

ВПЛИВ НАНОРОЗМІРНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ TiO_2 НА ОКИСНЮВАЛЬНУ ДЕСТРУКЦІЮ ФЕНОЛІВ

О.Г. Сіренко, В.В. Осипов, В.М. Міщенко

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164*

Синтезовано нанорозмірні каталізатори, що містять на поверхні дисперсного TiO_2 промотори, нанесені методом термолізу (оксиди Cu, Co, Fe та Ni) або фотоосадження (металеві Cu та Ni). Досліджено дію нанокаталізаторів в реакціях темного та фотоозонолізу водних розчинів фенолу і 4-хлорфенолу.

The nanoscale catalysts containing on disperse TiO_2 surface promoters deposited by thermolysis (Cu, Co, Fe, and Ni oxides) as well as those prepared by photoprecipitation (metallic Cu and Ni) have been synthesized. The effect of nanocatalysts has been examined on the photo- and conventional ozonolysis of phenol and 4-chlorphenol in water solutions.

Вступ

Існуючі технології охорони навколишнього середовища невпинно вдосконалюються. Багато уваги, зокрема, приділяється проблемі очищення стоків від органічних забруднювачів.

Фенол і його похідні, головним чином хлорфеноли, що утворюються після хімічної обробки води хлором, є найбільш розповсюдженими екотоксикантами. Відомо багато методів очищення і збереження води: електронно-променева обробка, ультразвукові, плазмові і фотохімічні методи, хімічне окиснення та ін. Найбільш ефективними засобами рідкофазного окиснення органічних сполук є процеси за участю активованих форм кисню і насамперед гідроксильних радикалів, що утворюються в результаті взаємодії УФ випромінювання з озоном та пероксидом водню. Гідроксильні радикали, що є менш селективними окисниками, ніж озон чи пероксид водню, у принципі, дозволяють домогтися повної мінералізації фенолів [1]. Використання каталізаторів, що складаються з напівпровідникових дисперсій, на які нанесені промотори - перехідні метали чи їх оксиди, та УФ-опромінювання у присутності озону сприяє утворенню гідроксильних радикалів на межі розподілу фаз та прискорює окиснювально-відновні процеси. Процесам виникнення гідроксильних радикалів у гетерогенних системах присвячена велика кількість робіт [2-5].

В цій роботі досліджено вплив промотованих каталізаторів на основі діоксиду титану на реакції фотолізу та фотоозонолізу фенолу й 4-хлорфенолу.

Експериментальна частина

Методом термолізу синтезовані фотокаталізатори, що містять промотори (оксиди Cu, Co, Fe та Ni) на поверхні дисперсного TiO_2 у кількості від 0,05 до 5% мас. Частинки TiO_2 (виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу) складаються з рутильного ядра (34%) та анатазної оболонки (66%). Порошок TiO_2 вносили у спиртовий розчин оцтовокислої солі відповідного металу при постійному перемішуванні. Суспензія оброблялась за допомогою ультразвукового диспергатора УЗДН-А (частота генератора

$22 \pm 1,65$ кГц) протягом 60 с. Зразки були висушені на повітрі та піддані термічній обробці при 90°C (2 год.) або $270\text{--}300^\circ\text{C}$ (2 год.).

Фотокаталізатори на основі напівпровідникової дисперсії TiO_2 модифіковані металевими промоторами (Cu та Ni у кількості 0,025–1%, нанесені методом фотоосадження). Для цього суспензія, що складалася з диспергованого TiO_2 , розчину комплексу солі Cu чи Ni, та відновлювача, опромінювалася ртутною лампою середнього тиску при постійному перемішуванні протягом 30 хв. Фотоосадження Ni відбувалося при $\text{pH}=8\text{--}9$, а Cu - при $\text{pH}=3$. Після цього суспензію розділяли на центрифугі з двократною промивкою осаду водним розчином гідроксиду амонію ($\text{pH}=8\text{--}9$) для нікель- та 0,4% розчином формаліну для мідьвмісного каталізаторів. Після промивки ацетоном суміш сушили в термостаті при 50°C . Перевірка каталітичної активності чистого та модифікованого TiO_2 здійснювалась у темновій та фотореакції озонування 0,001 М розчинів фенолу та 4-хлорфенолу при кімнатній температурі протягом 1 год. при опроміненні. Контроль за перебігом деструкції здійснювали вимірюванням оптичної густини проб після відділення дисперсії каталізатора на центрифугі. Водневий показник розчинів визначався рН-метром.

Результати та їхнє обговорення

Загальною причиною підвищеної швидкості хімічних реакцій на каталізаторах є збалансованість між адсорбційною та реакційною здатностями поверхні [4]. Компроміс між цими властивостями для кожної з них обумовлює різну ефективність працюючого каталізатора. Крім того, для фотокаталізаторів можлива зміна ефективності при його збудженні.

У даній роботі наводяться результати впливу дисперсних каталізаторів (чистого діоксиду титану та такого, що містить металічні промотори) на процеси темного озонулізу водних розчинів фенолу, озонулізу та фотоозонулізу 4-хлорфенолу.

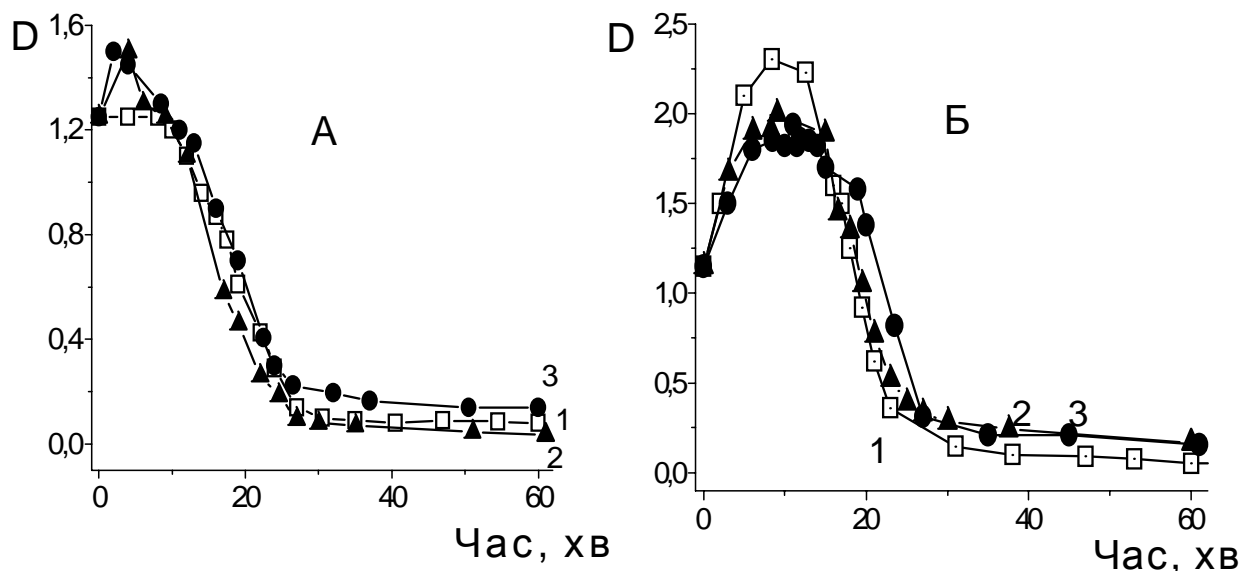


Рис. 1. Зміна оптичної густини водних розчинів фенолу (А) та 4-хлорфенолу (Б) у реакціях озонування без каталізатора – 1 (□) та в присутності: 2 (▲)- $\text{CuO}(1\%)/\text{TiO}_2$; 3 (●) – TiO_2 . Довжина хвилі реєстрації 270 нм.

Під впливом окисника накопичуються проміжні сполуки з поступовим зниженням їхньої молекулярної маси. Зникають складні хромофорні фрагменти, що призводять до загального гіпсохромного зміщення спектра продуктів. Але в даному випадку спостерігалась лише незначна деформація спектра фенолів.

Взаємодія органічних сполук з озоном характеризується багатостадійними процесами з утворенням проміжних продуктів, що мають різну реакційну здатність стосовно окисників, що беруть участь у процесі. Найважливішими проміжними продуктами окиснення фенолу є мурашина кислота, гліоксаль та гліоксалева кислота, що зникають при подальшому озонуванні. Можна чекати, що низькомолекулярні аліфатичні альдегіди, щавлева й оцтова кислоти можуть накопичуватися в розчині як побічні продукти озонування та будуть руйнуватися лише при тривалому озонуванні. За даними [8, 9], озонування ароматичних сполук відбувається з розщепленням кільця. При цьому утворюються похідні муконової кислоти, а далі - фрагменти, що містять 2-4 атоми вуглецю. Останні, у свою чергу, окиснюються у карбонільні й карбоксильні продукти, що містять 1-3 атоми вуглецю.

При окисненні фенолу в присутності CuO/TiO_2 (вміст CuO 1%) спостерігається лише слабе зменшення часу деструкції, чого нема при розкладі 4-хлорфенолу. Ці зміни вказують на те, що каталізатор має менший вплив на хлорфенол. Це відповідає даним та посиланням [10], якщо прийняти до уваги різницю, що існує при окисненні ароматичних сполук та їхніх похідних. Сукупний спектр створюється поглинанням суми всіх компонентів розчину на довжині хвилі реєстрації. Збільшення оптичної густини на початку процесу пов'язане з утворенням ряду продуктів, спектр яких накладається. Контроль оптичної густини, таким чином, дозволяє отримати порівняльну інформацію про дію різних каталізаторів у реакціях послідовного руйнування органічної сполуки. Відповідні залежності дозволяють розглядати різні потенційні фотокаталізатори з точки зору їх ефективності. На рис. 2 зображені дані порівняння процесів фотолізу та фотоозонолізу в присутності каталізаторів.

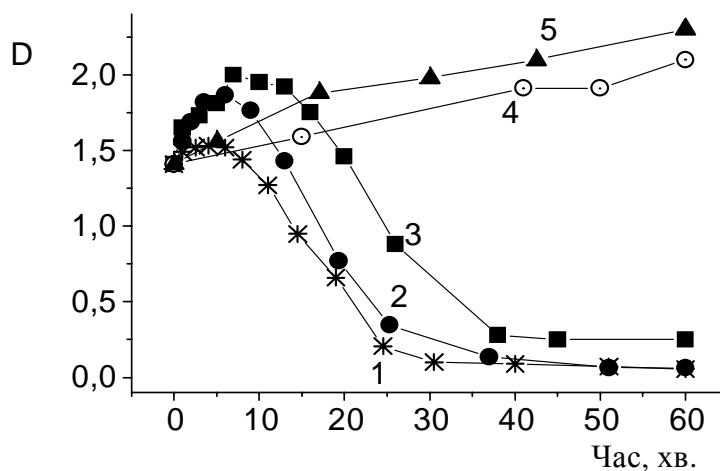


Рис. 2. Зміна оптичної густини при 270 нм при розкладі 4-хлорфенолу без каталізатора (1) та в присутності $\text{CuO}(1\%)/\text{TiO}_2$ (2, 5) або $\text{Ni}(0,1\%)/\text{TiO}_2$ (3, 4). 1-3 – фотоозоноліз; 4, 5 – фотоліз.

Система CuO/TiO_2 демонструє наявність каталітичної дії у реакції розкладу 4-хлорфенолу, яка є більшою, ніж у Ni/TiO_2 . Порівняння процесів фотолізу та фотоозонолізу вказує на значну перевагу останнього.

Відомо, що нанесення на напівпровідник металевих промоторів (Pt, Pd, Rh тощо) або оксидів (RuO_2 , NiO , Ta_2O_3 та ін.) прискорює окисно-відновні процеси [11]. Спосіб синтезу каталізатора (навіть при ідентичному складі) значним чином впливає на його активність. Це пов'язують з тим, що від способу приготування залежить склад поверхні напівпровідника, зокрема, якість контакту напівпровідник-промотор [12]. Факти фотокаталітичної активності нанодисперсних каталізаторів добре відомі, але поки що

немає достатньої кількості даних про їхній вплив на фотоозоноліз. Джерелом такої інформації може бути експериментальна залежність ефективності розкладу 4-хлорфенолу від способу синтезу та, відповідно, концентрації нанесеного промотора.

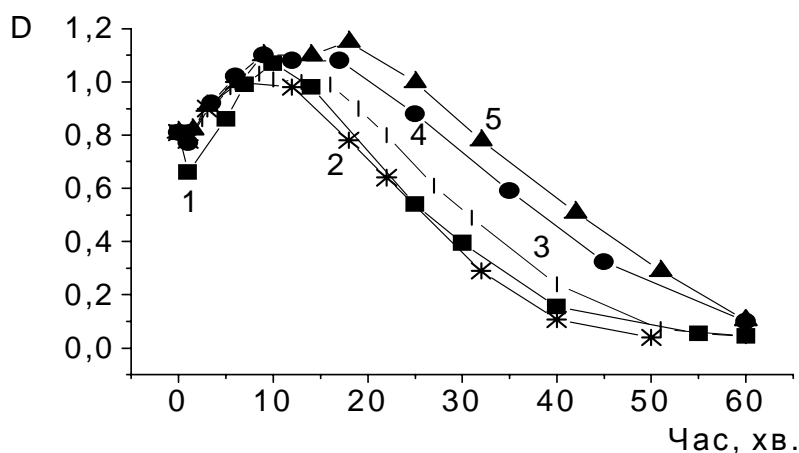


Рис. 3. Зміна оптичної густини при фотоозонолізі 4-хлорфенолу в присутності каталізаторів: 1- Cu(0,05%)/TiO₂; 2 – Ni(0,1%)/TiO₂; 3 – Ni(0,05%)/TiO₂; 4 – Cu(0,1%)/TiO₂; 5 – TiO₂. Довжина хвилі реєстрації 270 нм.

Для всіх обговорених систем існує добре помітна залежність властивостей від концентрації промотора. Вона є специфічною – зменшення кількості промотора діє по-різному для нікелевого та мідного каталізаторів. Розгляд цього питання виходить за межі даної роботи, але може базуватись на даних, викладених у наведених вище посиланнях [2-5] про розклад озону, його активацію світлом, та реакції виникнення та зникнення гідроксильних радикалів.

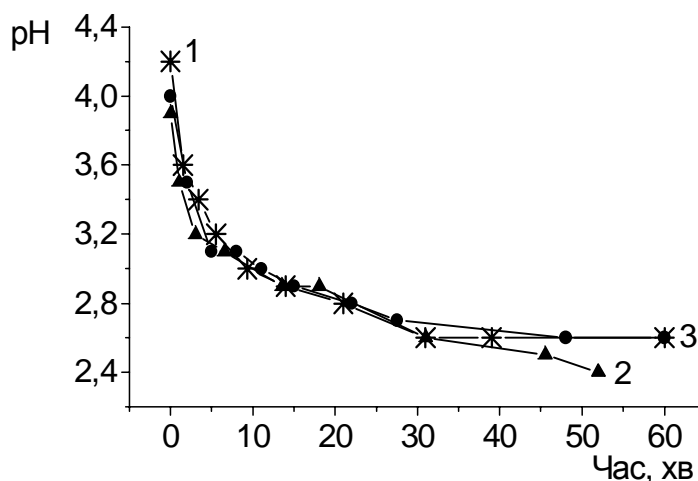


Рис. 4. Зміна рН 0,001 М розчину 4-хлорфенолу в процесі фотоозонолізу в присутності каталізаторів: 1-NiO(0,5%)/TiO₂; 2 – NiO(1%)/TiO₂; 3 - TiO₂.

Розглянуті реакції конвенціонального (темнового) озонолізу та фотоозонолізу дійсно ведуть до розкладу субстрату. Підтвердженням може бути відомий ефект зміни величини рН завдяки утворенню карбонових кислот.

Висновки

Одержані експериментальні результати доводять, що промотовані фотокаталізатори значною мірою впливають на реакцію фотоозонолізу. Зміною природи та концентрації нанесеного каталізатора можна впливати на ефективність реакції розкладу фенолу та 4-хлорфенолу. Вона близька для всіх систем без фотозбудження, але значно змінюється при опроміненні. Зростає її специфічність - для різних субстратів залежність ефективності розкладу від концентрації промотору змінюється від прямої до протилежної. Існування ефективної деструкції підтверджується значним зниженням величини рН від 4,0÷4,2 до 2,0÷2,6.

Література

1. Светличный В.А, Чайковская О.Н, Базыль О.К, Кузнецова Р.Т, Соколова И.В, Копылова Т.Н, Мешалкин Ю.П. Фотоліз фенола и парахлорфенола при УФ лазерном возбуждении// Химия высоких энергий. – 2001. – Т.35, №4. - С.288–294.
2. Prashant V. Kamat, Dan Meisel. Nanoparticles in advanced oxidation processes// Curr. Optional in Colloid and Interface Science. – 2002. - V.7. – P.282-287.
3. Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. Photochemical processes for water treatment// Chem. Revs. – 1993. - V.93, N2. - P.671-698.
4. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. – Киев: Наук. думка, 1977. - С.375.
5. Вольфсон В.Я., Судак А.Ф., Власенко В.М., Колмыкова Г.О. Кинетика и механизм гетерогенно-каталитического разложения озона// Кинетика и катализ. – 1982. – Т.23, №1. - С.84-88.
6. Скобликова А.Л. Исследования гетерогенного распада озона и оценка этого эффекта в атмосфере: Автореф. дисс. ... канд. физ. мат. наук. - Л., 1989.
7. Звенигородский С.Г., Сирота В.Г., Скобликова А.Л., Хворостовский С.Н. К оценке эффективности аэрозольного цикла атмосферного озона// Журн. прикл. хим. – 1985. – Т.58, №4. - С.929-932.
8. Yorihiro Yamamoto, Etsuo Niki, Hiroyo Shiokawa, and Yoshio Kamiya. Ozonation of Organic Compounds. Ozonation of Phenol in Water// J. Am. Chem. Soc. – 1979. - V.44, N13. - P.2137-2142.
9. Osipov V.V., Mischenko V.N., Prokopenko S.L., Sirenko E.G., Mischanchuk B.G., Mischanchuk A.V., Pokrovskiy V.A. Temperature—programmed desorption mass spectrometry of phenol ozonolysis on the surface of pyrogenic silica//Proc. 2nd IAP Conf. (Miskolc, Hungary, May 27-30, 2002). - P.221-226.
10. Гончарук В.В., Потапченко Н.Г., Вакуленко В.Ф. Озонирование как метод подготовки питьевой воды: возможные побочные продукты и токсикологическая оценка// Химия и технология воды. – 1995. – Т.17, №1. - С.3-33.
11. Гретцель М. Энергетические ресурсы сквозь призму фотокатализа. – М.: Мир, 1986. – 629 с.
12. Kiwi I. Quantitative determination of Ti³⁺ formation in semiconductor dispersions induced under light irradiation// J. Phys. Chem. – 1985. - V.89, N25. - P.5510-5513.