

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА МЕДИ(II)

Л.В. Сотникова, Ю.Н. Дудникова, Т.А. Ларичев, М.И. Рябова, В.С. Ларичева

Настоящая работа посвящена разработке методов получения и исследованию фотокаталитических свойств нанопорошков Cu_2O , обладающих высокой дисперсностью и стабильностью, как компонента для создания перспективных материалов для решения проблемы борьбы с загрязнением окружающей среды, с использованием эффекта самоочищения. Рассмотрено влияние стабилизаторов - высокомолекулярных соединений на форму и размер частиц Cu_2O , полученных из раствора реакцией восстановления катионов меди глюкозой. Исследованы фотокаталитические свойства порошка Cu_2O , полученного в среде поливинилового спирта, на примере реакции разложения красителя - метилового оранжевого в водном растворе. Основные методы исследования, используемые в работе: электронная микроскопия и спектрофотометрия.

Ключевые слова: оксид меди(II), фотокатализ, самоочистка, предотвращение загрязнения

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время налажено производство устройств и изделий, использующих принцип фотокатализа. Например, получили распространение фотокаталитические бытовые и промышленные очистители воздуха, антибактериальные фильтры, незапотевающие стекла и самоочищающиеся покрытия для наружной отделки городских зданий и автодорожной инфраструктуры [1, 2].

Наиболее изученным фотоактивным материалом на данный момент является диоксид титана. Однако не прекращается поиск материалов, которые могли бы составить достойную конкуренцию TiO_2 . Одним из таких материалов может являться оксид одновалентной меди.

Оксид меди (I) - Cu_2O является полупроводником p-типа с шириной запрещенной зоны 2,0-2,2 eV. В последние годы Cu_2O интенсивно исследуется для осуществления преобразования солнечной энергии в электрическую. Теоретически эффективность этого процесса для Cu_2O составляет 9-11%. Cu_2O - перспективный материалы для создания ячеек Бозе с высокой экситонной энергией связи (~150 meV). Кроме того, Cu_2O является фотокатализатором, работающим под действием видимого света [3]. Синтезируя частицы различного размера можно управлять шириной запрещенной зоны Cu_2O создавая фотокатализаторы с чувствительностью к различным длинам волн видимого света. Оксид меди как фотокатализатор может быть использован для разложения воды и для борьбы с органическими загрязнениями. Cu_2O - также перспективный магнитный полупроводник [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез и стабилизация частиц Cu_2O .

Для получения наночастиц Cu_2O использовали реакцию химического восстановления

ионов Cu^{2+} из раствора под действием восстановителя – глюкозы. Стабилизацию наночастиц в растворе обеспечивали различными высокомолекулярными соединениями (фотографическая желатина, поливиниловый спирт). Концентрация высокомолекулярных соединений (ВМС) в начале синтеза составляла 8%. Для эффективного восстановления сульфата меди (II) глюкозой необходимо присутствие щелочи. Для обеспечения щелочной среды во время реакции восстановления мы использовали 1М раствор гидроксида калия, которым поддерживали pH в реакционной смеси в интервале 11-13. Реакция восстановления проходила при температуре 65⁰С в термостатируемом реакторе. Подача растворов реагентов происходила при интенсивном перемешивании механической мешалкой. Для синтеза наночастиц в реактор, содержащий 8% раствор ВМС вводили CuSO_4 и KOH, концентрация которых в реакторе составляла - 8×10^{-4} М, 5×10^{-3} М или 7×10^{-3} М, соответственно. Затем в реактор, с помощью перистальтического насоса, подавали раствор глюкозы со скоростью 40 мл/мин. Таким образом, были получены дисперсии, содержащие наночастицы Cu_2O , стабилизированные различными ВМС.

Полученные в среде ПВС дисперсии с частицами Cu_2O центрифугировали для отделения осадка. Осадок многократно промывали дистиллированной H_2O и использовали для изучения фотокаталитических свойств Cu_2O .

Исследование фотокаталитических свойств Cu_2O проводили на примере реакции фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого в водном растворе. В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали ртутно-кварцевую лампу (ДРТ-100). Для исследования в кювету из по-

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА МЕДИ(I)

лиметилметакрилата помещали промытый порошок Cu_2O (0,1 г), 200 мл дистиллированной воды и 20 мл 0,1 М раствора красителя. Перемешивание в кювете осуществлялось механической мешалкой. В качестве окислителя в реакции разложения использовали перекись водорода, концентрация которой в начальный момент реакции составляла 1 моль/л. В ходе эксперимента, через равные промежутки времени (15 мин.), из кюветы отбирали пробы и центрифугировали. За изменением концентрации красителя в фугате следили с помощью спектрофотометра по изменению интенсивности пика поглощения красителя. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре SHUMADZU UV-3600(206-23000).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Полученные спектры поглощения дисперсий, содержащих частицы Cu_2O представлены на рисунке 1. Из данных рисунка видно, что спектры дисперсий, содержащих частицы Cu_2O , различаются положением пика максимума поглощения.

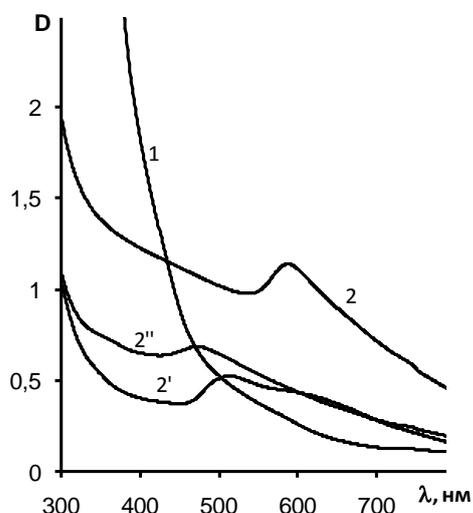


Рисунок 1. Спектры поглощения дисперсий, содержащих частицы Cu_2O , стабилизированные различными ВМС: 1 - фотографическая желатина, 2, 2', 2'' - ПВС

Из данных рисунка видно, что спектры дисперсий, содержащих частицы Cu_2O , различаются положением пика максимума поглощения. Исключение составляет спектр поглощения образца, полученного с использованием фотографической желатины. Оказалось, что в среде желатины не происходит образование частиц оксида меди (I) и при этом реакционная смесь

окрашивается в фиолетовый цвет. Мы предполагаем, что это связано с образованием комплекса (биуретовая реакция). Известно, что восстановление катионов меди из комплексных соединений приводит к образованию металлических частиц, однако глюкоза является слабым восстановителем для осуществления этого процесса. Только после длительного нагревания, цвет раствора изменился на черный (природу полученного продукта установить пока не удалось).

Спектры поглощения образцов, полученных в среде ПВС отличаются положением пика максимума поглощения. Что является свидетельством различного размера частиц. Известно [1], что от размера частиц Cu_2O зависит цвет дисперсии. Нами были получены дисперсии различного цвета – желтого, оранжевого и красного. Спектры поглощения этих дисперсий приведены на рисунке 1. Чем меньше размер частиц, тем в более коротковолновую область смещается максимум поглощения. Дисперсии желтого цвета соответствует кривая с $\lambda_{\text{max}}=477$ нм (см. рис. 1, кривая 2''), оранжевого - $\lambda_{\text{max}}=510$ нм (см. рис. 1, кривая 2'), красного - $\lambda_{\text{max}}=592$ нм (см. рис. 1, кривая 2).

Было установлено, что существенное влияние на размер получаемых частиц Cu_2O оказывает состояние молекул ПВС в начальном растворе, которое зависит от предварительных стадий приготовления раствора стабилизатора. Важное влияние молекулы стабилизатора оказывают не только на размер, но и на форму образующихся частиц Cu_2O . На рисунке 2 представлены электронные микрофотографии частиц Cu_2O различной формы.

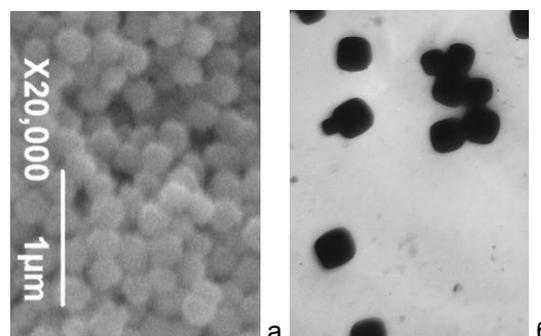


Рисунок 2. Электронные микрофотографии частиц Cu_2O , полученных в среде ПВС: а – раствор ПВС получен с предварительным термостатированием (120 мин.) при 80° , б – обычное приготовление раствора ПВС

По рисунку видно, что частицы, полученные в ПВС, могут иметь как кубическую, так и октаэдрическую форму.

Исследование фотокаталитических свойств Cu_2O .

Для оценки фотокаталитической активности полученных наночастиц Cu_2O использовали реакцию фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого в водном растворе.

На рисунке 3 приведены спектры поглощения красителя - метилового оранжевого в ходе его окисления в присутствии наноразмерного порошка оксида меди (I) и перекиси водорода под действием ультрафиолетового облучения.

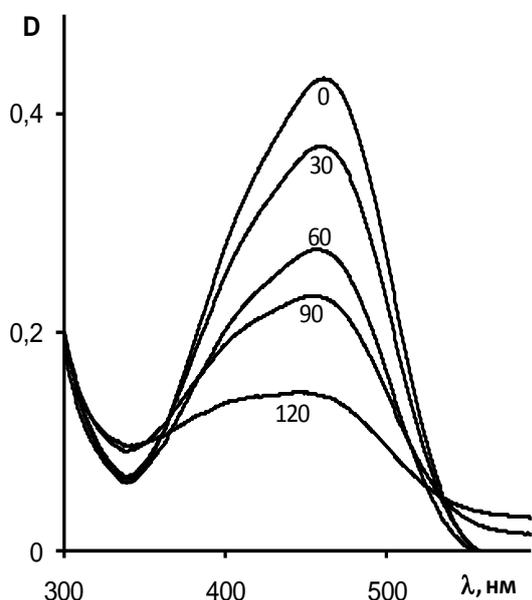


Рисунок 3. Спектры поглощения метилового оранжевого в ходе фотокаталитического окисления

Как видно из спектров поглощения, практически полное окисление красителя произошло через 120 мин. облучения. Время полного обесцвечивания раствора метилового оранжевого в присутствии наноразмерного порошка оксида меди (I) составляет 12 часов. Для уточнения механизма окисления метилового оранжевого был проведен аналогичный эксперимент в

отсутствии порошка оксида меди (I). В ходе исследования было обнаружено, что разложение молекул красителя происходит только в присутствии оксида меди (I). Сравнивая каталитическую активность сухого порошка Cu_2O и свежесозданного осадка Cu_2O , было обнаружено, что скорость разложения красителя меньше при использовании сухого порошка Cu_2O . По нашему мнению, это различие связано с уменьшением активной поверхности осадка после сушки.

Таким образом, в наших экспериментах был подтвержден эффект разложения трудно выцветающих красителей (на примере метилового оранжевого) в присутствии наночастиц Cu_2O . К недостаткам материалов на основе Cu_2O следует отнести наблюдающуюся, в некоторых случаях, низкую стабильность наночастиц Cu_2O . Так было обнаружено, что порошок Cu_2O , используемый для окисления красителя, полностью переходил в раствор за 48 часов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя поливиниловый спирт в качестве стабилизатора частиц Cu_2O можно варьировать не только их размер, но и форму. Частицы Cu_2O сохраняются в среде ПВС длительное время, при этом разбавление раствора позволяет освобождать поверхность Cu_2O для участия в реакциях. По результатам исследования фотокаталитической активности полученного порошка Cu_2O можно сделать вывод о перспективности данного научного направления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савинов Е. Н. // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 11. С. 52-55.
2. Рябчук В. К., Емелин А. В. Нанопотоника гетерогенных систем. Учебное пособие. – С.-Пб.: Издательство СПбГУ. 2007. – 326 с.
3. Lei Huang. // Solid State Sciences. 2009. Vol. 11. P. 129-138.
4. Huaming Yang. // Research Bulletin. 2006. Vol. 41. P. 1310-1318.