

ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА на $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ аноде

Исследовано фотоэлектрокаталитическое окисление фенола под давлением кислорода на $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ аноде. Показано, что эффективность окисления фенола при давлении 0,1 МПа достигает 80,5 % при обработке в течение часа. Повышение давления кислорода до 0,6 МПа приводит к увеличению степени окисления фенола примерно на 10-15 %.



Введение

В настоящее время для удаления фенола из сточных и природных вод используются регенерационные (экстракция, адсорбция) и деструктивные методы (химическое, электрохимическое, радиационное окисление), а также биологическая очистка. [1-5]. Одним из деструктивных методов является фотохимическое окисление, которое основано на использовании энергии света при реализации данных процессов.

Использование энергии света для проведения полезных химических процессов приобретает все большую актуальность в связи с уменьшением запасов невозобновляемых энергоносителей и природного химического сырья. Фотокаталитические процессы выступают как наиболее перспективные для такого использования света.

В фотокаталитических реакциях превращение происходит в результате поглощения света не исходными реагентами, а фотокатализатором, восстанавливающим свой состав после ряда химических превращений. Наиболее эффективным фотокатализатором для этой цели является диоксид титана, который существует в трех кристаллических модификациях: анатаз,

Ф.Г. Гасанова*,
доцент кафедры
экологической
химии и технологи-
и, ФГБОУ ВПО
Дагестанский
государственный
университет

Ф.Ф. Оруджев,
аспирант,
ФГБОУ ВПО
Дагестанский
государственный
университет

А.Б. Исмаев, до-
цент кафедры
экологической
химии и технологи-
и, ФГБОУ ВПО
Дагестанский
государственный
университет

рутил, и брукит. Анатаз и рутил являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 3,20 и 3,02 эВ, что соответствует энергии фотонов УФ-излучения с длиной волны 387 и 410 нм, соответственно.

Наличие растворенного кислорода при протекании фотохимического процесса будет способствовать генерированию активных кислородсодержащих частиц, проявляющих окислительные свойства и реагирующие с молекулами фенола, подвергая его деструктивному окислению. Внедрение ионов металлов в структуру диоксида титана позволяет уменьшить ширину запрещенной зоны и дает возможность проводить процесс фотоокисления под действием не ультрафиолетового облучения, а облучения дневным светом [6].

В данной статье приведены результаты, полученные при фотоэлектрокаталитическом окислении фенола на $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ аноде.

Материалы и методы исследования

Для приготовления $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ электрода титановую фольгу предварительно механически очищали, затем подвергали химической полировке в растворе состава $\text{HF:HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ (1:4:5) в течение 3 мин. Обработанную таким образом титановую

*Адрес для корреспонденции: fatimagasanova@mail.ru

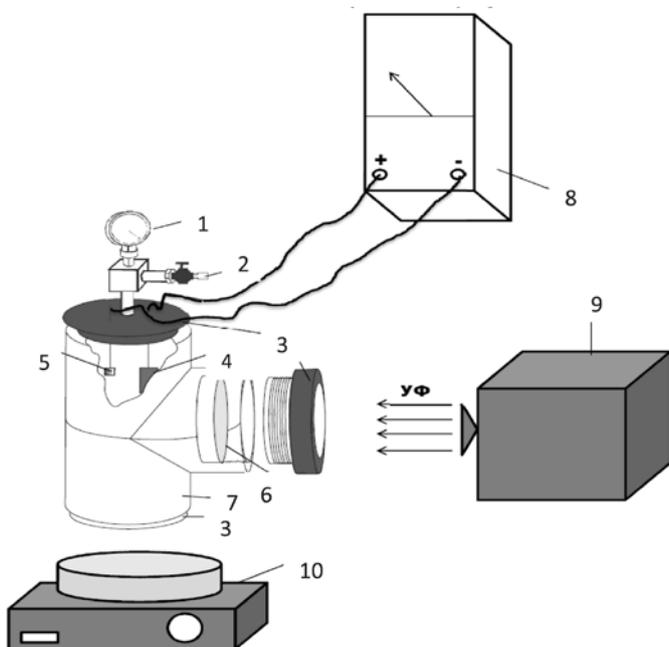


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – манометр, 2 – кран для подачи кислорода, 3 – крышка, 4 – фотоанод, 5 – катод, 6 – кварцевое стекло, 7 – фторопластовый корпус, 8 – мультиметр, 9 – лампа, 10 – магнитная мешалка. (Размер цифр на рисунке следует увеличить)

фольгу подвергали электролизу в растворе электролита состава H_3PO_4 (0,3 М) + HF (0,1 М) при напряжении 30 В в течение 30 мин. В качестве источника легирующей примеси меди и ионов меди был использован раствор нитрата меди. Нанесение ионов производилось методом пропитки полученного электрода в течение суток в растворе нитрата меди с последующим высушиванием при 120 °С и прокаливанием при 300-400 °С в атмосфере водорода в течение 30 мин для восстановления ионов, допированных в кристаллическую решетку TiO_2 [7]. Элементный состав и структуру электрода определили на настольном растровом электронном микроскопе-микроанализаторе Aspex express^{vp} (фирмы Aspex, США).

Фотоэлектрокаталитическое окисление фенола осуществляли в полипропиленовой емкости объемом 300 мл (рис. 1). Для облучения раствора светом одна сторона ячейки сделана из кварцевого стекла толщиной 10 мм, которое закреплялось в емкости фторопластовой крышкой. Для закачивания кислорода и измерения давления на ячейке имелись, соответственно, кран и манометр. Раствор заливали через отверстия, которые затем закрывались пробками.

При проведении процесса фотоэлектрохимического окисления фенола в качестве фотоанода использовали полученный электрод, в качестве катода – платину. Электроды замыкались во внешней цепи, и фотоэлектролиз протекал за счет генерирования фототока при облучении фотоанода. Для получения кривых зависимости силы фототока от времени периодически отключали и включали свет и фиксировали значения максимального фототока.

При проведении эксперимента в ячейку заливали раствор фенола с концентрацией 0,1 мМ и облучали дневным светом. В качестве источника излучения использовали ксеноновую лампу. После обработки раствора в течение определенного времени отбирали пробу и определяли концентрацию фенола и продуктов его окисления. Контроль за содержанием фенола осуществлялся с помощью флуориметра «Флюорат-02-Панорама» по программе «Panorama.exe». Для этого получали спектры флуоресценции водного раствора фенола при длине волны возбуждения 272 нм и регистрации 296 нм.

Результаты и их обсуждение

Повышение фотокаталитической активности диоксида титана и расширение диапазона спектральной чувствительности в длинноволновую область достигается путем модификации поверхности TiO_2

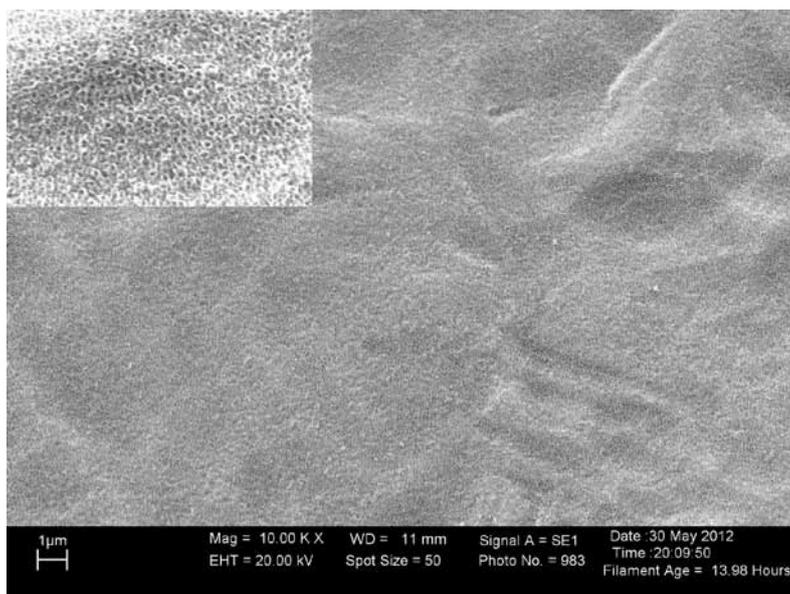


Рис. 2. Снимки поверхности фотокатализатора $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$, сделанные на растровом электронном микроскопе.

металлами. Это связано с тем, что наночастицы металлов действуют на поверхности TiO_2 как накопители электронов и происходит лучшее разделение между электронами и дырками, что и способствует повышению эффективности реакций окисления и восстановления.

На рис. 2 приведены фотографии поверхности фотоэлектрода на основе множества нанотрубок диоксида титана, модифицированного ионами меди, которые позволяют судить о морфологии поверхности. Как видно из рисунка, поверхность электрода сформирована, в основном, из плотно упакованного массива параллельно расположенных нанотрубок диоксида титана с упорядоченной структурой и внутренним диаметром 50-75 нм.

На рис. 3 приведен элементный состав поверхности титановой пластины со сформированными на ней нанотрубками диок-

Ключевые слова:

фотоэлектрокаталитическое окисление, фенол, давление, кислород

сида титана, из которого следует, что содержание меди в ней составляет 2 % от общей массы.

Допирование диоксида титана ионами меди позволяет проводить процесс фотоэлектрохимического окисления фенола при облучении дневным светом. Полученные экспериментальные данные в виде зависимости степени окисления фенола от времени при давлении 0,1 МПа представлены на рис. 4.

Как видно из рисунка, за 1 ч степень окисления фенола при использовании фотоанода $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ достигает 80,5 %. Повышение давления кислорода приводит к увеличению степени эффективности процесса.

При изучении кинетики процесса окисления фенола предполагалось, что скорость реакции имеет первый порядок. Скорость процесса определяли по формуле:

$$R_0 = -\frac{dC}{dt} = k_{\text{обсл}} \cdot C_0$$

где R_0 — начальная скорость окисления фенола, $k_{\text{обсл}}$ — экспериментально найденное значение константы скорости, C_0 — начальная концентрация фенола.

Скорость процесса окисления фенола $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ фотоанода составляет 0,00145 мМоль/л·мин.

Изучено влияние давления кислорода на скорость фотоэлектрокаталитического окисления фенола (рис. 5). Для $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ характерна интенсификация процесса фотоэлектрокаталитического окисления фенола при повышении давления кислорода в системе.

Заключение

Как известно, фотоэлектрокаталитическое окисление фенола происходит как за счет прямого, так и непрямого его окисления высокоактивными кислородсодержащими частицами. Очевидно, что с повышением давления кислорода в системе возрастает концентрация кислородсодержащих окислителей, за счет которых, видимо, и наблюдается интенсификация фотоэлектрокаталитического окисления фенола.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г. Госконтракты №14. В37.21.0824 и 14.132.21.1458.

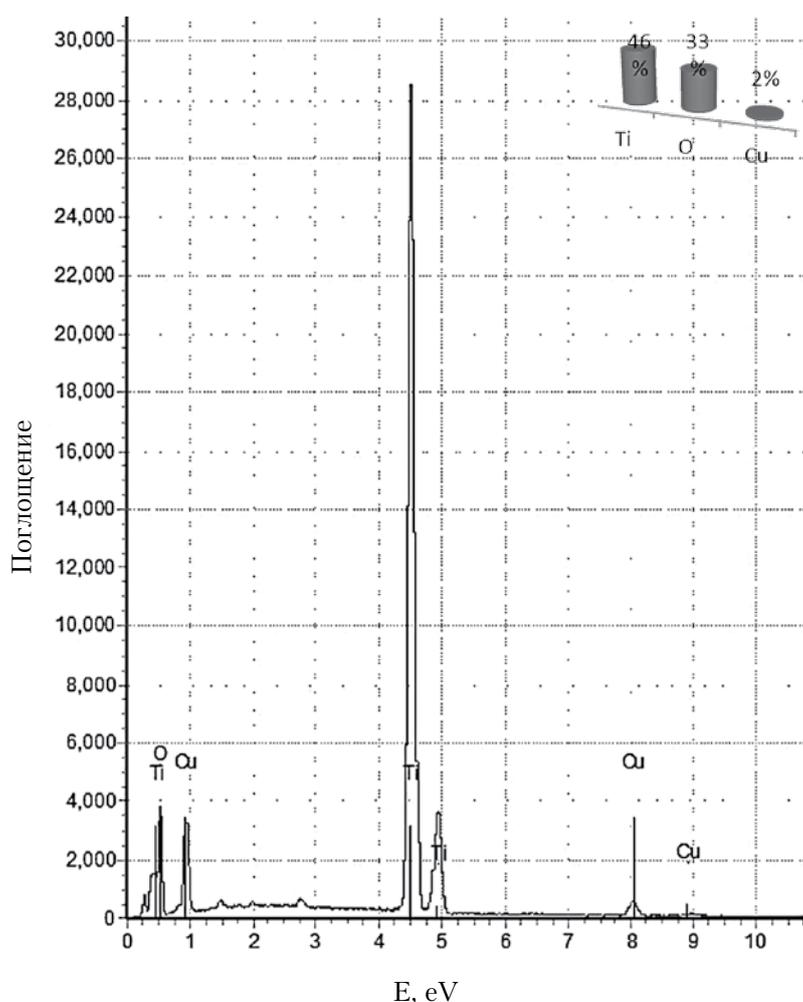


Рис. 3. Элементный состав $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ электрода.

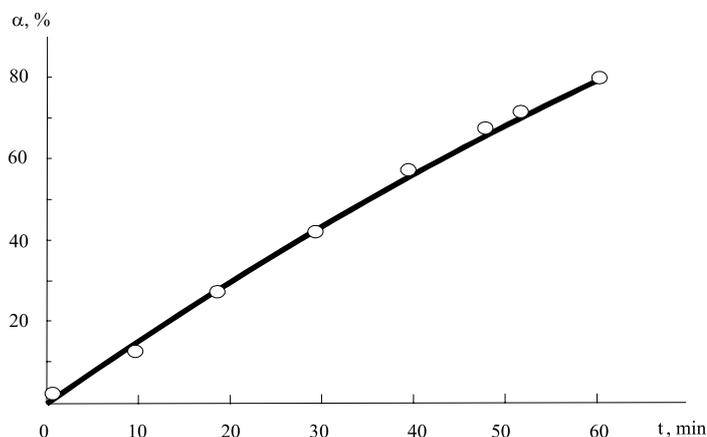


Рис. 4. Зависимость степени фотоэлектрокаталитического окисления фенола от времени для фотоанода $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$, $C_\phi = 0,1$ мМ, $P = 0,1$ МПа.

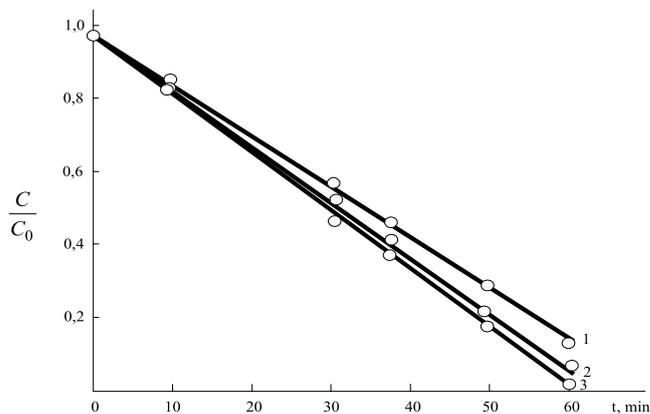


Рис. 5. Кинетические кривые фотоэлектрокаталитического окисления фенола на $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ фотоаноде при различных значениях давления кислорода. 1 – 0,1 МПа, 2 – 0,4 МПа, 3 – 0,6 МПа, $C_\phi = 0,1$ мМ.

Литература

1. Шарифуллин В.Н. Интенсификация биохимической очистки фенолсодержащих сточных вод // Химическая промышленность. 2000. № 4. С. 41 – 42.
2. Волгина Т.Н. Исследование деструкции фенола окислительным способом / Т.Н. Волгина, О.С. Кукурина, В.Н. Новиков // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 1. С. 41-44.
3. Филипчук В.Л. Очистка фенольных сточных вод производства консервной жести // Экотехнология и ресурсосбережение. 2003. № 2. С. 47-52.
4. Гасанова Ф.Г. Очистка сточных вод от фенола электрохимическим окислением // Экология и промышленность России. 2009. № 12. С. 22-23.

5. Оруджев Ф.Ф. Фотокаталитическое обезвреживание фенолсодержащих термальных вод / Ф.Ф. Оруджев, Ф.Г. Гасанова, З.М. Алиев, А.Б. Исаев // Вода: химия и экология. 2011. № 7. С. 91-94.
6. Rachel A. Comparison of photocatalytic efficiencies of TiO_2 in suspended and immobilized form for the photocatalytic degradation of nitrobenzenesulfonic acids / Rachel A, Subrahmanyam M., Boule P. // Appl. Catal. Environ. 2002. V. 37. P. 301-308.
7. Yoong L.S. Development of copper-doped TiO_2 photocatalyst for hydrogen production under visible light / Yoong L.S., Chong F.K., Binay K., Dutta L.S. // Energy. 2009. V. 34. P. 1652–1661.



F.G. Gasanova, F.F. Orudzhev, A.B. Isaev

PHOTOELECTROCATALYTIC OXIDATION OF PHENOL ON $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ –ANODE

Photoelectrocatalytic oxidation of phenol under oxygen pressure on $\text{Cu-TiO}_2/\text{Ti}$ -anode was investigated. It was revealed that effectiveness of phenol oxidation under pressure of 0,1MPa reaches 80,5% after hour-treatment. Pressure rise up to 0,6 MPa leads to increase of phenol oxidation rate by approximately 10-15%

Key words: photoelectrocatalytic oxidation, phenol, pressure, oxygen.