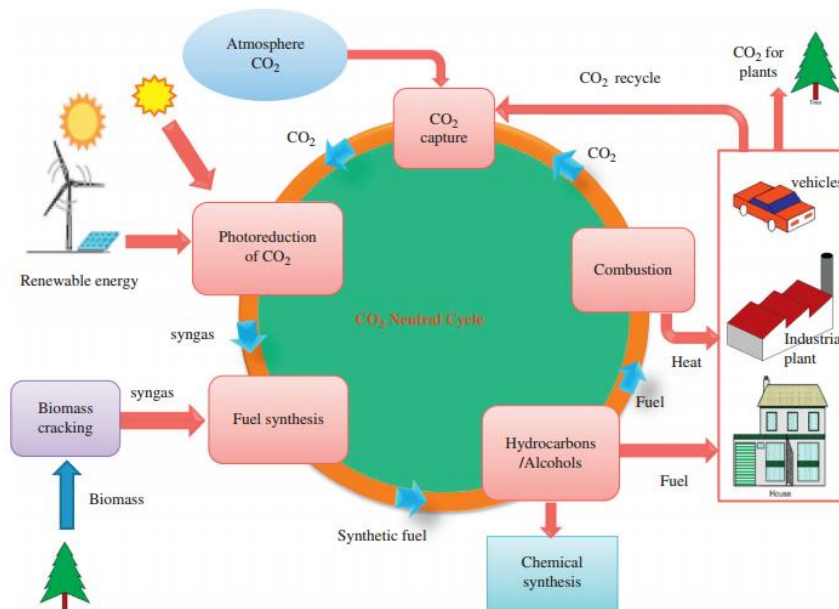


Рис. 9. Баланс у циклічному використанні діоксиду вуглецю для відновлювального виробництва метанолу

В наступній таблиці показані різновиди створених на цю пору фотокаталізаторів для процесів відновлювального виробництва метану і метанолу.

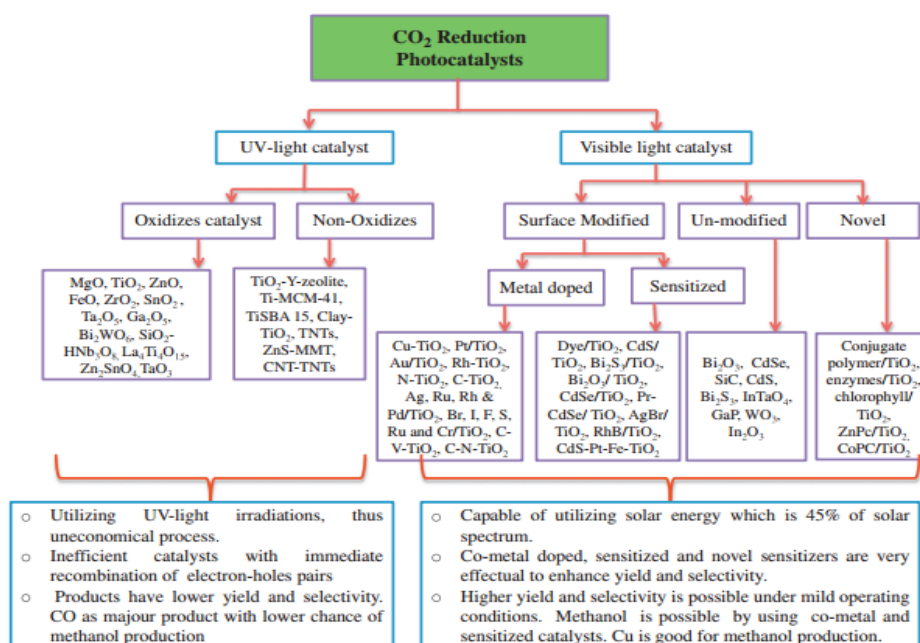


Рис. 10. Різновиди фотокаталізаторів для реакції відновлення CO₂

У видимій області спектру фотокаталізатор Cu-TiO_2 з частинками нанометрового масштабу (~ 23 нм) і вмістом міді 3% утворює $442 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{год}^{-1}$ метанолу. Інший каталізатор Au-TiO_2 , при його опроміненні світлом із довжиною хвилі 532 нм (впродовж 15 годин), дозволяє отримати $22 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$ метану.

Література

1. Быканова В.В., Козуб П.А., Булавин В.И., Козуб С.Н. Технологические аспекты применения фотокатализаторов в производстве (обзор). Интегрированные технологии та энергосбережения, №4, 2012, С.151-157.
2. Балашов К.П. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии. Соросовский образовательный журнал, №8, 1998, С.58-64.
3. Muhammad Tahir, NorAishah Saidina Amin. Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 25 (2013) 560-579.
4. F.Galli, M.Compagnoni, D.Vitali, C.Pirola, C.L.Bianchi, A.Villa, L.Prati, I.Rossetti. CO_2 photoreduction at high pressure to both gas and liquid products over titanium dioxide. Applied Catalysis B: Environmental, 200 (2017) 386-391.