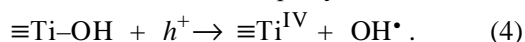
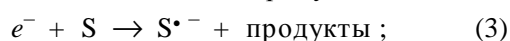
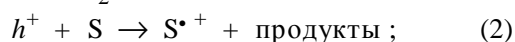
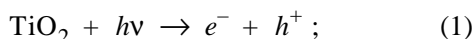


Е.И. Капинус, Т.А. Халявка, В.В. Шимановская, Т.И. Викторова

## ВЛИЯНИЕ pH СРЕДЫ И ДОБАВОК СПИРТА НА СОРБЦИЮ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ ДЕСТРУКЦИЮ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ДИОКСИДЕ ТИТАНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Изучено влияние pH среды и добавок спирта на сорбцию и фотокаталитическую деструкцию красителей (метиленового голубого ( $MГ^{+}СГ$ ), тетрахлорфлуоресцеина (ТХФ)) и поверхностно-активного вещества (тетрадецилпиридиний хлорида ( $ТДП^{+}СГ$ )) на  $TiO_2$  в водных растворах. Установлено, что с ростом pH величина сорбции  $ТДП^{+}СГ$  и  $MГ^{+}СГ$  на  $TiO_2$  увеличивается, а ТХФ — уменьшается. Наиболее высокие скорости фотокаталитических реакций деструкции  $ТДП^{+}СГ$  и  $MГ^{+}СГ$  наблюдаются при низких pH, а для ТХФ — при pH, близких к нейтральным. Найдено, что анатаз проявляет повышенную активность в водно-спиртовых растворах по сравнению с рутилом. Показано, что добавки этанола могут изменять скорость фотопротекса ( $ТДП^{+}СГ$ ,  $MГ^{+}СГ$ ) и практически не влиять на него (ТХФ).

Фотокаталитические превращения органических соединений на диоксиде титана, как и на других широкозонных полупроводниках, зарождаются при взаимодействии субстратов с электронами ( $e^-$ ), дырками ( $h^+$ ) и гидроксильными радикалами, образовавшимися при действии УФ-излучения на катализатор [1—3]:



Считается, что введение таких доноров электрона, например спиртов, которые, взаимодействуя с  $h^+$ , увеличивают выход  $e^-$  на поверхность частиц фотокатализатора, способствуя выходу первичных продуктов восстановления как субстрата, так и растворенного кислорода (см., например, [4]). Однако влияние добавок электронодонорных веществ на протекание фотокаталитических реакций может быть существенно сложнее. Можно предположить, что доноры электрона могут препятствовать сорбции субстрата на частицах диоксида титана, изменять окислительно-восстановительные потенциалы реагентов, модифицировать поверхность фотокатализатора и тем самым замедлять или ускорять фотокаталитические процессы.

Цель нашей работы — изучение влияния pH и добавок спирта на фотокаталитическую деструкцию тетрадецилпиридиний хлорида ( $ТДП^{+}СГ$ ), метиленового голубого ( $MГ^{+}СГ$ ) и тетрахлорфлуоресцеина (ТХФ).

В качестве фотокатализаторов мы использовали полидисперсные порошки диоксида титана, которые отличались высокой степенью химической чистоты (количество красящих примесей —

Fe, Co, Cr, Cu, Ni, Mn, V в них не превышало  $10^{-5}$  % мас.). Образцы были получены термическим гидролизом солянокислых растворов тетраоксида титана при температуре  $100 \pm 5$  °C с использованием специально приготовленных зародышей анатаза и рутила [5]. Их структура была подтверждена данными по рентгенографическому (электронограф ЭМР-102) и рентгенофазовому анализу (DRON-2,  $CuK_{\alpha}$ -излучение) [6]. После фильтрации образцы  $TiO_2$  тщательно отмывали дистиллированной водой и прокачивали при 300 °C.

Гранулометрическое и микроскопическое исследование образцов показало, что большая их часть состоит из сферических частиц размером 10—20 мкм и представляет собой агрегаты нанокристаллитов размером 5—10 нм. Гранулометрический анализ  $TiO_2$  проводили на микрофотометрической установке SKS-2000 и электронном сканирующем микроскопе (Joel JSM-35).

Удельную поверхность синтезированных образцов  $TiO_2$  определяли методом тепловой десорбции аргона [7]. Адсорбцию субстратов из водных растворов на  $TiO_2$  исследовали методом, описанным в [8], при различных pH. Величину адсорбции ( $A$ , мг/г) рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_p)V}{m_c} \cdot 1000,$$

где  $C_0$  и  $C_p$  — исходная и равновесная концентрации сорбатов, г/л;  $V$  — объем раствора, мл;  $m_c$  — масса сорбента, г.

Фотокаталитическую реакцию проводили при комнатной температуре в кварцевом реакторе (объем — 150 мл) с магнитной мешалкой. Приготовленные суспензии, содержащие субстрат и  $TiO_2$ , облучали светом лампы БУВ-30 ( $\alpha = 254$  нм, мощность 30 Вт). Пробы из реакционной смеси отби-

рали через равные интервалы времени. Диоксид титана отделяли с помощью центрифуги (8000 об/мин). Концентрацию субстратов определяли спектрофотометрическим методом на приборах СФ 46 (ЛОМО) и Specord UV VIS.

Сорбцию и фотокаталитические процессы субстратов изучали в водных и водно-спиртовых растворах при рН от 3 до 11. Порядок реакции определяли по кинетической кривой убыли концентрации исходного вещества [9].

Было установлено, что величина сорбции исследованных субстратов существенно зависит от кристаллической структуры образцов диоксида титана. Так, исследование проводили с использованием образцов анатаза и рутила с одинаковой удельной поверхностью (95 м<sup>2</sup>/г). Величина сорбции МГ<sup>+</sup>СГ, ТДП<sup>+</sup>СГ и ТХФ на рутиле не превышает 10 % от исходного количества красителей и ПАВ в растворе. Поэтому основные исследования выполняли с использованием анатаза, который характеризуется существенно большей сорбционной способностью, что связано с наличием большего количества гидроксильных групп на его поверхности по сравнению с рутилом [12].

В присутствии спирта сорбция указанных выше веществ на анатазе уменьшается до нулевого значения, что можно объяснить тем, что молекулы этанола конкурируют с молекулами сорбатов за активные центры поверхности TiO<sub>2</sub> [4].

Исследование адсорбции катионного ПАВ на анатазе показало, что с увеличением рН раствора от 3 до 11 величина сорбции линейно растет, более чем на порядок (коэффициент корреляции составляет 0.93) (рис. 1, кривая 1). Аналогичную

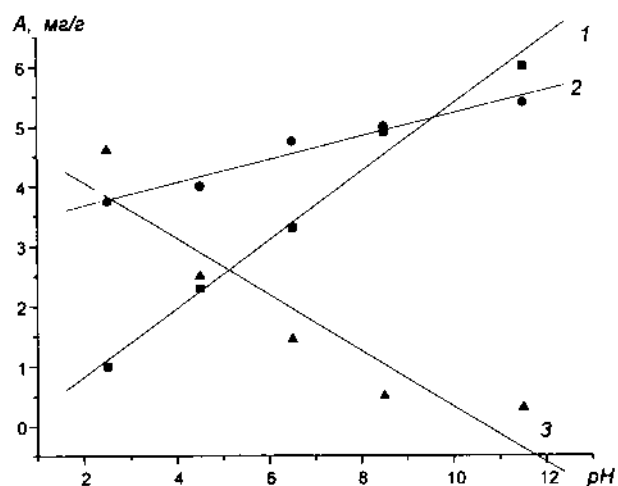


Рис. 1. Зависимость величины сорбции ТДП<sup>+</sup>СГ (1), МГ<sup>+</sup>СГ (2) и ТХФ (3) на анатазе от рН среды.

картину наблюдали для процесса сорбции МГ<sup>+</sup>СГ на анатазе (кривая 2). Повышение рН раствора от 3 до 11 приводило к увеличению адсорбции красителя в 1.5 раза (коэффициент корреляции — 0.92). Такой рост величины сорбции мы объясняем наличием отрицательно заряженных групп на поверхности TiO<sub>2</sub>, которые в щелочной среде взаимодействуют с органическим катионом [11]. Как известно [11], поверхность TiO<sub>2</sub> содержит амфотерные гидроксильные группы:



Это подтверждается и тем, что величина сорбции анионного красителя ТХФ на анатазе возрастает с уменьшением рН (коэффициент корреляции — 0.97) (рис. 1, кривая 3).

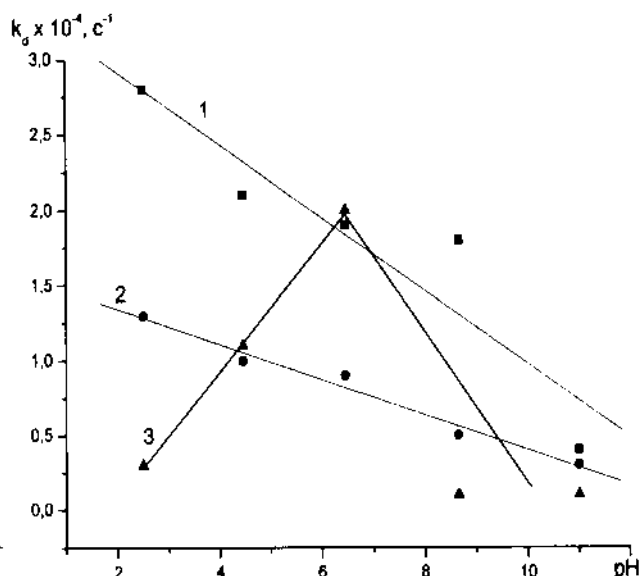


Рис. 2. Зависимость величины  $k_d$  деструкции ТДП<sup>+</sup>СГ (1), МГ<sup>+</sup>СГ (2) и ТХФ (3) на анатазе от рН среды.

Скорость фотокаталитических превращений ТДП<sup>+</sup>СГ, МГ<sup>+</sup>СГ и ТХФ существенно зависит от рН среды. Так, было установлено, что наиболее высокие скорости фотокаталитических реакций ТДП<sup>+</sup>СГ и МГ<sup>+</sup>СГ наблюдаются при низких рН (рис. 2, кривые 1,2), хотя при этом уменьшается сорбция этих веществ на TiO<sub>2</sub> (рис. 1, кривые 1,2). Наибольшая скорость деструкции ТХФ наблюдается при рН, близких к нейтральным (рис. 2, кривая 3).

Влияние рН на скорость фотокаталитических процессов в исследованных системах невозможно свести только к изменению заряда поверхности ди-

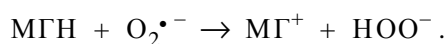
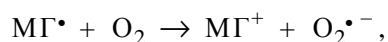
оксида титана или к кулоновскому притяжению (отталкиванию) молекул субстрата и частиц  $\text{TiO}_2$ . Очевидно, описанное влияние pH на скорость фотокаталитических реакций на диоксиде титана обусловлено кислотно-основными свойствами как субстратов, так и гидроксильных групп на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Например, в кислотной среде облегчается образование лейкоформы  $\text{Mg}^+\text{Cl}^-$ , которая в дальнейшем подвергается деструкции.

Таким образом, при выборе оптимальных условий проведения фотокаталитических реакций необходимо учитывать кислотно-основные свойства как фотокатализаторов, так и субстрата.

Как известно [4], добавки электронодонорных веществ в систему субстрат— $\text{TiO}_2$ , взаимодействуя с дырками ( $h^+$ ) на поверхности частиц катализатора, могут блокировать рекомбинацию дырок и электронов ( $e^-$ ), тем самым ускоряя или замедляя фотокаталитическое превращение субстратов. Для выяснения этого вопроса мы провели реакции фотодеструкции  $\text{Mg}^+\text{Cl}^-$ , ТХФ и  $\text{TDP}^+\text{Cl}^-$  в водно-спиртовых растворах в присутствии диоксида титана. Облучение данных объектов в водно-спиртовых растворах в отсутствие  $\text{TiO}_2$  показало, что они практически не восстанавливаются этанолом.

Установлено, что введение 1—5 % этанола в систему  $\text{Mg}^+\text{Cl}^-$ —анатаз уменьшает скорость восстановления красителя (рис. 3, кривая 1). В присутствии 10 % этанола процесс носит отчетливо выраженный двухступенчатый характер (кривая 3). В начальный период, который продолжается приблизительно 1 ч, наблюдается окисление спирта с образованием ацетальдегида, который определяется по характерным качественным реакциям и даже органолептически, что сопровождается деоксигенацией растворов. Концентрация  $\text{Mg}^+\text{Cl}^-$  при этом не изменяется.

Очевидно, этанол, сорбируясь на  $\text{TiO}_2$ , препятствует доступу молекул красителя к поверхности катализатора. После окисления основного количества спирта начинается обесцвечивание красителя (рис. 3, кривая 3), скорость которого выше, чем в соответствующем растворе, не содержащем спирта (кривая 2). Это может быть связано с исчезновением конкуренции молекул кислорода и  $\text{Mg}^+$  за  $e^-$  и уменьшением вероятности прохождения реакций, которые ведут к регенерации красителя:



Подтверждается это тем, что скорость процесса деструкции  $\text{Mg}^+\text{Cl}^-$  в деоксигенированном

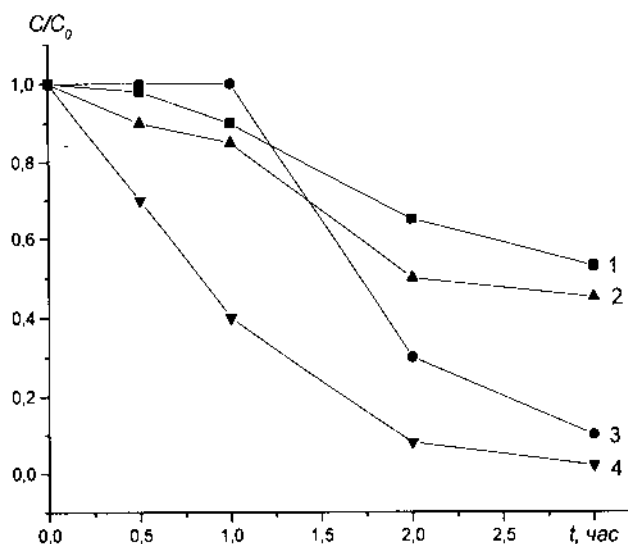


Рис. 3. Кинетика деструкции  $\text{Mg}^+\text{Cl}^-$  в водно-спиртовом (1 — 1 %, 3 — 10 % этанола), водном (2) и водном деоксигенированном (4) растворах на анатазе.

ных с помощью аргона растворах увеличивается (рис. 3, кривая 4).

На рутиле индукционный период не наблюдается даже в присутствии высоких концентраций (больше 10 %) этанола. Мы связываем это с тем, что на рутиле спирт почти не сорбируется.

Процесс фотодеструкции  $\text{TDP}^+\text{Cl}^-$  в присутствии 10 %-го этилового спирта в системе ПАВ—анатаз описывается кинетическим уравнением второго порядка. В водно-спиртовых растворах анатаз (рис. 4, кривая 4) оказался более активным, чем рутил (кривая 3), хотя в отсутствие спирта обе кристаллические модификации  $\text{TiO}_2$  проявили близкую фотокаталитическую активность в реакции деструкции  $\text{TDP}^+\text{Cl}^-$  (кривые 1,2).

Мы предполагаем, что этиловый спирт, который является донором электронов, сорбируясь на поверхности  $\text{TiO}_2$ , может взаимодействовать с дырками и тем самым блокировать рекомбинацию  $e^-$  и  $h^+$ . Кроме того, за счет деструкции самого спирта увеличивается количество радикалов. Поэтому введение в систему  $\text{TDP}^+\text{Cl}^-$ — $\text{TiO}_2$  этанола вызывает и увеличение количества радикалов  $\text{TDP}^\bullet$ , которые являются первичными продуктами деструкции  $\text{TDP}^+\text{Cl}^-$ . Вследствие этого существенную роль начинает играть рекомбинация радикалов. Этот процесс может быть стадией, которая определяет скорость реакции, и поэтому деструкция ПАВ в водно-спиртовых растворах описывается кинетическим уравнением второго порядка.

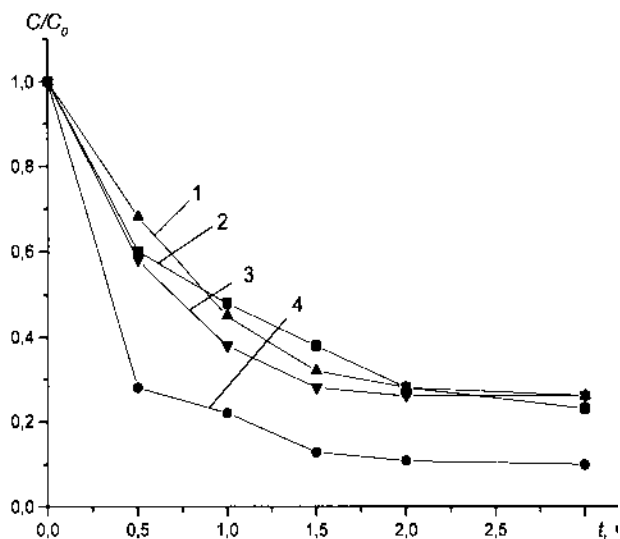


Рис. 4. Кинетика деструкции ТДП<sup>+</sup>СГ в присутствии диоксида титана в водных и водно-спиртовых (10 % этанола) растворах: 1, 3 — рутил, 2, 4 — анатаз.

Повышенная активность анатаза в водно-спиртовых растворах обусловлена тем, что его поверхность более гидроксильрована, то есть имеет большее число активных центров для сорбции и окисления спирта. Кроме того, протонодонорная способность ОН-групп анатаза выше, чем у рутила, о чем свидетельствуют данные по энергии связи этих групп с поверхностью TiO<sub>2</sub> [12]. Так, у рутила в 3 раза больше ОН-групп с меньшей энергией связи, а у анатаза почти в 10 раз больше ОН-групп с большей энергией связи.

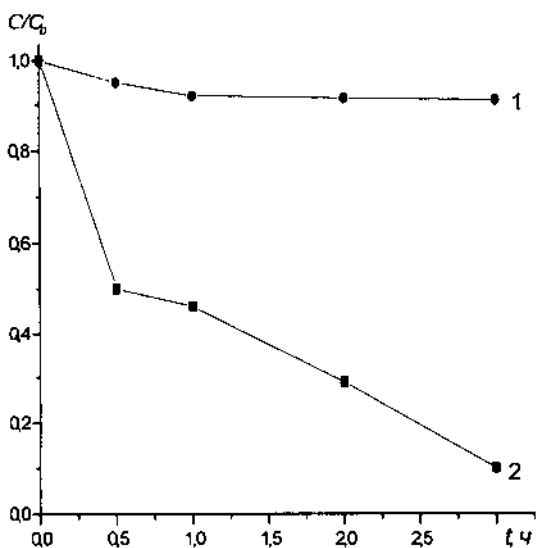


Рис. 5. Кинетика деструкции ТХФ в водно-спиртовом (1) и водном (2) растворах в отсутствие диоксида титана.

В случае с ТХФ наблюдается несколько иная картина. УФ-облучение водного раствора этого красителя на протяжении 3 ч приводит к полной его деструкции (рис. 5, кривая 2). В водно-этанольном растворе ТХФ устойчив к облучению (кривая 1), очевидно, спирт разрушает пероксидные продукты и ингибирует дальнейшее окисление красителя.

Добавка анатаза приводит к существенному ускорению фотовыцветания ТХФ. Фотокаталитическая деструкция красителя, очевидно, происходит при взаимодействии его молекул с  $h^+$  и  $OH^\bullet$ . Количество этих активных частиц должно уменьшаться в присутствии доноров электронов, поэтому можно было ожидать, что скорость деструкции ТХФ должна снижаться в присутствии спирта. Экспериментально было установлено, что скорости фотокаталитического разрушения красителя в водном растворе и в растворе, содержащем 10 % этанола, практически совпадают. По-видимому, отсутствие влияния спирта для данной системы обусловлено его противоположным действием на процессы сорбции красителя и фотореакции (уравнения (1)—(3)).

Деструкция ТХФ на анатазе описывается кинетическим уравнением второго порядка, при этом добавки спирта не изменяют ни порядок реакции, ни величину константы скорости.

Таким образом, сопоставление данных по сорбции и фотокаталитической деструкции ТДП<sup>+</sup>СГ, МГ<sup>+</sup>СГ и ТХФ позволяет заключить, что ингибирующее действие спирта на фотопроект может быть обусловлено конкуренцией молекул спирта и указанных выше объектов за активные центры сорбции. По-видимому, сорбированные молекулы спирта создают стерические препятствия для протекания окислительно-восстановительных превращений субстрата в приповерхностном слое. С другой стороны, спирт может взаимодействовать с фотогенерированными дырками на поверхности диоксида титана, что вызывает увеличение первичных продуктов фотовосстановления субстратов. Таким образом, добавки этанола могут изменять скорость фотопроекта (например, ТДП<sup>+</sup>СГ, МГ<sup>+</sup>СГ) и практически не влиять на процесс (ТХФ).

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено вплив рН середовища та добавок спирту на сорбцію і фотокаталітичну деструкцію барвників (метиленового блакитного МГ<sup>+</sup>СГ, тетрафторфлуоресцеїна ТХФ) та поверхнево-активної речовини (тетрадецилпіридиній хлориду ТДП<sup>+</sup>СГ) на TiO<sub>2</sub> у водних розчинах. Встановлено, що з ростом рН величина сорбції ТДП<sup>+</sup>СГ та МГ<sup>+</sup>СГ на TiO<sub>2</sub> збільшується, а ТХФ — зменшується. Найбільш високі швидкості фотока-

талігічних реакцій деструкції ТДП<sup>+</sup>СГ та МГ<sup>+</sup>СГ спостерігаються при низьких рН, а для ТХФ — при рН, близьких до нейтральних. Знайдено, що анатаз виявляє підвищену активність у водно-спиртових розчинах у порівнянні з рутилом. Показано, що добавки етанолу можуть змінювати швидкість фотопроцесу (ТДП<sup>+</sup>СГ, МГ<sup>+</sup>СГ) або практично не впливати на нього (ТХФ).

**SUMMARY.** The influence of pH and ethanol on adsorption and photocatalytic destruction of dyes (methylene blue (MB<sup>+</sup>СГ), tetrachlorofluoresceine (TCF)) and surface-active compound (tetradecylpyridinium chloride (TDP<sup>+</sup>-СГ)) on TiO<sub>2</sub> in aqueous solution was investigated. The TDP<sup>+</sup>СГ and MB<sup>+</sup>СГ sorption on TiO<sub>2</sub> increases, TCF — decreases with pH increasing. The high rates of TDP<sup>+</sup>СГ and MB<sup>+</sup>СГ photocatalytic destruction were observed at low pH and for TCF the highest rate is at neutral pH. Anatase showed higher activity in water-ethanol solutions in compare with rutile. The ethanol addition can accelerate photoprocess (TDP<sup>+</sup>СГ, MB<sup>+</sup>СГ) and does not influence on the rate of TCF destruction.

1. *Stylidi M., Kondarides D., Verykios X.* // Appl. Catal. B: Environmental. -2003. -**40**. -P. 271—286.

2. *Arabatzis I.M., Stergiopoulos T., Bernard M.C. et al.* // Ibid. -2003. -**42**. -P. 187—201.
3. *Watson S., Beydoun D., Scott J., Amal R.* // J. Nanoparticle Research. -2004. -**6**. -P. 193—207.
4. *Semenikhin O.A., Kazarinov V.E., Jiang L. et al.* // Langmuir. -1999. -**11**, № 15. -P. 3731—3737.
5. *Шимановская В.В., Стрелко В.В., Торчун Н.М.* // Укр. хим. журн. -1990. -**56**, № 12. -С. 1255—1257.
6. *Липсон Г., Ступл Г.* Интерпретация порошковых рентгенограмм. -М.: Мир, 1972.
7. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
8. *Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Пер. с англ. под ред. Г. Парфита, К Рочестера.* -М.: Мир, 1986.
9. *Денисов Е.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций. -М.: Высш. шк., 1978.
10. *Bezrodna T., Puchkovska G., Shymanovska V. et al.* // J. Molec. Struc. -2004. -**700**. -P. 175—181.
11. *Макарова Е.Д., Белинская Ф.А.* // Ионный обмен и ионометрия. -Изд-во Ленинградского ун-та, 1976. -С. 3—43.
12. *Bezrodna T., Puchkovska G., Shymanovska V. et al.* // Appl. Surface Science. -2003. -**214**. -P. 222—231.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев

Поступила 23.02.2006

УДК 539.192 + 546.172.6:665.642

**И.И. Захаров, И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, О.И. Захарова**

## **О ВОЗМОЖНОСТИ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО СВЯЗЫВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО АЗОТА ЕГО ОКИСЛАМИ**

Неэмпирическим квантово-химическим методом функционала плотности DFT/B3LYP с использованием расширенного базиса 6-311++G(3df) показано, что термодинамически запрещенная реакция окисления молекулярного азота диоксидом азота в основном состоянии (<sup>2</sup>A<sub>1</sub>) может проходить по бимолекулярному механизму взаимодействия через электронно-возбужденное состояние NO<sub>2</sub>(<sup>2</sup>A''). На основе сопоставления рассчитанных и экспериментальных данных предложен автокаталитический механизм участия окислов азота в связывании N<sub>2</sub>, в котором азотистая кислота HNO<sub>2</sub> является катализатором окислительного процесса. Продукты распада HNO<sub>2</sub> служат потенциальным источником электронно-возбужденного состояния диоксида азота •O-N=O (<sup>2</sup>A''), которое характеризуется наличием спин-активного атома кислорода, способного активировать тройную связь N≡N и осуществить реакцию окисления молекулярного азота.

Газообразная молекула •NO<sub>2</sub> в основном электронном состоянии характеризуется локализацией неспаренного электрона на атоме азота и точечной группой симметрии C<sub>2v</sub>. Она является исходным реагентом в производстве азотной кислоты и представляет интерес как окислитель для трудноокисляемых веществ в газовой фазе. Молекула NO<sub>2</sub> имеет меньшее значение энергии диссоциа-

ции (NO+O), чем разлагающийся с трудом молекулярный кислород. Кроме того, для практического применения диоксид азота предпочтительнее озона или пероксида водорода, так как является стабильным соединением с более высоким температурным интервалом разложения. В процессе передачи атомарного кислорода NO<sub>2</sub> выполняет функцию, подобную гомогенному катализатору,

© И.И. Захаров, И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, О.И. Захарова, 2007