

**И.В. Столярова, Н.М. Соболева,
Р.В. Приходько, В.В. Гончарук**

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ Me/La(Ce)-TiO_2 -КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ДЕНИТРИФИКАЦИИ ВОДЫ

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев
r.v.prihodko@icccw.kiev.ua

Исследована эффективность фотокаталитической денитрификации водной среды в присутствии модифицированного диоксида титана, полученного золь-гель-методом. В качестве фотокатализаторов восстановления нитратов и окисления муравьиной кислоты были использованы материалы La(Ce)-TiO_2 , модифицированные Cu , Ag , Au , Pd и Pt . Показано, что La(Ce)-TiO_2 являются активными и селективными фотокатализаторами удаления нитрат-ионов из воды.

Ключевые слова: денитрификация, золь-гель-метод, модифицированный диоксид титана, фотокатализ.

Введение. Удаление нитрат-ионов из водной среды – одна из важных проблем экологического катализа. В последние годы их концентрация в грунтовых водах, которые являются главным источником питьевой воды, заметно повысилась в результате интенсификации сельскохозяйственных работ (в некоторых регионах концентрация нитратов в грунтовых водах достигает 200 мг/дм^3) [1, 2].

Согласно стандартам ВОЗ максимальные концентрации нитрат- и нитрит-ионов в питьевой воде не должны превышать соответственно 10 и $0,03 \text{ мг/дм}^3$ [1, 2]. Среди известных методов обработки воды для очистки от нитратов чаще всего используют биологические методы [1]. Достаточно эффективными являются ионообменный метод, обратный осмос и электродиализ, однако при их использовании изменяется первоначальный минеральный состав воды [1, 3].

В течение последних двух десятилетий ведутся интенсивные исследования в области фотокаталитической денитрификации воды на полупроводниковых материалах. Одним из таких катализаторов является диоксид титана. Выбор этого материала связан с его уникальными оптическими и электронными свойствами, химической стойкостью и нетоксичностью.

Среди методов изменения каталитических свойств полупроводниковых оксидов можно отметить легирование (допирование) металлами и неметаллами кристаллической структуры.

Перспективным методом изменения полупроводниковых свойств является допирование TiO_2 редкоземельными металлами, которые приводят к смещению поглощения в область видимого света, а также увеличению фотокаталитической активности TiO_2 [4].

Много внимания уделяется легированию TiO_2 ионами лантаноидов из-за их особой 4f электронной конфигурации. Согласно [5 – 7] широко используется модифицирование ионами церия, так как пара $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ обеспечивает изменение соотношения между CeO_2 и Ce_2O_3 в окислительно-восстановительных условиях; такие структуры, как Ce^{3+} ($4f^15d^0$) и Ce^{4+} ($4f^05d^0$), обладают различными оптическими и каталитическими свойствами.

Изменения полупроводниковых свойств диоксида титана вызывают также благородные металлы, поскольку уровни Ферми этих материалов ниже, чем у TiO_2 [8, 9].

Фотовозбужденные электроны мигрируют из зоны проводимости диоксида титана в металлические частицы, которые осели на поверхности TiO_2 , в то время как фотогенерируемые дырки в валентной зоне остаются на TiO_2 . Это значительно снижает возможность рекомбинации электронов и дырок в результате эффективного раздела и высокой фотокаталитической активности. Исследования показали, что свойства таких композитов сильно зависят от размера частиц металла.

Цель данной работы – изучение влияния условий проведения синтеза на фотокаталитические свойства систем $\text{La}(\text{Ce})\text{-TiO}_2$, модифицированных Cu , Ag , Au , Pd и Pt , применительно к денитрификации воды.

Методика эксперимента. Синтез TiO_2 проводили в негидротермальных условиях. Диоксид титана в форме анатаза получали по методике [10, 11]. Образцы диоксида титана, модифицированного оксидом лантана и церия, были синтезированы по [10].

Наночастицы металлов (Cu, Ag, Au, Pd и Pt) наносили двумя способами: химической депозицией и фотодепозицией. При химической депозиции использовали $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ и H_2PtCl_6 . После добавления к носителю раствора соли необходимого металла образец высушивали в печи при 353 К, затем прокаливали в течение четырех часов при 773 К и активировали катализатор в токе водорода при тех же условиях. При фотодепозиции использовали аммиачные комплексы металлов, которые получали следующим образом: 0,24 г соли растворяли в 2 см³ дистиллированной воды и добавляли 0,18 см³ 2,5 раствор NH_4OH , после чего выпадал осадок. Затем после растворения выпавшего осадка доводили объем раствора до 10 см³ [10].

Модифицирование диоксида титана (1 г) проводили в стакане на 100 см³, куда добавили 40 см³ этилового спирта и 40 мг триблок-сополимера Pluronic P123. После гомогенизации смеси по каплям добавляли 0,25 – 2 см³ аммиаката меди или серебра. Фотодепозицию проводили при действии света лампы накаливания 100 Вт ($\lambda = 470 - 630$ нм) в течение одного – двух часов. Осадок отфильтровывали и высушивали при 383 К в течение одних суток.

Рентгеноструктурный анализ исследуемых материалов выполнен на дифрактометре ДРОН 3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, $\lambda = 0,154$ нм, Ni-фильтр) в диапазоне углов Брэгга (2θ) 2° – 65°.

Микрофотографии синтезированных образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 840, соединенного с рентгеновским спектрометром Tracor Northen (Япония). Перед измерениями образцы декорировали углем или золотом для достижения необходимой электропроводности.

Химический анализ фильтратов после реакции проводили с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр Selmi 115-C1) и методом ICP-OES (спектрофотометр ICP-MS Agilent 7000 ce).

Фотокаталитическое восстановление нитратов проводили в реакторе объемом 0,45 дм³ с водяной рубашкой при постоянном перемешивании (1200 об/мин) и продувке аргоном в изотермических условиях (Т – 298 К). Начальная концентрация нитрат-ионов по азоту составляла 100 мг/дм³, концентрации катализатора – 0,5 – 1 г/дм³, муравьиной кислоты – 0,04 моль/дм³. До начала реакции из смеси удаляли воздух с помощью многократной продувки N_2 . В качестве источника УФ-облучения использовали лампу низкого давления ДРБ-20 мощностью 20 Вт ($\lambda_{\text{max}} = 254$ нм). Продолжительность реакции – 40 мин.

pH контролировали *in situ* с помощью ионселективных электродов, а образование нитрит-ионов и ионов аммония (через равные промежутки времени) – с помощью колориметрических тестов. Последние были выполнены на UV-Vis спектрофотометре Shimadzu UV 2401. Остаточные концентрации нитрата, нитрита и ионов аммония в фильтрах после денитрификации определяли ионной хроматографией.

Результаты и их обсуждение. Как видно из рис. 1, модифицированный диоксид титана, полученный гидролизом изопропоксида титана с последующей термообработкой при 773 К, имеет слабокристаллическую фазу анатаза, о чем свидетельствуют характерные базальные отражения под углами Брэгга (2θ) 25 – 27° и 48 – 49° [11]. В спектрах образцов, содержащих лантан и церий, наблюдаются пики, относящиеся к базальным отражениям металлов [12].

Термообработка TiO_2 существенно повышает активность фотокатализаторов, которая может быть связана с изменением удельной поверхности, отношением количества фаз анатаз – рутил и увеличением кристалличности диоксида титана [13]. После подготовки катализаторов восстановление соответствующего комплекса металла под действием света в растворе Pluronic P123 в этаноле привело к формированию нанокластеров металлов на поверхности модифицированного диоксида титана. Результаты химического анализа подтверждают практически полное (99,4 мас. доля, %) закрепление металлов на его поверхности.

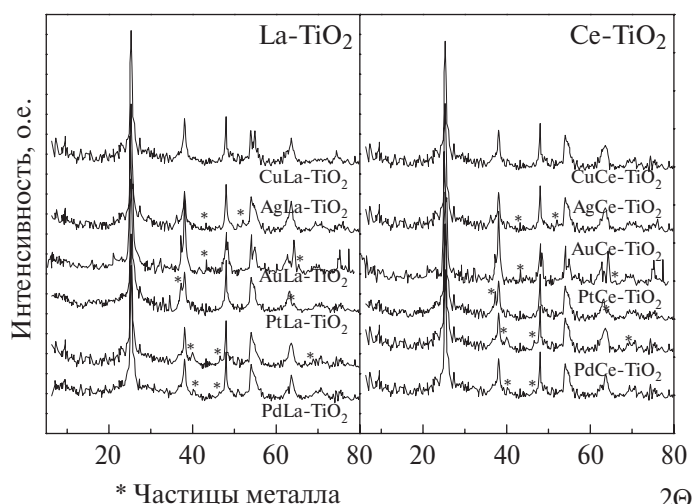


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы исходных образцов La-TiO_2 , Ce-TiO_2 и модифицированных Cu , Ag , Au , Pd , Pt .

На микрофотографиях синтезированных образцов присутствуют агломераты, состоящие из мелких кристаллов. Размеры частиц металлов в образцах – 2 – 6 нм (рис. 2).

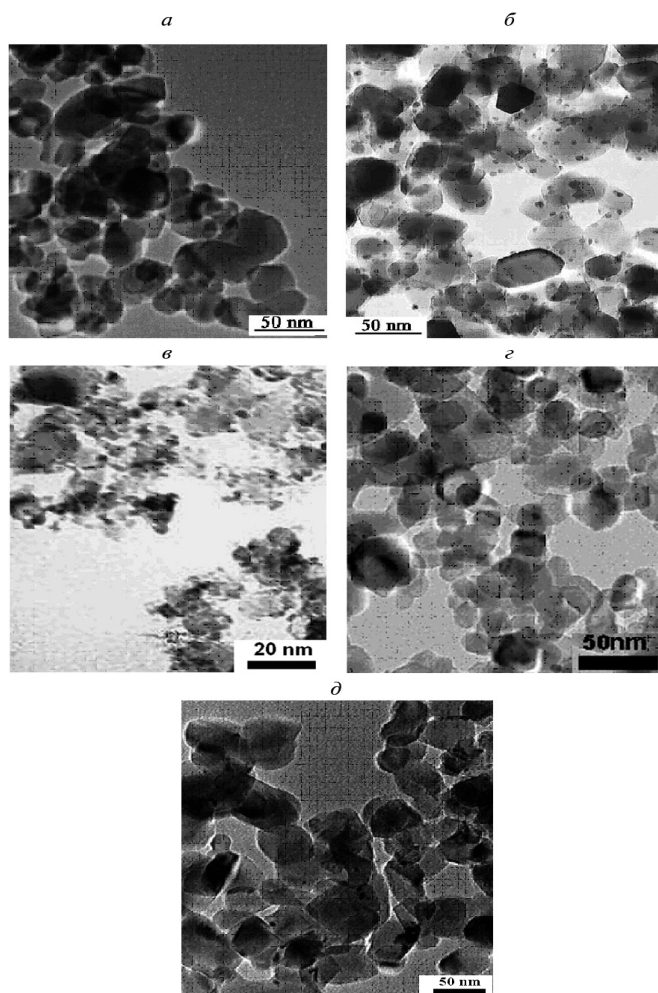


Рис. 2. Микрофотографии образцов: CuCe-TiO_2 (а), AgCe-TiO_2 (б), AuCe-TiO_2 (в), PdCe-TiO_2 (г) и PtCe-TiO_2 (д), прокаленных при 773 К.

Далее муравьиную кислоту и нитрат-ионы смешивали в темных условиях или при освещении светом с $\lambda > 280$ нм; восстановление нитрат-ионов без фотокатализатора не зафиксировано. Это указывает на то, что муравьиная кислота не является восстановителем в данных условиях, скорее всего она действует в качестве донора электронов. К тому же нитрит-ионы являются промежуточным звеном, а ионы аммония – побочным продуктом; причем ионы аммония не образуются,

пока не сформируется некоторое количество нитрита, что подтверждает ступенчатый процесс восстановления нитрата.

В таблице и на рис. 3 показаны селективность, конверсия и активность La(Ce)-TiO₂-фотокатализаторов, модифицированных металлами, в реакции фотовосстановления нитрат-ионов. Незначительное снижение начальной концентрации нитрат-ионов в растворе в присутствии немодифицированных образцов объясняется сорбцией на поверхности первых.

*Активность и селективность исследуемых катализаторов
в реакции конверсии нитратов*

Образец	Конверсия NO ₃ ⁻	Выход NO ₂ ⁻	Выход NH ₄ ⁺
	%		
La-TiO ₂ *	1	—	—
CuLa-TiO ₂	12	0.3	0
AgLa-TiO ₂	38	1.9	0.6
AuLa-TiO ₂	46	2.8	0.9
PtLa-TiO ₂	57	0.7	3.0
PdLa-TiO ₂	82	0.4	3.8
Ce-TiO ₂ *	1	—	—
CuCe-TiO ₂	17	0.5	0
AgCe-TiO ₂	42	2.0	0.5
AuCe-TiO ₂	51	3.0	0.7
PtCe-TiO ₂	63	0.6	3.2
PdCe-TiO ₂	86	0.5	4.0

Примечание. Продолжительность облучения — 20 мин, C_{NO₃⁻} — 100 мг/дм³, C_{кат} — 0,5 г/дм³, T—293 К, содержание металла — 1 %. * Образец не содержит металл.

Восстановление нитрата может происходить ступенчато при помощи одного или нескольких электронов. В случае, если нитрат восстановлен до нитрита, то для этого требуются два электрона. Следовательно, чтобы поддержать электронейтральность и избежать рекомбинации, на две "дырки" должна приходиться одна молекула муравьиной кислоты [14].

Концентрация донора электронов (НСООН) существенно влияет на скорость и селективность процесса. Оптимальная концентрация муравьиной кислоты составляет 0,04 моль/дм³. Эти результаты хорошо коррелируют с данными, полученными в [8]. Снижение степени кон-

версии при повышении концентрации НСООН может быть объяснено конкурентной сорбцией между нитратом и формиат-ионами на поверхности диоксида титана, что в результате повлечет замедление скорости реакции. Реакция фотокаталитической денитрификации протекает ступенчато с формированием промежуточного продукта – нитрита и небольшого количества NH_4^+ , что указывает на оптимальные условия десорбции N_2 из поверхности катализатора.

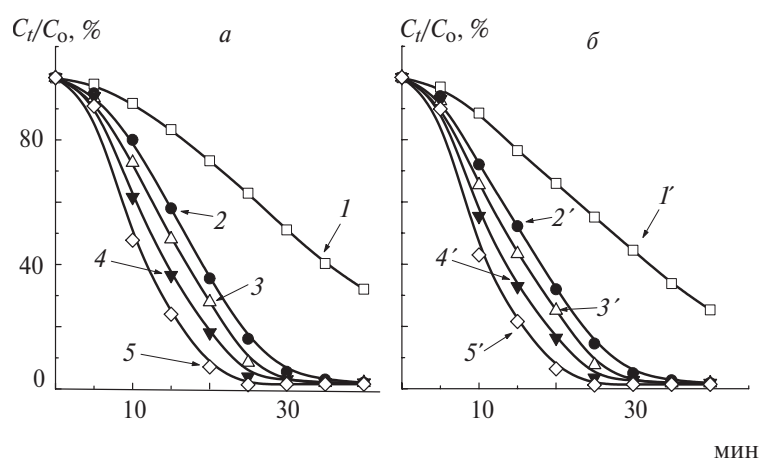


Рис. 3. Кинетика восстановления нитрат-ионов на катализаторах La-TiO_2 (а) и Ce-TiO_2 (б), модифицированных на поверхности кластерами металлов и прокаленных при 773 К. Кластеры металлов: 1, 1' – Cu; 2, 2' – Ag; 3, 3' – Au; 4, 4' – Pt и 5, 5' – Pd. $C_{\text{NO}_3^-} = 100 \text{ мг/дм}^3$, $T = 298 \text{ К}$, $C_{\text{кат}} = 1 \text{ г/дм}^3$.

Необходимое содержание металла варьируется в зависимости от его природы. Зависимость степени конверсии нитрат-ионов от увеличения количества кластеров металлов на поверхности диоксида титана проходит через максимум с оптимальной концентрацией Cu ~ 0,75, Ag ~1, Au ~2, Pd ~1 и Pt ~1% (рис. 4). Вид кривых на этом рисунке может быть объяснен следующим образом: низкое содержание нанокластеров металла приводит к формированию незначительного количества активных электронных центров, тогда как в присутствии их большого количества происходит формирование новых центров рекомбинации фотогенерируемых электронов и дырок, что существенно снижает фотоактивность катализаторов [4]. Вне оптимального содержания металла наблюдается снижение активности вследствие образования агломератов частиц металлов, что приводит к снижению светочув-

ствительности поверхности $\text{Me}/\text{La}(\text{Ce})\text{-TiO}_2$. Взаимодействие мицелл поверхностно-активного вещества Pluronic P123 и наночастиц $\text{La}(\text{Ce})\text{-TiO}_2$ препятствует агломерации металлических частиц.

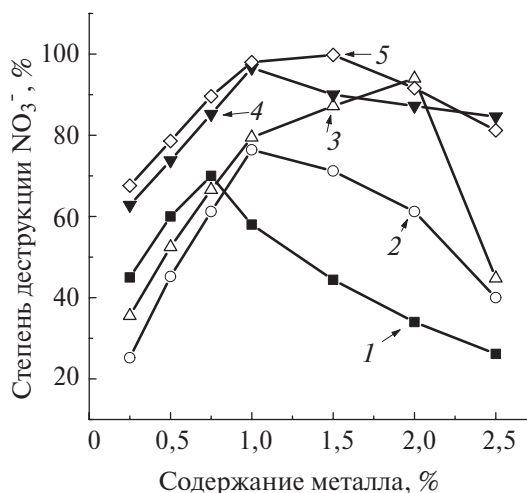


Рис. 4. Зависимость фотокаталитической активности $\text{Me}/\text{Ce-TiO}_2$ от содержания металлов на поверхности, %: 1 — Cu; 2 — Ag; 3 — Au; 4 — Pt и 5 — Pd.

Следует отметить, что наиболее активным катализатором является $\text{Pd}/\text{Ce-TiO}_2$. Наименьшую активность проявили фотокатализаторы, содержащие медь. В случае $\text{Pt}/\text{Ce-TiO}_2$ или $\text{Pd}/\text{Ce-TiO}_2$ степень превращения нитрата была выше, чем при использовании $\text{Cu}/\text{Ce-TiO}_2$, однако при этом наблюдается больший выход ионов аммония как побочного продукта [1 – 3].

Исходная энергия электрона полупроводника зависит от pH среды [15], поэтому количество фотогенерированных электронов и "дырок", которые определяют окислительно-восстановительный потенциал, можно контролировать изменением pH реакционной среды [16].

Металлический контакт полупроводника не является омическим контактом, а имеет тип барьера Шоттки, для возникновения которого необходимо, чтобы выходы электронов из металла Φ_M и полупроводника Φ_n были разными. При контакте полупроводника *n*-типа проводимости (анатаз) с металлом, имеющим $\Phi_M > \Phi_n$, металл заряжается отрицательно, а полупроводник — положительно, так как электронам легче перейти из полупроводника в металл, чем обратно. Из-за большой электропроводности металла электрическое поле в него не проникает, и разность потенциалов создается в приповерхностном слое полупроводника. Направление

электрического поля в этом слое таково, что энергия поверхностного слоя носителя заряда больше, чем в толще полупроводника.

Так как Me/La(Ce)-TiO_2 -катализаторы сформированы из двух материалов с различной энергией электронного поля, формируется барьер Шоттки, и происходит переход электронов из материала с низкой энергией электронного поля La(Ce)-TiO_2 к материалу с высокой энергией. На поверхности диоксида титана, модифицированного частицами благородных металлов, под действием светового потока формируются свободные электроны, мигрирующие к металлическим частицам, и затем к акцептору электронов (растворенному O_2). "Дырки" при этом вовлечены в процесс формирования радикалов $\text{CO}_2^{\cdot-}$ из формиат-ионов.

Следовательно, при облучении поток электронов может легко протекать на металлические центры La(Ce)-TiO_2 , частицы металла при этом должны играть роль акцептора электронов, увеличивая, таким образом, активность фотокатализатора. Ионы аммония не образовывались в реакциях с La(Ce)-TiO_2 (см. табл. 1), однако при использовании металлизированных образцов La(Ce)-TiO_2 формировалось заметное их количество. При использовании в качестве катализаторов металлизированных полупроводников, полученных методом фотоосаждения, активность изменялась в ряду $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$. Из полученных данных можно прийти к заключению, что благородные металлы (Pd , Pt , Au), которые обладают высоким водородным потенциалом, могут эффективно использоваться в реакциях восстановления нитрат-ионов, а металлы с меньшим водородным потенциалом (Ag , Cu) проявляют низкую активность в реакции фотокаталитической денитрификации воды.

Выводы. Таким образом, образцы диоксида титана, модифицированные оксидами лантана и церия, содержащие кластеры металлов на поверхности, являются эффективными катализаторами фотокаталитической денитрификации воды. Активность полученных катализаторов определяется дисперсностью кластеров металлов, сформированных на поверхности носителя фотоосаждением. Использование муравьиной кислоты в качестве донора электронов позволяет существенно увеличить селективность и активность фотокатализаторов и обеспечить высокую степень конверсии нитрат-ионов (96% за 30 мин). Максимальную активность в реакции фотовосстановления нитрат-ионов показал Pd/Ce-TiO_2 . Фотоактивность катализаторов La(Ce)-TiO_2 , допированных частицами металлов, изменяется в ряду $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Cu}$.

Резюме. Досліджено ефективність фотокаталітичної денитрифікації водного середовища в присутності зразків модифікованого діоксиду титану, одержаних золь-гель методом. Як фотокаталізатори відновлення нітратів у присутності мурашиної кислоти були використані матеріали La(Ce)-TiO₂, модифіковані Cu, Ag, Au, Pd і Pt. Показано, що Me/La(Ce)-TiO₂ є активними й селективними фотокаталізаторами видалення нітрат іонів із води.

*I.V. Stolyarova, N.M. Soboleva,
R.V. Prihod'ko, V.V. Goncharuk*

PHOTOCATALYTIC ACTIVITY AND SELECTIVITY ON Me/La(Ce)-TiO₂ CATALYST IN REACTION OF WATER DENITRIFICATION

Summary

We have conducted a research of photocatalytic denitrification of water using modified titanium dioxide obtained by the sol-gel method. La(Ce)-TiO₂ with Cu, Ag, Au, Pd and Pt were used as photocatalysts to reduce nitrate in presence of formic acid. It is shown that Me/La(Ce)-TiO₂ materials are the active and selective photocatalysts of denitrification of water.

Список использованной литературы

- [1] *Shrimali M., Singh K.P.* // Environ. Pollut. – 2001. – **112**. – P. 351 – 359.
- [2] *Sá J., Berger T., Föttinger K., Riss A., Anderson J. A., Vinek H.* // J. Catal. – 2005. – **234**, N 2. – P. 282 – 292.
- [3] *Prusse U., Vorlop K.-D.* // J. Mol. Catal., A. – 2001. – **173**. – P. 313 – 328.
- [4] *Zaleska A.* // A Rev. Recent Pat. Eng. – 2008. – **2**. – P. 157 – 164.
- [5] *Li F.B., Li X.Z., Hou M.F., Cheah K.W., Choy W.C.H.* // Appl. Catal., A. – 2005. – **285**. – P. 181 – 189.
- [6] *Tong T., Zhang J., Tian B., Chen F., He D., Anpo M.* // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – **315**. – P. 382 – 388.
- [7] *Silva A.M.T., Silva C.G., Drazic G., Faria J.L.* // Catal. Today. – 2009. – **144**. – P. 13 – 18.
- [8] *Zhang F., Jin R., Chen J., Shao C., Li L., Guan N.* // J. Catal. – 2005. – **232**. – P. 424 – 431.

- [9] *Inturi S., Boningari T., Suidan M., Smirniotis G.* // *App. Catal., B.* – 2014. – **144.** – P. 333 – 342.
- [10] *Пат 82384 Украина, МПК B01J21/00, B01J23/48, C01F1/00* / В.В. Гончарук, А.В. Лозовский, И.В. Столярова та ін. – Опубл. 10.04.2008, Бюл. № 7.
- [11] *Gnanasekar K.I., Subramanian V., Robinson J., Jiang J.C., Posey F.E., Rambabu B.* // *J. Mater. Res.* – 2002. – **17.** – P. 1507 – 1512.
- [12] *Kumar P., Sivakumar R., Anandan S., Madhavan J., Maruthamuthu P., Ashokkumar M.* // *Water Res.* – 2008. – **42.** – P. 4878 – 4884.
- [13] *Prussee U., Vorlop K.D.* // *J. Mol. Catal., A.* – 2001. – **173,** N1/2. – P. 313 – 328.
- [14] *Doudrick K., Yang T., Hristovski K., Westerhoff P.* // *Appl. Catal., B.* – 2013. – **136 /137.** – P. 40 – 47.
- [15] *Ward M.D., White J.M., Bard A.J.* // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1983. – **105.** – P. 27 – 31.
- [16] *Litter M.I.* // *Appl. Catal., B.* – 1999. – **23.** – P. 89 – 114.

Поступила в редакцию 25.06.2015 г.