

Очистка СВЕТОМ

Кандидат химических наук
В.Благутина

Самая главная химическая реакция на Земле, фотосинтез, происходит под действием света. Кроме света, для нее необходимо вещество (катализатор), ускоряющее эту реакцию. Такие процессы называют фотокаталитическими. Но если природа использует для этих целей хлорофилл и подобные ему вещества, то у человека сегодня есть довольно много фотокатализаторов, принадлежащих к различным классам соединений. Фотокатализ — это отдельная область химии, которая начала бурно развиваться в 70–80-х годах XX века. За последние 20 лет ученые исследовали природу фотокаталитических эффектов и механизм действия фотокатализаторов. Многие исследователи пытались смоделировать природный фотосинтез и научиться преобразовывать солнечную энергию. (Эту будет темой отдельной статьи.) Результатам исследований посвящены объемистые монографии и тезисы регулярных конференций. В 1998 году ежемесячно выходило около 150 публикаций, посвященных фотокатализу, и уже в 90-х годах кое-что начали использовать на практике. В частности, оказалось, что с помощью фотокатализа можно отлично удалять из воздуха и воды практически все примеси, а также делать самоочищающиеся и незапотевающие стекла.

Принцип действия

Для начала рассмотрим, что же такое фотокаталитическая реакция, на примере дегидрирования этилового спирта:



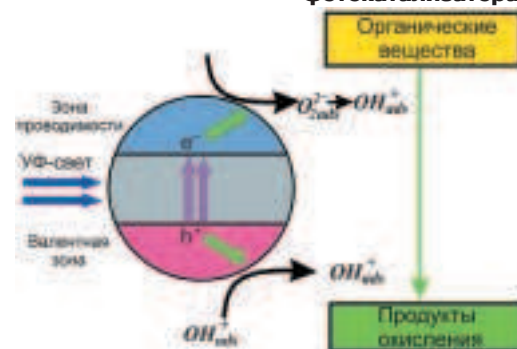
С водным раствором при комнатной температуре ничего не будет происходить, пока на него не подействуют светом с длиной волны меньше 205 нм (край поглощения этанола). Но 200 нм — это жесткий ультрафиолет, который практически отсутствует в солнечном спектре, достигающем поверхности Земли. Однако если в реакцию добавить катализатор (гетерополиоксид типа $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ или мелкодисперсный TiO_2), то реакция пойдет с высоким квантовым выходом. И для нее уже будет нужен свет с длиной волны < 400 нм, что соответствует спектру поглощения катализаторов. Сразу поясним, что эффективность фотокаталитической реакции определяется ее квантовым выходом и спектром действия фотокатализатора. Квантовый выход фотореакции — это отношение числа образующихся молекул к числу погло-

щенных квантов света (что естественно, поскольку свет — один из участников реакции).

Фотокатализаторов, как мы уже сказали, известно довольно много, но схема их действия примерно одна и та же: катализатор поглощает квант света, с ним происходят некие превращения, после чего он взаимодействует с участниками реакции. Катализатор после реакции возвращается в исходное состояние, поэтому работать без регенерации может практически бесконечно. Один из возможных типов фотокатализаторов — это полупроводники, например оксид титана TiO_2 . Что происходит с ним при поглощении кванта света?

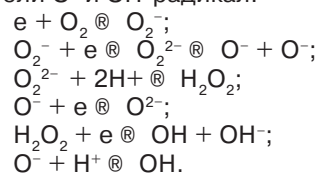
Известно, что в полупроводниках электроны могут находиться в двух состояниях: свободном и связанном. В свободном состоянии электроны движутся по кристаллической решетке, образованной катионами Ti^{4+} и анионами кислорода O^{2-} . В связанном — соединяются с каким-либо ионом кристаллической решетки и участвуют в образовании химической связи. Чтобы перевести электроны из связанного состояния в свободное, надо за-

Принцип действия полупроводникового фотокатализатора



тратить энергию — например, посылать светом с длиной волны < 390 нм. Когда TiO_2 поглощает квант света, то появляются свободный электрон и электронная вакансия (дырка). Они свободно передвигаются по частице полупроводника, некоторые из них рекомбинируют, а другие выходят на поверхность и захватываются ею (рис. 1). Так на поверхности образуются частицы Ti^{3+} и O^- , которые очень реакционноспособны.

Электрон может также реагировать с кислородом воздуха, в результате чего образуются сильнейшие окислители O^- и OH^- -радикал:



Дырка реагирует либо с водой (если реакция происходит в водной среде):



либо с любым органическим (или неорганическим) соединением, которое адсорбируется на поверхности.

Итак, после освещения поверхность TiO_2 становится сильнейшим окислителем — на ней образуются частицы, легко окисляющие практически любое соединение. Конечно, не каждый поглощенный квант света приводит к нужным реакциям. В процессе перемещения электронов и дырок к поверхности и на самой поверхности они могут рекомбинировать. Поэтому активность катализатора сильно зависит от размера частицы. Ученые знают, что

«Фотокатализ — это изменение скорости или возбуждение химических реакций под действием света в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий».

В.Н.Пармон,
директор Института катализа СО РАН

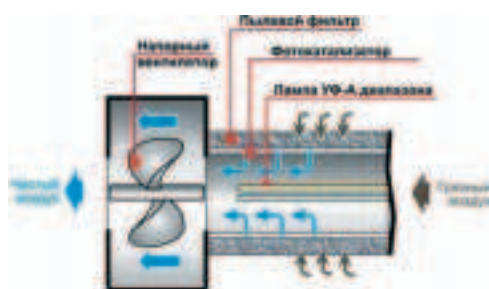
для частиц TiO_2 с радиусом около 25 А все носители тока выходят на поверхность. Однако на практике мелкие частицы не всегда самые активные, поскольку при большей поверхности будет больше и поверхностная рекомбинация. Кроме того, активность катализатора зависит также от кристаллической модификации и структуры поверхности (то есть предыстории образца). К сожалению, до сих пор нет надежных зависимостей активности от какого-то конкретного свойства поверхности, поэтому приготовление активного TiO_2 — предмет опыта. Иногда в состав частиц полупроводника включают благородные металлы — платину или палладий, что делает фотокатализаторы еще более эффективными. Такой TiO_2 может окислять даже угарный газ CO , с которым довольно трудно справиться.

Практика

Системы очистки воздуха, основанные на фотокатализе, впервые начали применять в 1994 году на производствах взрывчатых веществ в США — убрали следы нитроглицерина, потом в пищевой индустрии — для уничтожения этилена в хранилищах фруктов и овощей. Довольно быстро дело дошло до офисных и бытовых помещений. В 1998 году в Японии, а с 2001 года и в России начался выпуск серийных очистителей воздуха, основанных на фотокатализе. Метод действительно имеет существенные преимущества. Прибор очень прост: воздух прокачивается через пористый носитель с TiO_2 , который облучается УФ-лампой (рис. 2). Такое устройство очищает воздух от практически любых примесей, разлагая всю органику до воды и углекислого газа. Доказано, что на поверхности TiO_2 окисляются почти

все органические соединения (кроме тетрахлорметана) и гибнут патогенные микробы (есть данные, что даже туберкулезной палочке и сальмонелле не удается выжить).

Этим не могут похвастаться другие очистители воздуха. Пылевые фильтры задерживают только пыль средней дисперсности, а летучие вещества остаются в воздухе. Ионизирующие очистители (электрофильеры) хорошо очищают воздух от пыли и копоти и создают полезный баланс ионов, но газообразные вредные вещества все же остаются. Кроме того, в процессе работы ионизационных очистителей образуются оксиды азота и вредный для здоровья озон. Адсорбционные угольные фильтры улавливают практически все токсичные примеси воздуха с молекулярной массой больше



40 а. е., но легкие типичные загрязнители городского воздуха (окись углерода, оксиды азота, формальдегид) убрать с помощью угля невозможно. Еще угольные фильтры имеют ограниченную емкость и при несвоевременной замене адсорбента сами становятся источником загрязнения, отдавая обратно все, что поглотили.

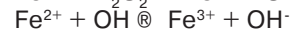
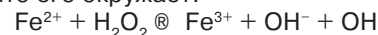
Фотокаталитические очистители воздуха — только одно применение полупроводников. Активный оксид титана можно добавлять в краску. Любая поверхность, покрашенная такими белилами на водной основе,

будет работать как очиститель воздуха. Причем под действием света не только разрушатся органические молекулы, но и погибнут вредные микроорганизмы.

Фотокаталитический метод можно использовать и для очистки воды от органических примесей. Правда, по сравнению с воздухом время окисления будет гораздо больше, поскольку молекулы в воде диффундируют гораздо медленнее (типичный коэффициент диффузии в воде при нормальных условиях примерно на четыре порядка меньше, чем в воздухе). По этой причине проточные очистители с нанесенным TiO_2 малоэффективны. Но в этом случае можно использовать суспензию TiO_2 и, хотя это создает некоторые технические трудности (ее приходится потом убирать из потока), промышленные очистные системы такого типа уже существуют.

Другое дело — очистка сточных вод в накопительных резервуарах и отстойниках. Пестициды, используемые в сельском хозяйстве, разрушаются в водоемах только через несколько месяцев. Однако достаточно добавить немного безвредного TiO_2 , как время разложения сократится до нескольких солнечных дней.

В существующих проточных реакторах для очистки воды используют гомогенные фотокатализаторы, такие, как соли железа. Для большей эффективности в воду добавляют окислитель — перекись водорода. Суть та же — в результате реакций образуется активный радикал, который окисляет все, что его окружает:



$\text{OH} + \text{органическое соединение} \rightarrow \text{продукты окисления}$.

Раствор перекиси водорода и соли железа называют реагентом Фентона. Под действием света скорость окисления в этом растворе может увеличиться в десятки и даже сотни раз. Система называется «Фото-Фентон» и из-за простоты, высокой эффективности и экономичности широко



ТЕХНОЛОГИЯ

ко применяется на практике. В частности, технологическое оборудование для очистки сточных вод по методу «Фото-Фентон» поставляет американская фирма «Calgon Carbon Oxidation Technologies».

Напоследок несколько слов о более необычном применении фотокатализа. Оксид титана — прозрачен, поэтому тонкие пленки из TiO_2 , нанесенные на стекло, совсем незаметны. Когда на стекло, покрытое такой пленкой, попадет свет, то все органические загрязнения, осевшие на нем, превратятся в CO_2 и H_2O . Более того, если стекла покрыть такой пленкой, то они не будут запотевать, поскольку запотевание — это плохая смачиваемость поверхности (мелкие капельки вместо сплошного слоя), которая происходит из-за того, что на стекле оседают органические загрязнения из воздуха или следы пальцев. Под действием света разрушаются органические загрязнители, поверхность хорошо смачивается, и вода на ней не собирается в капельки, а растекается и быстро испаряется. Возможно, производство таких зеркал и стекол будет освоено в скором времени.

При подготовке статьи использована публикация: Е.Н.Савинов. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха // Соросовский образовательный журнал, т.6, №11–2000.



Фотокатализ в атмосферной химии

Сегодня как никогда много разговоров ведется вокруг проблем глобального потепления климата, разрушения озонового слоя. Казалось бы, фотокатализ не имеет прямого отношения к происходящим в атмосфере изменениям. Но это только на первый взгляд. В конце 80-х годов академик К.Замараев, будучи директором Института катализа СО РАН, инициировал исследования, основная цель которых — проанализировать происходящие в атмосфере химические реакции. Результаты оказались довольно неожиданными.

Что такое атмосфера с точки зрения химика-каталистика? По сути дела, это огромный химический реактор, в котором известны давление и температура. Обычные каталитические процессы, может быть, действительно протекают в атмосфере довольно вяло, поскольку температура невысока. А вот фотокаталитические реакции, которые инициируются светом (а света там предостаточно) очень даже идут. В основном ученые исследовали такие реакции, происходящие под влиянием жесткого ультрафиолета и в верхних слоях атмосферы, поскольку жесткий ультрафиолет до нижних не доходит. Считалось и до сих пор считается, что именно там происходят превращения, которые наносят существенный вред озоновому слою. Наши исследования доказывают, что в присутствии полупроводников могут идти фотокаталитические процессы и в нижних слоях атмосферы — тропосфере. И эти реакции генерируются не жестким ультрафиолетом, а видимым светом.

Какие из полупроводников прежде всего обладают фотокаталитическими свойствами? Оксиды железа, титана, цинка и т. д. Оказалось, что в тропосферной пыли довольно много твердых аэрозолей, содержащих эти соединения, и они во многом напоминают катализаторы. В основном такие твердые аэрозоли образуются в пустынях. Когда на твердые аэрозоли попадают солнечные лучи, то без всякого нагрева могут идти самые разные процессы. Эксперименты подтвердили предположение, что квантовые выходы таких реакций весьма существенны, поэтому обязательно надо учитывать их роль в глобальной химии атмосферы, чего раньше никогда не делали.

Например, наиболее опасными для озона сегодня считаются фреоны. Они имеют только антропогенное происхождение и накапливаются в атмосфере. Принято считать, что фреоны в атмосфере могут находиться на протяжении столетий. Однако так ли это на самом деле? Недавно были сделаны попытки исследовать реакции с фреонами, которые идут на твердых аэрозолях под действием света. Оказалось, что многие фреоны с огромными квантовыми выходами необратимо сорбируются на атмосферных частицах под действием света. Особенно активно это происходит на оксидах магния и кальция, которых в атмосфере очень много. Эти реакции идут под действием мягкого ультрафиолетового света. Подобные исследования ставят под сомнение факт быстрого накопления фреонов в атмосфере.

Директор Института катализа, академик

В.Н.Пармон

(по материалам публикации
в газете «Наука в Сибири»)

По результатам исследований
Института катализа СО РАН
и Информационно-технологического
института с 2001 года в России
выпускается серия приборов
«Аэролайф»

*Российский прибор по основным
потребительским свойствам не уступает
японскому, но существенно дешевле.*

*Он не имеет сменных компонентов
и рассчитан на длительную работу
без всякого обслуживания.*

Если

- ваша квартира или рабочее помещение находятся вблизи автомобильных магистралей или промышленных предприятий;
- вы сделали ремонт в квартире или купили новую мебель, которая пахнет;
- у вас есть склонность к аллергии и вы реагируете на различные запахи;
- вы используете кондиционер, ваше помещение не проветривается;
- вас посещает большое количество людей и вы хотите уменьшить риск заражения инфекциями, передающимися воздушно-капельным путем;
- в вашем офисе или квартире много курильщиков и вам не удастся избавиться от запаха дыма, в конце концов, вам просто надоели запахи соседской кухни, тогда звоните по телефонам:

(095)135-84-50, 135-85-20
www.airlife.ru; iti@imash.ac.ru