

PACSnumbers: 81.07.Wx, 81.16.Hc, 81.20.Fw, 81.65.Mq, 82.45.Jn, 82.50.Nd, 82.70.Gg

Синтез фотокаталитически активных дисперсных систем TiO_2/M^{n+} ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$) для денитрификации воды

А. А. Келип, И. С. Петрик, А. В. Лозовский*, Е. И. Оранская,
Н. П. Смирнова, А. М. Еременко

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

**Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского,
бульв. Акад. Вернадского, 42,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Темплатным золь–гель-методом получены нанокристаллические порошки TiO_2/M^{n+} ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$) со структурой анатаза. M^{n+}/TiO_2 -системы показали высокую активность и селективность $\cong 100\%$ по отношению к N_2 в процессе фотокаталитического удаления нитратов из питьевой воды. Повышенная фотокаталитическая активность $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ объясняется влиянием состояний, формирующихся в ходе фотовосстановления Cu^{1+} и Cu^0 .

Темплатною золь–гель-методом синтезовано нанокристалічні TiO_2/M^{n+} ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$) порошки зі структурою анатазу. M^{n+}/TiO_2 -системи демонструють високу активність та селективність $\cong 100\%$ по відношенню до N_2 в процесі фотокаталітичного видалення нітратів з питної води. Підвищена фотокаталітична активність $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ пояснюється впливом Cu^{1+} і Cu^0 станів міді, що формуються в ході фотовідновлення.

TiO_2/M^{n+} ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$) nanocrystalline powders with anatase structure are synthesized by the template sol–gel method. Prepared M^{n+}/TiO_2 systems show high activity and selectivity of $\cong 100\%$ with respect to N_2 in the process of photocatalytic removal of nitrates from potable water. The elevated photocatalytic activity of $\text{Cu}^{2+}/\text{TiO}_2$ is explained as an effect of Cu^{2+} and Cu^0 , which form during photochemical reduction.

Ключевые слова: диоксид титана, допирование, наночастицы, фотокатализ, денитрификация воды.

(Получено 23 января 2012 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия актуальной проблемой охраны окружающей среды является разработка современной технологии очистки питьевой воды от соединений азота, в частности, от нитратов. Один из методов преобразования соединений азота основан на использовании аэробных и анаэробных бактерий, что требует затрат дополнительных питательных веществ [1]. Процессы биологической денитрификации, чувствительные к концентрации загрязнителя рН, требуют дополнительной очистки воды от биологических добавок. Кроме этого, существует угроза выделения парниковых газов (NO_x и N_2O). Наиболее приемлемым с точки зрения экологии является каталитическое удаление нитрат и нитрит-ионов путем их восстановления до молекулярного азота. Альтернативой методу классической каталитической денитрификации можно считать фотокаталитическое восстановление нитрат-ионов с использованием диоксида титана [1, 2]. Увеличение фотокаталитической активности TiO_2 достигается модифицированием поверхности молекулами красителей, наночастицами благородных металлов, атомами азота, серы, углерода, а также ионами переходных металлов. Ранее нами было показано, что фотокатализаторы на основе TiO_2 (P25), допированного Pt, Au, Ag и Cu методом фотоосаждения, проявляют высокую фотокаталитическую активность в реакции денитрификации воды [3, 4]. Использование золь-гель-метода получения катализаторов TiO_2/M^{n+} ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$), позволяет значительно увеличить поверхность катализатора, удешевить технологию за счет менее дорогостоящих компонентов и избежать дополнительных стадий синтеза.

Данная работа посвящена исследованию влияния модифицирования ионами переходных металлов на активность наноразмерных фотокатализаторов на основе дисперсного диоксида титана в процессе денитрификации воды.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошки TiO_2/M^{n+} ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$) были синтезированы золь-гель методом с использованием $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O и HNO_3 . Неионный триблоксополимер Pluronic F68 использовался в качестве темплатного агента, ацетилацетон — как комплексообразователь. Молярное соотношение Pluronic F68: ацетилацетон: HNO_3 : $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ составляло 0,1:1:2:2. Затем растворитель удаляли при температуре 85°C на протяжении 3-х часов. Полученные образцы прокаливали при 500°C (1 час). Часть образцов подвергалась дальнейшей термической обработке при 650°C для установления структуры формирующейся кристаллической фазы.

Спектры диффузного отражения порошков регистрировали с помощью спектрофотометра Lambda 35 UV-Vis (Perkin Elmer). Рентгенограммы регистрировались рентгеновским дифрактометром ДРОН-4-07 ($\text{CuK}\alpha$). Массовая доля рутила (X_r) была вычислена по формуле [5]:

$$X_r = \frac{1}{1 + KI_a / I_r}, \quad (1)$$

где I_a и I_r интегральная интенсивность пиков анатаза (101) и рутила (110) соответственно, постоянная $K = 0,79$ [6]. Электронно-микроскопические снимки сделаны с помощью электронного микроскопа Philips 300 CM с LaB_6 -катодом.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходные порошки характеризовались наличием в дифрактограммах рефлекса в области малых углов ($2\theta = 2^\circ$), характерного для структур, сформированных темплатами на основе Pluronic. Отсутствие этого рефлекса в дифрактограммах порошков, подвергнутых термообработке, свидетельствует о разупорядочении организованной структуры в процессе кристаллизации диоксида титана. Порошки TiO_2/M^{n+} ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$), прокаленные до 500°C , в рентгенограммах проявляют только одну кристаллическую структуру — анатаз. При малых концентрациях ионы меди (ионный радиус 96 пм) могут внедряться в решетку анатаза (ионный радиус титана 94 пм), располагаясь в междоузлиях, о чем свидетельствует сдвиг пика анатаза (101) при $2\theta = 25,25^\circ$. Для порошков с добавкой Co , Ni и Mn (ионный радиус 72 пм, 69 пм и 80 пм соответственно) подобный сдвиг не наблюдался. При увеличении концентрации ионы металлов могут образовывать аморфные оксиды, или титанаты, которые проявляются рефлексами в рентгенограммах образцов, прокаленных при температуре 650°C .

На рисунке 1 приведены рентгенограммы порошков TiO_2/M^{n+} ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$), прокаленных до 500°C и 650°C . Пики, характерные для Cu_2TiO_3 или Cu_3TiO_4 в рентгенограммах образцов $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$, наблюдаются при концентрациях больших 5%. Их можно также отнести и к оксиду CuO (пики CuO , Cu_2TiO_3 и Cu_3TiO_4 имеют небольшую интенсивность и близко расположены). Спектры диффузного отражения подтвердили наличие двухвалентной меди, что характерно для доминанты оксида CuO или образовавшихся шпинелей меди. В рентгенограммах порошков $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{2+}$ и $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ при концентрациях 5% присутствуют пики CoTiO_3 , Mn_2O_3 , NiTiO_3 соответственно без сдвигов пиков анатаза или рутила. Рутил был зарегистрирован только в порошке $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (5%) (при меньших

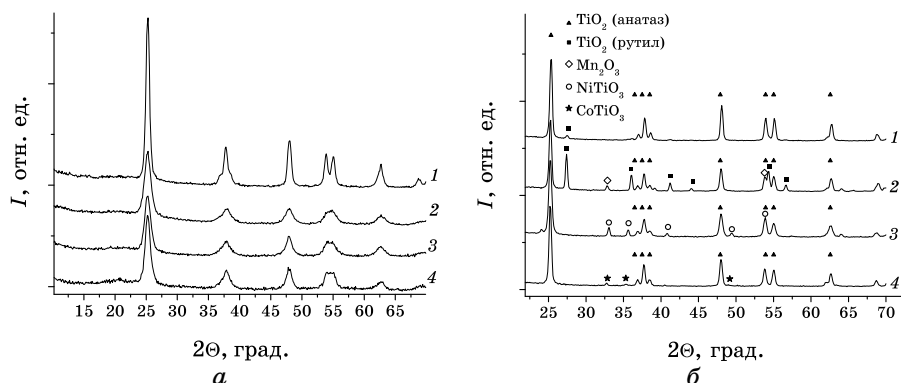


Рис. 1. Рентгенограммы порошков $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (1), $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{2+}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ (3), $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$ (4) с содержанием допанта 5%, прокаленных при 500°C (а) и 650°C (б).

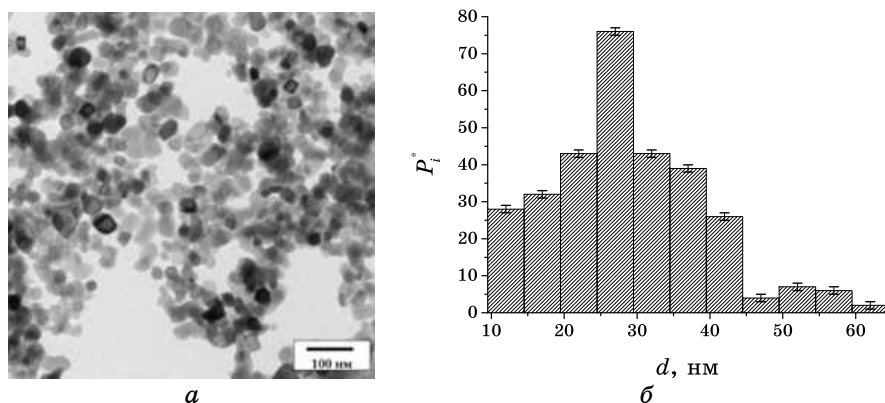


Рис. 2. ПЭМ-снимок порошка $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (1%) (а) и распределение частиц по размерам (б).

и больших концентрациях рутил не наблюдался) и в порошках $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{2+}$. Авторами [7] ранее было показано что добавление ионов марганца уменьшает температуру фазового перехода анатаз–рутил. Концентрация рутила по отношению к анатазу в порошке TiO_2/Cu (5%) незначительна и составляет 4,5%, в то время как в порошке TiO_2/Mn (5%) достигает 41%.

Размер кристаллитов анатаза, рассчитанный по формуле Шеррера, для порошка TiO_2 , прокаленного до 500°C, составляет 22 нм, а при увеличении температуры термообработки до 650°C он возрастает до 28 нм. Для порошков $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (с содержанием допанта 1%), прокаленных при 500°C, средний размер кристаллов составляет 14, 12, 12 и 19 нм соответственно. При увели-

чении температуры термообработки порошков до 650°C размер кристаллитов увеличивается. Например у 1% порошков $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ он возрастает до 40, 38 и 31 нм соответственно, а у порошка $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{2+}$ он составляет 37 нм для анатаза и 41 нм для рутила. На рисунке 2 представлен ПЭМ-снимок порошка $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (рис. 2, а) и распределение частиц по размерам (рис. 2, б). Средний размер кристаллитов, вычисленный по формуле Шеррера, и размер, полученный статистической обработкой снимков ПЭМ, совпадают.

Полученные образцы на основе TiO_2 имеют гораздо более развитую поверхность ($125 \text{ м}^2/\text{г}$), в сравнении с коммерческими аналогами ($50 \text{ м}^2/\text{г}$) [8, 9]. Введение ионов Cu^{2+} приводит к уменьшению площади поверхности (табл.); Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} способствуют ее увеличению при концентрации ионов допанта выше 1%. Увеличение времени термообработки до 4 часов или температуры термообработки приводит к существенному увеличению размера кристаллитов анатаза, появлению рутила (в случае $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{2+}$) и уменьшению удельной поверхности порошков.

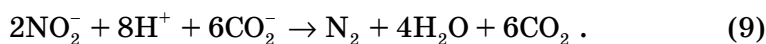
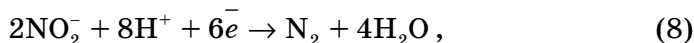
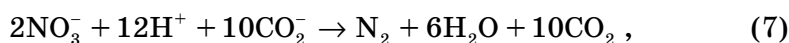
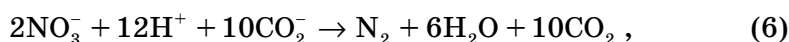
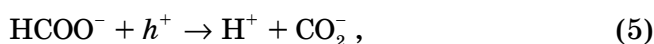
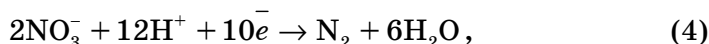
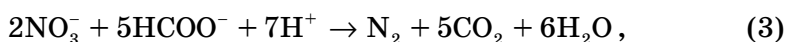
Были исследованы фотокаталитические свойства синтезированных порошков в реакции денитрификации воды. Реакция денитрификации выполнялась в реакторе с водным охлаждением (при температуре 21°C) при постоянном перемешивании. В качестве источника излучения использована лампа ДРБ 8 (мощностью 8 Вт), помещенная в кварцевую трубу по оси реактора. Концентрация ионов NO_3 составляла $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$, а HCOOH -1,08 $\text{г}/\text{дм}^3$. Отбор проб

ТАБЛИЦА. Размер кристаллов и удельная поверхность порошков $\text{TiO}_2/\text{M}^{n+}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Cu}$).

Образец	Концентрация металла-модификатора, %	Удельная поверхность порошков, прокаленных при температуре 500°C , $\text{м}^2/\text{г}$
TiO_2	0	125
	0,1	103
$\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$	1	164
	5	153
	0,1	111
$\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$	1	168
	5	168
	0,1	87
$\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$	1	154
	5	224
	0,1	118
Cu/TiO_2	1	97
	5	77

выполняли через равные промежутки времени и анализировали содержание формиат-, нитрит- и нитрат-ионов с помощью хроматографа «Цвет 3006» (аналитическая колонка «Элсиан 6»). Концентрацию аммоний-ионов находили стандартным методом в соответствии с ГОСТ 4192-48.

Процесс восстановления нитрат- и нитрит-ионов в присутствии муравьиной кислоты в качестве электрон-донора может быть описан следующим образом:



Реакция денитрификации воды в присутствии всех фотокатализаторов с содержанием ионов переходных металлов от 0,1 до 10% протекает более эффективно по сравнению с немодифицированным диоксидом титана: при высокой степени превращения нитрат-ионов наблюдается высокая селективность процесса по азоту — ни нитрит-ионы, ни аммиак после завершения процесса в воде не обнаруживаются.

Повышение фотокаталитической активности $\text{Me}^{n+}/\text{TiO}_2$ наноккомпозитов связывают с изменением условий разделения фотогенерированных зарядов: когда ионы переходных металлов замещают ионы титана в TiO_2 , уровни допантов находятся в запрещенной зоне TiO_2 [10], что должно способствовать захвату носителей заряда и замедлять рекомбинацию электрон-дырка.

Для порошков, прокаленных при температуре 500°C, скорости реакции возрастают с увеличением концентрации допантов до $\cong 5\%$, а затем снижаются, что отражает ограниченную возможность для ионов переходных металлов встраиваться в решетку анатаза. При увеличении концентрации допантов, формируются аморфные титанаты металлов, которые блокируют активную поверхность TiO_2 , препятствуя доступу реагентов.

Кинетические кривые денитрификации воды в присутствии порошков TiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$, $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$ и $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ с концентрацией допантов 5%, прокаленных при температуре 500°C, представлены на (рис. 3). Несмотря на относительно невысокую удель-

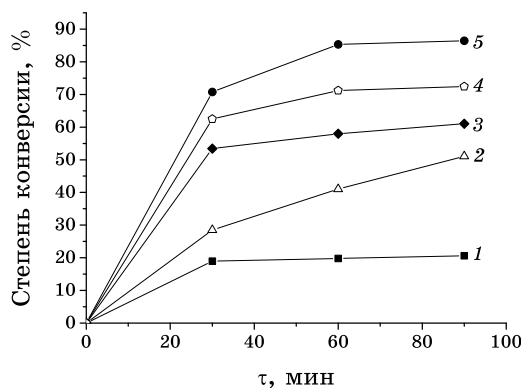


Рис. 3. Кинетические кривые денитрификации воды в присутствии порошков TiO_2 (1), $\text{TiO}_2/\text{Ni}^{2+}$ (2), $\text{TiO}_2/\text{Co}^{2+}$ (3), $\text{TiO}_2/\text{Mn}^{3+}$ (4) и $\text{TiO}_2/\text{Cu}^{2+}$ (5), прокаленных при температуре 500°C на протяжении 1 часа.

ную поверхность, наибольшую фотокаталитическую активность проявили медьсодержащие образцы, что, по нашему мнению, связано с возможностью образования в процессе фотореакции восстановленных состояний Cu^0 и Cu^{I} (потенциалы $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ и $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{\text{I}}$ лежат ниже зоны проводимости TiO_2 на 0,34 та 0,17 В), которые могут выступать как доноры электрону, активно взаимодействуя с фотогенерированными дырками h^+ . Далее, Cu^0 может отдавать электрон нитрат-ионам и снова окисляться. Во время фотовосстановления при отсутствии донора электронов медьсодержащие порошки приобретали характерную окраску, что может свидетельствовать об образовании металлической меди. Присутствие Cu^0 и Cu^{I} состояний зафиксировано методом РФЭС в наноразмерных Cu-TiO_2 золь-гель-катализаторах в работе [10].

4. ВЫВОДЫ

Наноразмерные порошки TiO_2 , модифицированные ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} , синтезированные темплатным золь-гель-методом, имеют в несколько раз большую поверхность, чем коммерческие аналоги, и кристаллическую структуру анатаза или анатаз/рутил (в случае допирования ионами Mn^{2+}). Ионы-модификаторы при малых концентрациях ($\leq 5\%$) встраиваются в кристаллическую решетку TiO_2 , а при больших образуют аморфные соединения титанатов (CoTiO_3 , Mn_2O_3 , NiTiO_3), оксидов и шпинелей (CuO , Cu_2TiO_3 , Cu_3TiO_4).

Допирование ионами переходных металлов способствует значительному увеличению фотокаталитической активности TiO_2 в реакции денитрификации воды, что делает их перспективными для очистки питьевой воды от нитратного загрязнения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Новиков, Э. М. Михайлова, *Методы удаления нитратов и нитритов из природных вод (обзор)* (Москва: ЦБНТИ Минжилкомхоза РСФСР: 1988), 39 с.
2. N. Wehbe, M. Jaafar, Ch. Guillard, J.-M. Herrmann, S. Miachon, E. Puzenat, and N. Guilhaume, *Applied Catalysis A: General*, **368**, Nos. 1–2: 1 (2009).
3. J. Sá, C. A. Agüera, S. Gross, and J. A. Anderson, *Applied Catalysis B: Environmental*, **85**, Nos. 3–4: 192 (2009).
4. А. В. Лозовский, И. В. Столярова, Р. В. Приходько, В. В. Гончарук, *Химия и технология воды*, **31**, № 6: 631 (2009).
5. S. Bakardjieva, J. Subrt, V. Stengl, M. J. Dianez, and M. J. Sayagues, *Applied Catalysis B: Environmental*, **58**: 193 (2005).
6. M. K. Akhtar, Y. Xiong, and S. E. Pratsinis, *AIChE J.*, **37**: 1561 (1991).
7. J. P. Xu, S. B. Shi, L. Li et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **70**: 511 (2009).
8. K. Chiang, R. Amal, and T. Tran, *Adv. Environ. Res.*, **6**: 471 (2002).
9. A. Di Paola, E. García-Lopez, G. Marcu, C. Martín, L. Palmisano, V. Rives, and A. M. Venezia, *Appl. Catal. B*, **48**: 223 (2004).
10. V. W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **98**: 13669 (1994).