

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЛАНТАН-ТИТАНОВЫХ ОКСИДОВ, ПРОМОТИРОВАННЫХ МЕТАЛЛООКСИДНЫМИ СИСТЕМАМИ НА ОСНОВЕ МЕДИ И СЕРЕБРА

Е.Е. Левицкая, Р.В. Приходько, В.В. Гончарук

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 02.09.2011 г.

Изучены факторы, влияющие на формирование структуры и свойства активных центров катализаторов синтеза водорода из органических соединений на основе гибридных лантан-титановых оксидных систем, промотированных металлооксидными системами на основе меди и серебра. Показано, что условия приготовления синтезированных материалов существенно влияют на их физико-химические и каталитические свойства. Выявлены главные закономерности образования катализаторов, исследованных в негидротермальных условиях. Определено, что на этот процесс влияют такие факторы, как концентрация органических соединений, температура, рН реакционной среды, количество катализатора и промотирующей фазы.

Ключевые слова: гетерогенный фотокатализ, синтетический диоксид титана.

Введение. Обеспокоенность по поводу загрязнения окружающей среды, ограничения ископаемых и запасов нефти побуждает исследователей к поиску альтернативных источников для производства энергии, а также эффективных методов очистки воды от загрязняющих веществ разного происхождения, в частности органических соединений. Перспективным направлением современной науки является совмещение двух разных независимых технологий: очистки воды от органических поллютантов и генерации водорода под действием света с использованием эффективных каталитических систем. В последние годы современная энергетическая система предоставляет привлекательные возможности использования водорода в качестве топлива для транспорта, а также производства электроэнергии из топливных элементов. Большая часть водорода вырабатывается из природного газа и нефти, которые до сих пор являются наиболее распространенными и экономически целесообразными.

© Е.Е. ЛЕВИЦКАЯ, Р.В. ПРИХОДЬКО, В.В. ГОНЧАРУК, 2012

С момента открытия в 1972 г. реакции фотокаталитической деструкции воды [1] во всем мире получение водорода из нее является предметом интенсивных исследований. С того времени усилия ученых направлены на создание катализаторов этой реакции, превращающих энергию света в химическую реакцию. Однако данный процесс остается далеким от практического использования, поскольку существующие катализаторы не обеспечивают его достаточной эффективности. Это вызывает необходимость разработки новых каталитических систем. Другим источником водорода является биомасса и водорастворимые продукты жизнедеятельности микроорганизмов [2, 3].

Цель данной работы – исследование фотореформинга водорастворимых органических спиртов и кислот с использованием ультрафиолетового излучения на гибридных катализаторах системы смешанных оксидов лантана и диоксида титана с нанесенным на их поверхность наночастиц меди и серебра, а также определение влияния некоторых параметров, воздействующих на скорость образования водорода, а именно: количество металла, фотокатализатора в реакционной среде, концентрация органических соединений, pH среды и температура.

Методика эксперимента. Образцы диоксида титана, модифицированного оксидами лантана, были синтезированы методом, близким к описанному в [4, 5]. В качестве источника TiO_2 использовали тетраизопропилат титана ($\text{Ti}(\text{iPrO})_4$) в смеси с абсолютным изопропанолом. К этому раствору по каплям, при интенсивном перемешивании, в реактор с рубашкой добавляли раствор нитрата лантана в количестве необходимом для получения 0,5%-ного раствора в водно-изопропиловой смеси (1:20). После полного смешивания компонентов температуру в реакторе повышали до 358 К с постоянным добавлением 15 см³ воды через каждые 15 К. По достижении заданной температуры в реактор добавляли раствор NH_4OH до pH 9. Затем смесь перемешивали в течение 60 мин, после чего профильтровали и промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод. В дальнейшем синтезированные образцы сушили в течение 18 ч на воздухе при 373 К.

Синтезированный в данной работе TiO_2 , а также TiO_2 P-25 марки Degussa модифицировали оксидами меди, серебра по методике, приведенной в [6]. Согласно этой методике просушенный TiO_2 диспергировали в 100 см³ этилового спирта с растворенным в нем триблок-сополимером ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$, EO – оксид этилена, PO – оксид пропилена (BASF, Pluronic P123)). Полученную смесь перемешивали в течение 15 – 20 мин. В дальнейшем к ней добавляли при интенсивном перемешивании (0 – 2% металла) раствор аммиачных комплексов меди и серебра. Процесс фотовосстановления происходил в течение одного часа при использова-

нии лампы накаливания мощностью 100 Вт. Образовавшуюся твердую фазу отфильтровывали, промывали три раза этанолом и сушили в течение 18 ч на воздухе при 373 К.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с помощью дифрактометров Rigaku RINT-2000 и ДРОН 3М (CuK_α - и CoK_α -излучение) в диапазоне углов Брэгга (2θ) 5 – 80. Инфракрасные исследования в области колебаний кристаллической решетки синтезированных материалов ($1500 - 200 \text{ см}^{-1}$) проводили на ИК-спектрометре Specord M80 ("Carl Zeiss", Jena, Германия). Электронную спектроскопию диффузного отражения – на спектрофотометре Shimadzu 2401 (Япония), стандарт – BaSO_4 .

Изотермы адсорбции – десорбции азота были получены при 77 К с использованием вакуумной установки Micromeritics ASAP 2010 (США). Перед проведением экспериментов образцы прокаливали в вакууме в течение 5 ч при 473 К, 10 Па.

Электронно-микроскопические снимки получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL 840, совмещенного с рентгеновским спектрометром Tracor Northen (Япония).

Реакцию фотокаталитического получения водорода проводили в кварцевом реакторе при помощи ртутной ультрафиолетовой лампы высокого давления ДРТ240 с использованием смеси H_2O – метанол при концентрации от 0 до 1 моль/дм³ (объем реактора – 1 дм³, навеска катализатора – 0,1 – 3 г). Анализ газовой смеси полученных продуктов проводили с помощью газового хроматографа Цвет-500М с детектором по теплопроводности и двухметровой колонкой с Рагорас Q. Каталитический процесс протекал в течение 50 ч, после чего перемешивание реакционной смеси прекращали.

Результаты и их обсуждение. Рентгеновские дифрактограммы смешанного оксида La-TiO₂ (рис. 1, а) содержат базальные рефлексы (101), (110), (004), (211) и (200) в диапазоне углов Брэгга (2θ) 20 – 70 град, которые являются характерными для диоксида титана в изоморфной форме анатаз.

Температурная обработка полученных образцов при 573 К и выше приводит к формированию новой изоморфной фазы рутила, что видно из появления базальных отражений (110), (111) и (221) (см. рис. 1, б). Кроме того, на приведенных рентгеновских дифрактограммах накладываются четкие рефлексы, образованные оксидами серебра и меди, что свидетельствует о их наличии на поверхности катализатора.

В ИК-спектрах синтезированных образцов присутствуют полосы поглощения при 3300; 2400; 1680; 1200 и 780 см^{-1} , соответствующие колебаниям связей структурных фрагментов TiO₂ [7], а также колебания $\nu(\text{C-H})$ -связей структуроформирующего агента при 2800 – 3000 см^{-1} .

При прокаливании указанного материала в токе воздуха эти колебания исчезают, что вызвано полной деструкцией органической фазы. К тому же наблюдается незначительное смещение оставшихся полос, в то время как их интенсивность практически не меняется (см. рис. 1). Полученные данные свидетельствуют об отсутствии нарушения упорядочения структуры синтезированного La-TiO_2 в результате введения модифицирующей добавки в виде оксида лантана.

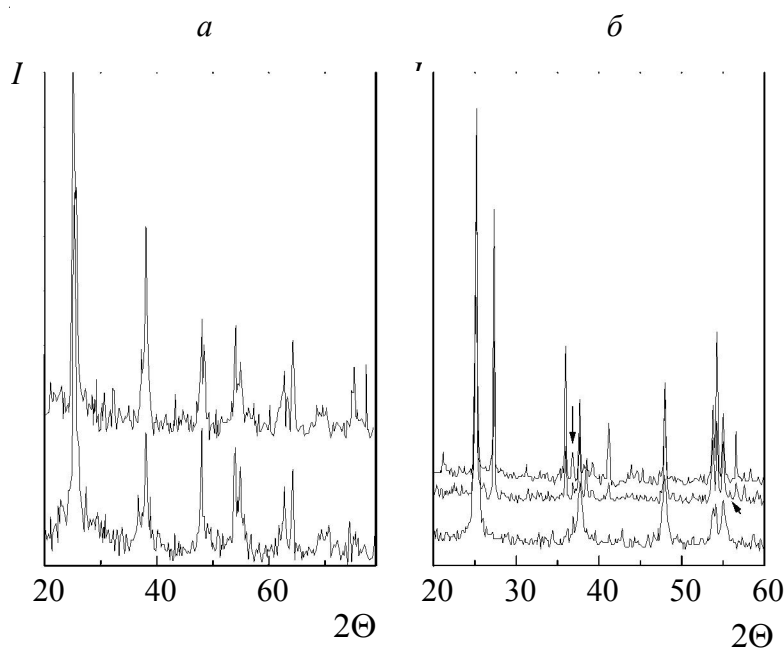


Рис.1. Влияние модифицирования на кристаллическое строение La-TiO_2 : а – Ag/La-TiO_2 , прокаленные при 573 К (1(1), 2 мас.% (2)); б – Cu/La-TiO_2 , прокаленные при 873 К (1,2 мас.% (3 – 5)). I – интенсивность, у.е.; 2θ – угол Брэгга (град).

Изотерму адсорбции N_2 на прокаленном La-TiO_2 следует отнести к типу IV по классификации ИЮПАК [7], что характеризует его текстуру как мезопористую. Однако часть пористой структуры этого материала образована микропорами.

Полученные результаты согласуются с литературными данными [5, 7] и позволяют заключить, что синтезированный материал представляет собой хорошо упорядоченный мезоструктурированный La-TiO_2 .

Внедрение фазы оксидов серебра и меди не вызывает заметного изменения рефлексов в диапазоне малых углов. Это означает, что мезопористое строение не претерпевает существенной деформации при синтезе катализаторов и подтверждает правильность выбора указанного

материала в качестве носителя активной фазы. В диапазоне углов Брегга (2θ) 30 – 50 град для прокаленных катализаторов наблюдаются рефлексы введенной оксидной фазы. Поскольку эти рефлексы являются интенсивными и узкими, можно утверждать, что оксидная фаза сформирована из относительно крупных кристаллитов, расположенных главным образом на внешней поверхности частиц носителя. Синтезированные катализаторы содержат агрегаты, образованные плоскими частицами с размером, равным 5 – 10 нм (рис. 2).

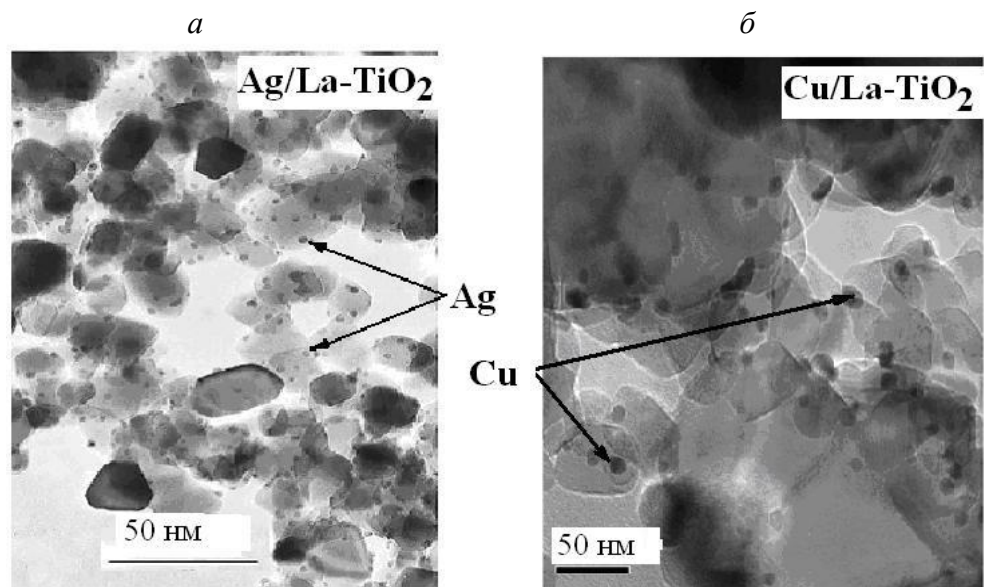


Рис. 2. Микрофотографии образцов $La-TiO_2$, полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии: а – $Ag/La-TiO_2$, б – $Cu/La-TiO_2$.

Оксидная фаза промотирующего оксида является локализованной на поверхности этих агрегатов, что согласуется с данными рентгенофазового анализа состава образцов $Ag/La-TiO_2$ и $Cu/La-TiO_2$.

Как видно из таблицы, внедрение оксида меди в диоксид титана приводит к значительному изменению текстурных параметров последнего. В результате этого процесса удельная поверхность и объем пор носителя уменьшаются, что может быть обусловлено блокированием мезопор оксидной фазой, расположенной на внешней поверхности кристаллитов.

Параметры пористого строения синтезированных образцов

Образец	$S_{\text{БЕТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$V_{\text{пр}}$	$V_{\text{микро}}$
		см ³ /Г	
La-TiO ₂	259	0,3	0,003
Ag/La-TiO ₂	346	0,3	0,004
Cu/La-TiO ₂ ,	150	0,3	–

Согласно данным, полученным при помощи рентгенофазового анализа, синтезированные катализаторы имеют развитую удельную поверхность и образованы в основном из фазы анатаз (~ 75%). Дисперсность (D) нанесенной фазы образцов с содержанием 0,5; 1 и 1,5 мас. % серебра находится в диапазоне 70 – 75%, что было вычислено по расширению базальных рефлексов и соответствовало среднему размеру кристаллита, равному 1,4 – 1,6 нм. Катализаторы с более высоким количеством металлической фазы на поверхности носителя характеризуются более низкой дисперсией и большим размером кристаллитов, т. е. $D = 52\%$ ($d_{\text{Ag}} = 2,0$ нм) для 2%-ного Ag/La-TiO₂.

Известно, что выход фотогенерируемой пары электрон – дырка зависит, прежде всего, от интенсивности фотонов; их энергия должна быть равной или большей энергии запрещенной зоны TiO₂. Эффект воздействия введенного серебра и меди на энергию полосы запрещенной зоны TiO₂ был исследован с помощью спектроскопии диффузного отражения. Сравнение спектров и коэффициента отражения чистого La-TiO₂ и Ag/La-TiO₂ указывает на то, что энергия полосы La-TiO₂ и для образцов, содержащих серебро и медь, не изменилась, а запрещенная зона частиц составила 3,1 эВ. Из этих данных можно сделать вывод, что фотокаталитическая активность частиц серебра и меди не является следствием изменения энергии полосы запрещенной зоны TiO₂. Спектры диффузного отражения образцов Ag/La-TiO₂ и Cu/La-TiO₂ содержат полосы при 360; 480 и 600 нм, которые относятся к октаэдрически координированным катионам серебра и меди вследствие электронных переходов. В спектрах образцов при изменении концентрации наблюдается четкая смена интенсивности полосы отражения при 360 нм и плеча при 480 нм, которые относятся к переходам, типичным для катионов серебра и меди (рис. 3)

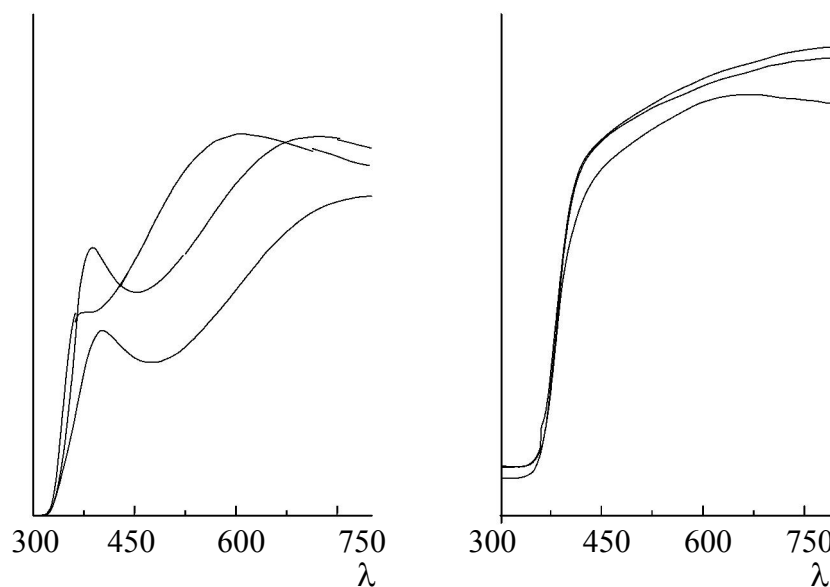


Рис. 3. Электронные спектры диффузного отражения (R): а – Ag/La-TiO₂ с концентрацией серебра 0,5 (1), 1,0 (2) и 2,0 мас.% (3); б – Cu/La-TiO₂ с концентрацией меди 0,5 (5), 1,2 мас.% (6); 4 – чистый La-TiO₂. λ – длина волны (нм).

Для целостного восприятия процессов, протекающих на поверхности катализатора, предложено схематическое изображение предположительного механизма реакции превращения водно-метаноловых смесей в водород и диоксид углерода (рис. 4).

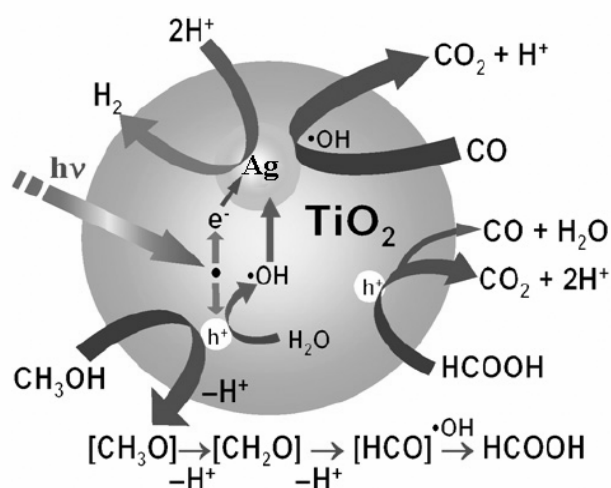


Рис. 4. Схематическое изображение процессов, протекающих на поверхности катализатора.

Для выяснения реальности этой схемы в первую очередь были проведены исследования влияния количества метанола на фотокаталитическую активность. Результаты исследования скорости образования водорода во времени в отсутствие и при наличии метанола (0,738 ммоль) в растворе показали, что в последнем случае скорость образования водорода проходит через максимум 0,35 мкмоль/мин в течение 40 мин, что более чем на один порядок больше по сравнению с полученными данными для чистой воды.

Длительное облучение способствует снижению скорости образования водорода, что в конечном итоге приводит к значениям, которые сопоставимы с полученными в отсутствие метанола. Производство H_2 сопровождается образованием CO_2 , скорость которого проходит также через максимум примерно через 75 мин и затем постепенно снижается со временем. Полученные результаты можно объяснить тем, что метанол действует как "жертвенный" агент, быстро удаляя фотогенерируемую дырку, окислители (например, OH и кислород), полученные из воды [8 – 15]. Это приводит к подавлению скорости рекомбинации электрон – дырка и снижению скорости обратной реакции $O_2 + H_2$, т.е. процессов, которые уменьшают эффективность преобразования света в водород [13 – 15]. Когда "жертвенный" агент полностью окислен в CO_2 , скорость образования водорода снижается до значений, сопоставимых с полученными в отсутствие метанола. Качественно подобные результаты были получены с использованием различных концентраций метанола в диапазоне 0,1 – 1000 ммоль. Во всех случаях количество H_2 и CO_2 находится в хорошей корреляции с теоретическим выходом, рассчитанным по стехиометрии реакции (молярное отношение $H_2 : CO_2 = 7:3$).

Далее был исследован ряд катализаторов с содержанием введенного металла в диапазоне 0 – 2,0 мас. %. Можно отметить, что при существующих экспериментальных условиях производство H_2 и CO_2 незначительно меняется по сравнению с чистым $La-TiO_2$. Это указывает на то, что присутствие нанокристаллитов серебра и меди является предпосылкой для реакции фотоконверсии. Скорость образования H_2 проходит максимум 0,1 мкмоль/мин в течение 40 мин и затем постепенно снижается. Увеличение количества введенного металла до 1,0 мас. % приводит к росту максимума скорости до 0,2 мкмоль/мин. Дальнейшее увеличение количества серебра и меди до 2 мас. % не приводит к повышению скорости образования водорода. Оптимальная фотокаталитическая активность для реакции получения водорода из смеси вода – метанол возможна на образцах с содержанием активной фазы 1,0 – 1,5 мас. %. Увеличение фотокаталитической активности при введении фазы металла связано со спо-

способностью металлов задерживать рекомбинацию электрон – дырка [7, 16]. Кроме того, серебро и медь являются эффективными катализаторами окисления, и участвуют в реакции окисления метанола в промежуточные продукты фотогенерируемым кислородом. Наблюдаемая зависимость скорости реакции происходит вследствие изменения числа активных центров, расположенных на поверхности металл/подложка.

Эффект концентрации фотокатализатора определяли на водных растворах, содержащих метанол в количестве 0,368 ммоль/дм³ и металл на поверхности La-TiO₂ – 1,0 мас. %. Количество катализатора изменяли в интервале 0 – 3 г/ дм³. В отсутствие фотокатализатора в газовой фазе H₂ или CO₂ не были обнаружены. Введение 1 г/дм³ фотокатализатора приводило к существенному увеличению выхода H₂ и CO₂. Дальнейшее повышение содержания фотокатализатора до 2 – 3 г/дм³ способствовало росту начальной скорости образования H₂ и CO₂.

При повышении концентрации метанола в диапазоне 0 – 1000 ммоль/ дм³ происходит монотонное повышение скорости образования H₂. Для относительно низких концентраций метанола (<1 ммоль/ дм³) скорость в конечном итоге снижается до значений, сопоставимых с полученными в чистой воде, что указывает на полное превращение метанола в H₂ и CO₂ и полностью подтверждается теоретическим расчетом.

Увеличение pH от 3 до 8 приводит к существенному повышению начальной скорости образования водорода от 0,2 до 0,4 ммоль/мин⁻¹ и возрастанию скорости реакции фотоконверсии. Дальнейшее увеличение pH раствора до 10 не вызывает существенного роста скорости по сравнению с pH 8. Эта зависимость может быть объяснена несколькими причинами [10,11,17]: влиянием pH на положение валентной зоны и уровнем полосы проводимости полупроводника относительно окислительно-восстановительных пар в растворе; зарядом на поверхности полупроводника; химическими превращениями веществ в растворе и изменением размера конгломератов сложившихся частиц фотокатализатора.

Влияние температуры раствора на фотокаталитическую активность было исследовано в диапазоне 310 – 360 К. Нагревание от 310 до 333 К приводит к возрастанию максимума скорости образования водорода. Дальнейшее повышение температуры до 553К ведет к незначительному росту скорости реакции. Таким образом, такое повышение скорости реакции при T = 333 – 353К (по сравнению с T = 313 К) можно объяснить эффектом температуры на "темновые" стадии реакции. Они включают в себя адсорбционно-десорбционное равновесие реагентов и продуктов реакции, стабилизацию промежуточных продуктов, выход с поверхности адсорбированной частицы и др. [10]. Следует отметить, что температура влияет на тепловые каталитические пути реакции, происходящие на поверхности по-

лупроводника и на поверхности кристаллитов металла, такие, как окисление метанола и промежуточных продуктов реакции.

Как видно из рис. 5, энергия активации в незначительной степени отличается от приведенных данных в [18]. Она не зависит от таких факторов, как интенсивность УФ-облучения, pH среды, количество катализатора, однако в значительной степени коррелирует с фотопроводимостью TiO_2 .

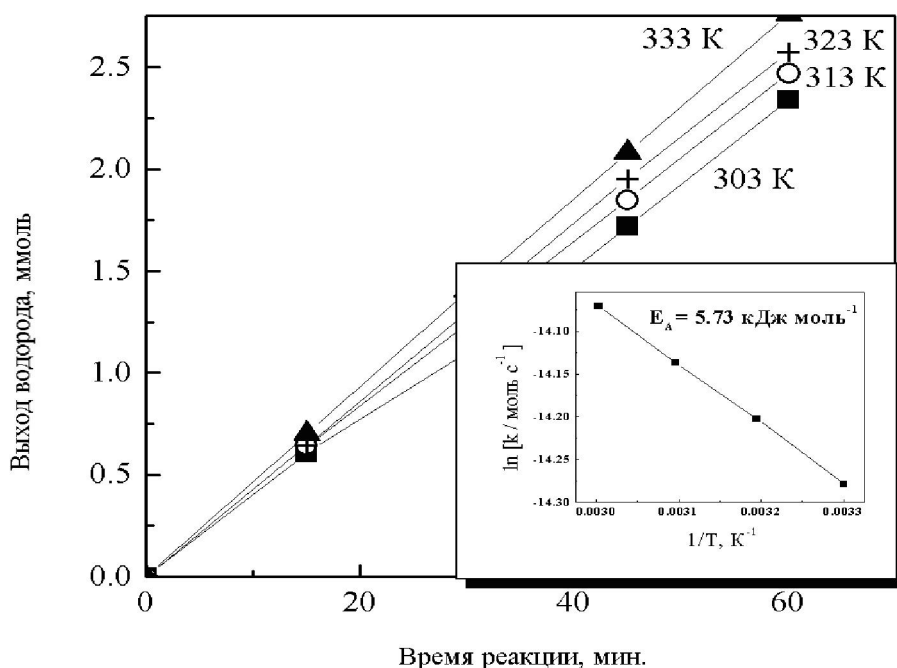


Рис. 5. Зависимость выхода водорода при разной температуре реакционной среды и энергия активации этого процесса на катализаторе Ag/La-TiO_2 .

Для выяснения эффективности работы катализатора Ag/La-TiO_2 в системах с участием водорастворимых органических соединений были проведены дополнительные эксперименты и получены следующие закономерности: максимальное количество водорода наблюдается в системе метанол – вода, далее метанол > этанол > изопропанол > этиленгликоль > бутанол – глицерин > ацетальдегид > уксус.

Выводы. Итак, на основании вышеизложенного показано, что модифицирование диоксида титана ионами лантана позволяет получить активные катализаторы реакции фотолиза водно-спиртовых систем. Активность этих катализаторов зависит от содержания серебра, меди и значений удельной поверхности. Присутствие метанола способствует росту ско-

рости реакции и увеличению выхода водорода. Катализаторы на основе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, полученные путем соосаждения в условиях контролируемого гидролиза с содержанием 1% серебра, являются наиболее активными катализаторами по получению водорода из систем вода – органические соединения. Разработаны эффективные фотокаталитические системы для процессов очистки и разложения воды при одновременной генерации водорода под действием света.

Изучены факторы, влияющие на формирование структуры и свойства активных центров катализаторов Ag/La-TiO_2 , Cu/La-TiO_2 . Выявлена связь между условиями приготовления синтезированных материалов и их физико-химическими, а также каталитическими свойствами.

Выход водорода зависит от начальной концентрации органических соединений и увеличивается примерно на два порядка в условиях повышения концентрации органического соединения от 0 до 1 моль.

Активность этих катализаторов зависит от содержания металла, pH и температуры реакционной среды. Скорость реакции возрастает при нейтральных и щелочных значениях pH растворов и повышении температуры от 40 до 80°C.

Резюме. Вивчено фактори, що впливають на формування структури і властивості активних центрів каталізаторів синтезу водню з органічних сполук на основі гібридних лантан-титанових оксидних систем, промотованих металооксидними системами на основі міді та срібла. Показано, що умови приготування істотно впливають на фізико-хімічні та каталітичні властивості синтезованих матеріалів. Виявлено головні закономірності утворення каталізаторів, які досліджуються в негідротермальних умовах. Визначено, що на цей процес впливають такі чинники, як концентрація органічних сполук, температура, pH реакційного середовища, кількість каталізатора та промотуючої фази.

E.E. Levitskaya, R.V. Prikhodko, V.V. Goncharuk

SYNTHESIS AND STUDY OF PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF LANTHAN-TITANIUM OXIDES, PROMOTED WITH METAL OXIDE SYSTEMS BASED ON COPPER AND SILVER

Summary

The factors influencing the formation of the structure and properties of the active centers of catalysts of hydrogen synthesis from organic compounds based on lanthanum-titanium hybrid oxide systems promoted with metal oxide

systems based on copper and silver were investigated. It is shown that the preparation conditions significantly influence on physical-chemical and catalytic properties of synthesized materials. The main regularities of catalysts were identified, which are investigated in non-hydrothermal conditions. It is determined that this process is influenced by such factors as the concentration of organic compounds, temperature, pH, reaction medium, catalyst and the promoting of the phase.

Список литературы

- [1] *Fujishima I., Honda K. // Nature. – 1972. – 238. – P. 37 – 38.*
- [2] *Mohan D., Pittmann C.U. // Energy and Fuels. – 2006. – 20. – P. 848 – 889.*
- [3] *Фундаментальні проблеми водневої енергетики / Під ред. В.Д. Походенка, В.В. Скорохода, Ю.М. Солоніна. – К.: КІМ, 2010. – 496 с.*
- [4] *Zalas M., Laniecki M. // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2005. – 89. – P.287 – 296.*
- [5] *Gnanasekar K.I., Subramanian V., Robinson J. // J. Material Res. – 2002. – 17. – P. 1507 – 1512.*
- [6] *Zhang F., Guan N., Zhang Y. Li. X., Chen J., Zeng H. // Langmuir. – 2003. – 19. – P. 8230 – 8234.*
- [7] *Luo N., Fu X., Cao F., Xiao T., Edwards P.P. // Fuel. – 2008. – 87. – P. 3483 – 3489.*
- [8] *Choi H.-J., Kang M. // Int. J. Hydrogen Energy. – 2007. – 32. – P. 3841– 3848.*
- [9] *Nada A.A., Barakat M.H., Hamed H.A., Mohamed N.R., Veziroglu T.N. // Ibid. – 2005. – 30. – P. 687 – 691.*
- [10]. *Ni M., Leung M.K.H., Leung D.Y.C., Sumathy K. // Renewable and Sustainable Energy Rev. – 2007. – 11. – P. 401– 425.*
- [11] *Park M.-S., Kang M. // Materials Lett. – 2008. – 62. – P. 183 – 187.*
- [12] *Fuentes-Perujo D., Santamaria-Gonzalez J., Merida-Robles J. et al. // J. Solid State Chem. – 2006. – 179. – P. 2182 – 2189.*
- [13] *Garcia R., Besson M., Gallezot P. //Appl. Catal., A. – 1995. – 127. – P. 165 – 176.*
- [14] *Sasidharan M., Kumar R. // J. Mol. Catal., A. – 2004. – 210. – P. 93 – 98.*
- [15] *Garg S., Soni K., Rumarán G., Bal R. et al. // Catal. Today. – 2008. – 12. – P. 275.*
- [16] *Yamada T., Zhou H.-S., Hiroishi D., Tomita M., Ueno Yu., Asai K., Honma I. // Adv. Materials. – 2003. – 15, N6. – P. 511 – 513.*
- [17] *Fernandez J.M., Barriga C., Ulibarri M.A., Labajos F.M., Rives V. // Chem. Materials. – 1997. – 9. – P. 312 – 318.*
- [18] *Alejandro A., Medina F., Rodriguez X., Salagre P., Sueiras J.E. // J. Catal. – 1999. – 188. – P. 311 – 324.*