Химия

УДК 544.478.12

DOI: 10.21779/2542-0321- 2016-31-3-68-75

Ф.Ф. Оруджев, А.Б. Исаев, Ф.Г. Гасанова, Н.С. Шабанов

Кинетика фотокаталитического окисления фенола на CuO-TiO_2 под давлением кислорода

Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; farid-stkha@mail.ru; Abdul-77@yandex.ru

Изучено фотокаталитическое окисление фенола на композиционном полупроводниковом фотокатализаторе из диоксида титана, модифицированного оксидом меди (II), при облучении дневным светом. Показано, что проведение процесса окисления в присутствии кислорода повышает эффективность процесса примерно в 1,2 раза.

Ключевые слова: фенол, композиционный фотокатализатор, диоксид титана, кислород, квантовый выход, кинетика.

Введение

Токсичность фенола даже при низких его концентрациях в промышленных стоках достаточно высока. Исходя из этого, в настоящее время для удаления фенола из сточных вод используют различные физико-химические методы. Для удаления фенола при высоких концентрациях рекомендуется использовать экстракцию, адсорбцию, мембранные технологии. При низких концентрациях используется биологическое, электрохимическое, химическое, фотохимическое, фотокаталитическое окисление, озонирование, жидкофазное окисление при высоких давлениях и температурах [1–4].

Среди окислительных методов удаления фенола из природных и сточных вод при низких концентрациях интерес представляют фотокаталитические методы. Впервые фотокаталитический метод для удаления различных органических соединений был использован в работе А. Фуджишима в 1970 году [5]. Позже было разработано большое количество разнообразных фотокатализаторов, использующих солнечную энергию при окислении различных органических соединений. Однако диоксид титана (TiO_2) по-прежнему является одним из наиболее используемых в фотокатализе материалов из-за его дешевизны, нетоксичности, устойчивости к облучению и легкого синтеза [6–8]. Большое значение ширины запрещенной зоны диоксида титана (3,2 эВ) и быстрая рекомбинация фотогенерированных электронов и дырок ограничивают широкое применение и распространение материалов на основе диоксида титана в фотокатализе. Для смещения спектра поглощения диоксида титана в область дневного света производят легирование его поверхности ионами переходных металлов, допирование благородными металлами и неметаллами, функционализацию поверхности акцепторами и создают композиты с полупроводниками с малой шириной запрещенной зоны [9]. Кроме того, допирование в структуру TiO_2 различных элементов приводит к повышению его фотокаталитической активности [10–13].

Работы [14, 15] содержат сведения об использовании наночастиц Pt/TiO_2 в качестве фотокатализатора при окислении фенола и 2-хлорфенола в модельных растворах. Кроме того, существуют исследования по допированию диоксида титана другими ме-

таллами, такими, как железо, празеодим, кобальт, и их использованию для окисления фенола при облучении дневным светом [16–19].

Добавление к диоксиду титана оксидов других элементов приводит к увеличению фотокаталитической активности при облучении УФ-светом [20, 21]. Использование оксидов меди в качестве добавок к диоксиду титана также приводит к повышению активности фотокатализатора при облучении дневным светом. В частности, в работе [22] приводятся сведения по фотокаталитическому окислению *n*-нитрофенола на $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$. В другой работе [23] сообщается об увеличении фотокаталитической активности диоксида титана при добавлении оксида меди (II) с концентрацией 0,1 % от общей массы катализатора. Добавление оксидов металлов к диоксиду титана приводит к уменьшению скорости рекомбинации пары электрон-дырка, а также увеличивает площадь поверхности и способствует активации при облучении дневным светом [24].

В данной работе исследовано фотокаталитическое окисление фенола на композиционном нанодисперсном полупроводниковом фотокатализаторе из диоксида титана, модифицированного оксидом меди (II), при облучении дневным светом.

Методика эксперимента

Фотокатализатор CuO-TiO_2 был получен методом комплексного осаждения. В качестве базового материала использовали TiO_2 , содержащий преимущественно фазу анатаза. Нитрат меди трехводный, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (98 % чистоты), был использован в качестве легирующей примеси. Глицерин (95 % чистоты) использовали в качестве комплексообразующего агента на медь. Гидроксид натрия, NaOH (95 % чистоты), был использован в качестве осаждающего агента.

В водный раствор $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ добавляют глицерин (при мольном соотношении Cu : глицерин = 1:2) для получения медно-глицеринового комплекса. Затем в этот раствор при непрерывном перемешивании добавляют порошок TiO_2 до образования суспензии. Медно-глицериновый комплекс осаждают на частицы TiO_2 путем добавления к суспензии по каплям при постоянном перемешивании 0,25M NaOH . Образовавшийся осадок интенсивно перемешивают в течение 30 мин с последующей фильтрацией и сушкой в течение 5 часов при 70 °C. Затем образцы прокаливают в муфельной печи при 500 °C в течение 30 мин.

Для характеристики полученного фотокатализатора были использованы методы электронной микроскопии, рентгенофазового анализа. Изображение поверхности синтезированного образца получили с использованием электронного растрового сканирующего микроскопа Aspek express vp (Fei corp, США). Рентгенофазовый анализ осуществлялся на дифрактометре Empyrean series 2 фирмы PANalytical.

Фотокаталитическое окисление фенола проводили в ячейке, более подробно описанной нами ранее в работах [25, 26]. В качестве источника видимого света использовали лампу Paulmann Energy-saving lamp, spiral, 20W E14, warm white с преимущественной длиной волны 610 нм. В ячейку для фотокатализа помещали модельный раствор, содержащий фенол, в объем раствора добавляли фотокатализатор, концентрация которого составляла 0,1 г/л. Эксперимент проводили в течение одного часа, пробы брали через каждые 15 минут, подвергали центрифугированию для отделения осадка и определяли концентрацию фенола флуориметрическим методом. Начальная концентрация фенола составляла 10 мг/л.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены изображение поверхности и рентгенограмма образца Cu-TiO_2 . Как видно из рис. 1 (а), образец имеет пористую структуру с различными разме-

рами частиц. Рентгенограмма образца катализатора, приведенная на рис. 1 (б), показывает, что фотокатализатор имеет смешанную кристаллическую структуру, содержит оксид титана в фазе анатаза и оксид меди (II). Как показывают результаты рентгеноструктурного анализа, содержание оксида меди (II) в композиционном фотокатализаторе составляет примерно 3 %.

Рис. 1. Изображение поверхности образца (а) и рентгенограмма (б) композиционного фотокатализатора CuO-TiO_2

Фотокаталитический процесс на CuO-TiO_2 при облучении дневным светом протекает за счет активации оксида меди (II). Чистый TiO_2 поглощает свет в основном в УФ-области, в то время как CuO поглощает преимущественно в видимой области [27]. Кроме того, наличие оксида меди, действующего в качестве акцептора электрона или дырки, приводит к уменьшению скорости рекомбинации электронно-дырочной пары [28]. На рис. 2 представлены кинетические кривые фотокаталитического окисления фенола на CuO-TiO_2 при различных условиях. Кислород в растворе также выступает в качестве акцептора электрона, что приводит к уменьшению скорости рекомбинации электронов и дырок [29–31]. Процесс проводили, непрерывно подавая в раствор компрессором воздух.

Рис. 2. Кинетические кривые фотокаталитического окисления фенола при облучении дневным светом: 1 – CuO-TiO₂ + O₂, 2 – CuO-TiO₂

Полученные экспериментальные данные показывают, что использование кислорода делает процесс фотокаталитического окисления фенола более эффективным, повышая степень окисления от 69 до 83,6 %.

Растворенный кислород при протекании фотокаталитического процесса восстанавливается с образованием супероксидного аниона O₂⁻, который после ряда превращений также преобразуется в гидроксильный радикал OH [32].

Среди активных продуктов, образующихся при протекании фотокаталитического процесса, наибольшим значением окислительно-восстановительного потенциала, по данным [33], обладают положительно заряженные дырки, локализуемые на гранях кристаллической решетки TiO₂ – 2,35 В, и гидроксильный радикал – 2,80 В относительно водородного электрода сравнения. Генерированные при облучении на поверхности CuO-TiO₂ дырки и гидроксильные радикалы, по-видимому, взаимодействуют с молекулами фенола с образованием различных ароматических фрагментов и последующей их минерализацией.

Для определения порядка реакции фотокаталитического окисления фенола нашли величину константы скорости по уравнению:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{100}{100 - x},$$

где k – константа скорости фотокаталитического окисления фенола, x – процентное количество окисленного вещества в данный промежуток времени t .

На рис. 3 представлена зависимость константы скорости реакции окисления фенола от времени. Константу скорости окисления фенола определяли по тангенсу угла наклона кинетических кривых. Как видно из рисунка, вариация значений k незначительна, что свидетельствует о первом порядке реакции фотокаталитического окисления фенола.

Рис. 3. Зависимость константы скорости реакции окисления фенола от времени: 1 – 15, 2 – 30, 3 – 45, 4 – 60 мин.

Механизм реакции гетерогенного фотокаталитического окисления фенола состоит в его адсорбции на поверхности катализатора с последующим окислением фотогенерированными радикалами. Фотокаталитическое окисление фенола на CuO-TiO₂ подчиняется модели Ленгмюра–Хиншельвуда. Для определения констант уравнения строили зависимость

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r \cdot K} \cdot \frac{1}{C_0},$$

где r_0 – начальная скорость фотокаталитического окисления фенола, k_r – константа скорости реакции, K – константа адсорбции фенола на фотокатализаторе, C_0 – начальная концентрация фенола.

Рис. 4. Зависимость обратной начальной скорости фотокаталитического окисления фенола от обратной начальной концентрации: 1 – CuO-TiO₂, 2 – CuO-TiO₂+O₂

На рис. 4 показана зависимость обратной начальной скорости фотокаталитического окисления фенола от обратной начальной концентрации.

Значения константы уравнения Ленгмюра–Хиншельвуда для фотокаталитического окисления фенола, характеризующие равновесную адсорбцию на поверхности катализатора и определяющие скорость реакции, приведены в таблице.

Фотоэффективность процесса фотокаталитического окисления фенола была оценена с помощью квантового выхода, определяемого как отношение количества прореагировавших молекул к количеству фотонов, поглощенных системой за определенный промежуток времени, в соответствии с уравнением [34].

$$\Phi_0 = \frac{r_0}{\varphi},$$

где Φ_0 – начальный квантовый выход, r_0 – начальная скорость фотоокисления, φ – поток фотонов.

Рассчитанные значения квантового выхода фотокаталитического окисления фенола также приведены в таблице 1. Как видно из таблицы, при проведении процесса в присутствии кислорода начальная скорость фотокаталитического окисления фенола возрастает примерно в 1,27 раза.

Таблица 1
Константы уравнения модели Ленгмюра–Хиншельвуда и начальный квантовый выход фотокаталитического окисления фенола

Фотокатализатор	Начальная скорость, r_0 , ммоль·л ⁻¹ ·сек ⁻¹	Константа скорости, сек ⁻¹	Константа адсорбции, ммоль·л ⁻¹	Начальный квантовый выход, Φ_0	R ²
CuO-TiO ₂	$2,46 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,549	0,29	0,8885
CuO-TiO ₂ + O ₂	$3,13 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-4}$	0,618	0,37	0,7068

При этом также возрастает величина начального квантового выхода. По-видимому, такой эффект связан с образованием высокоактивных кислородсодержащих окислительных частиц в объеме реактора.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные показывают, что CuO-TiO₂ обладает фотокаталитической активностью при облучении дневным светом. Фотокаталитическое окисление фенола подчиняется модели Ленгмюра–Хиншельвуда. Увеличение активности фотокатализатора в присутствии кислорода связано с образованием активных кислородсодержащих частиц, участвующих в окислении адсорбированных фенола.

Литература

1. Busca G., Berardinelli S., Resini C., Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments // Journal of Hazardous Materials. – 2008. – Т. 160, № 2. – С. 265–288.
2. Keav S., Monteros A.E., Barbier Jr. J., Duprez D. Wet Air Oxidation of phenol over Pt and Ru catalysts supported on cerium-based oxides: Resistance to fouling and kinetic modelling // Applied Catalysis B: Environmental. – 2014. – Т. 150. – С. 402–410.
3. Корниенко Г.В., Чаенко Н.В., Максимов Н.Г. и др. Электрохимическое окисление фенола на допированном бором алмазном электроде // Электрохимия. – 2011. – Т. 47, № 2. – С. 240–245.
4. Гасанова Ф.Г., Оруджев Ф.Ф., Алиев З.М., Исаев А.Б. Влияние давления кислорода на фотохимическое окисление фенола // Ж. физ. химии. – 2012. – Т. 86, № 3 – С. 569.
5. Fujishima A. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // Nature. – 1972. – Т. 238. – С. 37–38.
6. Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирнотис П.Г., Пармон В.Н. Фотокаталитическое окисление на TiO₂. I. Фотокатализаторы для жидкофазных и газофазных процессов и фотокаталитическая деструкция имитантов боевых отравляющих веществ в жидкой фазе // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46, № 2. – С. 203–218.
7. Федотова М.П., Воронова Г.А., Емельянова Е.Ю. и др. Нанодисперсные фотокатализаторы на основе диоксида титана // Ж. физ. химии. – 2009. – Т. 83, № 8. – С. 1539–1543.
8. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis // J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. – 2000. – V. 1, № 1. – P. 1–21.

9. Kumar S.G., Devi L.G. Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics // J. Phys. Chem. A. – 2011. – V. 115, № 46. – P. 13211–13241.
10. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications // Chem. Rev. – 2007. – V. 107, № 7. – P. 2891–2959.
11. Козлова Е.А., Воронцов А.В. Многократное увеличение фотокаталитической активности TiO₂ путем сочетания мезопористой структуры и наночастиц платины // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 11–12. – С. 72–74.
12. Zhang D. Enhancement of the photocatalytic activity of modified TiO₂ nanoparticles with Zn²⁺. correlation between structure and properties // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2012. – V. 86, № 3. – P. 489–494.
13. Оруджев Ф.Ф., Гасанова Ф.Г., Алиев З.М., Исаев А.Б. Фотоэлектрокаталитическое окисление фенола на модифицированных платиной нанотрубках TiO₂ // Российские нанотехнологии. – 2012. – Т. 7, № 9–10. – С. 44–47.
14. Barakat M.A., Al-Hutailah R.I., Qayyum E. et al. Pt nanoparticles/TiO₂ for photocatalytic degradation of phenols in wastewater // Environ. Technol. – 2014. – V. 35, № 2. – P. 137–144.
15. Emilio C.A., Litter M.I., Kunst M. et al. Phenol photodegradation on platinized-TiO₂ photocatalysts related to charge-carrier dynamics // Langmuir. – 2006. – V. 22, № 8. – P. 3606–3613.
16. Shawabkeh R.A., Khashman O.A., Bisharat G.I. Photocatalytic Degradation of Phenol using Fe-TiO₂ by Different Illumination Sources // Int. J. Chem. – 2010. – V. 2, № 2 – P. 10.
17. Nahar Sh., Hasegawa K., Kagaya Sh. Photocatalytic degradation of phenol by visible light-responsive iron-doped TiO₂ and spontaneous sedimentation of the TiO₂ particles // Chemosphere. – 2006. – V. 65, № 11. – P. 1976.
18. Chiou Ch.H., Juang R.Sh. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO₂ nanoparticles // J. Hazard. Mater. – 2007. – V. 149, № 1. – P. 1–7.
19. Barakat M.A., Schaeffera H., Hayesa G., Ismat-Shah S. Photocatalytic degradation of 2-chlorophenol by Co-doped TiO₂ nanoparticles // Appl. Catal. B: Environ. – 2005. – V. 57, № 1. – P. 23–30.
20. Fu X.Z., Clark L.A., Yang Q., Anderson M.A. Enhanced Photocatalytic Performance of Titania-Based Binary Metal Oxides: TiO₂/SiO₂ and TiO₂/ZrO₂ // Environ. Sci. Technol. – 1996. – V. 30, № 2. – P. 647–653.
21. Li Z.J., Hou B., Xu Y. et al. Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic performance of silica-modified titanium dioxide nanoparticles // J. Colloids Interf. Sci. – 2005. – V. 288, № 1. – P. 149–154.
22. Yang L., Luo Sh., Li Y. et al. High efficient photocatalytic degradation of p-nitrophenol on a unique Cu₂O/TiO₂ p-n heterojunction network catalyst // Environ. Sci. Technol. – 2010. – V. 44, № 19. – P. 7641.
23. Li G., Dimitrijevic N.M., Chen L. et al. Role of Surface/Interfacial Cu²⁺ Sites in the Photocatalytic Activity of Coupled CuO-TiO₂ Nanocomposites // J. Phys. Chem. C. – 2008. – V. 112, № 48. – P. 19040–19044.
24. Macwan D.P., Dave P.N., Chaturvedi Sh. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications // J. Mater. Sci. – 2011. – V. 46, № 11. – P. 3669–3686.
25. Исаев А.Б., Алиев З.М., Адамадзева Н.К. и др. Фотокаталитическое окисление азокрасителей на наночастицах Fe₂O₃ под давлением кислорода // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 7–8. – С. 109–113.

26. Исаев А.Б., Магомедова Г.А., Закаргаева Н.А., Адамадзиева Н.К. Влияние давления кислорода на фотокаталитическое окисление красителя хромового коричневого с использованием в качестве катализатора TiO₂ // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52, № 2. – С. 204–208.
27. Bandara J., Udawatta C.P., Rajapakse C.S. Highly stable CuO incorporated TiO₂ catalyst for photo-catalytic hydrogen production from H₂O // Photochem. Photobiol. Sci. – 2005. – V. 4, № 11. – P. 857–861.
28. Lim T.H., Jeong S.M., Kim S.D. et al. Degradation Characteristics of NO by Photocatalysis with TiO₂ and CuO/TiO₂ // React. Kinet. Catal. Lett. – 2000. – V. 71, № 2. – P. 223–229.
29. Aceituno M., Stalikas C.D., Lunar L. et al. H₂O₂/TiO₂ photocatalytic oxidation of metol. Identification of intermediates and reaction pathways // Water Res. – 2002. – V. 36, № 14. – P. 3582–3592.
30. Chu W., Wong C.C. The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations // Water research. – 2004. – T. 38, № 4. – С. 1037–1043.
31. Bertelli M., Selli E. Reaction paths and efficiency of photocatalysis on TiO₂ and of H₂O₂ photolysis in the degradation of 2-chlorophenol // Journal of hazardous materials. – 2006. – T. 138, № 1. – С. 46–52.
32. Karunakan C., Senthilvelan S. Fe₂O₃-photocatalysis with sunlight and UV light: oxidation of aniline // Electrochemistry Communications. – 2006. – T. 8, № 1. – С. 95–101.
33. Brillas E., Sires I., Oturan M.A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry // Chemical Reviews. – 2009. – T. 109, № 12. – С. 6570–6631.
34. Herrmann J.M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications in honor of Pr. R.L. Burwell Jr. (1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill) // Top. Catal. – 2005. – V. 34, № 1–4. – P. 49–65.

Поступила в редакцию 31 сентября 2016 г.

UDC 544.478.12

DOI: 10.21779/2542-0321-2016-31-3-68-75

Kinetics of photocatalytic oxidation of phenol on CuO-TiO₂ at high oxygen pressure

F.F. Orudzhev, A.B. Isayev, F.G. Gasanova, N.S. Shabanov

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43 a; farid-stkha@mail.ru, abdul-77@yandex.ru

The photocatalytic oxidation of phenol to composite semiconductor photocatalyst of titanium dioxide modified with copper oxide (II) under sunlight irradiation is studied. It is shown that the phenol oxidation process in the presence of oxygen increases the process efficiency about 1.2 times.

Keywords: *phenol, composite photocatalyst, titanium dioxide, oxygen, quantum yield, kinetics.*

Received 31 September, 2016