

УДК 541.145

Фотокаталитическое окисление паров этанола под действием видимого света на диоксиде титана, модифицированном благородными металлами

П. А. Колинко^{1,2,3}, Д. С. Селищев^{1,2,3}, Д. В. Козлов^{1,2,3}

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
просп. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Российская Федерация. E-mail: kolinko@catalysis.ru

² Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090, Российская Федерация

³ Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа, Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Российская Федерация

Исследованы кинетические зависимости фотокаталитического окисления паров этанола с использованием диоксида титана, модифицированного благородными металлами (Au и Ag) и ионами (Pt, Pd и Ru), при облучении светом с длиной волны $\lambda > 420$ нм. Изучено влияние содержания модификатора на активность фотокатализаторов Au/TiO₂ и Pt/TiO₂. Оптимальное содержание металла (иона) составляет 1 % мас. Рассчитаны квантовые эффективности для всех образцов. Проведено сравнение активности изученных образцов с активностью коммерческого образца Kronos vlp7000. Показана зависимость фотокаталитической активности образцов Ag/TiO₂ от способа восстановления ионов серебра в процессе приготовления катализатора.

Ключевые слова: фотокатализ, видимый свет, диоксид титана, окисление этанола.

В настоящее время для очистки воздуха от органических загрязнителей все чаще используют фотокаталитическое окисление. Современные фотокаталитические технологии очистки основаны на применении в качестве фотокатализатора диоксида титана анатазной модификации, на поверхности которого под действием УФ-излучения с энергией квантов больше ширины запрещенной зоны ($E_{bg(\text{анатаз})} = 3,2$ эВ [1]) образуются высоко реакционноспособные частицы, такие как электронные вакансии (h^+) и OH \cdot -радикалы. Эти частицы за счет высокого окислительного потенциала ($E(h^+) \approx 3,0$ В относительно НВЭ [2]) способны окислять практически все адсорбированные на TiO₂ органические соединения до неорганических веществ (CO₂, H₂O и минеральные кислоты). Основные характеристики, обеспечивающие широкое применение диоксида титана в качестве фотокатализатора, — высокая активность под действием УФ-света, химическая стабильность, низкая токсичность и стоимость. Недостатком TiO₂ является его способность поглощать только УФ-свет с длиной волны менее 380—400 нм, поэтому на практике для проведения

фотопроцессов используют источники искусственного УФ-излучения: ртутные и ксеноновые лампы и в последнее время все чаще УФ-светодиоды.

В то же время известно, что в солнечном свете на видимую часть спектра приходится более 43 % энергии, а на ультрафиолетовую — менее 4 %. Это является основной причиной для поиска новых фотокатализаторов, проявляющих фотокаталитическую активность под действием видимого света. Такие фотокатализаторы со сколь-нибудь значимой активностью и невысокой стоимостью до настоящего времени не найдены, поэтому их поиск актуален в современном фотокатализе.

Большинство специалистов пытаются улучшить спектральные характеристики диоксида титана, чтобы уменьшить ширину запрещенной зоны для иницирования переходов в видимой области спектра. Для этого предлагаются разные подходы, например сенсбилизация диоксида титана с помощью органических красителей, поглощающих свет в видимой области, однако такие красители сами подвергаются фоторазложению [3, 4]. Другим методом является

допирование диоксида титана анионами неметаллов, например N, C или S [5]. В этом случае наблюдается увеличение скорости рекомбинации фотоиндуцированных электронно-дырочных пар и, соответственно, уменьшение квантовой эффективности фотопроцессов. В последние годы все больше внимания уделяется созданию новых фотокатализаторов, чувствительных к видимому свету, на основе полупроводников, модифицированных *d*-элементами либо их ионами [6, 7]. Известно, что металлы способствуют разделению зарядов и создают дополнительные примесные энергетические уровни в зонной структуре полупроводника. Металлические наночастицы на поверхности TiO₂ способны поглощать видимый свет с возбуждением плазмонных колебаний и последующей инжекцией электрона в зону проводимости полупроводника.

Однако проведенные исследования сосредоточены на фотокаталитических превращениях в жидкой фазе, основными реагентами являются различные красители. Причем в ходе реакций наблюдается только убыль исходного реагента. Для газовой фазы практически отсутствуют данные по активностям таких катализаторов и их сравнению со стандартной системой. Основная часть фотокаталитических газофазных превращений на модифицированном металлами диоксиде титана TiO₂ проводилась под действием УФ-света, видимая часть спектра при этом не затрагивалась.

Целью настоящей работы является систематическое исследование влияния добавок различных благородных металлов из ряда Me = Pt, Pd, Au, Ru, Ag на фотокаталитическую активность катализаторов Me/TiO₂ под видимым светом и ее взаимосвязи с природой металла.

Экспериментальная часть

В ходе работы синтезированы фотокатализаторы Me/TiO₂, где Me = Au или Ag, и Meⁿ⁺/TiO₂, где Me = Pt, Pd или Ru. В качестве TiO₂ использовали коммерческий образец Hombifine N («Sachtleben Chemie GmbH», 100 % анатаз, S_{ВЕТ} = 341 м²/г, средний диаметр пор 4,9 нм), хорошо зарекомендовавший себя в качестве фотокатализатора, работающего под УФ-светом [8]. Предшественниками металлов и их ионов являлись H₂PtCl₆, PdCl₂, RuCl₃, AgNO₃ и HAuCl₄ («х. ч.», «Реахим»). В необходимых случаях восстановление проводили боргидридом натрия NaBH₄ (>98 %, «Fluka») или фотохимически светом Хе-лампы высокого давления ДКсЭл-1000 в присутствии двукратного избытка этанола («х. ч.», «Реахим»).

Образцы Meⁿ⁺/TiO₂ получали методом пропитки порошка TiO₂ по влагоемкости водным раствором

Начальные скорости образования ацетальдегида и квантовая эффективность фотокаталитического окисления паров этанола на коммерческих образцах и образцах Me/TiO₂ под видимым светом

Образец	Содержание металла, % мас.	Начальная скорость образования ацетальдегида, млн ⁻¹ /мин	Квантовая эффективность φ, %
TiO ₂ Hombifine N	—	0,05	0,0023
TiO ₂ Kronos	—	0,37	0,017
0,1 % Pt/TiO ₂	0,1	0,13	0,006
0,3 % Pt/TiO ₂	0,29	0,29	0,013
0,5 % Pt/TiO ₂	0,48	0,28	0,013
1 % Pt/TiO ₂	1,0	0,50	0,023
2 % Pt/TiO ₂	1,9	0,35	0,016
0,1 % Pd/TiO ₂	0,1	0,074	0,0034
0,3 % Pd/TiO ₂	0,3	0,105	0,0048
0,5 % Pd/TiO ₂	0,49	0,250	0,012
1 % Pd/TiO ₂	0,96	0,43	0,020
2 % Pd/TiO ₂	1,97	0,095	0,0044
0,5 % Ru/TiO ₂	0,5	0	
0,1 % Au/TiO ₂	0,10	0,07	0,0032
0,3 % Au/TiO ₂	0,29	0,22	0,010
0,5 % Au/TiO ₂	0,48	0,248	0,011
1 % Au/TiO ₂	0,97	0,62	0,029
2 % Au/TiO ₂	1,9	0,31	0,014
1 % Ag/TiO ₂	0,97	0,084	0,0039
1 % Ag/TiO ₂ -Ф	0,98	0,224	0,010
1 % Au/TiO ₂ -Ф	0,98	0,61	0,028

соли H₂PtCl₆, PdCl₂ или RuCl₃, подкисленной HCl, с заданной концентрацией. Полученный катализатор высушивали при 120 °С в течение 2 ч и прокалывали на воздухе при 650 °С в течение 3 ч.

Образцы Me/TiO₂ синтезировали путем прибавления по каплям к водной суспензии TiO₂ водного раствора AgNO₃ либо HAuCl₄, подкисленного HCl, с последующей обработкой ультразвуком (20 кГц) в течение 30 мин. Затем проводили восстановление ионов металла либо трехкратным избытком NaBH₄, либо фотохимически в присутствии этанола. В завершение проводили отмывку катализатора путем многократного центрифугирования до достижения значения pH ≈ 5 и последующую сушку при 120 °С в течение 2 ч.

Все катализаторы маркировали следующим образом: x % Me/TiO₂-Ф, где x — расчетное массовое содержание металла; Me — Pt, Pd, Ru, Au или Ag;

Ф — метод фотовосстановления. Удельную поверхность полученных образцов характеризовали методом БЭТ на приборе ASAP-2400, а содержание металла определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе VRA-20. Спектры диффузного отражения измеряли на UV-VIS спектрометре «Lambda 35» («Perkin Elmer») с использованием в качестве стандарта MgO. Характеристики всех изученных в работе образцов представлены в таблице.

В качестве образцов сравнения использовали фотокатализаторы TiO₂ Hombifine N, чувствительный только к УФ-свету, и TiO₂ Kronos vlp7000 («Kronos Titan GmbH», Лверкузен, 95 % TiO₂ (анатаз), S_{ВЕТ} = 250 м²/г, размер кристаллитов 15 нм). Последний позиционируется производителем как фотокатализатор, чувствительный к видимому свету.

Фотокаталитическую активность измеряли в реакции окисления паров этанола, под действием видимого света протекающей в основном с образованием ацетальдегида, скорость образования которого являлась мерой фотокаталитической активности образцов.

Испытания проводили в статическом реакторе объемом 687 мл, схема установки описана ранее [9]. В качестве источника излучения использовали ЛОС-2 (лабораторный осветитель спектральный с Хе-лампой ДКсЭл-1000 высокого давления). Интенсивность и спектральный диапазон излучения изменяли оптическими цветными стеклами из специального набора (ТУ 3-3.ЭД1.729-77). Интенсивность излучения измеряли прибором LM-2 («Carl Zeiss», Йена, Германия). В интервале длин волн 420—800 нм она составила 90 мВт/см² с максимумом на 436 нм. Температура проведения реакции 25 °С.

Во всех экспериментах использовали воздух из газовой линии, очищенный от СО₂ и воды. Содержание этанола и ацетальдегида в газовой фазе в ходе фотокаталитической реакции измеряли с помощью газового хроматографа ЛХМ-8 МД, оборудованного пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Содержание СО₂ измеряли также хроматографически с использованием ПИД, предварительно пропуская газовую пробу через реактор метанирования, заполненный никельсодержащим катализатором НКМ.

Порядок проведения эксперимента был следующим. В реактор помещали стеклышко с катализатором, реактор продували очищенным воздухом, затем закрывали и вводили в него жидкий этанол объемом 1 мкл с тем расчетом, чтобы при установлении адсорбционного равновесия в газовой фазе остаточное содержание паров этанола составляло около 600 млн⁻¹. Далее включали освещение и периодически измеряли концентрации паров этанола,

ацетальдегида и углекислого газа в ходе фотопротекса.

В отличие от квантового выхода, квантовую эффективность определяли по числу превращений молекул субстрата, отнесенному к числу упавших, а не поглощенных квантов света. Квантовую эффективность определяли по формуле

$$\varphi = n \frac{W^{\text{свет}} - W^{\text{темн}}}{J},$$

где $W^{\text{свет}}$ и $W^{\text{темн}}$ — скорости реакций под действием света и в темноте соответственно, моль/с; n — количество носителей заряда, участвующих в окислении одной молекулы субстрата; J — поток фотонов, попадающих на облучаемый образец, при заданной длине волны, моль/с. Поток фотонов определяли как $J = \frac{IS\lambda}{hcN_a}$, где I — интенсивность потока

падающего излучения, Вт/см²; S — площадь освещаемой поверхности катализатора, см²; λ — длина волны, м; $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с — постоянная Планка; $c = 3 \cdot 10^8$ м·с⁻¹ — скорость света в вакууме; $N_a = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро. Для расчета квантовой эффективности использовали скорости реакции, определяемые из начального линейного участка кинетической кривой. Скорость реакции в темноте во всех случаях была равна нулю.

Результаты и обсуждение

Характеристики полученных образцов. Синтезированы катализаторы с содержанием металлов от 0,1 до 2 % мас. Как видно из данных, представленных в таблице, расчетное содержание металла близко к количеству, измеренному методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа. Для катализаторов Au/TiO₂ удельная площадь поверхности и пористость близки к характеристикам исходного диоксида титана марки Hombifine N и слабо изменялись при варьировании содержания золота от 0,1 до 2 % мас.

Данные, полученные в ходе измерения удельной площади поверхности образцов, содержащих Pt, Pd и Ru, показывают, что при высокотемпературном методе синтеза происходит значительное уменьшение удельной площади поверхности (с 350 м²/г у Hombifine N до ~80 м²/г у Meⁿ⁺/TiO₂), что связано со спеканием частиц TiO₂. Согласно литературным данным, большая часть атомов металлов Pt, Pd и Ru в этих катализаторах находится в степенях окисления +4 [10, 11], +2 [12] и +3 [11] соответственно. Спектры диффузного отражения для данных фотокатализаторов совпадают с литературными.

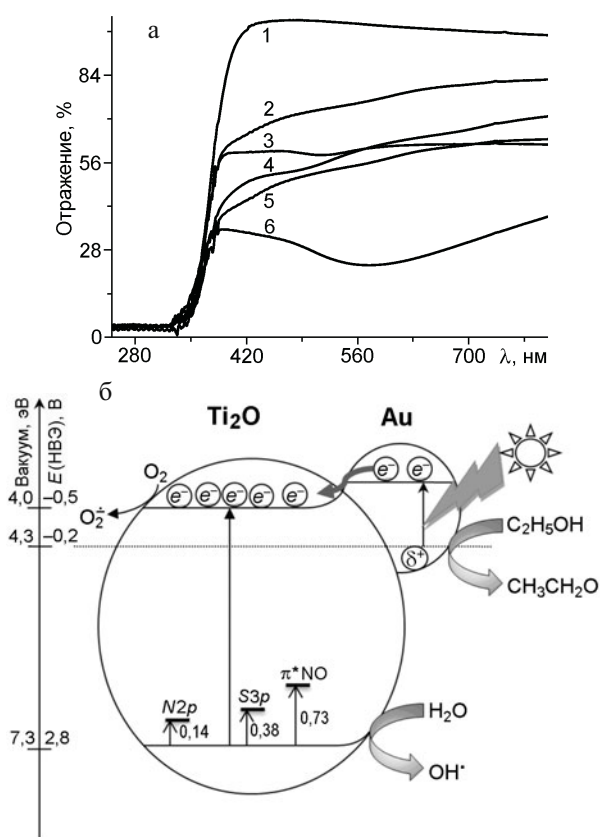


Рис. 1. *a* — Спектры диффузного отражения образцов Me/TiO_2 : 1 — Hombifine N; 2 — 1% Ag/TiO_2 ; 3 — 0,5% Ru/TiO_2 ; 4 — 1% Pd/TiO_2 ; 5 — 1% Pt/TiO_2 ; 6 — 1% Au/TiO_2 ; *b* — схема расположения энергетических уровней в диоксиде титана, модифицированном азотом и серой или металлическим золотом.

Спектры диффузного отражения образцов с содержанием металла 1% мас. представлены на рис. 1, *a*. При снятии спектров в качестве стандарта использовали чистый MgO , для которого отражение R принято за 100% во всей спектральной области. Чем меньше значение R , тем больше света поглощает образец в соответствующей спектральной области и тем более вероятно проявление им в этой области спектра фотокаталитической активности. Это является необходимым, но недостаточным условием, поскольку фотокаталитическая активность зависит также от других факторов, таких как удельная площадь поверхности, гидроксильный покров и т. д. [1, 13]. Как видно из рис. 1а, наибольшее поглощение наблюдается для катализаторов, содержащих платину и золото, следовательно, потенциально для этих катализаторов может наблюдаться большая фотокаталитическая активность.

Окисление этанола. Основная трудность при определении активности фотокатализаторов, чувствительных к видимому свету, состоит в том, что

скорость выделения конечного продукта CO_2 мала [5]. Поэтому в качестве тестовой была выбрана реакция окисления паров этанола, поскольку этот субстрат не деградирует под действием ближнего УФ- и видимого света, а продукт его частичного окисления — ацетальдегид — образуется с большой скоростью, которая может быть использована в качестве меры фотокаталитической активности.

Кинетические кривые накопления ацетальдегида для наиболее активных образцов фотокатализаторов представлены на рис. 2, *a*. Видно, что ацетальдегид не образуется в отсутствие катализатора, т. е. не происходит фотолиз этанола, что позволяет использовать начальную скорость накопления ацетальдегида для сравнения активностей образцов (таблица). Выделение ацетальдегида обусловлено его вытеснением с поверхности фотокатализатора молекулами спирта за счет конкурирующей адсорбции [14, 15]. Так, в начальный период времени, когда концентрация спирта в газовой фазе велика, можно принять, что равновесие сильно смещено в сторону десорбции ацетальдегида и, таким образом, скорость его образования близка к скорости окисления этанола.

Из представленных на рис. 2, *a* данных видно, что наиболее активным является образец 1% Au/TiO_2 , менее активны катализаторы, содержащие ионы платины и палладия, а также коммерческий фотокатализатор марки Kronos vlp7000. Степень превращения этанола в ацетальдегид на самом активном образце 1% Au/TiO_2 составила 22% за первые 180 мин фотопроцесса. Как видно из данных, представленных в таблице, в случае катализаторов Pt/TiO_2 , Pd/TiO_2 и Au/TiO_2 их фотокаталитическая активность возрастает с увеличением содержания металла от 0,1 до 1% мас. Дальнейшее повышение содержания металла до 2% мас. приводит к уменьшению фотокаталитической активности (куполообразная зависимость).

Разность интегралов спектров диффузного отражения чистого TiO_2 и модифицированного TiO_2 , по нашему мнению, должна соответствовать количеству света, поглощенного катализатором в заданном интервале длин волн (рис. 1, *a*). Интервал длин волн, выбранный для интегрирования спектров диффузного отражения, был определен как 420–520 нм. Коротковолновая граница, 420 нм, была выбрана в связи с тем, что только с этой длины волны начинает пропускать свет фильтр ЖС-11, а длинноволновая определена как 520 нм (светофильтр ЖС-18), поскольку при этой длине волны не наблюдалось образования ацетальдегида в количестве, достаточном для определения используемыми в работе методами. При сопоставлении данных, представленных на рис. 1, *a* и в таблице, видно, что для наиболее

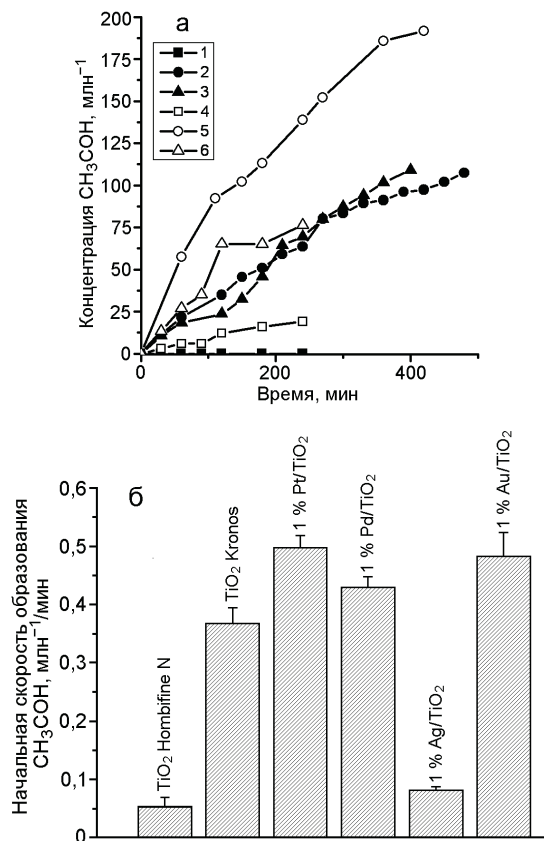


Рис. 2. *a* — Кинетические кривые накопления ацетальдегида в ходе окисления 1 мкл этанола в статическом реакторе на Me/TiO₂: 1 — без катализатора; 2 — 1% Pd/TiO₂, 3 — 1% Pt/TiO₂; 4 — 1% Ag/TiO₂; 5 — 1% Au/TiO₂; 6 — Kronos vlp7000 (облучение проводили с использованием светофильтра ЖС-11 ($\lambda > 420$ нм)); *b* — начальная скорость образования ацетальдегида при фото-каталитическом окислении паров этанола под видимым светом ($\lambda > 420$ нм) для катализаторов 1% Me/TiO₂ и коммерческих фотокатализаторов.

активного фотокатализатора 1% Au/TiO₂ наблюдается самое большое поглощение видимого света. Катализатор 1% Ag/TiO₂ меньше поглощает в этой области спектра, что обуславливает и более низкую скорость окисления этанола с его участием. Согласно работе [16] при облучении катализатора Ag/TiO₂ светом с длиной волны более 460 нм происходит обратимое окисление наночастиц серебра, а плотность электронных ловушек на поверхности Ag/TiO₂ значительно меньше, чем для фотокатализатора Au/TiO₂, что является одной из причин, приводящих к более низкой активности данного катализатора.

Наиболее вероятная причина такого поведения фотокатализаторов, содержащих золото и серебро, может быть связана с размером частиц металла. До сих пор большинство исследователей склоняется к механизму переноса заряда от наночастиц золота на

TiO₂ при возбуждении полос плазмонного резонанса. Однако существует и другая теория, согласно которой при малом размере частиц золота вероятной причиной роста активности является локальное усиление электрического поля поверхностными плазмонами, что и приводит к росту фотокаталитической активности [17]. При изменении размера частиц золота (серебра) уровень Ферми смещается и возможен перенос электрона. Для наноразмерного золота изменение работы выхода (уровня Ферми) при уменьшении радиуса частиц от 25 до нескольких нанометров приводит к снижению энергии уровня Ферми от 4 до 2 эВ [18], в случае серебра положение уровня Ферми описывается эмпирическим уравнением $\Phi(R) = 4,37 + 5,4/R(\text{Å})$. При образовании омического контакта между полупроводником и металлом происходит смещение уровня Ферми как металла, так и полупроводника. Известно, что при уменьшении размера частицы уровень сдвигается в область отрицательных потенциалов. Уменьшение частиц металлов до размера менее 2 нм приводит к появлению электронных переходов между дискретными атомными орбиталями (согласно зонной теории) и к возникновению в спектре новых полос, вместо полос, наблюдающихся обычно в спектрах массивных металлов, что подтверждено в работах [19, 20]. В данном случае возможно проявление окислительных свойств, не характерных для массивных металлов. Так, в работе [21] при записи циклических вольтамперограмм показано, что окислительный потенциал золота на поверхности диоксида титана составляет 1,14 В, что вполне достаточно для проведения реакции окисления этанола в ацетальдегид ($E_{\text{CH}_3\text{CHO}, 2\text{H}^+ / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^0 = -0,19$ В).

В работе [16] предположена схема протекания процесса на катализаторах, модифицированных золотом и серебром, в соответствии с которой под действием видимого света в наночастицах металла возбуждается плазмонный резонанс с последующим переходом e^- в зону проводимости TiO₂. Субстрат (в нашем случае этанол) восстанавливает частицу металла, устраняя образовавшуюся в металле после передачи собственного электрона дырку. Электрон, переданный TiO₂, восстанавливает кислород с образованием O_2^- (рис. 1, *b*). При сравнении активности Me/TiO₂ и коммерческого Kronos vlp7000 необходимо учитывать, что данный катализатор модифицирован N и S (рис. 1, *b*) и имеет в запрещенной зоне энергетические уровни, близкие к положению края валентной зоны, что обуславливает возможность прямого окисления воды и OH⁻ с образованием OH⁻-радикала, влияющего на скорость реакции.

Создание композитных наночастиц на основе TiO₂ и различных металлов позволяет добиться улучшения

его характеристик как фотокатализатора — сдвинуть спектральную светочувствительность, создать возможность межфазного переноса электрона с последующим фотокаталитическим актом окисления или восстановления субстрата, а также уменьшить вероятность рекомбинации носителей зарядов. Дальнейшее увеличение размера частиц приводит к снижению общего уровня Ферми металл — полупроводник, и фотокатализатор теряет свою активность [22].

Согласно большинству работ одним из факторов, влияющих на скорость реакции фотоокисления органических соединений, является скорость переноса электрона на O_2 , адсорбированный на поверхности фотокатализатора [23]. Когда поверхность полупроводника модифицирована металлами VIII группы (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Pt) [24], перенос заряда на O_2 и, следовательно, фотокаталитическое окисление органических соединений становятся более эффективными за счет лучшего разделения зарядов. Подобное наблюдалось и при использовании монокристаллического [25] и поликристаллического TiO_2 [26, 27], модифицированного Pt или Pd [10].

Для фотокатализаторов, допированных ионами благородных металлов (Pt и Pd), увеличение активности связано с уменьшением скорости рекомбинации носителей зарядов путем их захвата ионами металлов. При этом необходимым условием для захвата дырки является положение энергетического уровня $Me^{n+}/Me^{(n+1)+}$ выше потолка валентной зоны (E_{VB}), для захвата электрона — положение уровня $Me^{n+}/Me^{(n-1)+}$ ниже дна зоны проводимости (E_{CB}). Положение этих примесных уровней в запрещенной зоне полупроводника приводит к возможности поглощения квантов света с меньшей энергией. Таким образом, возникает активность под действием видимого света. При увеличении содержания ионов металлов до 2 % мас. вероятность рекомбинации захваченных зарядов увеличивается, что приводит к уменьшению фотокаталитической активности [11, 22].

Метод синтеза наночастиц металла на поверхности фотокатализатора может оказывать влияние на активность полученного фотокатализатора. Изучение влияния метода синтеза проводили на примере 1 % Ag/TiO_2 и 1 % Au/TiO_2 . Данные фотокатализаторы получали двумя способами: первый — мягким химическим восстановлением ионов металла боргидридом натрия, второй — их фотовосстановление в присутствии донора электронов (этанола). В случае восстановления ионов золота значительных отличий в активности не обнаружено (таблица). В случае катализаторов, содержащих серебро, наиболее активными являются катализаторы, полученные методом фотовосстановления, что характерно для данной системы [28].

В ходе процесса фотоокисления спирта не было замечено образования диоксида углерода, следовательно, можно заключить, что окисление идет до ацетальдегида. Для установления возможности дальнейшего окисления паров ацетальдегида до CO_2 под действием видимого света проведено изучение кинетики длительного фотокаталитического окисления ацетальдегида на наиболее активных фотокатализаторах 1 % Au/TiO_2 , синтезированном методом химического восстановления, и 1 % Pt/TiO_2 . В ходе проведения испытаний было показано, что происходит окисление ацетальдегида до CO_2 под действием видимого света. Скорости убывали концентрации ацетальдегида составили $0,22 \pm 0,02$ и $0,07 \pm 0,01$ млн⁻¹/мин, а образования CO_2 — $0,11 \pm 0,02$ и $0,19 \pm 0,02$ млн⁻¹/мин для образцов 1 % Au/TiO_2 и 1 % Pt/TiO_2 соответственно. Следовательно, можно достичь полной минерализации этанола на данных катализаторах под действием видимого света, если процесс проводить достаточно долго. Исходя из начальной скорости выделения CO_2 , можно предположить, что полное окисление паров ацетальдегида с начальной концентрацией 600 млн⁻¹ будет достигнуто за время порядка 50 ч.

Таким образом, в работе синтезирован ряд фотокатализаторов Me/TiO_2 , где Me — благородный металл из ряда Pt, Pd, Au, Ag. Показано, что все полученные образцы обладают активностью под действием видимого света ($\lambda > 420$ нм) в реакции окисления паров этанола с образованием ацетальдегида в качестве главного продукта. Определено содержание металла, равное 1 % мас., при котором наблюдается максимальная скорость выделения ацетальдегида для фотокатализаторов Pt/TiO_2 , Pd/TiO_2 и Au/TiO_2 . Показана возможность проведения полного окисления этанола до неорганических продуктов (воды и CO_2) на фотокатализаторах, содержащих золото и платину.

Работа выполнена в рамках проекта базового бюджетного финансирования V 44.2.11 при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-3141.2015.3.

Литература

1. Chen X., Mao S. S. // Chem. Rev. — 2007. — **107**, N 7. — P. 2891—2959.
2. Serpone N. // Sol. Energ. Mat. Sol. C. — 1995. — **38**, N 1—4. — P. 369—379.
3. O'Regan B., Gratzel M. // Nature. — 1991. — **353**. — P. 737—740.
4. He J., Benko G., Korodi F. et al. // J. Amer. Chem. Soc. — 2002. — **124**. — P. 4922—4932.

5. *Asahi R., Morikawa T., Ohwaki T. et al. // Science.* — 2001. — **293**. — P. 269—271.
6. *Zou Z., Ye J., Sayama H., Arakawa H. // Nature.* — 2001. — **414**. — P. 625—627.
7. *Maeda K., Teramura K., Lu D. et al. // Ibid.* — 2006. — **440**. — P. 295.
8. *Воронцов А. В., Козлова Е. А., Бесов А. С. и др. // Кинетика и катализ.* — 2010. — **51**, № 6. — С. 829—836.
9. *Kolinko P. A., Kozlov D. V., Vorontsov A. V., Preis S. V. // Catal. Today.* — 2007. — **122**. — P. 178—185.
10. *Yang Z., Li J., Zhang H. et al. // Catal. Sci. and Technol.* - 2015, Advance Article. DOI: 10.1039/c4cy01384k.
11. *Choi J., Park H., Hoffmann M. R. // J. Phys. Chem. C.* — 2010. — **114**. — P. 783—792.
12. *Ismat Shah S., Huang C. P., Chen J. G. et al. // NSF Nanoscale Sci. and Eng. Grantees Conference, Dec. 16-18, 2003.* — Grant No. 0210284.
13. *Carp O., Huisman C. L., Reller A. // Progr. Solid State Chem.* — 2004. — **32**. — P. 33—177.
14. *Sauer M. L., Ollis D. F. // J. Catal.* — 1996. — **158**. — P. 570—582.
15. *Nimlos M., Wolfrum E., Brewer M. et al. // Environ. Sci. and Technol.* — 1996. — **30**. — P. 3102—3110.
16. *Горенберг А. А. Новые нанобиоматериалы на основе диоксида титана и фотокатализ с их участием: Дис. ... канд. хим. наук.* — М., 2009.
17. *Liu Z., Hou W., Pavaskar P. et al. // Nano Lett.* — 2011. — **11**. — P. 1111—1116.
18. *Назаев Э. Л. // Успехи физ. наук.* — 1992. — **162**, № 9. — С. 50—119.
19. *Devadas M. S., Kwak K., Park J.-W. et al. // J. Phys. Chem. Lett.* — 2010. — **1**, N 9. — P. 1497—1503.
20. *Mubeen S., Hernandez-Sosa G., Moses D. et al. // Nano Lett.* — 2011. — **11**, N 12. — P. 5548—5552.
21. *Silva C. G., Juarez R., Marino T. et al. // J. Amer. Chem. Soc.* — 2011. — **133**, N 3. — P. 595—602.
22. *Крюков А. И., Строюк А. Л., Кучмий С. Я., Походенко В. Д. Нанопотокатализ / Ред. В. Г. Кошечко.* — К. : Академперіодика, 2013.
23. *Wang C. M., Heller A., Gerischer H. // J. Amer. Chem. Soc.* — 1992. — **114**. — P. 5230—5234.
24. *Gerischer H., Heller A. // J. Phys. Chem.* — 1991. — **95**. — P. 5261—5267.
25. *Kobayashi T., Yoneyama H., Tamura H. // J. Electrochem. Soc.* — 1983. — **103**. — P. 1706—1711.
26. *Krautler B., Bard A. J. // J. Amer. Chem. Soc.* — 1978. — **100**. — P. 5985—5989.
27. *Izumi I., Dumm W. W., Wilbourn K. O. et al. // J. Phys. Chem.* — 1980. — **84**. — P. 3207—3210.
28. *Kolinko P. A., Kozlov D. V. // Environ. Sci. and Technol.* — 2008. — **42**. — P. 4350—4355.

Поступила в редакцию 11 сентября 2014 г.
В окончательном варианте 18 марта 2015 г.

Фотокаталітичне окиснення парів етанолу під дією видимого світла на діоксиді титану, модифікованому благородними металами

П. А. Колинько^{1,2,3}, Д. С. Селищев^{1,2,3}, Д. В. Козлов^{1,2,3}

¹ Інститут катализа ім. Г. К. Борескова СО РАН
просп. Академіка Лаврентьєва, 5, Новосибірськ 630090, Російська Федерація. E-mail: kolinko@catalysis.ru

² Новосибірський державний університет
ул. Пирогова, 2, Новосибірськ 630090, Російська Федерація

³ Научно-освітній центр енергоефективного катализа, Новосибірський державний університет
ул. Пирогова, 2, Новосибірськ 630090, Російська Федерація

Досліджено кінетичні залежності фотокаталітичного окиснення парів етанолу з використанням діоксиду титану, модифікованого благородними металами (Au і Ag) та іонами (Pt, Pd і Ru), при опроміненні світлом з довжиною хвилі $\lambda > 420$ нм. Вивчено вплив вмісту модифікатора на активність фотокатализаторів Au/TiO₂ і Pt/TiO₂. Оптимальний вміст металу (іона) становить 1% мас. Розраховано квантові ефективності для всіх зразків. Проведено порівняння активності досліджених катализаторів з активністю комерційного зразка Kronos $\nu\text{r}7000$. Показано залежність фотокаталітичної активності зразків Ag/TiO₂ від способу відновлення іонів срібла в процесі приготування катализатора.

Ключові слова: фотокатализ, видиме світло, діоксид титану, окиснення етанолу.

Visible Light Photocatalytic Oxidation of Ethanol Vapor on Titanium Dioxide Modified with Noble Metal

P. A. Kolinko^{1,2,3}, *D. S. Selishchev*^{1,2,3}, *D. V. Kozlov*^{1,2,3}

¹ Borekov Institute of Catalysis, SB RAS

Prosp. Akademika Lavrent'eva, 5, Novosibirsk 630090, Russian Federation. E-mail: kolinko@catalysis.ru

² Novosibirsk State University

Ul. Pirogova, 2, Novosibirsk 630090, Russian Federation

³ Research and Educational Center for Energoefficient Catalysis, Novosibirsk State University

Ul. Pirogova, 2, Novosibirsk 630090, Russian Federation

The kinetics of photocatalytic oxidation of ethanol vapors under visible light ($\lambda > 420$ nm) on the TiO_2 modified with noble metal (Au and Ag) and ions (Pt, Pd and Ru) is studied. The effect of the modifier on the activity of Au/ TiO_2 and Pt/ TiO_2 photocatalysts is studied. The optimum metal content is ~1 wt.%. The quantum efficiency is calculated for all the samples. The photocatalytic activity of the studied samples is compared with activity of the commercial sample of Kronos vlp7000. The dependence of Ag/ TiO_2 catalytic activity on the silver ions reduction method is shown.

Key words: photocatalysis, visible light, titanium dioxide, ethanol.