



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

Fotokatalüütilise sünteesi eelised ja puudused

Преимущества и недостатки фотокаталитического синтеза

Advantages and disadvantages of photocatalytic synthesis

Magistritöö

Üliõpilane: Galina Magola

Üliõpilaskood: 163104KAKM

Juhendaja: Marina Kritševskaja, vanemlektor

Tallinn, 2018

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt. Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud. Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“28” mai 2018

Autor:

/ allkiri /

Töö vastab magistritööle esitatud nõuetele

“.....” 201.....

Juhendaja:

/ allkiri /

Kaitsmisele lubatud

“.....”.....201... .

Kaitsmiskomisjoni esimees

/ nimi ja allkiri /

Materjali- ja keskkonnatehnoloogia instituut

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Galina Magola, 163104KAKM

Õppekava, peeriala: KAKM02/09 - Keemia- ja keskkonnakaitse tehnoloogia

Juhendaja(d): Marina Kritševskaja, vanemlektor

Konsultandid:(nimi, amet)

..... (ettevõtte, telefon, e-post)

Lõputöö teema:

(eesti keeles) Fotokatalüütilise sünteesi eelised ja puudused

(inglise keeles) Advantages and disadvantages of photocatalytic synthesis

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvuda fotokatalüütilise oksüdatsiooni teooriaga
2. Tutvuda fotokatalüütilise sünteesi valdkonnaga
3. Teha analüüsi ja kirjutada magistritöö

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Kirjutada fotokatalüütilise oksüdatsiooni teooriat	03.2018
2.	Koostada kirjanduse ülevaade fotokatalüütilisest sünteesist	04.2018
3.	Analüüsida protsesside eeliseid ja puudusi	05.2018

Töö keel: Vene

Lõputöö esitamise tähtaeg: "...."201 a

Üliõpilane: Galina Magola "....."201...a
/allkiri/

Juhendaja: "....."201...a
/allkiri

Konsultant: "....."201...a
/allkiri/

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
1. Фотокаталитические процессы	6
1.1 Принцип фотокаталитических процессов	6
1.2 Используемые катализаторы	8
1.2.1 TiO ₂	8
1.2.2 Оксиды металлов	9
1.2.3 Наночастицы золота (AuNP)	9
1.2.4 GaN/ZnO	10
1.3 Применение	10
1.3.1 Очистка воды	11
1.3.2 Производство топлива	13
1.3.3 Медицина	13
1.3.4 Строительство	14
2. Фотокаталитический синтез	15
2.1 Получение H ₂	15
2.2 Восстановление CO ₂	18
2.2.1 Восстановление CO ₂ до метанола (CH ₃ OH)	19
2.2.2 Восстановление CO ₂ до метана (CH ₄) и монооксида углерода (CO)	19
2.3 Фотокаталитический органический синтез	21
2.3.1 Синтез фенола (C ₆ H ₅ OH)	21
2.3.2 Синтез циклогексанона (C ₆ H ₁₀ O)	23
2.3.3 Окисление аминов до иминов	25
2.3.4 Синтез азосоединений из нитросоединений	27
2.3.5 Окисление анилина	28
2.3.6 Синтез альдегидов из спиртов	30
2.4 Удаление загрязнителей из сточных вод	32

2.4.1 Восстановление Cr (VI)	32
2.4.2 Окисление As (III)	33
2.4.3 Восстановление U (VI)	34
3. Преимущества и недостатки фотокаталитического синтеза	36
3.1 Основные преимущества фотокатализа.....	36
3.1.1 Использование возобновляемой энергии	36
3.1.2 Низкая стоимость.....	39
3.1.3 Экологические преимущества.....	39
3.1.4 Короткое время реакции	41
3.2 Основные недостатки фотокатализа	41
3.2.1 Неэффективные фотокатализаторы.....	41
3.2.2 Рекомбинация электронно-дырочных пар	42
3.2.3 Использование ультрафиолетового излучения	42
Выводы	44
Resümee.....	45
Summary	46
Литература	47

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение окружающей среды, а также нехватка чистых природных энергетических ресурсов являются одними из серьезных глобальных проблем. Рост промышленности привел к ускоренному потреблению энергии, загрязнению воды и атмосферы и климатическим изменениям. К тому же зачастую широко используемые методы промышленного производства являются дорогостоящими технологиями. Поэтому возникает необходимость в разработке и всестороннем исследовании альтернативных технологий, которые позволили бы как экономически, так и экологически эффективно решать различные промышленные задачи.

На сегодняшний день особое внимание уделено фотокатализу, который является относительно дешевой и потенциально „автономной” технологией. Поскольку в фотокаталитических процессах используется солнечное или ультрафиолетовое излучение, технология является недорогой, экологически чистой и может потенциально применяться во всем мире при очистке воды, производстве топлива, а также в медицине и строительстве. Для этого требуется минимальное количество оборудования, которое может быть пригодно для развивающихся стран и развернуто у удаленных объектов без доступа к электричеству. Все это делает данную тему актуальной для более подробного рассмотрения.

Цель данной работы состоит в том, чтобы оценить преимущества и недостатки фотокаталитического синтеза, который включает в себя производство водородного топлива, восстановление CO_2 до полезных продуктов, фотокаталитический органический синтез, а также удаление загрязнителей из сточных вод, чтобы понять перспективы дальнейшего развития этой технологии в промышленных масштабах.

1. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

1.1 Принцип фотокаталитических процессов

Фотокатализ — это процесс, включающий в себя фотохимические и каталитические реакции. Фотокатализ можно определить как „изменение скорости химических реакций под действием света и вещества, называемого фотокатализатором, который поглощает световые кванты и участвует в химических реакциях“ [1].

Фотокаталитический процесс подразделяется на две категории: гомо- и гетерогенный. Гомогенные фотокаталитические процессы в основном используют комплексы металлов в качестве катализаторов (комплексы переходных металлов, такие как железо, медь, хром и т. д.). Реагенты и фотокатализаторы в данном случае находятся в одной и той же фазе. Реакционноспособными соединениями являются образующиеся в системе гидроксильные радикалы, которые затем реагируют с органическими веществами с их последующим разложением. Гетерогенный фотокатализ происходит на границе раздела фаз и может быть использован для производства водорода, очистки воздуха, разложения различных органических загрязнителей в сточных водах, органическом синтезе и др. Этот процесс имеет несколько преимуществ перед процессами, которые используются сегодня в очистке воды и воздуха [1]:

- (i) отсутствие проблемы удаления отходов,
- (ii) низкая стоимость использования энергии солнечного цвета,
- (iii) наивысший окислительно-восстановительный потенциал, доступный в условиях температуры и давления окружающей среды,
- (iv) короткое время реакции.

Полупроводниковые материалы (TiO_2 , ZnO , SnO_2 и CeO_2) в основном используются как гетерогенные фотокатализаторы из-за их подходящей электронной структуры [1]. Электронная структура большинства полупроводниковых материалов содержит заполненную электронами зону, называемую валентной зоной (valence band, VB), и незанятую, называемую зоной проводимости (conduction band, CB). Эти зоны разделены областью, которая в значительной степени лишена энергетических уровней, а разность энергий между двумя зонами называется энергией запрещенной зоны, E_g [2].

Основные этапы фотокаталитического процесса на полупроводниковых материалах заключаются в следующем (Рисунок 1.1):

- (i) Световая энергия попадает на поверхность полупроводника. Если энергия фотона света эквивалентна или больше, чем энергия запрещенной зоны полупроводника, электроны валентной зоны переходят в зону проводимости полупроводника (например, TiO_2), образуя электронно (e^-) - дырочные (h^+) пары [1]. Активацию фотонов описывает уравнение 1.1 [3]:



- (ii) Электроны (e^-) зоны проводимости реагируют с кислородом, образуя ионы супероксида [1]. Реакцию фотовосстановления описывает уравнение 1.2 [3]:



- (iii) Дырки (h^+) в валентной зоне могут окислять молекулы-доноры и реагировать с молекулами воды, образуя гидроксильные радикалы (гидроксильные радикалы обладают сильной окислительной способностью) [1]. Реакцию фотоокисления описывает уравнение 1.3 [3]:

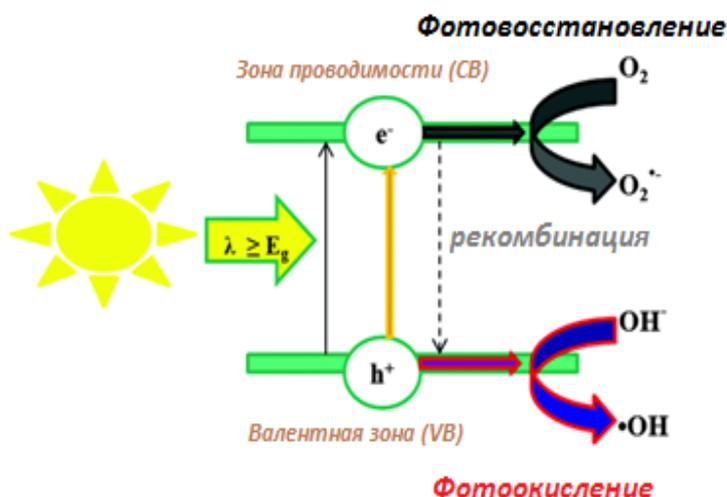


Рисунок 1.1. Механизм фотокаталитического процесса [4]

Помимо того, что электроны мигрируют для участия в фотореакциях, они также могут рекомбинировать. Быстрая рекомбинация электронно-дырочных пар после фотовозбуждения ограничивает эффективность большинства полупроводниковых фотокатализаторов [5]. Для подавления рекомбинации электронно-дырочных пар добавляют металлы или оксиды металлов в качестве сокатализаторов. Присутствие сокатализаторов может обеспечить дополнительные активные центры (дефекты) на поверхности катализатора, благоприятствовать разделению заряда, и расширить поглощение катализатором света в видимый диапазон [6]. Многие виды благородных металлов и их сплавов, такие как Pt, Au, Ag, и Pt-Ru могут быть применены в качестве высокоэффективных сокатализаторов. Однако ограниченные ресурсы и высокая стоимость этих металлов препятствуют их широкомасштабному применению [7].

1.2 Используемые катализаторы

1.2.1 TiO₂

В настоящее время для применения в области фотокатализа доступны более 150 полупроводниковых материалов: оксиды металлов, сульфиды, карбиды, галогениды, халькогениды, оксигалогениды и гидроксиды [8]. Среди них TiO₂ наиболее известен благодаря своим окислительным свойствам, сверхгидрофильности, химической стабильности, долговечности, нетоксичности и низкой стоимости [9]. Он имеет три кристаллические структуры: анатаз, рутил и брукит. Анатаз наиболее широко используется, поскольку он имеет более высокую фотоактивность, чем другие модификации. Однако TiO₂ имеет относительно большую ширину запрещенной зоны ($E_g = 3,0-3,3$ эВ), поэтому для его активации требуется ультрафиолетовый свет, а тот в свою очередь составляет лишь 4% солнечного спектра [10]. Поэтому для повышения эффективности TiO₂ при использовании солнечного облучения были предприняты попытки расширить диапазон поглощения диоксида титана в область видимого света, например, путем легирования, сенсбилизации, модификации поверхности и изготовления композитов с другими материалами. Значительное внимание было уделено уменьшению запрещенной зоны и, в свою очередь, увеличению активности TiO₂ под действием видимого света путем легирования металлами (Cu, Ni, Au, Pt и др.) и неметаллическими элементами, включая N, C, S, P и др., а также комбинации этих элементов [11].

В последнее время также большое внимание уделяется созданию наноструктур TiO_2 (Cu/TiO_2 , Fe/Ni/Au@TiO_2 , Pt-MgO/TiO_2 и др) [9]. Наноструктуры могут быть в виде нанотрубок, нанопроволок, наностержней и мезопористых структур. Для получения наноструктурированного TiO_2 используются различные методы синтеза, такие как гидротермальный, сольвотермический, золь-гель, сонохимический, микроволновый, а также метод прямого окисления, химическое осаждение из паровой фазы (CVD) и электроосаждение [12]. Помимо фотокатализа, наноструктурированные материалы TiO_2 широко используются в сенсублизированных красителем солнечных элементах (DSC), литий-ионных батареях и электрохромных дисплеях [9].

1.2.2 Оксиды металлов

Другие полупроводниковые оксиды металлов, в частности оксиды металлов на основе висмута (BiVO_4 , Bi_2WO_6 и др.) представляют собой перспективные материалы благодаря своей фотокаталитической активности под действием видимого света. Среди них ванадат висмута (BiVO_4) привлекает особый интерес за счет своей узкой запрещенной зоны ($E_g = 2,4$ эВ), хорошей дисперсности, нетоксичности и стойкости к коррозии. Всего за последние десять лет было опубликовано 450 научных работ по фотокатализу с BiVO_4 . Несомненно, это показывает возрастающий интерес к фотокатализатору [8].

Фотокатализатор $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ также может быть потенциально эффективным материалом благодаря своей узкой запрещенной зоне ($E_g = 2,2$ эВ), низкой стоимости и нетоксичности. Помимо этого, добавление оксида графена (GO) на поверхность Fe_2O_3 повышает эффективность восстановления соединений и вызывает значительный интерес, поскольку материал доступен, легко диспергируется в воде и хорошо биосовместим. GO с эффективными функциональными группами можно легко получить в качестве вспомогательного материала [13].

1.2.3 Наночастицы золота (AuNP)

Были проведены исследования фотокаталитического процесса под действием видимого света с такими катализаторами, как наночастицы золота AuNP (Au/ZrO_2 , Au/CeO_2 и др). Результаты исследований показали два значительных свойства AuNP. Во-первых, при

повышенных температурах эти наночастицы могут окислять различные органические соединения и восстанавливать, например, нитробензол. Во-вторых, AuNP могут поглощать видимый свет за счет эффекта поверхностного плазмонного резонанса (SPR). Эффект SPR представляет собой коллективное колебание электронов проводимости в наночастицах (nanoparticles, NP), которые резонируют с электромагнитным полем падающего света. Это приводит к значительному усилению локальных электромагнитных полей вблизи шероховатых поверхностей AuNP. В результате эффекта SPR поглощение света для типичных сферических AuNP наблюдается между 520 и 550 нм, что позволяет генерировать энергетические электроны в AuNP и вызывать быстрый нагрев NP. Это позволяет управлять реакциями на AuNP, используя видимый свет при температуре окружающей среды [14].

1.2.4 GaN/ZnO

Еще одним перспективным фотокатализатором, активируемым видимым светом, считается твердый раствор $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$, который привлек всемирное внимание благодаря легкому синтезу и хорошим фотокаталитическим свойствам. Сообщается, что запрещенная зона твердых растворов $(\text{GaN})_{1-x}(\text{ZnO})_x$ может быть в пределах от 3,4 до 2,13 эВ за счет увеличения концентрации ZnO от 0 до 95%. Фотокатализатор демонстрирует высокую окислительно-восстановительную способность и фотостабильность под действием видимого света [15].

Несмотря на большие успехи, достигнутые за последние годы в этой сфере, многое еще остается неизвестным, что делает поиск фотокатализатора с экономически выгодными свойствами перспективной задачей для инженеров и ученых [16].

1.3 Применение

Фотокатализ - это дешевая и потенциальная „автономная” технология. Поскольку в ней используется солнечное или ультрафиолетовое излучение, технология является недорогой, экологически чистой и может применяться во всем мире. Для этого требуется минимальное оборудование, оно может быть пригодно для развивающихся стран и развернуто у удаленных объектов без доступа к электричеству [17].

Фотокаталитические процессы используются в различных областях, некоторые из них приведены на рисунке 1.2.

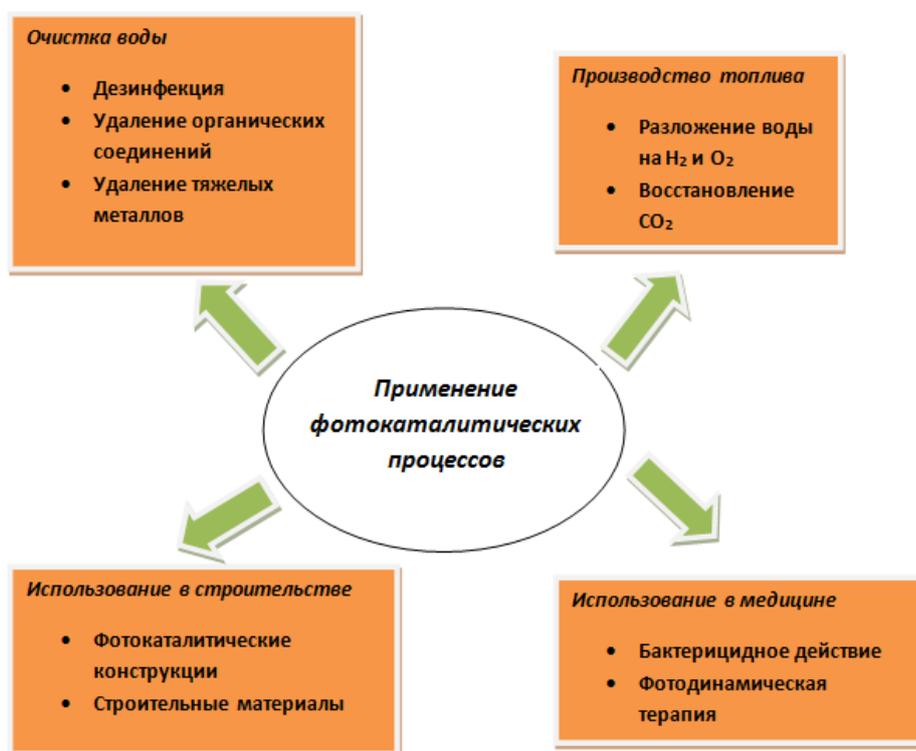


Рисунок 1.2. Применение фотокаталитических процессов

1.3.1 Очистка воды

Рост мирового населения, сокращение количества чистой воды, различные экологические проблемы и прочная связь между качеством воды и здоровьем человека, требуют эффективных методов для удовлетворения неотложных глобальных потребностей в чистой воде. Вредные вещества в сточных водах могут включать органические соединения и/или различные микроэлементы, а промышленные сточные воды могут также содержать тяжелые металлы в комплексных соединениях, которые трудно удалить. Поэтому загрязнение воды является проблемой, особенно в развивающихся странах и отдаленных районах без доступа к централизованной питьевой воде [17].

Дезинфекция

Дезинфекция - один из самых быстрорастущих сегментов рынка с широким применением новых технологий; фотокатализ с нанокатализаторами является перспективным методом дезинфекции. Кроме того, фотокатализаторы в сочетании с фильтрационными мембранами могут уменьшить загрязнение мембраны и, следовательно, значительно повысить эффективность очистки воды. Маломасштабные фотокаталитические системы с искусственным ультрафиолетовым светом представлены на рынке уже несколько лет, в то время как солнечные фотокаталитические очистные сооружения находятся на демонстрационной стадии, а экспериментальные проекты по очистке питьевой воды в развивающихся странах только начались [17].

Удаление органических соединений

Фотокатализ был использован для разложения органических соединений, таких как спирты, карбоновые кислоты, фенольные или хлорированные ароматические соединения в безвредные продукты, например, диоксид углерода, воду и простые минеральные кислоты. Вода, загрязненная маслом, может эффективно обрабатываться с помощью фотокаталитической технологии. Гербициды и пестициды, которые могут загрязнять воду, такие как 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота, 2,4,5-трихлорфенол, S-триазиновые гербициды и 1,1,1-трихлор-2,2-ди(4-хлорфенил)этан (ДДТ) также могут быть успешно удалены [17].

Удаление тяжелых металлов

Металлы, такие как ртуть (Hg), хром (Cr), свинец (Pb) и другие считаются очень опасными для здоровья. Эти металлы могут находиться в воде в ионном виде, а также в виде стабильных комплексов, например, с гуматами, требующих предварительной окислительной деструкции для удаления. Применение гетерогенного фотокатализа включает удаление тяжелых металлов, таких как ртуть (Hg), хром (Cr), свинец (Pb), кадмий (Cd), мышьяк (As), никель (Ni) и медь (Cu) путём перевода водорастворимых ионов окислением или восстановлением в иную степень окисления с последующим осаждением в виде гидроксидов и окислов [17].

1.3.2 Производство топлива

Помимо улучшения качества воды, важным направлением является обеспечение общества чистой и возобновляемой энергией, особенно в связи с ростом потребления ископаемой энергии и увеличением содержания CO_2 в атмосфере. Производство „солнечного” топлива с использованием преобразования энергии солнечных лучей в химические вещества является перспективным подходом к созданию доступной и возобновляемой энергии. Процесс получения топлива может быть реализован посредством фотокаталитического восстановления H_2O до H_2 или CO_2 в углеводороды, который также называют искусственным фотосинтезом [18].

1.3.3 Медицина

Фотокаталитический процесс используется также в медицине. Способность наночастиц TiO_2 уничтожать микробы, вирусы и бактерии была хорошо изучена японскими исследователями. Спецодежда медперсонала содержит вкрапления TiO_2 , добавленные в ткань при её производстве [17]. Кроме того, был разработан и использован в антибактериальных целях TiO_2 , действующий под видимым светом. Например, TiO_2 , легированный серой, демонстрирует эффект удаления бактерии *Escherichia coli* при облучении светом, обычно используемым в больницах [19].

Фотодинамическая терапия

Фотодинамическая терапия, которая является многообещающим средством для лечения рака, использует фотосенсибилизатор и видимый свет для создания окислительного стресса в клетках и абляции раковых опухолей. В данном случае также может использоваться диоксид титана, представляющий собой фотосенсибилизатор, который обычно активируется ближним инфракрасным излучением, эта активация приводит к выделению реакционного синглетного кислорода, способного уничтожать клетки опухоли. Это свойство уже используется в фотодинамической терапии [20].

1.3.4 Строительство

Использование фотокатализаторов вместе со строительными материалами началось с еще начала 1990-х годов. В области фотокаталитической конструкции и строительных материалов диоксид титана является наиболее широко используемым фотокатализатором. TiO_2 используется в качестве белого пигмента в красках, косметике и пищевых продуктах, и он совместим с традиционными строительными материалами, такими как цемент, без изменения каких-либо оригинальных характеристик. Универсальные свойства TiO_2 способствовали его применению в строительных материалах для внешней и внутренней отделки, таких как цементный раствор, наружная плитка, тротуарные блоки, стекло и ткань из поливинилхлорида [21].

В последние годы особый интерес направлен на самоочищающиеся свойства TiO_2 , нанесенного на поверхность стекла. В целом самоочищающиеся поверхности можно разделить на две категории: гидрофильные и гидрофобные. В случае гидрофильных поверхностей капли воды распространяются по поверхности и образуют пленку воды. Во время процесса распространения загрязняющие вещества на поверхности смываются. В случае гидрофобных поверхностей капли воды быстро сбрасываются с поверхности из-за водоотталкивающих и низких адгезионных свойств гидрофобных поверхностей и тем самым удаляют загрязняющие вещества с поверхности. TiO_2 обладает уникальным свойством под действием ультрафиолетового света "привлекать", а не "отражать" воду (супергидрофильность). Таким образом, вода не собирается в капли, а растекается по стеклу, образуя тонкую пленку, и смачивает скопившуюся на поверхности грязь. Если освещение прекращается, сверхгидрофильное поведение поверхности TiO_2 сохраняется примерно на два дня [22].

Ниже приведено более детальное описание большинства вышеуказанных направлений фотокаталитических процессов, которое можно объединить в группу под названием "фотокаталитический синтез". Фотокаталитический синтез включает в себя производство водородного топлива, восстановление CO_2 до полезных продуктов, фотокаталитический органический синтез, а также удаление загрязнителей из сточных вод.

2. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

2.1 Получение H₂

Наиболее перспективным методом преобразования солнечной энергии является производство топлива. Стратегии производства "солнечного" топлива можно условно разделить на два основных метода:

- (i) Разложение воды (H₂O) для производства водородного топлива (H₂)
- (ii) Преобразование углекислого газа (CO₂) в топливо (например, метан или метанол) или в полезные химические вещества (например, монооксид углерода или муравьиная кислота).

Поскольку вода и солнечный свет являются практически неисчерпаемыми ресурсами, производство водорода путем разложения воды под действием света является наиболее привлекательным методом. Кроме того, водородное топливо горит без выбросов CO₂ или NO_x [23].

На Рисунке 2.1а показана схема разложения воды на H₂ и O₂ в присутствии полупроводникового фотокатализатора.

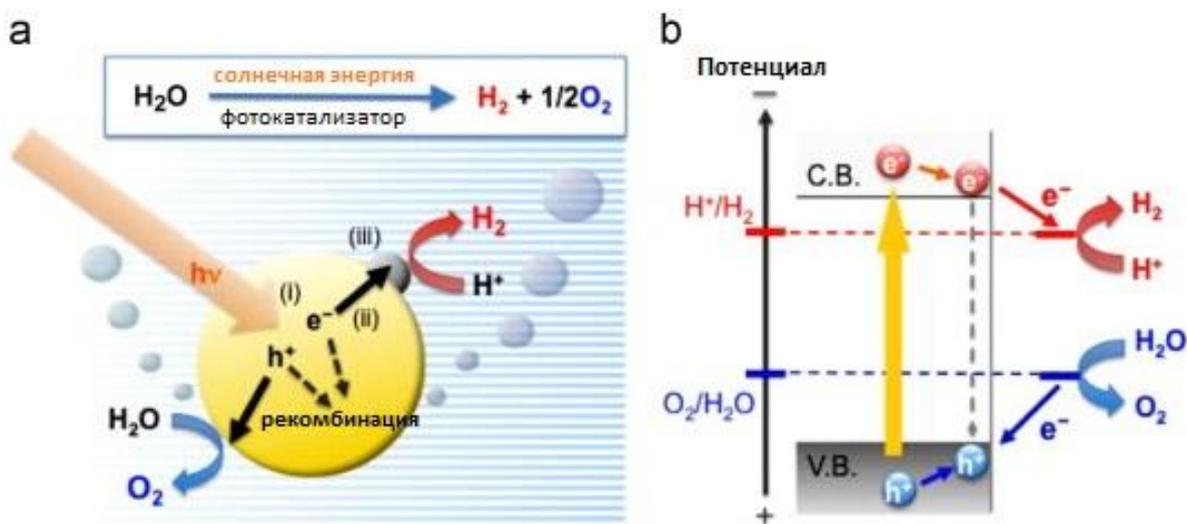


Рисунок 2.1. Фотокаталитическое разложение воды на H₂ и O₂ [24]

Существует широкий спектр полупроводниковых фотокатализаторов, которые позволяют производить водород из воды, включая оксиды, сульфиды, нитриды и оксинитриды

некоторых металлов и неметаллов. Однако очень немногие из них удовлетворяют всем основным требованиям, предъявляемым к эффективному фотокаталитическому процессу. Эти требования включают в себя:

- (i) Долгосрочная стабильность катализатора и устойчивость к фотокоррозии в условиях реакции;
- (ii) Верхняя часть валентной зоны (VB) полупроводника должна быть более положительной, чем окислительно-восстановительный потенциал пары O_2 / H_2O , а нижняя часть зоны проводимости (CB) должна быть более отрицательной, чем H^+ / H_2 , как указано на Рисунке 2.1b.
- (iii) Электронная ширина запрещенной зоны (E_g) полупроводника должна быть меньше 3,4 эВ, чтобы обеспечить переход электрона в полупроводнике (возбуждение) под действием солнечного излучения;
- (iv) Время жизни носителей заряда должно быть достаточным для проведения ключевых окислительно-восстановительных реакций, поскольку реакции переноса электронов происходят в микросекундных временных масштабах.

TiO_2 ($E_g = 3,0-3,3$ эВ) является наиболее широко исследованным полупроводниковым фотокатализатором для получения H_2 при разложении воды [5].

Фотокаталитическое разложение воды включает в себя три основных этапа:

- (i) Поглощение фотонов с энергиями, превышающими ширину запрещенной зоны полупроводника, что приводит к образованию электронно (e^-) - дырочных (h^+) пар в полупроводниковых частицах;
- (ii) Разделение заряда с последующей миграцией фотогенерированных носителей заряда в полупроводниковых частицах;
- (iii) Поверхностные химические реакции между этими носителями с различными соединениями (например, H_2O) [24].

Фотовозбужденные дырки являются мощными окислителями, способными окислять воду (уравнение 2.1) и органические вещества, такие как спирты (уравнение 2.2):





в то время как фотовозбужденные электроны могут восстанавливать протоны и воду до молекулярного H_2 в бескислородной среде (уравнение 2.3 и 2.4):



В течение последних 40 лет проводилось множество исследований в поисках необходимых фотокаталитических материалов с целью разложения воды на H_2 и O_2 под ультрафиолетовым и видимым светом [24]. В первом случае самая высокая квантовая эффективность (QE, процентное отношение числа образующихся молекул продукта к числу поглощенных квантов света) была достигнута при использовании таких фотокатализаторов, как:

- (i) $\text{NiO} - \text{La/KTaO}_3$ (QE = 56%, H_2 = 19.8 ммоль/ч/ 1 г-кат, O_2 = 29.7 ммоль/ч/ 1 г-кат, чистая вода, УФ – излучение);
- (ii) ZnS (QE = 90%, H_2 = 295 мл/ч (13 ммоль /ч/0,4 г-кат), водный раствор $\text{Na}_2\text{S} / \text{Na}_2\text{SO}_3$ в качестве донора электронов, УФ - излучение).

Что касается видимого света, самая высокая эффективность, в сравнении с УФ – излучением, была намного меньше - при использовании фотокатализатора $\text{Cr/Rh} - \text{GaN/ZnO}$ (QE = 2,5%, $\text{pH} = 3$, H_2 = 1 ммоль /ч/0,3 г-кат, O_2 = 0,29 ммоль /ч/0,3 г-кат; чистая вода, видимый свет). Таким образом, на сегодняшний день не найдено ни одного материала с QE более 10% под действием видимого света. Поэтому исследования физических факторов, определяющих фотокаталитическую активность при получении H_2 , являются важной проблемой при разработке высокоактивных фотокатализаторов. Хотя в качестве потенциальных кандидатов для общего разложения воды под видимым светом было предложено несколько фотокатализаторов, подходящий материал еще предстоит разработать [25].

2.2 Восстановление CO₂

Вследствие интенсивной индустриализации в атмосферу выделяются такие газы, как метан, оксиды азота и CO₂. Присутствие этих газов в атмосфере приводит к образованию парникового эффекта, что, в свою очередь, ведет к глобальному потеплению. CO₂ вызывает наибольший вред для окружающей среды из-за его высокой концентрации и длительного действия. Результаты измерений, полученные в Антарктике, наглядно демонстрируют, что уровень CO₂ сегодня выше, чем когда-либо за последние 800 000 лет (поднялся на 40%) и впервые в истории человечества в 2013 году превысил 400 ppm. Основным источником антропогенной эмиссии CO₂ неизменно является сжигание ископаемых видов топлива для производства энергии. Поэтому необходимо разработать технологию, которая удовлетворяет энергетические потребности человечества без ущерба для окружающей среды [26].

Одним из таких способов является, как было упомянуто выше, использование солнечной энергии для преобразования углекислого газа (CO₂) в топливо (например, метан или метанол) или в полезные химические вещества (например, монооксид углерода или муравьиная кислота) [23]. Таким образом, эта технология может решить проблему обеспечения глобальных энергетических потребностей, одновременно уменьшая избыточное содержание CO₂ в атмосфере [26].

Фотокаталитическая система восстановления CO₂ в присутствии H₂O одновременно включает в себя фотовосстановление CO₂ и фотоокисление H₂O под действием солнечного света с использованием подходящего фотокатализатора [27]. На Рисунке 2.2 показана схема фотовосстановления CO₂ с помощью H₂O на поверхности TiO₂ [28].

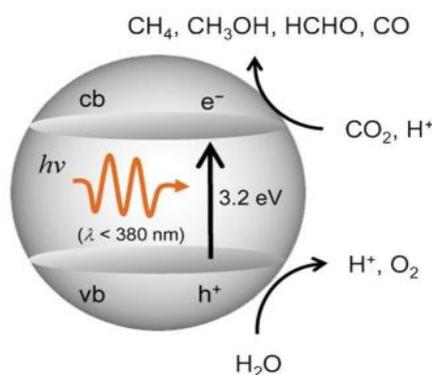


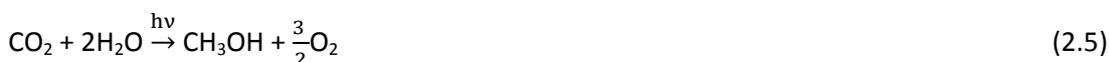
Рисунок 2.2. Фотокаталитическое восстановление CO₂ в присутствии H₂O на поверхности TiO₂ [28]

На сегодняшний день наиболее часто используемыми фотокатализаторами при восстановлении CO_2 являются полупроводниковые материалы - оксиды металлов, сульфиды, нитриды, оксинитриды и диоксиды титана [28].

2.2.1 Восстановление CO_2 до метанола (CH_3OH)

Метанол является наиболее перспективным и востребованным продуктом реакции восстановления CO_2 , поскольку он представляет собой жидкое топливо высокой плотности, которое может быть легко преобразовано в электричество за одну стадию с помощью прямых метанольных топливных элементов, которые очень активно исследуются в настоящее время. Кроме того, метанол можно смешивать с бензином, и он также широко используется в качестве исходного сырья в различных нефтехимических процессах [26].

Уравнение 2.5 [29] описывает общую реакцию получения метанола под действием света:



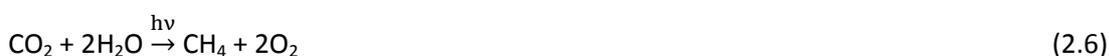
Для увеличения эффективности процесса восстановления углекислого газа до метанола был выполнен огромный объем работ по изучению различных вариантов катализаторов: чистого, легированного и наноструктурированного TiO_2 [26]. Было обнаружено, что добавление к TiO_2 такого сокатализатора, как Cu, особенно благоприятствует образованию CH_3OH . Максимальный выход метанола в данном случае составил 0,45 мкмоль /ч/ 1 г-кат (1,2 масс. % Cu/ TiO_2) при УФ – свете интенсивностью 16 Вт / cm^2 [29].

2.2.2 Восстановление CO_2 до метана (CH_4) и монооксида углерода (CO)

В дополнение к метанолу, вторым наиболее интересным “солнечным” топливом в списке возможных продуктов восстановления CO_2 является метан. Основное преимущество метана заключается в том, что вся применяемая в настоящее время технология переработки природного газа может быть использована независимо от происхождения метана, будь то

природный газ или полученный в результате фотокаталитического восстановления CO_2 . Кроме того, поскольку метан является наиболее восстановленным продуктом CO_2 , его энергоёмкость является самой высокой, поэтому метан очень привлекателен за счет его плотности энергии (количество энергии на единицу объёма). Основным недостатком использования метана является его газообразное состояние в условиях окружающей среды и высокий риск, связанный с использованием газа. Однако, учитывая, что в настоящее время существует большая сеть газопроводов, крупномасштабное производство метана теперь может быть осуществимо [30].

Уравнение 2.6 описывает общую реакцию получения метана под действием света [30]:



Что касается CO, то он служит исходным веществом для важных органических синтезов. Например, для реакции Фишера-Тропша – получения углеводородов из синтез-газа (смесь CO и H_2), уравнение 2.7 [31]:



На Рисунке 2.3 показана фотокаталитическая активность нескольких фотокатализаторов на основе TiO_2 при восстановлении CO_2 до CO и CH_4 в присутствии H_2O .

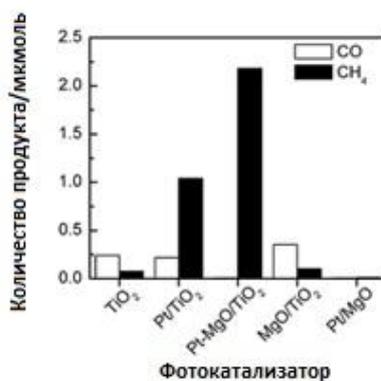


Рисунок 2.3. Количество CO и CH_4 , полученное при фотокаталитическом восстановлении CO_2 в присутствии H_2O . Условия реакции: $m_{\text{cat}} = 0,02 \text{ г}$, $P_{\text{CO}_2} = 2 \text{ МПа}$, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0 \text{ мл}$, $t_{\text{обл}} = 10 \text{ ч}$, УФ – излучение [32]

Как видно на рисунке, использование чистого TiO_2 обеспечивает выход CO и CH_4 в размере 0,24 и 0,07 мкмоль соответственно. При нанесении наночастиц Pt на поверхность TiO_2 (0,5 масс.%) с использованием метода фотоосаждения увеличивается выход CH_4 до 1,0 мкмоль. Это объясняется эффективным электронно-дырочным разделением, вызванным наночастицами Pt. Добавление 1,0 масс.% MgO на поверхность TiO_2 , с последующим нанесением наночастиц Pt, значительно увеличивает количество CH_4 (до 2,2 мкмоль). При добавлении MgO (1,0 масс.%) на поверхность TiO_2 без наночастиц Pt эффективность выхода CO и CH_4 значительно падает. Катализатор Pt-MgO (0,5 масс.%) почти неактивен при фотокаталитическом восстановлении CO_2 . Эти наблюдения указывают на значительную роль MgO в фотокаталитическом образовании CH_4 и важность присутствия наночастиц Pt [32].

Полученные в различных исследованиях данные показывают, что средняя производительность фотокаталитического восстановления CO_2 в полезные продукты все еще очень мала. Основными трудностями здесь являются низкие фотокаталитическая активность катализаторов (высокая скорость рекомбинации электронно-дырочных пар) и эффективность поглощения фотонов солнечного спектра, а также неэффективный перенос электронов между катализатором и акцептором. Другой недостаток - это присутствие O_2 , образующегося при окислении H_2O , который также является акцептором электронов. К тому же, несмотря на то, что ультрафиолетовый свет может обеспечить больше энергии, чем видимый, из-за своей всеобщей доступности, последний является наиболее предпочтительным для этого процесса. Исходя из всего вышеперечисленного, можно сделать вывод, что необходимы всесторонние исследования этого процесса для дальнейшего продвижения к его практическому осуществлению. Также, должен быть установлен единый стандартный формат исследования фотокаталитических материалов для восстановления углекислого газа, который будет унифицирован и широко принят [27].

2.3 Фотокаталитический органический синтез

2.3.1 Синтез фенола ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)

Фенол считается одним из важных промышленных химикатов из-за его широкого использования. Он является сырьём производства фенольных смол, дезинфицирующим средством, реагентом в химическом анализе и консервантом в фармацевтической промышленности. Фенол производят в количествах более 5×10^6 т / год во всем мире [33].

Широко применяемый в настоящее время процесс производства фенола начинается с бензола, используемого в качестве сырья, и состоит из трех этапов (так называемый кумольный процесс): алкилирование бензола в кумол (изопропилбензол), окисление кумола до гидропероксида кумола и разложение последнего на фенол и ацетон. Однако этот многоступенчатый процесс имеет низкий общий выход (менее 5%), требует много энергии и сопровождается генерированием нежелательных побочных продуктов, таких как ацетофенон, 2-фенилпропан-2-ол и α -метилстирол. Поэтому важно разработать альтернативные процессы для синтеза фенола, которые являлись бы более эффективными и экологически чистыми [33].

Гетерогенный фотокатализ показывает потенциал в органическом синтезе и может обеспечить альтернативное решение для синтеза фенола. Радикалы OH^\bullet могут быть получены на поверхности фотокатализатора в подходящих условиях облучения, что указывает на то, что не требуется никаких дополнительных окислительных реагентов для превращения бензола в фенол. Однако фотогенерированные радикалы обычно демонстрируют слабую селективность (отношение массы целевого продукта к общей массе полученных продуктов), что может привести к полному разложению бензола до CO_2 или нескольким нежелательным фенольным соединениям (например, гидрохинону и катехолу). Поэтому детальные исследования целевого синтеза должны способствовать образованию фенола и "отключению" других нежелательных реакций (Рисунок 2.4) [34].

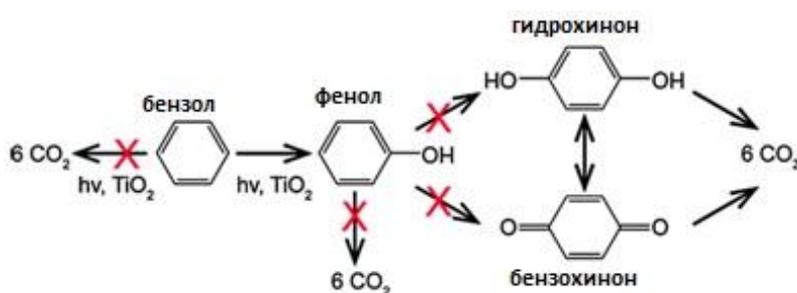


Рисунок 2.4. Фотокаталитические пути окисления бензола. Кресты указывают на нежелательные пути реакции [34]

Одно из исследований гетерогенного фотокаталитического окисления бензола до фенола в суспензиях вода-ацетонитрил показывает, что выход фенола достигает 11% за счет использования TiO_2 вместе с полиоксометаллатом $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$. Вторичными продуктами являются гидрохинон и катехол [17]. Процесс работает при температуре и давлении окружающей среды, не нуждается в сложном оборудовании и может использовать

солнечный свет, который делает этот процесс энергоэффективным и экологически безопасным [33].

2.3.2 Синтез циклогексанона (C₆H₁₀O)

Селективное окисление насыщенных углеводородов является одной из наиболее сложных и востребованных задач в каталитической химии из-за инертности связи С-Н и экономического эффекта производства тонких химических веществ. Среди различных окислений алканов селективное окисление циклогексана является привлекательным, поскольку его продукт, КА-масло (смесь кетона и спирта - циклогексанона и циклогексанола), является важным промежуточным продуктом в производстве нейлона-6 и нейлона-66. Поскольку продукты синтеза, циклогексанон и циклогексанол, являются значительно более реакционноспособными, чем исходные реагенты, в современной промышленности высокая селективность реакции (около 80%) до КА-масла реализуется только при низкой конверсии циклогексана (всего около 5%) с использованием растворимых кобальтовых катализаторов. Кроме того, условия реакции всегда требуют повышенной температуры и давления (>120 °С и 1-2 МПа) и использования инициатора или сокатализатора. Поэтому проводятся исследования по упрощению и увеличению эффективности данного процесса [35].

При использовании C₃N₄/Au в качестве фотокатализатора под видимым светом (λ > 420 нм), после 24-часовой реакции достигается высокая эффективность преобразования циклогексана в циклогексанон (10,54%) [35].

Уравнение 2.8 описывает общую реакцию получения циклогексанона:





Рисунок 2.5. Механизм реакции окисления циклогексана на поверхности C_3N_4 / Au под действием видимого света [35]

Под действием видимого света H_2O окисляли до H_2O_2 с помощью C_3N_4 , а затем разлагали на гидроксильные радикалы ($HO\cdot$), которые служили в качестве сильного окислителя для превращения циклогексана в циклогексанон. Комбинация наночастиц C_3N_4 и Au создает новую систему для реализации "зеленой химии" при селективном окислении циклогексана:

- (i) Эффективность преобразования 10,54% - выше, чем в современной промышленности (в настоящее время только 5%);
- (ii) 100%-ная селективность реакции синтеза циклогексанона;
- (iii) не используется инициатор или окислитель;
- (iv) реакцию проводят при 60 °C под безопасным видимым светом [35].

Тройная модификация TiO_2 с наночастицами Fe^{3+} , Ni^{2+} и Au (называемая $Fe/Ni/Au@TiO_2$) также демонстрирует высокую фотокаталитическую эффективность для селективного окисления циклогексана при солнечном излучении. Процесс проводится в O_2 -насыщенном растворе ацетонитрила, содержащем циклогексан и завершается спустя 24 часа выходом циклогексанона (82,3 мкмоль) и циклогексанола (80,4 мкмоль). Кроме того, $Fe/Ni /Au@TiO_2$ можно повторно использовать для проведения последующих реакций [36].

Оксид вольфрама (WO_3) является хорошим материалом для использования в качестве фотокатализатора для селективного окисления углеводов при облучении видимым светом из-за его химической стабильности, нетоксичности и умеренной окислительной способности. Добавление платины (Pt) к WO_3 и его использование в смеси с различными TiO_2 катализаторами усиливает фотокаталитическую активность. Pt работает как акцептор электронов и, таким образом, способствует процессу разделения зарядов. На катализаторе

Pt/WO₃-TiO₂-7 (исследовалась серия катализаторов Pt/WO₃-TiO₂-X) наблюдается наибольший выход циклогексанона (421,7 мкмоль/г-кат) и циклогексанола (145,5 мкмоль/г-кат) [37].

Исследование бинарных фотокатализаторов Pt/WO₃-TiO₂ дает общую стратегию, которая может быть применена к другим избирательным реакциям фотокаталитического окисления при облучении видимым светом [37].

2.3.3 Окисление аминов до иминов

Имины являются важными промежуточными продуктами органического синтеза из-за их универсального применения в лекарственных средствах и биологически активных азотсодержащих органических соединениях. Как правило, их синтез основан на конденсации аминов и карбонильных соединений. Совсем недавно начали использовать полупроводники в качестве фотокатализаторов для перевода аминов в имины, однако большинство каталитических систем оказались неэффективными [38].

Было выявлено, что BiVO₄, как фотокатализатор, активен при фотокаталитическом и фотоэлектрохимическом окислении воды под действием видимого света. Его можно использовать и для получения иминов (конверсия 99%) с высокой селективностью (до 99%) с использованием кислорода в качестве окислителя. К тому же после реакции твердый BiVO₄ можно легко отделить простой процедурой фильтрации и повторно использовать [38].

Механизм фотоокисления амина под действием катализатора BiVO₄ указан на Рисунке 2.6.

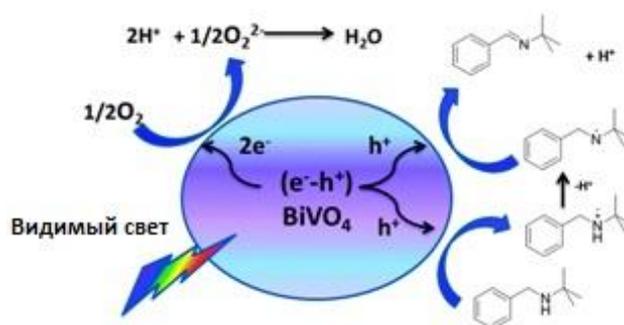


Рисунок 2.6. Механизм фотоокисления амина под действием катализатора BiVO₄

Фотогенерируемый электрон восстанавливает молекулярный кислород с образованием активных форм кислорода (например, супероксидный анион-радикал). В то же время амин

теряет электрон, образуя промежуточное соединение карбокатион-радикал. Активные формы кислорода реагируют с протонами, которые образуются при окислении амина [38].

Также было обнаружено, что $ZnIn_2S_4$ может быть высокоэффективным фотокатализатором под действием видимого света для селективного аэробного окисления аминов до иминов. Использование дешевого, экологически чистого неорганического полупроводникового фотокатализатора в сочетании с солнечной энергией делает эту трансформацию "зеленой".

Механизм селективного аэробного окисления аминов до иминов на поверхности $ZnIn_2S_4$ показан на Рисунке 2.7 [39].



Рисунок 2.7. Селективное аэробное окисление аминов до иминов на поверхности $ZnIn_2S_4$ под действием видимого света [39]

Вне зависимости от используемого катализатора, механизм окисления аминов в фотокаталитическом процессе идёт одинаково:

Стадия 1. При облучении $ZnIn_2S_4$ видимым светом образуются электроны (e^-) и дырки (h^+). Амины могут вступать в реакцию с фотогенерируемыми дырками, за которыми следует депротонирование с образованием углеродсодержащего радикала.

Стадия 2. Молекулярный кислород может захватывать фотогенерированные электроны для образования супероксидного анион-радикала.

Стадия 3. Взаимодействие между фотогенерированными углеродсодержащим и кислородным радикалами приводит к образованию альдегидов. Такой механизм аналогичен механизму образования альдегида на фотокатализаторе TiO_2 при УФ - облучении.

Стадия 4. Нуклеофильная атака непрореагировавших аминов на альдегиды образует имины [39].

Таким образом, было достигнуто высокоэффективное аэробное окисление различных аминов до иминов (максимальная конверсия 99,9% и селективность 96,2%) с использованием воздуха в качестве окислителя при облучении видимым светом. Это исследование показало высокий потенциал использования $ZnIn_2S_4$ в качестве фотокатализатора для органического синтеза [39].

2.3.4 Синтез азосоединений из нитросоединений

Ароматические азосоединения широко используются для производства красителей, пищевых добавок и фармацевтических продуктов. В настоящее время синтез этих соединений часто проводят при высоких давлении и температуре с использованием восстановителей - переходных металлов. При этом образующиеся побочные продукты вызывают проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды [14]. Синтез азосоединений методом фотокатализа является перспективным путем по улучшению процесса.

Было проведено исследование по восстановлению нитробензола до азобензола с использованием фотокатализатора Au/ZrO_2 (в присутствии изопропанола), которое показало, что фотокаталитическое восстановление приводит к высокой конверсии нитробензола и высокой селективности реакции образования азобензола под видимым светом с длиной волны >400 нм и интенсивностью $0,30$ Вт/см² (Рис. 2.8). Через 5 часов 100% нитробензола было восстановлено, и более 99% продукта было азобензолом. Наибольшую активность проявлял фотокатализатор с содержанием золота 3 масс. %. Фотокатализаторы с более низким или более высоким содержанием золота (1,5 масс. % или 5 масс. %) демонстрировали более низкую производительность [14].



Рисунок 2.8. Реакция восстановления нитробензола до азобензола на наночастицах золота (3 масс.%), нанесенных на ZrO_2 под действием видимого или УФ - света при температуре 40°C [14]

Также проводились опыты с N/TiO₂ (в присутствии муравьиной кислоты), который обладает более высокой фотокаталитической активностью, чем чистый TiO₂. Добавление N в решетку TiO₂ подавляет рост частиц и, как следствие, уменьшает количество кислородных вакансий, сводя к минимуму электронно-дырочную рекомбинацию при фотокаталитическом синтезе азосоединений. Ароматические нитросоединения с электроноакцепторными заместителями, такими как хлор и карбоксил, дают более высокие выходы (максимальный выход у 4-нитрохлорбензола - 89,3%), чем нитроарены с электроно-донорными заместителями, такими как метил или гидроксигруппа. К тому же, даже при повторном использовании фотокатализатор все еще обеспечивает достаточно высокий выход азосоединений [40].

Многообещающая стратегия использования прямого восстановления нитроароматических соединений до их соответствующих азоароматических соединений с помощью фотокаталитического процесса может быть проще и экологичнее, чем методы, которые применяются сегодня [14].

2.3.5 Окисление анилина

Анилин является одним из самых серьезных загрязнителей; он выделяется в окружающую среду после использования при производстве красителей, каучука, полимеров, гербицидов, пестицидов, фунгицидов и фармацевтических препаратов. Анилин также встречается в стоках сжигания угля. Для удаления этого загрязнителя было использовано большое количество методов, включая биологические, химические и фотохимические. Биологические методы часто чувствительны к температуре и окружающим условиям. Химические методы обычно используют сильные окислители, которые могут быть опасны. Фотохимические методы имеют преимущество за счет использования световой энергии [41].

Таким образом, одним из вариантов использования анилина является фотокаталитический синтез азобензола. Общий механизм синтеза азобензола из анилина состоит из нескольких этапов. Сначала дырка (h^+) реагирует с адсорбированной молекулой анилина, после чего образуется катион-радикал анилина ($PhNH_2^{*\cdot+}$, уравнение 2.9):



Затем происходит перенос кислорода на адсорбированную молекулу, что приводит к образованию высокоактивного супероксидного анион-радикала ($O_2^{\bullet-}$, уравнение 2.10):



Реакция катион-радикала анилина с супероксидным анион-радикалом приводит к образованию нитрозобензола (уравнение 2.11):



И в конце цикла реакций конденсация нитрозобензола с анилином дает азобензол (уравнение 2.12) [42]:



Фотокаталитический синтез азобензола из анилина возможен с помощью фотокатализатора Fe_2O_3 (в присутствии этанола), который проявляет устойчивую каталитическую активность. Энергия запрещенной зоны Fe_2O_3 составляет 2,2 эВ и он может быть активирован видимым светом (<560 нм). Выход азобензола в исследовании достиг ~ 0,35 ммоль/л/ч [69].

Промежуточный продукт синтеза азобензола нитрозобензол представляет собой универсальное промежуточное соединение для органического синтеза в нескольких реакциях, таких как реакции Дильса-Альдера и альдольная, поэтому его получение в качестве основного продукта также важно. Было обнаружено, что катализатор Pt/P25 под действием видимого света (>450 нм) при низкой температуре (~283 К) производит нитрозобензол (селективность 90%) и небольшое количество азобензола. При этом их выход составляет 9,7 мкмоль/12 ч и 2,5 мкмоль/12 ч, соответственно. Однако при увеличении температуры реакции количество образующегося азобензола возрастает, уменьшая тем самым количество нитрозобензола из-за конденсации анилина и

нитрозобензола. Так, например, при температуре 343К селективность азобензола составляет 100% и выход 10 мкмоль/12 ч [43].

На основании полученных данных можно сказать, что фотохимический метод использования анилина имеет перспективу, требующую, однако, дальнейших исследований.

2.3.6 Синтез альдегидов из спиртов

Селективный синтез спиртов в соответствующие альдегиды является одним из наиболее важных органических синтезов, поскольку альдегиды широко используются в пищевых продуктах, напитках, фармацевтических препаратах и в качестве прекурсоров в целом ряде химических процессов. Окисление спиртов обычно проводится в жидкой фазе с использованием растворителей, которые являются дорогостоящими и экологически вредными. Было разработано несколько эффективных и селективных окислительных реагентов на основе металлов, однако при их использовании образуется значительное количество отходов. Следовательно, эффективное окисление спиртов в альдегиды в экологически безопасных условиях является сложным, но очень востребованным методом [44].

Было достигнуто селективное фотокаталитическое окисление бензилового спирта до бензальдегида в водных суспензиях Au/CeO₂. Механизм окисления показан на Рисунке 2.9 [45].

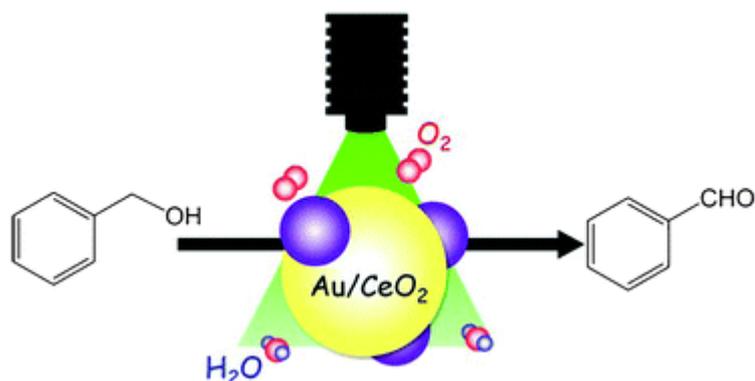


Рисунок 2.9. Селективное фотокаталитическое окисление бензилового спирта до бензальдегида в водной суспензии наночастиц золота, нанесенных на оксид церия (IV) при облучении зеленым светом (~550 нм, LED) в присутствии O₂

Бензиловый спирт полностью окисляется после облучения в течение 20 часов, при этом образования CO_2 не происходит. Бензальдегид образуется с довольно высокой селективностью ($> 99\%$) при $> 99\%$ конверсии бензинового спирта [45]. Однако минусом этого фотокаталитического процесса является то, что скорость реакции довольно низкая (3,0 мкмоль/ч) [44].

Было также обнаружено, что диоксид титана в рутильной кристаллической форме может быть подходящим катализатором для окисления спиртов. Были использованы образцы рутила (TiO_2), с помощью которых проводилось частичное окисление бензинового спирта и п-метоксибензинового спирта в соответствующие альдегиды (бензальдегид и 4-метоксибензальдегид) в воде. При окислении п-метоксибензинового и бензинового спирта селективность медленно уменьшается во время реакции из-за переокисления, но сохраняет значения около 38 и 60% соответственно, даже когда конверсия достигает 50%. Значения селективности, полученные на этих образцах, являются самыми высокими значениями для фотокатализаторов TiO_2 [46].

Недавно было достигнуто хемоселективное окисление спиртов с использованием ниобиевой кислоты (HNb_3O_8) в виде двумерных нанослоев при облучении видимым светом [44]. Конверсия 4-метилбензинового спирта при этом достигает 54% с чрезвычайно высокой селективностью ($> 99\%$) [47].

Механизм окисления в данном случае заключается в следующем [47]:

- (i) Спирты и O_2 адсорбируются на нанослой HNb_3O_8 в темноте; на поверхности катализатора образуется комплекс лиганд-металл (спирт-Nb),
- (ii) При облучении видимым светом в поверхностном комплексе происходит перенос заряда от лиганда к металлу; адсорбированный O_2 одновременно восстанавливается до супероксида ($\text{O}_2^{\bullet-}$),
- (iii) Затем фотогенерируемая дырка индуцирует α -депротонирование бензинового спирта с помощью супероксидного радикала,
- (iv) Супероксиды дополнительно индуцируют депротонирование комплекса с образованием соответствующего альдегида и перекиси водорода,
- (v) Наконец, молекулы альдегида и H_2O_2 десорбируются с поверхности нанослоя, регенерируя таким образом поверхность и завершая цикл фотокаталитического окисления.

Образованный H_2O_2 разлагается в H_2O в ходе ряда реакций. Этот механизм фотокатализа отличается от классического полупроводникового, который инициируется образованием фотогенерируемого электрона в зоне проводимости полупроводника и положительной дыркой в его валентной зоне [47].

2.4 Удаление загрязнителей из сточных вод

2.4.1 Восстановление Cr (VI)

Известно, что присутствие тяжелых металлов в водоемах вызывает экологические проблемы. Основным источником тяжелых металлов является ненадлежащий сброс различных промышленных сточных вод. Удаление металлов из сточных вод обычно осуществляется с использованием различных химических и физических методов, таких как осаждение гидроксидом, ионный обмен, адсорбция и мембранные процессы. В промышленности химическое осаждение на сегодняшний день является наиболее широко используемым способом удаления тяжелых металлов. Однако хромосодержащие сточные воды должны подкисляться для поддержания pH 3 или ниже для превращения шестивалентного хрома Cr (VI) в трехвалентный Cr (III) с восстановителями, такими как FeSO_4 , SO_2 или NaHSO_3 , до осаждения гидроксида. Восстановление с последующим гидроксидным осаждением хрома является эффективным методом обработки, но осадок гидроксида считается опасным и, как правило, трудно утилизируется [48]. Поэтому для снижения загрязнения Cr (VI), вызываемого промышленной деятельностью, необходим более эффективный и экономичный метод.

В последнее время большое внимание уделяется фотокаталитическому восстановлению Cr (VI) до Cr (III) с использованием технологии полупроводникового фотокатализа. Были проведены исследования по восстановлению Cr (VI) при помощи тонкой пленки TiO_2 в водном растворе при облучении видимым светом (Рисунок 2.10) [49].

Нанесённая на подложку пленка TiO_2 находится в двух зонах: зоне сенсibilизированной красителем (DS) и зоне катализа. В зоне DS была создана система аналогичная системе сенсibilизированных красителем солнечных элементов (DSC), состоящая из пленки TiO_2 сенсibilизированной красителем, электролита и противоэлектрода.

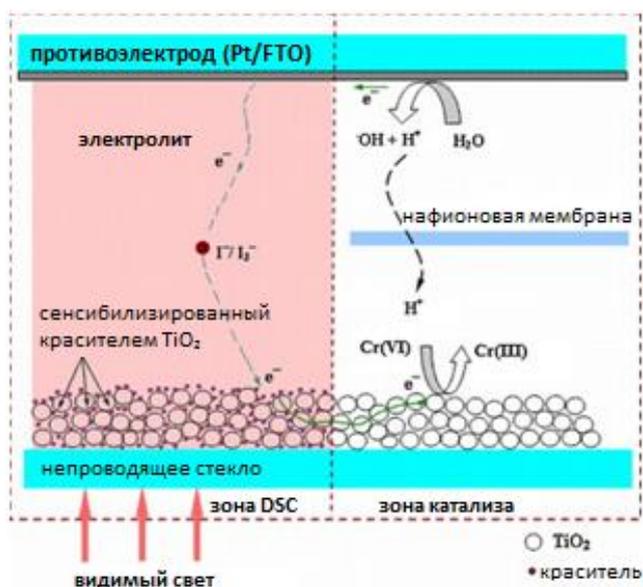


Рисунок 2.10. Механизм фотокаталитического восстановления Cr (VI) [49]

Поглощение света и разделение заряда завершаются в зоне DS. Электроны, вводимые из красителей в зону проводимости кристаллов TiO_2 , могут диффундировать из зоны DS в зону катализа вдоль сети наночастиц TiO_2 [49].

В данном случае высокая эффективность восстановления была достигнута, когда эксперименты были проведены в кислой среде. Например, 99,5% эффективности восстановления было достигнуто при pH 2 спустя 60 минут действия видимого света [49].

2.4.2 Окисление As (III)

Мышьяк является токсичным элементом, который находят в разных формах в окружающей среде в результате действия многочисленных антропогенных и природных факторов. Его присутствие в концентрациях, превышающих 10 мкг л^{-1} , было зарегистрировано в водах и почвах во многих районах мира. Токсичность мышьяка сильно зависит от строения его соединений. Мышьяк встречается в природе с различными степенями окисления (-III, 0, +III и +V), и среди неорганических форм As (III) является наиболее опасным. Технологии, обычно используемые для удаления мышьяка, включают процесс окисления его до As (V) и удаления As (V) с использованием процессов адсорбции, осаждения или ионного обмена; но отходы, связанные с мышьяком, перерастают в соответствующие проблемы утилизации. Для окисления As (III) до As (V) используют различные окислители, среди которых кислород,

озон, хлор, диоксид хлора, дихлорами́н (NHCl_2), перекись водорода, перманганат (MnO_4^-) и феррат (FeO_4^{2-}). К сожалению, использование обычных окислителей имеет определённые недостатки, такие как ограниченная эффективность, дорогостоящие реагенты и возможное образование опасных побочных продуктов окисления. Поэтому альтернативой удаления мышьяка из воды является гетерогенный фотокатализ [50].

Фотокаталитическое окисление с TiO_2 является перспективной технологией для окисления соединений As (III) в том числе и органических (монометилированный мышьяк, MMA, и диметилированный мышьяк, DMA) до As (V) (Рисунок 2.11) [51].

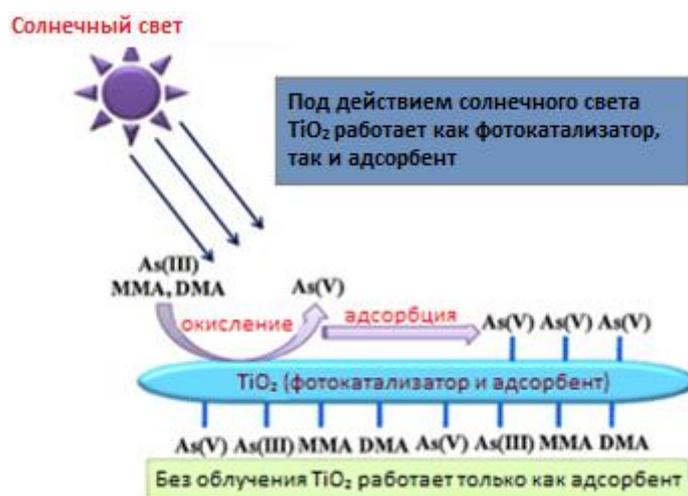


Рисунок 2.11. Фотокаталитическое окисление мышьяка As(III) [51]

Используя фотокаталитическую активность TiO_2 и адсорбционную способность активированного оксида алюминия (АА), было предложено удалить As (III), MMA и DMA из воды. Когда водный раствор As (III) (10 мг As л^{-1}) перемешивали в присутствии как $1,0 \text{ г TiO}_2$, так и $1,0 \text{ г л}^{-1}$ АА при облучении солнечным светом, удаление мышьяка со временем увеличивалось и достигало 89% через 24 часа. При использовании той же системы были удалены 98% MMA и 97% DMA [51].

2.4.3 Восстановление U (VI)

U (VI) является радиоактивным и токсичным загрязнителем в сточных водах, образующихся в результате различных промышленных процессов, таких как выплавка урана и ядерное производство. Традиционные методы удаления урана включают химическое осаждение,

ионный обмен, испарение и адсорбцию. Хотя эти методы были модернизированы, сложные процессы удаления имеют ограничения и недостатки, например, испарение требует длительного времени пребывания и высоких затрат энергии, тогда как осаждение не может быть применено к разбавленным растворам. Таким образом, важно найти новые и эффективные способы очистки сточных вод U (VI) для снижения загрязнения окружающей среды [13].

Fe_2O_3 -GO (где GO - это оксид графена) представляет собой очень перспективный фотокатализатор для удаления урана, который действует под влиянием видимого света. GO действует как акцептор электронов, чтобы облегчить перенос фотогенерированных электронов из зоны проводимости Fe_2O_3 на поверхность GO. Эффективность восстановления U (VI) при этом достигает 76,0% [13].

3. ПРЕИМУЩЕСТВА И НЕДОСТАТКИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

3.1 Недостатки традиционных производственных процессов и основные преимущества фотокатализа

Основные преимущества фотокаталитических процессов представлены на рисунке 3.1 и описаны более подробно в последующих главах наряду с недостатками традиционных производственных процессов.



Рисунок 3.1. Основные преимущества фотокаталитических процессов [52]

3.1.1 Использование возобновляемой энергии

В целом, системы экологически чистой энергии направлены на сокращение потребностей в энергии и выбросов, используя источники, которые являются возобновляемыми и имеют меньшее воздействие на окружающую среду. Создание благоприятных условий для устойчивого развития может быть достигнуто за счет использования чистых энергетических систем [53].

На сегодняшний день, многие традиционные методы синтеза различных соединений, а также обработки воды и воздуха являются экономически невыгодными:

Производство топлива

Электролиз и паровой риформинг, два основных процесса получения водорода, чрезвычайно дороги. Это причина, по которой производство водорода широко не распространено во всем мире. Сегодня водородная энергия используется главным образом для питания большинства гибридных автомобилей [54].

В процессе парового риформинга десульфурованное углеводородное сырье (природный газ, отходящие газы нефтепереработки, сжиженный нефтяной газ) предварительно нагревается, смешивается с водяным паром и, подвергается риформингу перед подачей на катализатор в запатентованной паровой риформинг-печи для получения водорода, оксида углерода (CO) и диоксида углерода (CO₂). Смесь CO с паром конвертируют на дополнительный водород и CO₂, а затем водород отделяют с помощью адсорбции под давлением [55].

Электролиз воды - это процесс использования электричества для разделения воды на водород и кислород. Эта реакция протекает в аппарате, называемом электролизером. Подобно топливным элементам, электролизеры состоят из анода и катода, разделенные электролитом. Электролизеры могут варьироваться в размерах, поэтому процесс хорошо подходит как для мелкомасштабного производства, так и для крупномасштабных центральных производственных объектов. Однако расходы на электроэнергию здесь составляют наибольшую долю затрат при производстве водорода [56].

Стоимость водорода, получаемого путем парового риформинга, в три раза превышает стоимость природного газа на единицу произведенной энергии. Это означает, что если природный газ стоит 6 €/МДж, то водород будет стоить 18 €/МДж. Кроме того, производство водорода путем электролиза обойдется почти в два раза больше стоимости водорода из природного газа [57].

Синтез органических соединений

Широко применяемый в настоящее время производственный процесс фенола (алкилирование бензола в кумол с образованием фенола и ацетона) имеет низкий общий выход (менее 5%) [33], и он экономически неэффективен – требует повышенных

капитальных затрат из-за сложности процесса, а также в качестве побочного продукта образуется ацетон - 6 тонн ацетона производится на каждые 10 тонн фенола. Это значит, что изготовитель должен продавать два этих компонента именно в такой пропорции для сохранения экономической эффективности, что затруднительно, так как фенол зачастую более востребован, нежели ацетон [58].

Традиционным способом получения анилина является восстановление нитробензола, где выход продукта составляет 95 - 98%. Этот процесс также является неэффективным из-за высокой стоимости, использования большого количества дорогостоящего оборудования, медленной реакции и сложного разделения продуктов [59].

Промышленный процесс синтеза бензальдегида проводят с помощью гидролиза бензилхлорида, который приводит к выбросам хлористого водорода, а также с помощью окисления толуола кислородом. Однако последний процесс требует довольно высоких температур и давления и дает низкий выход бензальдегида (не более 70 %), поэтому также считается экономически неэффективным процессом [60].

Удаление загрязнителей из сточных вод

Существуют различные технологии обработки, позволяющие удалять загрязнители из сточных вод. Одним из самых широко используемых способов является химическое осаждение, помимо него также существует флокуляция, ионный обмен, мембранное разделение, ультрафильтрация, экстракция растворителем и электрохимическое осаждение, однако все они являются дорогостоящими процессами [61].

В процессе химического осаждения происходит образование отделяемого твердого вещества из раствора либо путем превращения вещества в нерастворимую форму, либо путем изменения состава растворителя для уменьшения растворимости в нем вещества. Удаление, например, хрома Cr (VI) может быть выполнено с помощью добавление сульфата железа и извести. Ионы железа сначала восстанавливают шестивалентный хром до трехвалентного хрома путем одновременного окисления иона железа до трехвалентного. Полученные соединения могут осаждаться в виде гидроксидов известью. При этом процесс требует добавления других химических веществ, что в конечном итоге приводит к образованию влагосодержащего осадка, удаление которого является дорогостоящим [62].

Фотокаталитические процессы в свою очередь обеспечивают хорошую замену энергоемким традиционным методам синтеза и обработки, которые были указаны выше, так как подразумевают использование возобновляемой солнечной энергии, температуры и давления окружающей среды, а также катализаторов, которые можно повторно использовать [63], такие как:

- (i) Fe/Ni /Au@TiO₂ при синтезе циклогексанона,
- (ii) BiVO₄ при окислении аминов до иминов,
- (iii) N/TiO₂ при синтезе азосоединений из нитросоединений.

3.1.2 Низкая стоимость

Фотокаталитическая технология подразумевает использование дешевых и эффективных катализаторов. Однако, главным преимуществом фотокаталитических процессов является использование прямой солнечной энергии, отличающейся сверхнизкой стоимостью и доступностью, не смотря на сезонные и суточные колебания её поступления. Таким образом, фотокаталитический процесс может быть намного дешевле, чем процессы, которые используются сегодня.

3.1.3 Экологические преимущества

Помимо экономического аспекта, традиционные методы обработки и синтеза имеют негативное влияние на окружающую среду:

Производство топлива

Около 96% водорода производится из ископаемого топлива: половина из природного газа, 30% - из жидких углеводородов и 18% - из угля. Это приводит к появлению выбросов диоксида углерода - каждая произведенная тонна водорода вырабатывает 11 тонн CO₂.

Метанол представляет собой жидкое топливо высокой плотности, которое может быть легко преобразовано в электричество за одну стадию с помощью прямых метанольных топливных элементов [26]. Однако метанол имеет ряд экологических недостатков: очень

токсичен и легко воспламеняется, а также производится из невозобновляемых ископаемых видов топлива (природный газ, уголь).

Синтез органических соединений

При кумольном производстве фенола образуется взрывоопасное промежуточное соединение гидропероксид кумола, представляющее серьезную опасность [64].

Основными недостатками традиционного катализируемого процесса окисления циклогексана являются его низкая селективность по циклогексану (76-80%), высокое потребление каустической соды и высокие скорости образования побочных продуктов (особенно поток каустических отходов). Все эти факторы приводят к высоким производственным расходам и большому количеству отходов при синтезе циклогексанона [65].

Во время процесса получения азосоединений из нитритных солей или промежуточных продуктов нитрозобензола образуются опасные отходы [66].

Процесс синтеза бензальдегида с помощью окисления толуола кислородом приводит к образованию побочных продуктов [60].

Удаление загрязнителей из сточных вод

Результатом процесса химического осаждения, как метода обработки воды, является накопление осадка, объём которого уменьшают с помощью обезвоживания. Объём осадка может увеличиться до 50% при добавлении химических веществ, особенно извести [67]. После обезвоживания полученный осадок может быть отправлен на сжигание, в результате которого в атмосферу выделяются диоксид углерода и окислы азота [68].

В отличие от вышеуказанных методов, фотокаталитические процессы оказывают меньшее влияние на окружающую среду посредством уменьшения производства отходов в воздухе и воде, например:

- (i) Производство водородного топлива, которое горит без выбросов CO_2 , путем разложения воды на H_2 и O_2 [23].

- (ii) Преобразование углекислого газа (CO_2) в топливо (например, метан или метанол) или в полезные химические вещества (например, монооксид углерода или муравьиная кислота) [23], которое уменьшает избыточное содержание CO_2 в атмосфере [26].
- (iii) Восстановление нитросоединений до азосоединений путем фотокатализа позволяет уменьшить количество выбросов побочных продуктов.
- (iv) Селективное фотокаталитическое окисление бензилового спирта до бензальдегида без выбросов CO_2 [45].
- (v) Фотокаталитическое удаление загрязнителей (Cr (VI), As (III), U (VI)) из сточных вод.

3.1.4 Короткое время реакции

Фотокаталитические процессы также подразумевают короткое время реакции, которое достигается за счет эффективности фотокатализаторов [1].

3.2 Основные недостатки фотокатализа

Фотокаталитические процессы страдают от следующих ограничений:

3.2.1 Неэффективные фотокатализаторы

Среди многочисленных полупроводниковых материалов используемых в качестве катализаторов, встречаются более и менее фотокаталитически активные, некоторые из них так же являются селективными и подходят только для определённых условий и процессов.

Как уже было упомянуто, немногие материалы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к эффективному фотокатализатору таким как долгосрочная стабильность и устойчивость к фотокоррозии, определённая ширина запрещённой зоны, низкая степень рекомбинации носителей заряда. Наиболее известный универсальный катализатор TiO_2 благодаря своим окислительным свойствам, сверхгидрофильности, химической стабильности, долговечности, нетоксичности и низкой стоимости имеет относительно большую ширину запрещённой зоны ($E_g = 3,0\text{-}3,3$ эВ), поэтому для его активации требуется ультрафиолетовый свет, а тот в свою очередь составляет лишь 4% солнечного спектра [10].

Только разработка и синтез более активных материалов может способствовать широкому внедрению фотокаталитических процессов во все выше описанные сферы его потенциального применения.

3.2.2 Рекомбинация электронно-дырочных пар

Полупроводники являются основным выбором для поглощения и преобразования солнечного света. Однако поглощение и конверсия света иногда ограничены в этих полупроводниках из-за высокой рекомбинации электронно-дырочных пар, что уменьшает каталитическую активность полупроводников [5]. Так, например: средняя производительность фотокаталитического восстановления CO_2 в полезные продукты сегодня очень мала из-за рекомбинации электронно-дырочных пар, низкой эффективности поглощения фотонов солнечного спектра и неэффективного переноса электронов между катализатором и акцептором [27].

Для подавления процесса рекомбинации электронно-дырочных пар можно либо изменять материал, добавляя, например, оксиды металлов или металлы к полупроводниковому катализатору, как описывалось выше, или видоизменять метод синтеза фотокатализатора, регулируя рост кристаллов полупроводника с целью уменьшения количества внутренних дефектов в кристаллической решётке [6].

Изменения в синтезе, а также использование благородных металлов, может, однако, оказаться технологически сложным, или, в случае использования благородных металлов, дорогостоящим процессом.

3.2.3 Использование ультрафиолетового излучения

Ультрафиолетовый свет используется сегодня во многих фотокаталитических процессах, например:

- (i) При производстве водородного топлива эффективность при УФ – излучении составляет $QE = 56\%$ ($\text{NiO} - \text{La/KTaO}_3$), $QE = 90\%$ (ZnS). При видимом свете эффективность составила всего $QE = 2,5\%$ ($\text{Cr/Rh} - \text{GaN/ZnO}$) [25].

- (ii) При восстановлении CO_2 максимальный выход метанола составляет 0,45 мкмоль /ч/ 1 г - кат (1,2 масс.% Cu/TiO_2) при УФ – свете интенсивностью 16 Вт / cm^2 (10), а максимальный выход CO и CH_4 составил 2,2 мкмоль (Pt-MgO/TiO_2) [32].

Можно отметить, что эффективность проведения фотокаталитических процессов под ультрафиолетовым излучением всё ещё значительно превышает эффективность процессов, проводимых под действием видимого света.

Использование солнечного света в свою очередь может значительно снизить зависимость от электричества, которое используется для работы УФ-ламп при УФ-фотокатализе, к тому же он во всеобщей доступности.

ВЫВОДЫ

В современных условиях усиливается острота последствий использования энергоемких, продолжительных, дорогих и экологически неэффективных традиционных промышленных методов синтеза, а также обработки воды и воздуха. Фотокатализ в данном случае считается потенциальной альтернативой, которая привлекает мировое внимание благодаря своим преимуществам перед используемыми сегодня процессами.

Фотокаталитический синтез подразумевает оказание меньшего влияния на окружающую среду посредством уменьшения количества производственных отходов, короткого времени реакции, использования возобновляемой солнечной энергии, температуры и давления окружающей среды, а также дешевых и эффективных катализаторов.

В то же самое время главной проблемой данного процесса на сегодняшний день считается отсутствие подходящего высокоактивного фотокатализатора. Необходимый фотокатализатор должен работать под влиянием солнечного света, быть дешевым и нетоксичным, а также стабильным, устойчивым к фотокоррозии и с шириной запрещенной зоны меньше 3,4 эВ. Одним из аспектов проблемы недостаточной активности фотокатализатора является рекомбинация электронно-дырочных пар, где решением может быть добавление сокатализаторов или контролируемый синтез полупроводниковых материалов; первый путь решения может оказаться, однако, экономически невыгодным из-за высокой стоимости используемых благородных металлов.

Таким образом, по результатам проведенных исследований, можно сделать вывод, что фотокаталитический синтез востребован, как при производстве полезных продуктов, так и при обработке воды и воздуха. Тем не менее, для использования фотокаталитических процессов в промышленных масштабах, требуется провести дополнительные исследования с целью повышения эффективности данных процессов, и в первую очередь необходимы разработки дешевых и активных каталитических материалов.

RESÜMEE

Tänapäeval avaldab energiamahukate, aeganõudvate, kulukate ja ökoloogiliselt ebasoodsate sünteesimeetodite ning vee- ja õhupuhastusprotsesside kasutamine keskkonnale üha suuremat mõju. Potentsiaalseks alternatiiviks kasutusele olevatele tehnoloogiatele nii sünteesi kui ka vee- ja õhupuhastuse valdkonnas peetakse fotokatalüüsi, kuna meetod omab teatud eeliseid.

Fotokatalüütiline süntees avaldab keskkonnale väiksemat mõju tootmisjäätmete koguste vähenemise, reaktsiooniaja lühenemise ning taastuva päikeseenergia, ümbritseva keskkonna temperatuuri ja rõhu ning odavate ja tõhusate katalüsaatorite kasutamise tõttu.

Antud protsessi põhiprobleemiks on tõhusa fotokatalüsaatori puudumine. Sobilik fotokatalüsaator toimib päikesevalguse mõjul (keelutsoon $< 3,4$ eV), madala maksumusega, mittetoksiline, stabiilne ja korrosioonikindel. Üheks fotokatalüütilise materjali omaduseks, mis vähendab selle aktiivsust on elektron-auk paaride rekombinatsioon, kus lahenduseks võib olla lisandite kasutamine või kontrollitav vähete defektidega kristallide süntees. Esimene välja toodud lahendus võib osutuda aga majanduslikult kahjulikuks lisanditena kasutatavate väärismetallide kõrge hinna tõttu.

Kokkuvõtvalt võib järeldada, et fotokatalüütiline süntees on oluline protsess nii kasulike toodete tootmisel kui ka vee ja õhu töötlemisel. Fotokatalüütiliste protsesside kasutamiseks tööstuses on esmalt vaja välja töötada odavaid ja aktiivseid katalüütilisi materjale ning teha rohkem uurimistöid protsessi tõhususe parandamiseks.

SUMMARY

Nowadays the consequences of the use of energy-intensive, long-lasting, expensive and environmentally harmful traditional industrial methods of synthesis are taken very seriously. Photocatalysis in this case is considered as a potential alternative technology, which attracts public attention due to its advantages over the processes used today.

Photocatalytic synthesis potentially implies less impact on the environment by reducing the amount of production wastes, shorter reaction times, use of renewable energy and ambient temperature and pressure, as well as application of cheap and effective catalysts.

However, currently, the major problem of this technology is the lack of a suitable high-performance photocatalytic material. The required photocatalyst should be active under the sunlight (with a band gap of less than 3.4 eV), be cheap and non-toxic, as well as stable and photocorrosion-resistant. One aspect of the problem of relatively low photocatalytic activity is the recombination of electron-hole pairs, where the addition of co-catalysts (1) or controlled synthesis of semiconductor materials (2) to some extent could solve the problem by hindering or preventing the recombination process. However, the first solution may be economically unprofitable due to the high cost of noble metals used as co-catalysts.

Thus, it can be concluded that photocatalytic synthesis is in demand, both in the production of useful products, and in the treatment of water and air. Nevertheless, in order to use photocatalytic processes on an industrial scale, additional research to increase the efficiency of these processes, and in the first place, the development of cheap and active catalytic materials is needed.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Saravanan, F. Gracia, A. Stephen (2017). Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis. *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*, Khan M., Pradhan D., Sohn Y. (eds). Springer Series on Polymer and Composite Materials. Springer, p. 19-40.
2. C. J. Philippopoulos, M. D. Nikolaki (2010). Photocatalytic Processes on the Oxidation of Organic Compounds in Water. *New Trends in Technologies*, Blandína Šramová (ed), IntechOpen, [www] <https://www.intechopen.com/books/new-trends-in-technologies/photocatalytic-processes-on-the-oxidation-of-organic-compounds-in-water> (06.03.2018).
3. N. Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee (2004). Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. - *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162(2-3), p. 317-322.
4. J. C. Colmenares, R. Luque (2014). Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. - *Chemical Society Reviews* 43, p. 765-778.
5. Z. H.N. Al-Azri, W.-T. Chen, A. Chan, V. Jovic, T. I. HichamIdriss, G. I.N. Waterhouse (2015). The roles of metal co-catalysts and reaction media in photocatalytic hydrogen production: Performance evaluation of M/TiO₂ photocatalysts (M = Pd, Pt, Au) in different alcohol–water mixtures. - *Journal of Catalysis* 329, p. 355-367.
6. M.R. Karimi Estahbanati, M. Feilizadeh, M.C. Iliuta (2017). Photocatalytic valorization of glycerol to hydrogen: Optimization of operating parameters by artificial neural network. – *Applied Catalysis B: Environmental* 209, p. 483-492.
7. W. Zhen, Y. Guo, Y. Wu, G. Lu. (2017). Co–P/graphene alloy catalysts doped with Cu and Ni for efficient photocatalytic hydrogen generation. - *New Journal of Chemistry* 41, p. 13804-13811.
8. A.Malathi, J.Madhavan, M. Ashokkumar, P. Arunachalam (2018). A review on BiVO₄ photocatalyst: Activity enhancement methods for solar photocatalytic applications. - *Applied Catalysis A: General* 555, p. 47-74.
9. K. Nakata, A. Fujishima (2012). TiO₂ photocatalysis: Design and applications. - *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13(3), p. 169-189.

10. E. Liu, L. Kang, F. Wu, T. Sun, X. Hu, Y. Yang, H. Liu, J. Fan (2014). Photocatalytic Reduction of CO₂ into Methanol over Ag/TiO₂ Nanocomposites Enhanced by Surface Plasmon Resonance. – *Plasmonics* 9(1), p. 61–70.
11. R. Fagan, D. E. McCormack, D. D. Dionysiou, S. C. Pillai (2016). A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. – *Materials Science in Semiconductor Processing* 42, part 1, p. 2-14.
12. M. M. Byranvand, A. N. Kharat, L. Fatholahi, Z. M. Beiranvand (2013). A Review on Synthesis of Nano-TiO₂ via Different Methods. – *Nanostructures* 3, p. 1-9.
13. S. Xie, Y. Wang, Q. Zhang, W. Fan, W. Deng, Y. Wang. (2013). Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O: significant enhancement of the activity of Pt–TiO₂ in CH₄ formation by addition of MgO. – *Chemical Communications* 49, p. 2451-2453.
14. Zhu, Huaiyong, Ke, Xuebin, Yang, Xuzhuang, Sarina, Liu, Hongwei. (2010). Using visible and ultraviolet light to drive the reduction of nitroaromatics to azo compounds on supported gold nanoparticles. – *Angewandte Chemie (International Edition)* 49, p. 9657-9661.
15. A. Wu, J. Li, B. Liu, W. Yang, Y. Jiang, L. Liu, X. Zhang, C. Xiong, X. Jiang. (2017). Band-gap tailoring and visible-light-driven photocatalytic performance of porous (GaN)_{1-x}(ZnO)_x solid solution. – *Dalton Transactions* 46, p. 2643-2652.
16. J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D. W. Bahnemann (2014). Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials. – *Chemical Reviews* 114(19), p. 9919–9986.
17. G. Palmisano, V. Augugliaro, M. Pagliaro, L. Palmisano (2007). Photocatalysis: a promising route for 21st century organic chemistry. – *Chemical Communications*, p. 3425-3437.
18. Z. Li, J. Feng, S. Yan, Z. Zou (2015). Solar fuel production: Strategies and new opportunities with nanostructures. – *Nanotoday* 10(4), p. 468-486.
19. K. Hirakawa (2015). Fundamentals of Medicinal Application of Titanium Dioxide Nanoparticles. Nanoparticles Technology, IntechOpen, [www] <https://www.intechopen.com/books/nanoparticles-technology/fundamentals-of-medicinal-application-of-titanium-dioxide-nanoparticles> (06.05.2018).
20. Ю. Евсеева (2012). Предложен новый способ лечения онкологических заболеваний, [www] <http://www.mk.ru/science/2012/10/12/760575-predlozhen-novyyiy-sposob-lecheniya-onkologicheskikh-zabolevaniy.html> (06.05.2018).
21. J. Chen, C.-S. Poon (2009). Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications, – *Building and Environment* 44(9), p. 1899-1906.

22. S. Banerjee, D. D. Dionysiou, S. C. Pillai (2015). Self-cleaning applications of TiO₂ by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. - *Applied Catalysis B: Environmental* 176–177, p. 396-428.
23. M. Z. Rahman, K. Davey, S.-Z. Qiao (2018). Carbon, nitrogen and phosphorus containing metal-free photocatalysts for hydrogen production: progress and challenges. - *Journal of Materials Chemistry A* 6, p. 1305–1322.
24. A. A. Ismail, D. W. Bahnemann (2014). Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review. - *Solar Energy Materials and Solar Cells* 128, p. 85-101.
25. F. E. Osterloh (2008). Inorganic Materials as Catalysts for Photochemical Splitting of Water. – *Chemistry of Materials*. 20, p. 35–54.
26. A. Lais, M. A. Gondal, M. A. Dastageer (2018). Semiconducting oxide photocatalysts for reduction of CO₂ to methanol. - *Environmental Chemistry Letters* 16, p. 183–210.
27. S. Nahar, M. F. M. Zain, A. A. H. Kadhum, H. A. Hasan, M. R. Hasan (2017). Advances in Photocatalytic CO₂ Reduction with Water: A Review. - *Materials (Basel)* 10(6), p. 1-26.
28. A. Parveen (2015). Photocatalytic reduction of CO₂ to valuable fuels by novel nanostructured titania materials. [www] <https://iris.polito.it/retrieve/handle/11583/2588280/64292/PhD%20THESIS%20PARVEEN%20AKHTER.pdf> (08.03.2018).
29. J. C.S. Wu, H.-M. Lin (2005). Photo reduction of CO₂ to methanol via TiO₂ photocatalyst. - *International Journal of Photoenergy* 7(3), p. 115-119.
30. A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami (2011). Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in an aqueous suspension of gold nanoparticles supported on cerium (IV) oxide under irradiation of green light. - *Chemical Communications* 47, p. 10446-10448.
31. S. Yurdakal, G. Palmisano, V. Loddo, V. Augugliaro, L. Palmisano (2008). Nanostructured Rutile TiO₂ for Selective Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohols to Aldehydes in Water. – *Journal of the American Chemical Society* 130(5), p. 1568–1569.
32. S. Xie, Y. Wang, Q. Zhang, W. Fan, W. Deng (2013). Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O: significant enhancement of the activity of Pt–TiO₂ in CH₄ formation by addition of MgO. - *Chemical Communications* 49, p. 2451-2453.
33. H. Park, W. Choi (2005). Photocatalytic conversion of benzene to phenol using modified TiO₂ and polyoxometalates. - *Catalysis Today* 101(3–4), p. 291-297.
34. R. Su, L. Kesavan, M. M. Jensen, R. Tiruvalam, Q. He, N. Dimitratos, S. Wendt, M. Glasius, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, F. Besenbacher (2014). Selective photocatalytic oxidation of

- benzene for the synthesis of phenol using engineered Au–Pd alloy nanoparticles supported on titanium dioxide. - *Chemical Communications* 50, p. 12612-12614.
35. J. Liu, Y. Yang, N. Liu, Y. Liu, H. Huang, Z. Kang (2014). Total photocatalysis conversion from cyclohexane to cyclohexanone by C₃N₄/Au nanocomposites. – *Green Chemistry* 16, p. 4559-4565.
 36. Y. Ide, N. Kawamoto, Y. Bando, H. Hattori, M. Sadakane, T. Sano (2013). Ternary modified TiO₂ as a simple and efficient photocatalyst for green organic synthesis. - *Chemical Communications* 49, p. 3652-3654.
 37. K. Ueyama, T. Hatta, A. Okemoto, K. Taniya, Y. Ichihashi, S. Nishiyama (2017). Cyclohexane photooxidation under visible light irradiation by WO₃–TiO₂ mixed catalysts. - *Research on Chemical Intermediates* 44(1), p. 629–638.
 38. B. Yuan, R. Chong, B. Zhang, J. Li, Y. Liu, C. Li (2014). Photocatalytic aerobic oxidation of amines to imines on BiVO₄ under visible light irradiation. – *Chemical Communications* 50, p. 15593-15596.
 39. L. Ye, Prof. Z. Li (2014). ZnIn₂S₄: A Photocatalyst for the Selective Aerobic Oxidation of Amines to Imines under Visible Light. – *ChemCatChem* 6(9), p. 2540-2543.
 40. J. C. Colmenares, R. Luque (2013). Heterogeneous photocatalytic nanomaterials: prospects and challenges in selective transformations of biomass-derived compounds. - *Chemical Society Reviews* 43, p.765-778.
 41. A. Kumar, N. Mathur (2004). Photocatalytic oxidation of aniline using Ag⁺-loaded TiO₂ suspensions. - *Applied Catalysis A: General* 275(1–2), p. 189-197.
 42. C. Karunakaran, S. Karuthapandian, S. Senthivelan, (2005). TiO₂ - Photocatalyzed oxidation of aniline. - *Journal of Photochemistry and Photobiology A Chemistry* 172(2), p. 207-213.
 43. Y. Shiraishi, H. Sakamoto, K. Fujiwara, S. Ichikawa, T. Hirai (2014). Selective Photocatalytic Oxidation of Aniline to Nitrosobenzene by Pt Nanoparticles Supported on TiO₂ under Visible Light Irradiation. - *ACS Catalysis* 4(8), p. 2418–2425.
 44. M. Qamar, M. O. Fawakhiry, A.-M. Azad, M. I. Ahmed, A. Khana, T. A. Saleh (2016). Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols into aldehydes by tungsten blue oxide (TBO) anchored with Pt nanoparticles. – *RSC Advances* 6, p.71108-71116.
 45. A. Tanaka, K. Hashimoto, H. Kominami (2011). Selective photocatalytic oxidation of aromatic alcohols to aldehydes in an aqueous suspension of gold nanoparticles supported on cerium (IV) oxide under irradiation of green light. – *Chemical Communications* 47, p. 10446-10448.

46. S. Yurdakal, G. Palmisano, V. Loddo, V. Augugliaro, L. Palmisano (2008). Nanostructured Rutile TiO₂ for Selective Photocatalytic Oxidation of Aromatic Alcohols to Aldehydes in Water. - *Journal of the American Chemical Society* 130(5), p. 1568–1569.
47. Dr. S. Liang, L. Wen, Dr. S. Lin, Dr. J. Bi, Prof. P. Feng, Prof. X. Fu, Prof. L. Wu (2014). Monolayer HNb₃O₈ for Selective Photocatalytic Oxidation of Benzylic Alcohols with Visible Light Response. – *Angewandte Chemie* 53(11), p. 2951-2955.
48. Y. Kuln, L. Jung (2001). Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. - *Water Research* 35(1), p. 135-142.
49. Q. Wu, J. Zhao, G. Qin, C. Wang, X. Tong, S. Xue (2013). Photocatalytic reduction of Cr(VI) with TiO₂ film under visible light. - *Applied Catalysis B: Environmental* 142–143, p. 142-148.
50. G. Iervolino, V. Vaiano, L. Rizzo, G. Sarno, A. Farina, D. Sannino (2014). Removal of arsenic from drinking water by photo-catalytic oxidation on MoO_x/TiO₂ and adsorption on γ-Al₂O₃. – *Chemical Technology and Biotechnology* 91(1), p. 88-95.
51. X. Guan, J. Du, X. Meng, Y. Sun, B. Sun, Q. Hu (2012). Application of titanium dioxide in arsenic removal from water: A review. - *Journal of Hazardous Materials* 215–216, p. 1-16.
52. S. Kumar, W. Ahlawat, G. Bhanjana, N. Dilbaghi (2014). Nanotechnology-Based Water Treatment Strategies. - *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 14(2), p.1838-1858.
53. C. Acar, I. Dincer, G. F. Naterer (2016). Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production. - *International Journal on Energy Research* 40, p. 1449–1473.
54. Conserve Energy Structure (2018). What is Hydrogen Energy? [www] https://www.conserve-energy-future.com/advantages_disadvantages_hydrogenenergy.php (12.05.2018).
55. Air Liquide (2018). Steam Methane Reforming – Hydrogen production. [www] <https://www.engineering-airliquide.com/steam-methane-reforming-hydrogen-production> (12.05.2018).
56. Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (2018). Hydrogen Production: Electrolysis. [www] <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-production-electrolysis> (12.05.2018).
57. Florida solar energy center (2018). Hydrogen Basics – Production. [www] <http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production.htm> (12.05.2018).
58. The Essential Chemical Industry (2018). Phenol. [www] <http://www.essentialchemicalindustry.org/chemicals/phenol.html> (13.05.2018).

59. W. M. Yong, G. Feng (2009). The technology of aniline production. [www] <http://www.yourpaper.net/article/20090407/177975.html#.Wu7xa6SFPIU> (13.05.2018).
60. J. A.B Satrio, L.K Doraiswamy (2001). Production of benzaldehyde: a case study in a possible industrial application of phase-transfer catalysis. - *Chemical Engineering Journal* 82(1–3), p. 43-56.
61. S. Gupta, B. V. Babu (2008). Economic feasibility analysis of low cost adsorbents for the removal of Cr(VI) from wastewater. [www] <https://pdfs.semanticscholar.org/c017/7bf4852d7be427b832a42d6ac45a543c5a43.pdf> (15.05.2018).
62. A. Gupta (2011). Methods for removal of chromium from Wastewater. [www] <https://www.slideshare.net/ArvindGupta9/methods-for-removal-of-chromium> (15.05.2018).
63. I. K Konstantinou, T. A Albanis (2004). TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. - *Applied Catalysis B: Environmental* 49(1), p. 1-14.
64. Г.И.Панов, А. С. Харитонов (2000). Прогресс в области окислительного катализа (I часть). [www] http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=2561&cat_id=6&page_id=3 (16.05.2018).
65. S. S. Sthal, P. L. Alsters. (2016). Improvements of Reactor and Process Design. In: Shannon S. Stahl, Paul L. Alsters (eds). *Liquid Phase Aerobic Oxidation Catalysis: Industrial Applications and Academic Perspectives*, p. 36.
66. J. Wang, J. He, C. Zhi, B. Luo, X. Li, Y. Pan, X. Cao, H. Gu (2014). Highly efficient synthesis of azos catalyzed by the common metal copper (0) through oxidative coupling reactions. – *RSC Advances* 4, p. 16607–16611.
67. United States Environmental Protection Agency, Office of Water (2000). Wastewater Technology Fact Sheet Package Plants [www] https://www3.epa.gov/npdes/pubs/package_plant.pdf (18.05.2018).
68. ИПС "Кодекс" (2016). Вопросы охраны окружающей среды и здоровья [www] <http://base.safework.ru/iloenc?doc&nd=857200061&nh=0&ssect=1> (18.05.2018).
69. C. Karunakaran, S. Senthilvelan (2006). Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: Oxidation of aniline. - *Electrochemistry Communications* 8(1), p. 95-101.