

УДК 53.096

## ОБЗОР АКТИВНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТА

**Зэкиева Жадыра Ермекқызы**

[Jadira.zakieva@mail.ru](mailto:Jadira.zakieva@mail.ru)

Докторант 1 курса, ЕНУ им. Л.Н.Гумилева, Нур-Султан, Казахстан

Научный руководитель – Инербаев Т.М.

Фотокатализ изучается уже долгое время для применения в чистой энергетике и окружающей среде. Последние два десятка лет отмечены интенсивным ростом числа применений, основанных на фотокатализе, при этом был разработан широкий спектр систем материалов [1-4]. Фотокатализ интересен тем, что позволяет получать водород из воды, используя солнечную энергию [5]. Помимо этого, значительный интерес вызывает конверсия  $CO_2$  в углеводороды (топливо), поскольку является одним из решений проблемы выбросов  $CO_2$  во всем мире [6,7]. Фотокатализ не только производит чистую энергию, но и имеет ряд перспективных применений в области защиты окружающей среды. Некоторые из применений включают уменьшение летучих органических соединений для очистки воды [8], бактерицидное и антимикробное действие [9-11], азотфиксацию в сельском хозяйстве [15], обесцвечивание промышленных красителей [12-14] и удаление загрязнителей воздуха  $NO_x/SO_x$  [16-19]. Эти приложения способствовали разработке различных систем материалов, подходящих для конкретных применений. Несмотря на то, что материалы на основе  $TiO_2$  наиболее изучены для фотокаталитических применений, тройные и другие сложные оксидные системы все чаще исследуются в качестве фотокатализаторов. Среди

различных классов изучаемых материалов фотокатализаторы на основе перовскитов отличаются уникальными фотофизическими свойствами и обладают значительными превосходствами.

Перовскиты относятся к классу соединений, представляющих общую формулу  $ABO_3$ . Как правило, в этой кристаллической структуре участок А занят большим катионом, в то время как участок В занят меньшим катионом. Перовскиты – одно из важнейших семейств материалов, отличающихся свойствами, пригодными для множества различных технологических применений [20]. Перовскитные соединения, такие как  $PbZrO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ , наиболее часто используемые пьезоэлектрические соединения [21]. Тонкие пленки  $BiFeO_3$  проявляют мультиферроичное поведение [22], в то время как такие соединения, как  $SrTiO_3$ , продемонстрировали отличные фотокаталитические свойства [23,24]. Происхождение таких свойств обусловлено кристаллической структурой перовскитов. Кристаллическая структура перовскита имеет угловые соединенные октаэдры  $BO_6$  и 12 кислородно-координированных катионов А, расположенных между восемью октаэдрами  $BO_6$  (рис.1). Совершенная структура октаэдрической связи приводит к кубической решетке. Однако из-за различия в ионных радиусах и электроотрицательности катионов участков А и В происходит наклон октаэдров, что ведет к образованию структур с более низкой симметрией. Как видно из кристаллической структуры, катионы В участка сильно связаны с кислородом (или любым другим анионом), в то время как катионы А участка относительно более слабо взаимодействуют с кислородом. В зависимости от типа катионов, занимающих участки решетки, эти взаимодействия могут быть изменены, чтобы получить различную геометрию кристаллов перовскита.

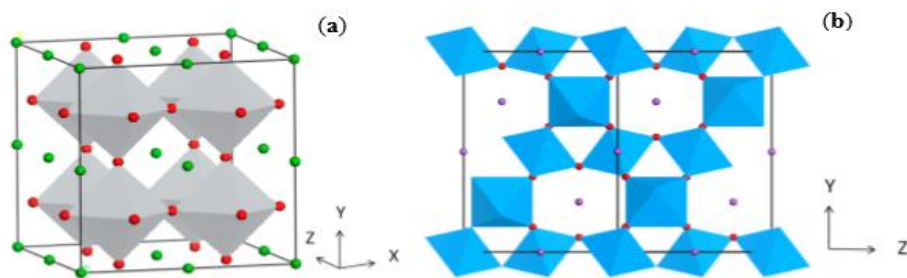


Рисунок - 1 Кристаллическая структура простого перовскита, а)  $BaTiO_3$  и б) двойной перовскит  $Na_2Ta_2O_6$  (красный: кислород, зеленый и фиолетовый: участок катиона, серый и синий: октаэдры  $BO_6$ ) [27].

К примеру, различие в степени наклона октаэдров ведет к возникновению различных кристаллических полей, что вызывает различные электронные и оптические свойства. Степень наклона может привести к изменениям в полосовой структуре свойств переноса электронов и дырок, фотолюминесценции и диэлектрическом поведении [25,26]. С точки зрения фотокатализа перовскитные структуры могут значительно превосходить соответствующие бинарные оксиды в силу ряда причин. Во-первых, перовскиты могли бы предложить благоприятные граничные потенциалы зон, допускающие различные фотоиндуцированные реакции. Например, если сравнивать с бинарными оксидами, то ряд перовскитов обладает достаточной энергией катодной зоны проводимости для выделения водорода. Во-вторых, катионы участков А и В в решетке обладают более широкими возможностями для проектирования и изменения зонной структуры, а также других фотофизических свойств. В

случае двойных перовскитов, таких как  $A_2B_2O_6$ , стехиометрическое занятие двух катионов в участке В, как известно, полезно для фотокатализа видимого света. В-третьих, некоторые исследования показали что можно сочетать такие эффекты, как сегнетоэлектричество или пьезоэлектричество, с фотокаталитическим эффектом для улучшения фотокаталитической активности. Перовскитные фотокатализаторы были довольно хорошо изучены, поскольку имеют перспективу быть активными в видимом свете.

Фотокатализ – это процесс, использующий энергию, поступающую от падающего излучения, и каталитические свойства поверхности материала для проведения и ускорения определенных химических реакций. На данный момент изучены многочисленные химические реакции, которые потенциально полезны в производстве энергии и очистке окружающей среды. Понимание механизма фотокаталитических реакций играет огромную роль в проектировании и разработке новых фотокаталитических материалов. На рисунке 2 показаны уровни восстановления и окисления некоторых распространенных фотокаталитических реакций применительно к вакууму и нормальному водородному электроду. Отмечается, что эти значения дают представление только о термодинамической осуществимости реакции. Видно что для реакции восстановления энергия (фотовозбужденного) электрона должна быть выше (по шкале абсолютного вакуума), чем окислительно-восстановительный уровень. Поэтому СВ фотокатализатора должен быть расположен на более высоком энергетическом значении, чем интересующая реакция восстановления.

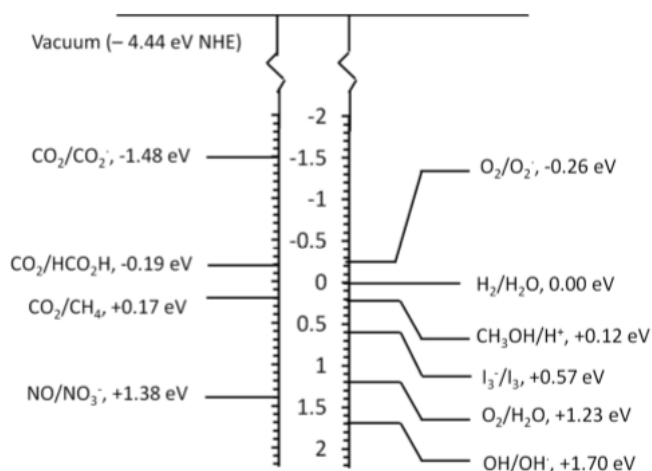


Рисунок 2 - Энергетические уровни некоторых важных фотокаталитических реакций по отношению к NHE при pH = 0 [27].

Одной из наиболее изученных реакций является прямое расщепление воды на водород и кислород. На рисунке 3 демонстрируется схема реакции расщепления воды по 4-фотонной модели [28].

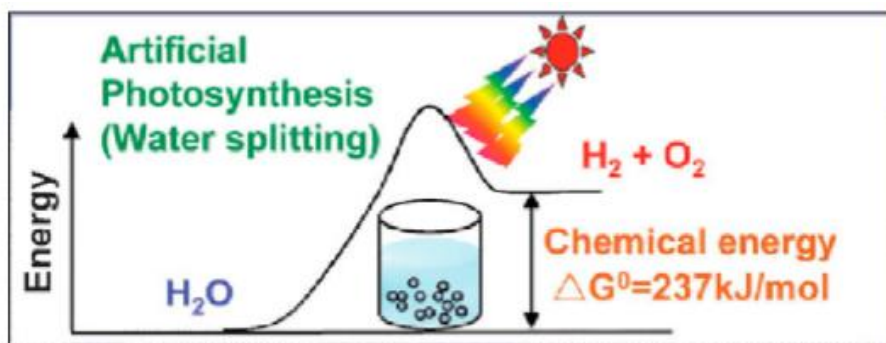
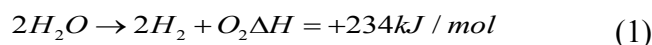


Рисунок 3 - Схема реакции расщепления воды на поверхности фотокатализатора и зонная диаграмма [29].

Эта реакция приводит к выделению молекулы кислорода и 4 протонов. Затем протоны мигрируют к местам фотовозбуждения электронов, образуя молекулы водорода



Выделение водорода и кислорода с использованием солнечного света считается одним из наиболее перспективных способов получения водорода в качестве чистого и возобновляемого топлива. Подобно молекуле воды, другие молекулы также разлагаются в процессе фотокатализа.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Maeda, K. Photocatalytic water splitting using semiconductor particles // History and recent developments. J. Photchem. Photobiol. C 2011, 12, P.237–268.
2. Qu, Y. Duan, X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts // Chem. Soc. Rev. 2013 №42. P.2568–2580.
3. Hou, W.; Cronin, S.B. A Review of Surface Plasmon Resonance-Enhanced Photocatalysis // Adv. Funct. Mat. 2013 № 23. P.1612–1619.
4. Osterloh, F.E. Inorganic nanostructures for photoelectrochemical and photocatalytic water splitting // Chem. Soc. Rev. 2013. №42. P. 2294–2320.
5. Cook, T.R.; Dogutan, D.K.; Reece, S.Y.; Surendranath, Y.; Teets, T.S.; Nocera, D.G. Solar energy supply and storage for the legacy and nonlegacy worlds // Chem. Rev. 2010 №110. P.6474–6502.
6. Izumi, Y. Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond // Coord. Chem. Rev. 2013 №257. P.171–186.
7. Tahir, M.; Amin, N.S. Recycling of carbon dioxide to renewable fuels by photocatalysis: Prospects and challenges // Renew. Sust. Energy Rev. 2013 № 25. P.560–579.
8. Tan, Y.N.; Wong, C.L.; Mohamed, A.R. An Overview on the Photocatalytic Activity of Nano-Doped-TiO<sub>2</sub> in the Degradation of Organic Pollutants // ISRN Mat. Sci. 2011.№18. P-22
9. Pelaez, M.; Nolan, N.T.; Pillai, S.C.; Seery, M.K.; Falaras, P.; Kontos, A.G.; Dunlop, P.S.M.; Hamilton, J.W.J.; Byrne, J.A.; O'shea, K.; et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications // Appl. Catal. B 2012 №125. P.331–349.

10. Dalrymple, O.K.; Stefanakos, E.; Trotz, M.A. Goswami, D.Y. A review of the mechanisms and modeling of photocatalytic disinfection // *Appl. Catal. B* 2010 № 98. P. 27–38.
11. Zhang, Z.; Gamage, J. Applications of photocatalytic disinfection // *Int. J. Photoenerg* 2010.P-28
12. Konstantinou, I.K.; Albanis, T.A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations // A review. *Appl. Catal. B* 2004 №49. P.1–14.
13. Ahmed, S.; Rasul, M.G.; Martens, W.; Brown, R.; Hashib, M.A. Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater // A Review. *Water Air Soil Pollut.* 2011 № 215. P.3–29.
14. Rajesh, J.T.; Praveen, K.S.; Ramchandra, G.K.; Raksh, V.J. Photocatalytic degradation of dyes and organic contaminants in water using nanocrystalline anatase and rutile TiO<sub>2</sub> // *Sci. Technol. Adv. Mat.* 2007. №8 P.455.
15. Bickley, R.I.; Vishwanathan, V. Photocatalytically induced fixation of molecular nitrogen by near UV radiation // *Nature* 1979 №280. P.306–308.
16. Guo, C.; Wu, X.; Yan, M.; Dong, Q.; Yin, S.; Sato, T.; Liu, S. The visible-light driven photocatalytic destruction of NO<sub>x</sub> using mesoporous TiO<sub>2</sub> spheres synthesized via a “water-controlled release process” // *Nanoscale* 2013 №5. P.8184–8191.
17. Zhao, J.; Yang, X. Photocatalytic oxidation for indoor air purification: A literature review // *Build. Environ.* 2003 № 38. P.645–654.
18. Lasek, J.; Yu, Y.-H.; Wu, J.C.S. Removal of NO<sub>x</sub> by photocatalytic processes // *J. Photchem. Photobiol.* 2013. №14, P.29–52.
19. Wang, H.; Wu, Z.; Zhao, W.; Guan, B. Photocatalytic oxidation of nitrogen oxides using TiO<sub>2</sub> loading on woven glass fabric // *Chemosphere* 2007 №66. P.185–190.
20. Bhalla, A.S.; Guo, R.; Roy, R. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology // *Mat. Res. Innov.* 2000 № 4. P.3–26.
21. Damjanovic, D. Piezoelectric properties of perovskite ferroelectrics: unsolved problems and future research // *Ann. Chim.-Sci. Mat.* 2001 №26. P.99–106.
22. Nuraje, N.; Su, K. Perovskite ferroelectric nanomaterials // *Nanoscale* 2013 №5. P.8752–8780.
23. Jia, Q.; Iwase, A.; Kudo, A. BiVO<sub>4</sub> -Ru/SrTiO<sub>3</sub> :Rh composite Z-scheme photocatalyst for solar water splitting // *Chem. Sci.* 2014 № 5. P.1513–1519.
24. Sayama, K.; Mukasa, K.; Abe, R.; Abe, Y.; Arakawa, H. Stoichiometric water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using a mixture of two different photocatalysts and an IO<sub>3</sub><sup>-</sup>/I<sup>-</sup> shuttle redox mediator under visible light irradiation // *Chem. Commun.* 2001 № 23. P.2416–2417.
25. Zhang, W.F.; Tang, J.; Ye, J. Photoluminescence and photocatalytic properties of SrSnO<sub>3</sub> perovskite // *Chem. Phys. Lett.* 2006 № 418. P.174–178.
26. Lin, W.H.; Cheng, C.; Hu, C.C.; Teng, H. NaTaO<sub>3</sub> photocatalysts of different crystalline structures for water splitting into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> // *Appl. Phys. Lett.* 2006 №89. P.211
27. Wang, W.N.; Soulis, J.; Jeffrey Yang, Y.; Biswas, P. Comparison of CO<sub>2</sub> photoreduction systems // A review. *Aerosol Air Qual. Res.* 2014 №14. P.533–549.
28. Tang, J.; Durrant, J.R.; Klug, D.R. Mechanism of Photocatalytic Water Splitting in TiO<sub>2</sub>. Reaction of Water with Photoholes, Importance of Charge Carrier Dynamics, and Evidence for Four-Hole Chemistry // *J. Am. Chem. Soc.* 2008 № 130. P.13885–13891.
29. Kudo, A.; Miseki, Y. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting // *Chem. Soc. Rev.* 2009 №38. P.253–278.