

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения  
Российской академии наук

На правах рукописи

*Филиппов Тихон Николаевич*

*Исследование уран-содержащих фотокатализаторов в  
реакциях окисления паров органических веществ под действием  
видимого света*

*02.00.15 «Кинетика и катализ»*

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель  
Доктор химических наук  
Козлов Денис Владимирович

Новосибирск – 2018

## Список сокращений и условных обозначений

AM	- атмосферная масса
Вид	- излучение видимой области электромагнитного излучения
ИК	- инфракрасный; излучение инфракрасной области электромагнитного излучения
НВЭ	- нормальный водородный электрод
ПЭМВР	- просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения
РФА	- рентгенофазовый анализ
РФЛА	- рентгеновский флуоресцентный анализ
РФЭС	- рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ТГА	- термогравиметрический анализ
УФ	- излучение ультрафиолетовой области электромагнитного излучения
ФКО	- фотокаталитическое окисление
ЭМИ	-электромагнитное излучение
IUPAC	- International Union of Pure and Applied Chemistry (международный союз теоретической и прикладной химии)
ppm	- миллионная доля (давление паров), 1ppm = 0,1Па
$a_m$	- емкость монослоя (мкмоль/г)
$\frac{dn_{CO_2}}{dt}$	- скорость образования CO <sub>2</sub> (моль/с)
$E^0$	- стандартный электродный потенциал (В)
$E_{св}$	- энергия связи (эВ)
$E_{эфф}$	- эффективная энергия активации (кДж/моль)
$\Delta_r G$	- функция Гиббса (кДж/моль)
$\Delta_r G^0_{298}$	- стандартная функция Гиббса (кДж/моль)
$k$	- бимолекулярная константа скорости реакции (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
$K_a$	-константа адсорбции (ppm <sup>-1</sup> )
$N_x$	- число частиц (шт), $x$ – символ, означающий природу частицы (например Ti, U)
$q_p^0$	- поток фотонов (моль/с)
$S(CO)$	- селективность по образованию угарного газа (%)
$S_{вет}$	- удельная площадь поверхности по методу БЭТ (м <sup>2</sup> /г)
TON	- число оборотов активных центров (от англ. «Turnover number»)
$W_0$	- начальная скорость изменения концентрации веществ (ppm/мин)
$\varepsilon$	- молярный коэффициент экстинкции (M <sup>-1</sup> ×см <sup>-1</sup> )
$\lambda$	- длина волны электромагнитного излучения (нм)
$\xi$	- фотонная эффективность (%)
$\varphi$	- квантовый выход
$\omega$	- волновое число (см <sup>-1</sup> )

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	5
<b>Глава 1. Литературный обзор</b> .....	9
1.1 Химические процессы, протекающие под действием света: вопросы терминологии....	9
1.2 Принцип действия полупроводниковых фотокатализаторов на примере $\text{TiO}_2$ .....	13
1.3 Фотокатализ под действием видимого света .....	20
1.3.1 Спектр солнечного света .....	20
1.3.2 Сенсibilизация поверхности органическими красителями.....	23
1.3.3 Модификация металлами.....	24
1.3.4 Модификация неметаллами.....	29
1.3.5 Модификация полупроводниками с меньшей шириной запрещенной зоны .....	33
1.3.6 Получение дефектного $\text{TiO}_2$ .....	35
1.3.7 Узкозонные полупроводники как фотокатализаторы.....	37
1.4 Уран в фотокатализе.....	41
1.4.1 Уранил-ион.....	42
1.4.2 Механизм фотокаталитического окисления паров этанола на $\text{UO}_2^{2+}/\text{MCM-41}$ ...	48
1.4.3 Оксиды урана .....	50
1.5 Заключение.....	51
<b>Глава 2. Экспериментальная часть</b> .....	53
2.1 Материалы и химические реактивы.....	53
2.2 Аналитические методы и приборы .....	53
2.3 Приготовление фотокатализаторов .....	55
2.4 Проведение каталитических экспериментов .....	57
2.4.1 Эксперименты в проточной установке.....	57
2.4.2 Эксперименты в статическом реакторе.....	60
2.4.3 Источники излучения.....	62
<b>Глава 3. Фотокаталитическое окисление ацетона на уран-содержащих катализаторах</b> .....	65
3.1 Физико-химическое исследование урансодержащих фотокатализаторов.....	65
3.2 Фотокаталитическая активность урансодержащих катализаторов под действием видимого света в проточном реакторе .....	73
3.3 Заключение главы.....	76
<b>Глава 4. Фотокаталитическая активность уранил-модифицированных катализаторов.</b> .....	77
4.1 Фотокаталитическое окисление паров этанола на уранил-модифицированном $\text{TiO}_2$ ..	77
4.2 Фотокаталитическое окисление паров ацетона на уранил-модифицированном $\text{TiO}_2$ ..	86
4.2.1 Эксперименты в статическом реакторе.....	86

4.2.1 Эксперименты в проточном реакторе .....	89
4.3 Фотокаталитическое окисление паров гексана и циклогексана на уранил модифицированном $TiO_2$ .....	95
4.4 Влияние материала носителя на фотокаталитическую активность уранил-содержащих катализаторов.....	97
4.5 Заключение главы.....	100
<b>Глава 5. Влияние природы носителя на фотокаталитическую активность уранил-содержащих катализаторов.....</b>	<b>101</b>
5.1 Фотофизика и фотохимия уранил-ионов в водных растворах .....	101
5.1.1 Квантовые выходы образования возбужденного состояния и люминесценции уранил-ионов в водном растворе .....	101
5.1.2 Взаимодействие возбужденного уранил-иона с этанолом .....	104
5.1.3 Влияние коллоида $TiO_2$ на гибель возбужденного состояния уранил-иона.....	109
5.2 Люминесценция уранил-модифицированных фотокатализаторов на основе $Al_2O_3$ , $SiO_2$ и $TiO_2$ .....	111
5.3 Исследование уранил-содержащих образцов на основе $SiO_2$ , $Al_2O_3$ и $TiO_2$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии .....	115
5.3.1 Анализ уран-содержащих образцов сравнения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии .....	116
5.3.2 Анализ уранил-содержащих фотокатализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии .....	118
5.3.3 Исследование поверхность уранил-модифицированных фотокатализаторов методом РФЭС <i>in situ</i> .....	120
5.4 Заключение главы.....	125
<b>Выводы.....</b>	<b>127</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>130</b>

## Введение

В современном мире вместе с развитием технологий наблюдается рост энергопотребления и ухудшение экологической обстановки на Земле. В связи с этим в настоящее время много внимания уделяется поиску и исследованию альтернативных источников энергии. Одним из привлекательных направлений является гелиоэнергетика – использование энергии солнечного излучения. Солнце – природный термоядерный реактор, энергия которого практически неисчерпаема. Кроме того, солнечная энергия – экологически чистый вид энергии, использование которой не вредит окружающей среде. Существует несколько способов использования солнечной энергии, одним из которых является фотокаталитическое преобразование солнечной энергии.

Применение фотокаталитических технологий позволяет использовать энергию солнечного излучения для получения электроэнергии напрямую (ячейки Гретцеля), для запасаания в виде топлива (фотокаталитическое получение водорода и восстановление углекислого газа) и для проведения полезных химических процессов, в частности, очистки воздуха от органических загрязнителей путем их полного окисления. Таким образом, фотокаталитические технологии способны решать как вопросы энергетики, так и экологии.

Наиболее часто применяемым фотокатализатором для процессов окисления органических веществ является  $\text{TiO}_2$  в кристаллической модификации анатаз. Он получил широкое распространение благодаря высокой активности, химической стабильности и низкой стоимости. Однако  $\text{TiO}_2$  активен только под воздействием света УФ области. Доля такого света в солнечном спектре мала. Разработка фотокатализаторов активных под действием света видимой области является *актуальной* задачей, так как это позволяет более эффективно использовать энергию солнечного света.

В литературе опубликованы различные подходы по созданию таких фотокатализаторов, однако следует отметить, что на сегодняшний день нет фотокатализаторов, активность которых под действием видимого света была бы сравнима с активностью  $\text{TiO}_2$  под УФ светом и которые представляли бы практический интерес. В тоже время из литературы известно о потенциале соединений урана в качестве фотокатализаторов активных под действием света видимой области. Есть небольшое количество работ, посвященных исследованию уранил-иона в качестве фотокатализатора, как в гомогенных, так и в гетерогенных системах. Известно, что оксиды урана являются полупроводниками с величиной ширины запрещенной зоны, соответствующей поглощению света в видимой области, однако исследований их фотокаталитической активности не проводилось. В целом можно отметить низкую *степень*

**проработанности** тематики фотокаталитических процессов на уран-содержащих катализаторах.

Таким образом, **целью настоящей работы** были поставлены синтез и исследование свойств новых урансодержащих фотокатализаторов в процессах полного окисления паров органических веществ под действием видимого света. Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1. Синтез фотокатализаторов, представляющих собой соединения урана, в частности, оксиды урана и пористые носители, модифицированные уранил-ионами;
2. Исследование кинетики фотокаталитических процессов окисления паров органических веществ на урансодержащих образцах под действием видимого и УФ света;
3. Исследование физико-химических свойств и спектральных характеристик синтезированных фотокатализаторов;
4. Установление корреляций между физико-химическими свойствами образцов и их фотокаталитической активностью.

Для решения поставленных задач были выбраны следующие **методы исследования**:

- Для определения физико-химических свойств катализаторов были использованы методы ТГА, РФЛА, электронной спектроскопии в УФ и видимой областях, спектроскопии комбинационного рассеяния, РФА, ПЭМВР, РФЭС, лазерного импульсного фотолиза и времяразрешенной люминесценции.
- Исследование кинетики фотокаталитических реакций в статическом и проточном реакторах проводили с использованием методов ИК спектроскопии *in situ* и хроматографии.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в следующем:

Впервые систематически исследована фотокаталитическая активность соединений урана, в том числе оксидов, в процессах фотокаталитического окисления под действием видимого света. Подробно исследованы спектральные характеристики уранил-модифицированных катализаторов. Рассмотрено влияние носителя на активность уранил-модифицированных фотокатализаторов. Исследования включают применение современных физических методов. Впервые исследованы процессы, протекающие на поверхности фотокатализаторов непосредственно во время освещения видимым светом, методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Результаты, полученные в ходе выполнения работы, являются **теоретически и практически значимыми**, т.к работа в целом посвящена актуальной проблеме – разработке фотокатализаторов, активных под действием видимого света. Получены первые экспериментальные данные о фотокаталитической активности оксидов урана. Определена величина квантового выхода возбужденного состояния уранил-иона в водных растворах.

Обнаружен эффект влияния носителя на фотокаталитическую активность уранил-модифицированных катализаторов. Предложен новый подход по исследованию фотопроецессов происходящих на поверхности фотокатализаторов с привлечением метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии *in situ*.

***Положения, выносимые на защиту:***

1. Синтез соединений урана из нитрата уранила и их активность в процессе фотокаталитического окисления паров ацетона под действием видимого света;
2. Результаты фотокаталитического окисления паров летучих органических веществ на фотокатализаторах, представляющих собой оксидные носители, модифицированные уранил-ионами: активность, спектр действия, стабильность, влияние материала носителя;
3. Взаимосвязь между спектральными характеристиками уранил-модифицированных катализаторов и их фотокаталитической активностью в процессах окисления паров органических веществ.

***Достоверность результатов*** проведенных исследований основывается на высоком методическом уровне проведения настоящей работы, применении современных физико-химических методов исследования, согласованности экспериментальных данных с данными других исследователей.

***Личный вклад автора.*** Автор принимал участие в постановке задач и определении способов их решения, проводил анализ научной литературы, синтезировал катализаторы, проводил эксперименты по исследованию фотокаталитической активности катализаторов, обрабатывал результаты экспериментов. Принимал участие в проведении анализов катализаторов физико-химическими методами электронной спектроскопии в УФ и видимой областях, лазерного импульсного фотолиза, времязрешенной люминесценции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Представлял результаты на научных конференциях и совместно с соавторами и научным руководителем готовил статьи для публикаций.

***Апробация работы.*** Результаты работы докладывались и обсуждались на 50-ой юбилейной Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, Россия 2012); на 7 Европейской встрече «Фотохимия и фотокатализ: применения для защиты окружающей среды» (Порту, Португалия 2012); на 3 Международном симпозиуме «Молекулярная фотоника», посвященном академику А. Н. Теренину (Санкт-Петербург 2012); на XVII Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий» (Новосибирск 2012); на 51-ой Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, Россия 2013); на XII Европейском конгрессе по катализу «Катализ:

сбалансированное использование ископаемых и возобновляемых ресурсов» (Казань 2015); на V Всероссийской научно-молодежной школе-конференции «Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии» (Омск 2016); на четвертом Германо-Российский семинаре «Преодоление разрыва между моделью и реальным катализом» (Клостэр-Банц, Германия 2016); на IV конференции «Боресковские чтения», приуроченной к 110-летию со дня рождения академика Борескова (Новосибирск 2017); на 5 Европейской конференции по применению передовых окислительных процессов (Прага, Чехия 2017).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 13 печатных работ, из которых 3 статьи в рецензируемых журналах и 10 тезисов докладов конференций.

**Структура и объем диссертации.** Работа изложена на 145 страницах, состоит из 5 глав и содержит 68 рисунков, 10 таблиц и 305 библиографических ссылок.



## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 *Химические процессы, протекающие под действием света: вопросы терминологии*

Химические процессы, протекающие под действием света видимого, ультрафиолетового и инфракрасного диапазонов лежат в основе многих природных процессов, а в последние десятилетия начали активно применяться человечеством в своей деятельности.

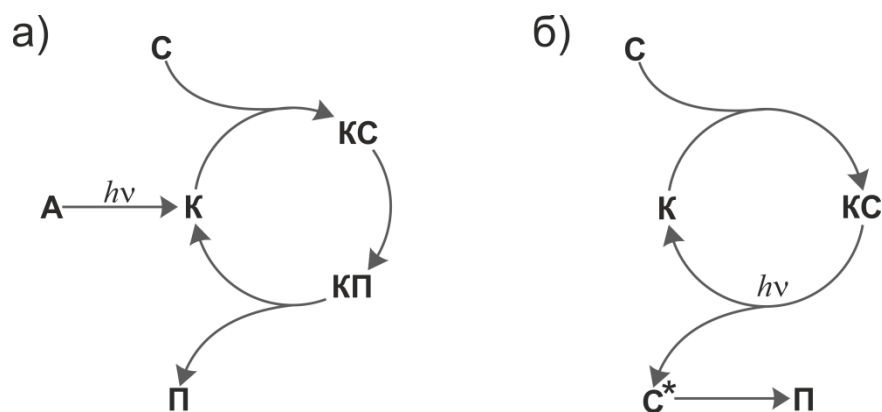
В частности, весьма вероятно, что процессы фотосинтеза сыграли и до сих пор играют весьма важную роль в формировании атмосферы современной Земли. Всем со школьной скамьи известно, что зеленые растения поглощают углекислый газ и воду и под действием солнечного излучения преобразуют их в органические молекулы и жизненно необходимый кислород. Кроме того, известно, что в тропосфере земли присутствуют аэрозольные частицы, обладающие развитой поверхностью и способные катализировать химические процессы на своей поверхности под действием солнечного света [1]. Вероятно, такие процессы вносят существенный вклад в атехногенную и абиогенную очистку атмосферы Земли от многих токсичных веществ, в том числе разрушающих озоновый слой [2].

Систематические исследования химических процессов, протекающих под действием света, начались только в середине 20 века. В основном работы были посвящены исследованию фотопроцессов под действием излучения в присутствии комплексных соединений металлов. Так можно выделить серию работ Винченцо Бальцани, посвященную аминокислотным комплексам Co, Ni, Pt и Pd, а также галагенидным комплексам платины [3–6]. Уже в 1970 г Бальцани публикует монографию, посвященную фотохимии координационных соединений [7].

Активный интерес к исследованию систем на основе полупроводниковых соединений появился во второй половине XX века после работы Фуджишимы и Хонды, опубликованной в журнале Nature [8]. В этой работе авторы описали созданную ими фото-электрохимическую ячейку для разложения воды. В качестве катода была использована платиновая чернь, а в качестве анода - диоксид титана. При облучении УФ светом диоксида титана авторы наблюдали выделение кислорода на аноде и водорода на катоде. В ходе рассуждений о процессе выделения кислорода авторы ввели термин «фотосенсибилизированное электролитическое окисление». После публикации данной работы все чаще стали появляться исследования, посвященные химическим процессам, протекающим с участием полупроводников под воздействием излучения. Поскольку направление было новым, то еще не было устоявшейся терминологии, и в литературе того времени можно встретить разные названия таких процессов. Давайте рассмотрим основные термины, наиболее часто встречающиеся в литературе.

Книга Плотникова 1936 года [9], является одной из первых работ, где говорится о катализе фотохимических реакций. В работе появляются термины «*фотохимический катализ*» (die photochemische Katalyse), «*светокатализ*» (die Lichtkatalyse), «*светоконтактный катализ*» (die Lichtkontaktkatalyse) и «*фотохимический переносной катализ*» (die photochemische Übertragungskatalyse). Однако, данная терминология не получила широкого распространения. В более современных работах можно встретить такие названия, как «*фотогенерированный катализ*» (a photogenerated catalysis) и «*катализируемый фотолиз*» (a catalyzed photolysis) [10], «*фотоассистентные реакции*» (a photoassisted reactions) [11–13] и др.

Термином «*фотогенерированный катализ*» (синонимы «*истинный фотокатализ*» и «*фотоиндуцированные каталитические реакции*») называют процессы, в которых катализатор (**К**) образуется под действием света на каталитически неактивное вещество (**А**). Процесс превращения субстрата (**С**) в продукты (**П**) происходит через стадии с образованием промежуточных соединений, например (**КС**) и (**КП**), как представлено на схеме (**Рис. 1а**). В конце такого цикла превращений катализатор восстанавливает свою исходную форму (**К**) и может повторно принять участие в каталитическом цикле, уже без участия кванта света, поэтому квантовый выход таких процессов превышает единицу ( $\Phi > 1$ ). Иногда фотогенерированный катализ называют истинным фотокатализом, т.к. можно сказать, что он является «каталитическим по отношению к фотонам» (на один поглощенный фотон образуется большее количество продуктов).



**Рис. 1.** Схема фотогенерированного катализа (а) и фотоассистентного катализа (б).

Схема *фотоассистентного катализа (катализируемого фотолиза)* приведена на **Рис. 1б**. В отличие от фотогенерированного катализа в данном случае катализатор **К** сразу находится в активной форме, а роль его заключается в том, что он способствует трансформации субстрата (**С**) в возбужденную форму (**С\***), которая впоследствии трансформируется в продукт (**П**). Иногда катализатор (**К**) называют фотоассистентом или псевдо-катализатором [14]. Из схемы видно, что на каждое превращение необходимо затратить квант света. Квантовый выход такого

процесса не превышает единицу ( $\Phi \leq 1$ ) и данный процесс не является «каталитическим по отношению к фотонам».

Также в литературе встречается термин «катализируемая фотореакция» (a catalysed photoreactions have) [14,15]. В данном случае название хорошо отражает суть процессов, к которым применяется этот термин. В целом такой процесс похож на классический каталитический (Рис. 2). Как и в классическом катализе роль катализатора – ускорение (возбуждение) реакции, которая в данном случае является фотохимической реакцией. Таким образом, катализатор в катализируемой фотореакции не поглощает фотоны, как в случае фотогенерированного катализа, и не способствует поглощению света субстратом, как в случае фотоассистентного катализа, но в отличие от классического катализа, катализатор вступает во взаимодействие именно с частицами предварительно фотовозбуждённого субстрата.

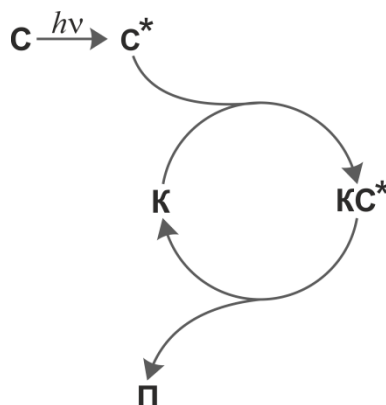
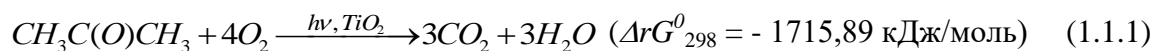


Рис. 2. Схема катализируемой фотореакции.

Также были работы, предлагающие разделить фотопроцессы, опираясь на знак функции Гиббса ( $\Delta_r G$ ) [16]. Процессы, для которых  $\Delta_r G < 0$ , было предложено называть «фотокаталитическими», а процессы, для которых  $\Delta_r G > 0$  – «фотосинтетическими».

Исходя из такого подхода следует, что «фотокаталитические» процессы разрешены термодинамически. Однако, эти процессы могут не протекать самопроизвольно из-за кинетических затруднений. Примером такой реакции может служить окисление ацетона в присутствии кислорода:



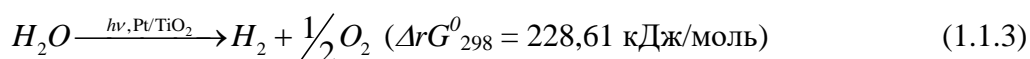
Введение фотокатализатора в реакцию окисления ацетона позволяет изменить путь протекания реакции и уменьшить энергию активации.

В отличие от фотокаталитических процессов, процессы фотосинтеза являются термодинамически невыгодными ( $\Delta_r G > 0$ ). Такие процессы протекают только в присутствии фотокатализатора, облучаемого светом с необходимой длиной волны. Таким образом, энергия поглощенного фотона фактически переходит в химическую энергию. По этой причине часто вместо термина «фотосинтетические процессы» просто говорят о процессах преобразовании

энергии света в энергию химических связей, если в качестве источника света подразумевается Солнце, то говорят о преобразовании и запасании солнечной энергии [12,17,18]. Пример такого процесса – это фотосинтез, в котором энергия солнца переходит в энергию химических связей в органических молекулах. В случае с использованием полупроводниковых фотокатализаторов материалов можно предложить следующие примеры [19,20]:



Отметим, что наиболее значимым процессом с точки зрения энергетики является процесс фоторазложения воды:



Переходя к современной терминологии, следует отметить, что многие из рассмотренных терминов можно встретить и в современных рекомендациях международного союза теоретической и прикладной химии (IUPAC<sup>1</sup>), однако важные отличия были внесены. В первую очередь изменения коснулись структуры терминологии. Если раньше под фотокатализом понимали практически все химические превращения, происходящие под действием света, и уже их классифицировали на конкретные типы фотокатализа, такие как «*фотогенерированный катализ*», «*фотоассистентный катализ*» и т.д., то в настоящий момент «*фотокатализ*» - термин, обособленный от других.

Согласно современной терминологии рекомендованной IUPAC и использованной в данной работе:

*Фотокатализ* – явление изменения скорости или возбуждения химической реакции под действием ультрафиолетового (УФ), видимого или инфракрасного (ИК) излучения в присутствии веществ (фотокатализаторов), которые поглощают свет и участвуют в химических превращениях участников реакции, многократно вступая с ними в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий.

*Фотогенерированный катализ* – инициирование химических превращений путем фотохимического образования молекулярных частиц, которые (после образования) каталитически активны даже без воздействия ультрафиолетового, видимого или инфракрасного излучения.

*Катализируемая фотохимическая реакция* – возбуждение (изменение) эффективности фотохимических реакций при прямом возбуждении фотоактивных реагентов за счет промежуточного взаимодействия возбужденных реагентов с некоторыми соединениями,

---

<sup>1</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry

которые действуют как катализаторы (промоторы) соответствующих химических превращений реагентов.

Из определений видно, что отличие фотокатализа от катализируемой фотохимической реакции заключается в природе вещества, поглощающего свет. В первом случае поглощение происходит катализатором, во втором – субстратом. Понятно, что для отнесения фотопроцесса к одному из этих видов необходимо обладать знаниями о механизме и понимать, какой из участников процесса ответственен за поглощение света. Если это сделать невозможно, то ИУРАС рекомендует использовать термин «*фотоассистентный катализ*» – каталитические превращения, происходящие при воздействии УФ, видимого и ИК излучения.

Фотокатализ, как и классический катализ, может быть реализован в различных условиях. Следует разделять гомогенные и гетерогенные фотокаталитические реакции. Для гомогенных фотокаталитических реакций комплексные соединения металлов являются наиболее типичными и исследованными фотокатализаторами [21,22]. Также есть работы по исследованию гетерополикислот [23,24] и органических соединений [25] в качестве гомогенных фотокатализаторов.

Более удобным с точки зрения отделения катализатора от реакционной среды является гетерогенный фотокатализ. Одно из направлений по приготовлению гетерогенных фотокатализаторов – закрепление на носителях известных гомогенных фотокатализаторов. Так есть фотокатализаторы, в которых активным компонентом являются органические соединения [26–28], комплексные соединения металлов [29,30], гетерополикислоты [31]. Наноразмерные частицы некоторых металлов (Ag, Au, Cu) проявляют фотокаталитическую активность за счет локализованного плазмонного резонанса и так же используются в качестве фотокатализаторов [32–34]. Однако, наибольшее распространение получили фотокатализаторы на основе соединений полупроводниковой природы [35–39].

Наиболее распространённым и исследованным фотокатализатором полупроводниковой природы на сегодняшний день является диоксид титана. Такое внимание  $\text{TiO}_2$  уделено, прежде всего, благодаря его высокой фотокаталитической активности, а так же стабильности, низкой стоимости и химической инертности.

## **1.2 Принцип действия полупроводниковых фотокатализаторов на примере**

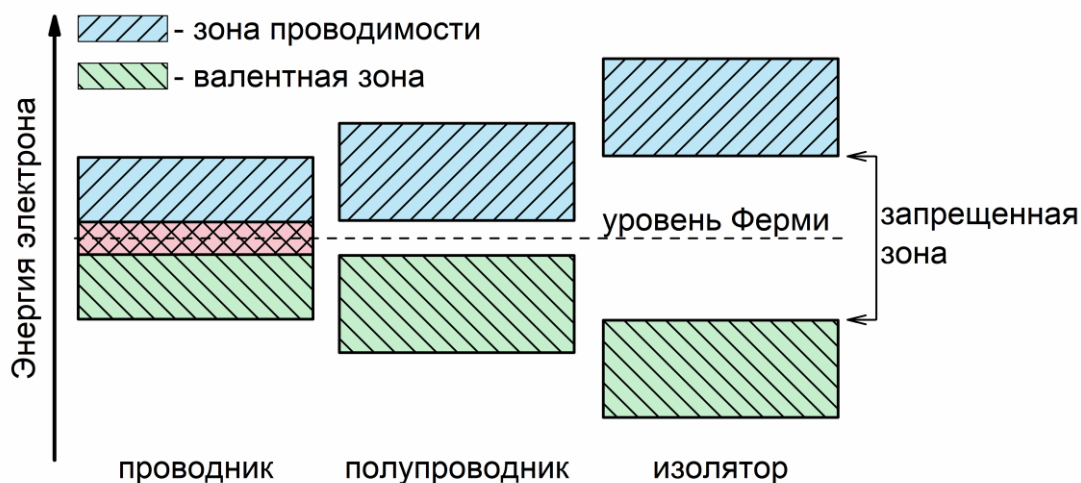
### **$\text{TiO}_2$**

Согласно законам квантовой механики известно, что свободный электрон обладает непрерывным энергетическим спектром. В изолированном атоме электрон может обладать строго определенными значениями энергии, энергетический спектр – дискретный. В твердых веществах энергетический спектр электрона не похож ни на спектр свободного электрона, ни на спектр изолированного атома, поскольку в нем появляются целые зоны с разрешенной

энергией, которые разделены между собой зонами запрещенной энергии или, по другому, «запрещенными зонами».

Согласно зонной теории строения твердых тел, все твердые вещества можно разбить на три большие группы. Классификационным признаком такого разделения является взаимное расположение энергетических зон (**Рис. 3**). Вещества, в электронной структуре которых наблюдается перекрывание валентной зоны и зоны проводимости, называются *проводниками*. Если в энергетической структуре появляется запрещенная зона, разделяющая две зоны с разрешенной энергией, но ширина (в энергетических единицах) запрещенной зоны невелика, то такие вещества называются *полупроводниками*. Вещества с шириной запрещенной зоны более 4 - 5 эВ принято называть *изоляторами*.

Такое разделение является условным, поскольку нет строго количественного критерия для разделения веществ на полупроводники и изоляторы. В большей степени это зависит от области применения того или иного вещества. Так как настоящая работа посвящена изучению закономерностей фотокаталитических процессов, а в определении фотокатализа оговорена область электромагнитного излучения, поглощаемого веществами-фотокатализаторами, то для фотокатализаторов полупроводниками являются вещества, ширина запрещенной зоны которых соответствует ИК, видимой, и УФ областям. Как раз таким веществом и является диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ).



**Рис. 3.** Схематичное представление взаимного расположения зон проводимости и запрещенной зоны для проводников, полупроводников и диэлектриков.

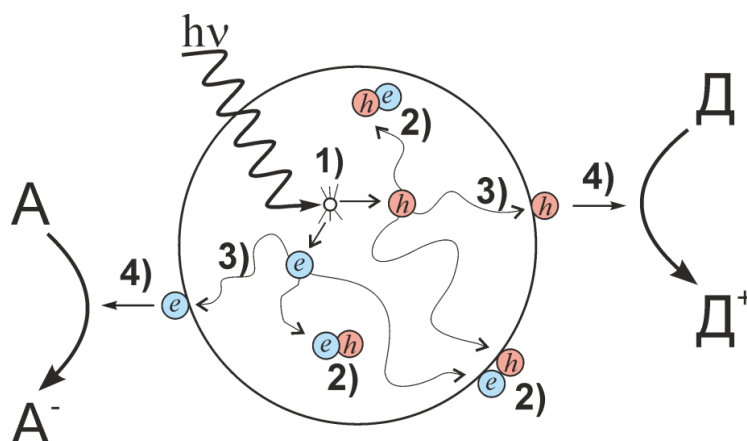
В природе диоксид титана встречается в виде трех минералов – рутила, брукита и анатаза. Кроме того, есть и несколько искусственно полученных модификаций. В работах [40–42] были получены метастабильные фазы, такие как  $\text{TiO}_2(\text{B})$  – диоксид титана типа бронзы (по аналогии с вольфрамовыми бронзами),  $\text{TiO}_2(\text{H})$  – диоксид титана со структурой голландита,  $\text{TiO}_2(\text{R})$  – диоксид титана с орторомбической структурой типа рамслеллита. Так же известно несколько фаз высокого давления:  $\text{TiO}_2(\text{II})$  со структурой  $\text{PbO}_2$  [43]; диоксид титана типа

бадделеита [44]; орторомбические фазы высокого давления – орторомбическая-I-типа и со структурой минерала котуннита [45,46];  $\text{TiO}_2$  со структурой флюорита [47] и со структурой  $\text{Fe}_2\text{P}$  [48]. Фазы высокого давления не устойчивы и в процессе декомпрессии превращаются в фазы, существующие при нормальном давлении или в аморфные фазы. В связи с этим область применения фаз высокого давления весьма ограничена.

Согласно расчетам и экспериментальным данным, наиболее термодинамически стабильной кристаллической модификацией диоксида титана является рутил. Однако, известно, что термодинамическая стабильность зависит также и от размеров кристаллов [49]. Было показано, что при больших размерах кристаллитов (более 35 нм) наиболее стабильной является фаза рутила. В области 11 – 35 нм более стабильным является брукит. Когда размеры кристаллитов меньше 11 нм – наиболее термодинамически стабильной кристаллической модификацией является анатаз.

Различные кристаллические модификации  $\text{TiO}_2$ , включая и фазы высокого давления, были рассмотрены в качестве фотокатализаторов. Так в работе Хиденобу Мурата (Hidenobu Murata) и др [50]. было показано, что  $\text{TiO}_2$  со структурой  $\alpha\text{-PbO}_2$  обладает большей фотокаталитической активностью в процессе выделения водорода по сравнению с фазами анатаза и рутила. Несмотря на это, ввиду специфики фаз высокого давления, в работах, посвященных исследованию фотокатализа, в основном используются анатаз и рутил. Если перейти от фотокаталитических процессов в целом к направлению фотокаталитического окисления, то в таких процессах в качестве фотокатализатора используют преимущественно диоксид титана анатазной кристаллической модификации, т.к. он обладает большей активностью [51].

Процессы, протекающие в объеме и на поверхности  $\text{TiO}_2$  и других полупроводниковых материалов при облучении светом, представлены на схеме (Рис. 4).



**Рис. 4.** Процессы, протекающие после облучения частицы диоксида титана УФ светом.

Основными процессами являются: 1) поглощение кванта света и образование носителей заряда; 2) рекомбинация носителей заряда; 3) миграция и захват носителей зарядов

поверхностными центрами; 4) межфазный перенос зарядов. Далее каждый из этапов будет рассмотрен подробнее.

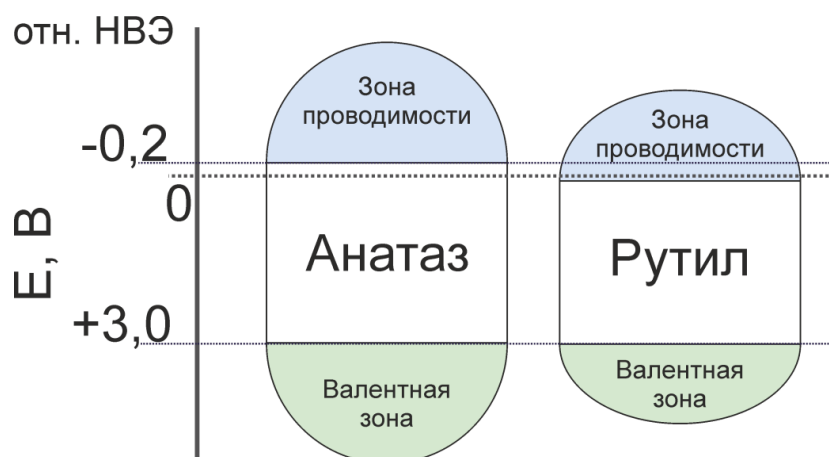
Диоксид титана является широкозонным полупроводником. Ширина запрещенной зоны для анатаза составляет 3,2 эВ [52]. Доставить энергию, необходимую для осуществления перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости, может квант света с длиной волны менее  $\sim 400$  нм. Есть разные оценки по глубине проникновения света УФ диапазона вглубь кристалла  $\text{TiO}_2$ . Так, в работе [53] говорится, что глубина проникновения УФ света составляет от 20 до 200 нм при длинах волн от 254 до 365 нм соответственно. Хагфельдт и Гретцель оценили глубину проникновения света с длиной волны 320 нм в 380 нм [54]. При поглощении УФ света происходит образование носителей заряда – электронов проводимости и дырок (электронных вакансий), известных также как электрон-дырочные пары. Характеристическое время образования электрон-дырочных пар является очень маленьким, порядка фемтосекунды.

После фотогенерации у свободных электронов и дырок есть два основных пути. В первом случае носители заряда рекомбинируют с выделением тепла или вторичного излучения (люминесценция) на центрах рекомбинации. Процессы рекомбинации могут происходить как в объеме частиц, так и на поверхности. В работе [55] исследовали корреляцию между площадью поверхности и скоростью рекомбинации зарядов в  $\text{TiO}_2$ . Было показано, что и для анатаза, и для рутила основной вклад в процессы рекомбинации вносит рекомбинация в объеме. Кроме того, было отмечено, что в отличие от анатаза, скорость рекомбинации для рутила больше, и она в меньшей степени зависит от интенсивности падающего излучения. Характеристическое время рекомбинации носителей заряда составляет микросекунды. В качестве центров рекомбинации в основном выступают дефекты кристаллической структуры.

Во втором случае свободные электрон и дырка мигрируют к поверхности частицы и захватываются поверхностными центрами. Эффективная масса ( $m^*$ ) электрона в рутиле  $m^* = 20m_e$ , а в анатазе  $m^* = m_e$  [56], где  $m_e$  – масса покоя электрона. Соответственно и подвижность электрона в анатазе существенно больше. Также в работе [56] были определены величины подвижности дырок. Подвижность дырок в анатазе оказалось в 40 раз больше чем в рутиле. В литературе можно найти и другие значения эффективных масс носителей заряда, однако все авторы сходятся в том, что значения эффективных масс, как электрона, так и дырки в анатазе меньше чем в рутиле, что также подтверждается теоретическими расчетами [57]. Захваченные электрон и дырка представляются вполне конкретными структурами на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Так полагают, что структура типа  $\text{Ti}^{4+}-\text{OH}^{*+}$  соответствует захваченной дырке, а  $\text{Ti}^{3+}-\text{OH}$  захваченному электрону. Характеристическое время захвата носителей заряда составляет пикосекунды.



Согласно работе [58], положение края валентной зоны для анатаза соответствует потенциалу дырки около +3,0 В относительно НВЭ, а положение края зоны проводимости соответствует потенциалу электрона примерно -0,2 В относительно нормального водородного электрода НВЭ (Рис. 5). Такие значения окислительно-восстановительного потенциала для свободных электрона и дырки делает их очень реакционноспособными частицами. Поэтому захваченные на поверхности электрон и дырка могут участвовать в различных окислительно-восстановительных процессах.



**Рис. 5.** Схематическое изображение энергетических диаграмм диоксида титана модификаций анатаз и рутил.

Время переноса дырки на донорный субстрат составляет наносекунды для органических субстратов и микросекунды для воды. Перенос электрона на акцептор (чаще всего молекулярный кислород) составляет микросекунды. Следует обратить внимание, что скорость переноса дырки на донор больше, чем электрона на акцептор, и сравнима со скоростью рекомбинации носителей заряда. Такое соотношение скоростей способствует протеканию химических превращений на поверхности диоксида титана, потому что снижается вклад процесса рекомбинации. Также, для высокой фотокаталитической активности важно не только преобладание скоростей межфазного переноса зарядов над скоростью рекомбинации, но и наличие обоих маршрутов превращения для фотовозбужденного электрона и дырки соответственно, в противном случае наблюдается явление фотокоррозии.

Так в работе [59] проводили окисление органического субстрата (донор) в инертной атмосфере, т.е. в отсутствие молекулярного кислорода – акцептора. Значительное изменение стехиометрического состава  $TiO_2$  и быстрая дезактивация фотокатализатора наблюдались в данном эксперименте. Однако, обработка дезактивированного образца кислородом приводила к восстановлению как стехиометрического состава, так и активности.

При более подробном рассмотрении процессов межфазного переноса можно выделить основные маршруты для захваченных электрона и дырки. Электрон, если позволяет потенциал зоны проводимости, в водных растворах может участвовать в следующих процессах:



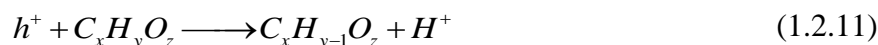
Канал исчезновения фотовозбужденных электронов, представленный в реакциях (1.2.1)-(1.2.3) является очень важным с практической точки зрения, так как позволяет запастись солнечную энергию в виде молекулярного водорода. Однако, данный процесс протекает со значительной скоростью только в отсутствии кислорода и требует создания специальных условий. Данному процессу посвящено множество работ [36], которые можно выделить в отдельное направление в области фотокатализа – фотокаталитическое разложение воды.

Поскольку настоящая работа посвящена фотокаталитическому окислению паров органических веществ, а такие процессы проводят в кислородсодержащей атмосфере, то рассмотрим маршрут, являющийся основным в данных условиях [60]:



При этом могут образовываться такие сильные окислители, как  $O^-$  и  $OH$  радикал, которые способны окислить практически любое органическое соединение [61].

Дырка, в свою очередь, может реагировать либо с водой, либо напрямую с адсорбированным органическим соединением:



В работе Носака и др. [62] наблюдали фосфоресценцию на длине волны 1270 нм, что является признаком образования синглетного кислорода [63]. Авторы предположили, что образование синглетного кислорода происходит при взаимодействии супероксид иона ( $O_2^-$ ) с фотовозбужденной дыркой. Известно, что синглетный кислород также является сильным окислителем и способен напрямую взаимодействовать с органическими молекулами. Согласно приведенной схеме, видно, что в результате процессов, происходящих с участием фотовозбужденных носителей заряда, в аэробных условиях и в присутствии паров воды на поверхности  $TiO_2$  образуются такие частицы как: супероксид ион ( $O_2^-$ ), перекись водорода

( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), синглетный кислород ( $^1\text{O}_2$ ) и гидроксил радикал ( $\cdot\text{OH}$ ). Совокупность таких частиц, обладающих высокой окислительной способностью, называют общим термином – «*активные формы кислорода*» [64].

В настоящее время большинство исследователей считают, что определяющую роль в процессах гетерогенного фотокаталитического окисления играют именно гидроксил-радикалы, а не прямое взаимодействие фотогенерированной дырки с органическим субстратом. Важно отметить, данное утверждение справедливо как для жидкофазных процессов, так и для процессов, протекающих в газовой фазе. Окисление субстратов непосредственно дыркой является определяющим только в сухой атмосфере [65]. Обычно максимум скорости в процессах фотокаталитического окисления органических веществ на диоксиде титана наблюдается при относительной влажности воздуха до 30% [66]. Увеличение скорости при увеличении влажности на начальном этапе связывают как раз с увеличением гидроксильного покрова  $\text{TiO}_2$  и, как следствие, увеличением вклада фотогенерированных гидроксил-радикалов в окисление адсорбированных молекул. При величине относительной влажности 20–30% наблюдается монослойное покрытие поверхности диоксида титана молекулами воды [67] и максимум скорости окисления. При дальнейшем увеличении влажности происходит полислойное покрытие поверхности катализатора и наблюдается снижение скорости реакции. Обычно это связывают с затруднениями в подведении реагентов и отведении продуктов реакции в результате образования полислойного покрытия воды.

Суммируя все вышесказанное, становится понятным, что под действием УФ света поверхность диоксида титана превращается в сильный окислитель, способный окислять практически любые органические соединения. Добавление к этому таких свойства диоксида титана, как стабильности, низкой стоимости и высокой инертности привело к тому, что он стал самым исследованным фотокатализатором. Однако, несмотря на это, исследования продолжаются и по сей день.

Современные исследования посвящены улучшению определенных свойств фотокатализаторов на основе диоксида титана. Так, одним из важных направлений является улучшение сорбционных характеристик фотокатализаторов [68]. Это связано с тем, что из-за низкой адсорбционной способности диоксида титана при низких концентрациях окисляемого субстрата наблюдаются низкие скорости фотоокисления. Кроме того, в ходе ФКО возможно выделение продуктов неполного окисления в газовую фазу. Опасность таких продуктов может превосходить опасность исходного субстрата, что неприемлемо для процессов очистки [69]. При газофазном окислении органических субстратов практически всегда наблюдается выделение угарного газа [70]. Для решения проблемы с низкой адсорбционной способностью по отношению к органическим веществам создают композитные материалы на основе

сорбентов. Примером таких катализаторов может служить диоксид титана, нанесенный на активированный уголь [71]. Для решения проблемы с выделением СО используют фотокатализаторы с нанесенными благородными металлами [72].

Другим важным недостатком является то, что  $TiO_2$  является широкозонным полупроводником и работает только под УФ светом, что ограничивает его применение под солнечным светом, в котором большая часть энергии излучения находится в видимом и ИК диапазонах.

### 1.3 Фотокатализ под действием видимого света

#### 1.3.1 Спектр солнечного света

Использование солнечной энергии является перспективным, так как время стабильного существования Солнца оценивается в несколько миллиардов лет и, следовательно, Солнце можно назвать практически «бесконечным» источником энергии, которая образуется в результате протекания термоядерной реакции:



Основная часть этой энергии выделяется в виде электромагнитного излучения, причем 99% энергии приходится на область от 100 – 4000 нм. В пути от Солнца до Земли часть энергии рассеивается. Плотность энергии солнечного излучения, достигающего атмосферы Земли, составляет примерно 1,361 кВт/м<sup>2</sup>, эта величина называется солнечной постоянной [73,74]. При прохождении атмосферного слоя и достижении поверхности земли солнечный спектр претерпевает значительные изменения. Прежде всего эти изменения связаны с поглощением инфракрасного излучения парами воды, поглощением ультрафиолетового излучения озоном и кислородом. Существенное влияние также оказывает рассеяние излучения находящимися в воздухе частицами пыли и аэрозолями. Очевидно, что чем большее расстояние до земной поверхности сквозь атмосферу преодолевает солнечное излучение, тем большие изменения претерпевает. Для определения влияния атмосферы на интенсивность солнечного излучения, было предложено использовать параметр, называемый «атмосферной массой» (AM) [75]. Атмосферная масса определяется по следующей формуле:

$$AM = \frac{y}{y_0} \times \frac{1}{\sin \theta} \quad (1.3.2)$$

где  $y$  – атмосферное давление,  $y_0$  – нормальное атмосферное давление,  $\theta$  – угол высоты Солнца над горизонтом (Рис. 6).

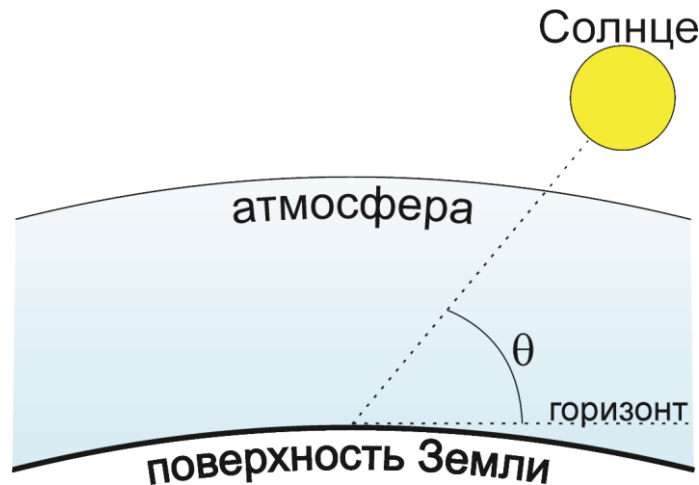
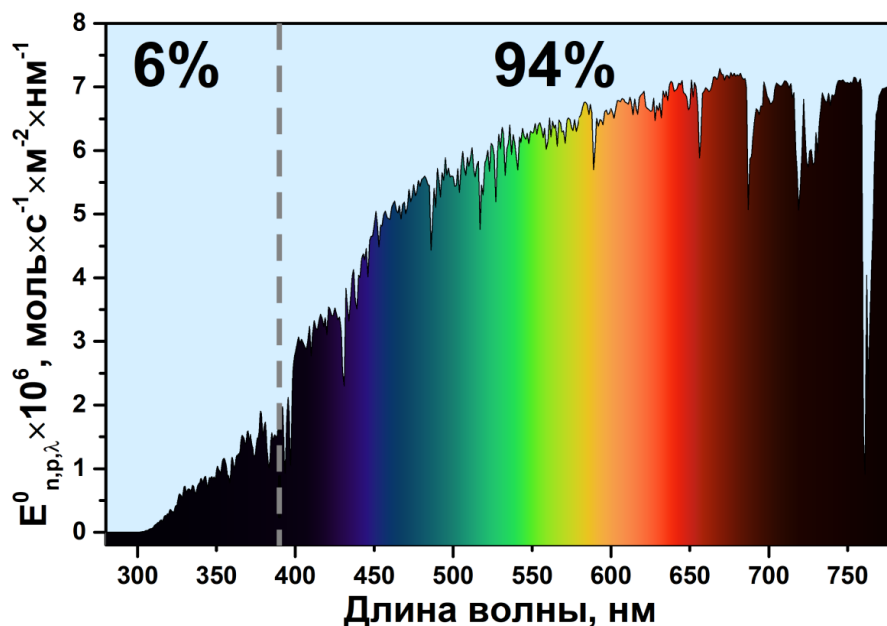


Рис. 6. Определение угла  $\theta$  для расчета атмосферной массы.

Обычно значения АМ предоставляются для нормального атмосферного давления, тогда значение АМ однозначно задает положение Солнца над горизонтом. Так, Солнцу в зените соответствует условие АМ 1. При удалении Солнца от зенита значение оптической атмосферной массы возрастает, так при  $\theta = 30^\circ$  выполняется условие АМ 2. Все эти значения были введены, в частности, для создания стандартов при работе с солнечным излучением. Так, для тестирования солнечных батарей, предназначенных для использования на космических аппаратах, используют излучение, соответствующее значению АМ 0. На Земле аттестацию солнечных элементов принято проводить согласно стандартам Международной Энергетической Комиссией [76]. Измерения параметров солнечных элементов проводят при спектре излучения, соответствующем АМ 1.5 ( $\theta = 41,81^\circ$ ) и интегральной плотности потока излучения  $1000 \text{ Вт/м}^2$  [77]. Действующий на территории Российской Федерации ГОСТ Р 56127-2014 регламентирует аналогичные условия [78].

Так как фотокаталитические технологии, в целом, также нацелены на использование солнечного света, то исследователям, работающим в данной области, следует ориентироваться на указанные стандарты.

Рассмотрим подробнее спектр наземного солнечного излучения стандарта АМ 1,5 (Рис. 7). Обычно спектр делят на три области – ультрафиолетовую (УФ), видимую (Вид) и инфракрасную (ИК). Видимое излучение – оптическое излучение, которое может непосредственно вызвать зрительное ощущение. Ультрафиолетовое излучение – оптическое излучение, у которого длины волн меньше длин волн видимого излучения. Соответственно инфракрасное излучение – оптическое излучение, у которого длины волн более длин волн видимого излучения. Не существует точных границ между этими областями. Обычно за нижний предел видимого излучения принимают диапазон от 360 до 400 нм, а за верхний предел – диапазон от 760 до 830 нм [79].



**Рис. 7.** Спектральная фотонная плотность облученности для стандартного спектра солнечного излучения AM 1,5 [80]

Если 780 нм взять за границу между ИК и Вид областями, то на свет ультрафиолетового и видимого диапазонов приходится больше половины энергии. В данном диапазоне (280–780 нм) на свет с длиной волн меньше 390 нм (УФ) приходится около 9,7% энергии, остальное приходится на свет видимой области. Если вспомнить принцип действия полупроводниковых фотокатализаторов, то понятно, что для протекания фотокаталитического процесса важно не количество принесенной светом энергии, а количество фотонов, обладающих необходимой энергией. Так как с уменьшением длины волны энергия фотона возрастает, то при представлении спектра солнечного излучения в виде зависимости количества фотонов от длины волны (спектральная фотонная плотность облучения) доля УФ света снижается до ~6%. Очевидно, что для более полного использования энергии солнечного света необходима разработка фотокатализаторов, восприимчивых к свету видимой области. Кроме того, в настоящее время в качестве бытовых осветительных приборов широко применяются светодиодные и люминесцентные лампы, основная часть спектра излучения которых приходится именно на излучение видимой области [81,82]. Поэтому при использовании в качестве фотокатализатора  $\text{TiO}_2$  возникает необходимость дополнительного УФ освещения.

Для создания фотокатализаторов, проявляющих активность под действием видимого света, особенно для процессов окисления, можно выделить два основных подхода. В первом случае ищут альтернативу  $\text{TiO}_2$ . Например, прибегают к использованию узкозонных полупроводников или комплексов металлов. Во втором случае усилия исследователей направлены на поиск способов смещения fotocувствительности катализаторов на основе  $\text{TiO}_2$  в видимую область. Второму подходу уделяется много внимания, ведь в УФ области, благодаря

совокупности качеств  $\text{TiO}_2$ , у него практически нет конкурентов, и расширение этих качеств на видимую область является очень привлекательной идеей.

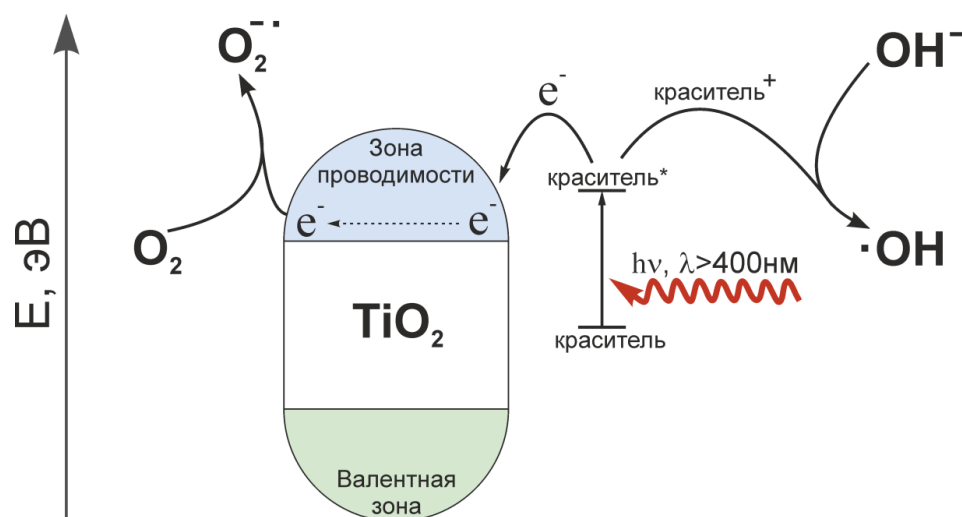
Для получения фотокатализаторов, активных под светом видимой области, на основе  $\text{TiO}_2$  используют несколько подходов:

1. Сенсibilизация органическими красителями
2. Модификация металлами
3. Модификация неметаллами
4. Модификация узкозонными полупроводниками
5. Получение дефектного  $\text{TiO}_2$

### 1.3.2 Сенсibilизация поверхности органическими красителями

Сенсibilизация  $\text{TiO}_2$  – один из эффективных методов модификации диоксида титана для проявления фотокаталитической активности в видимой области спектра [83]. Данный метод основан на нанесении на поверхность  $\text{TiO}_2$  веществ, способных поглощать свет в видимой области. Например, наносят органические красители, гуминовые кислоты и полиненасыщенные жирные кислоты [84].

При попадании квантов видимого света на поверхность такого модифицированного  $\text{TiO}_2$  происходит возбуждение фотосенсibilизатора и последующая передача электронов в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ . Согласно работе [85], этот переход выгоден, так как потенциал возбужденного фотосенсibilизатора более отрицателен, чем потенциал зоны проводимости  $\text{TiO}_2$ . Электрон, перешедший в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ , обладает характеристиками фотовозбужденного электрона и может реагировать с адсорбированным на поверхности кислородом с образованием супероксида ( $\text{O}_2^-$ ) и других активных форм кислорода. После передачи электрона фотосенсibilизатор превращается в карбокатион, который может далее взаимодействовать с  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием гидроксильного радикала. Оба типа частиц порождают дальнейшие реакции на поверхности фотокатализатора. Схематично процессы, протекающие на поверхности сенсibilизированного  $\text{TiO}_2$ , представлены на **Рис. 8**.



**Рис. 8.** Схематическое изображение процессов, протекающих на поверхности сенсibilизированного  $\text{TiO}_2$

Однако в таких системах красители, играющие роль фотосенсибилизатора, как правило, термически и/или фотохимически нестабильны [86–90]. Так, нанесенные фотосенсибилизаторы легко десорбируются и сами разрушаются на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Ввиду этих факторов сенсibilизированные катализаторы не получили широкого распространения в процессах фотокаталитического окисления.

Еще один подход к созданию фотокатализаторов, активных под видимым светом - изменение зонной структуры  $\text{TiO}_2$ . Уменьшить ширину запрещенной зоны для того, чтобы сместить спектр действия полупроводника в видимую область можно поднятием положения валентной зоны и опусканием положения зоны проводимости на шкале энергии. Согласно теории, модификация  $\text{TiO}_2$  неметаллами, менее электроотрицательными, чем кислород, должна повышать положение валентной зоны, в то время как модификация металлами с электроотрицательностью большей, чем у титана, должна понижать положение зоны проводимости [91].

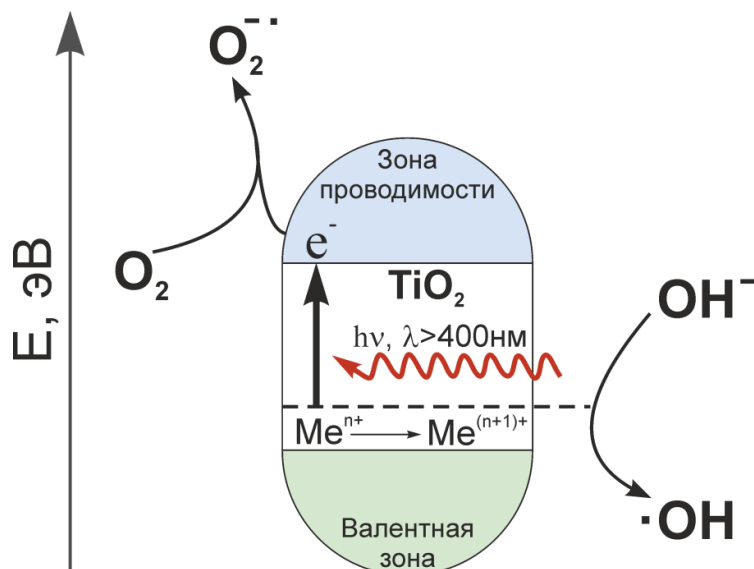
### 1.3.3 Модификация металлами

Металлы в составе катализатора могут быть как в виде катионов, так и непосредственно в виде металлических частиц. Чаще всего для включения катионов металлов в структуру катализатора добавляют соответствующий модификатор в реакционную среду во время роста первичных частиц  $\text{TiO}_2$  [92]. Также есть работы, в которых проводят модификацию уже синтезированного  $\text{TiO}_2$  [93,94]. В качестве модификаторов были исследованы катионы многих металлов, таких как  $\text{Fe}^{3+}$  [95,96],  $\text{Cr}^{3+}$  [97],  $\text{Ru}^{2+}$  [98,99],  $\text{Ce}^{4+}$  [100,101],  $\text{La}^{3+}$  [102–104],  $\text{V}^{5+}$  [105–107] и др.

В работе [108] провели сравнение влияние ионов 21 металла на фотокаталитическую активность  $\text{TiO}_2$  в реакциях окисления хлороформа и восстановления тетрахлорметана. Во всех работах отмечают положительное влияние модификации катионами металлов на активность



TiO<sub>2</sub>. Увеличение фотокаталитической активности таких катализаторов связывают с увеличением времени жизни электрон-дырочной пары за счет лучшего разделения носителей заряда. Кроме того, при внедрении примесей в структуру TiO<sub>2</sub> образуются дополнительные уровни в его запрещенной зоне, что как раз и приводит к появлению активности под действием видимого света (Рис. 9).



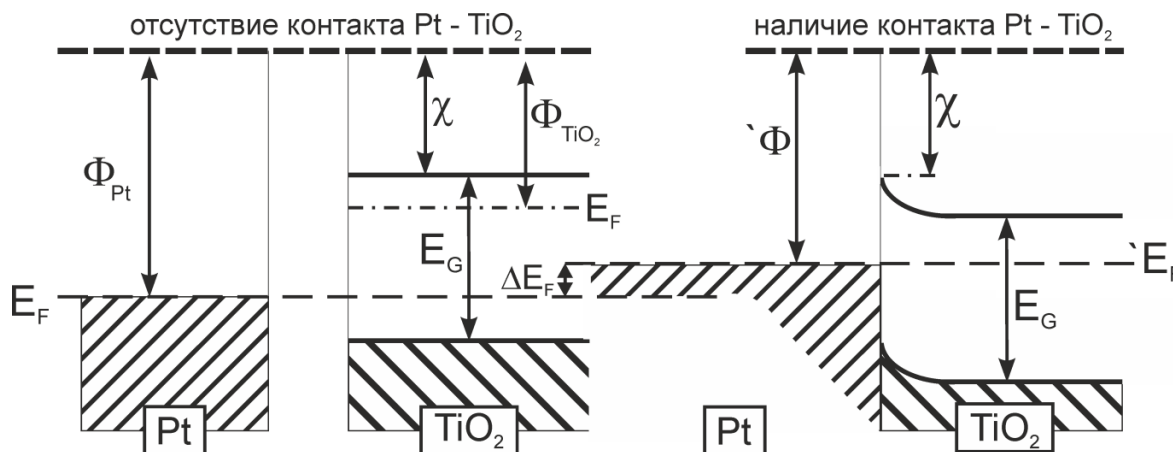
**Рис. 9.** Схематическое изображение процессов на TiO<sub>2</sub>, модифицированном катионами металлов.

Многие авторы отмечают, что имеет место оптимальное содержание катионных примесей в TiO<sub>2</sub>. Внедрение большего количества примесей приводит к появлению множества дефектов в кристаллической структуре TiO<sub>2</sub>, а как отмечалось в предыдущем разделе, именно дефекты кристаллической решетки являются основными центрами рекомбинации носителей заряда. Помимо дефектов кристаллической решетки, сами катионы при большом содержании выступают в роли центров рекомбинации.

Снижение вклада канала рекомбинации носителей заряда (электронов и дырок) – важная задача для увеличения квантовой эффективности фотокаталитических процессов. Действительно, образующиеся в процессе облучения полупроводника электроны и дырки должны выйти из объема частицы на поверхность и вступить в реакцию с адсорбированными веществами до рекомбинации.

Для увеличения времени жизни фотогенерированных зарядов исследователи пытаются пространственно разделить фотовозбужденные электроны и дырки. Разделение может быть достигнуто различными способами [109]. Одним из распространенных способов является нанесение на поверхность TiO<sub>2</sub> металлов в нулевой степени окисления. В основном используются благородные металлы из ряда: Ru, Rh, Pt, Pd, Au, Ag и другие. Многими исследователями было отмечено, что нанесение платины на поверхность TiO<sub>2</sub> увеличивает степень разделения зарядов и усиливает адсорбцию органических соединений [110–112].

Часто при исследовании фотокаталитических свойств  $\text{TiO}_2$ , модифицированного платиной и другими металлами, проводят рассуждения в терминах из области физики. Согласно такому подходу, на границе фазы металл/полупроводник возникает обедненный электронами слой за счет образования барьера Шоттки, что приводит к изгибу энергетических зон полупроводника (Рис. 10) [110].



**Рис. 10.** Энергетическая диаграмма зон платины и диоксида титана под облучением УФ света до и после контакта [113].  $E_G$  и  $\chi$  - ширина запрещённой зоны и сродство к электрону  $\text{TiO}_2$  соответственно.  $\Phi$  - работа выхода электронов.  $E_F$  - уровень Ферми,  $\Delta E_F$  - его изменение в результате контакта.

Для возникновения барьера Шоттки при контакте металла с полупроводником n-типа необходимо, чтобы работа выхода из металла была больше работы выхода из полупроводника. Это условие выполняется для Pt и  $\text{TiO}_2$ , работа выхода для которых оценивается в 5,36 эВ и 4,6 эВ соответственно [113]. При их контакте за счет разницы в работе выхода возникают токи термоэлектронной эмиссии. При этом электроны с  $\text{TiO}_2$  переходят на Pt до тех пор, пока положение их уровней Ферми не сравняется ( $E_F$ ). В результате Pt приобретает отрицательный заряд, а  $\text{TiO}_2$  положительный. При таком пространственном разделении электронов и дырок вероятность рекомбинации электронно-дырочной пары после фотогенерации снижается, а значит, может возрасти фотокаталитическая активность.

Отметим, что согласно Гершперу [114], скорость реакции фотоокисления органических соединений определяется скоростью переноса электронов на  $\text{O}_2$ , адсорбированный на поверхности фотокатализатора. А модификация  $\text{TiO}_2$  благородными металлами, и в частности платиной, приводит к улучшению процессов переноса электрона, что положительно сказывается на фотокаталитической активности [115,116]. Однако, как и в случае модификации  $\text{TiO}_2$  катионами металлов, есть некий оптимум по содержанию металла, при котором наблюдается максимум активности [117]. При дальнейшем увеличении содержания нанесенного металла наблюдается снижение активности. Такое отрицательное влияние обычно связывают с несколькими факторами: большое количество металла на поверхности может

экранировать  $\text{TiO}_2$  от возбуждающего света, частое расположение частиц и особо крупные частицы способствуют процессам рекомбинации [112].

Следует отметить, что рассмотренная модификация поверхности  $\text{TiO}_2$  металлами в нулевой степени окисления приводит к увеличению фотокаталитической активности, но не меняет области спектра, в которой фотокатализатор активен. Однако есть металлы, при нанесении которых на поверхность  $\text{TiO}_2$  наблюдаются не только эффекты, описанные ранее, но и появляется активность под светом видимой области благодаря явлению локализованного поверхностного плазмонного резонанса (далее плазмонный резонанс).

Плазмонный резонанс является уникальным оптическим свойством наноразмерных частиц благородных металлов, возникающим в результате коллективного колебания электронного газа при взаимодействии с падающим светом [118]. Наиболее характерно явление плазмонного резонанса для наноразмерных частиц  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Au}$  и других благородных металлов. Среди благородных металлов золото является наиболее исследованным. Наночастицы золота использовались для различных целей, начиная от оптики и электрохимии до экологического машиностроения, из-за их стабильности, нетоксичности и биосовместимости. Именно на золоте были показаны многие эффекты, характерные для наноразмерных частиц металла на поверхности  $\text{TiO}_2$ .

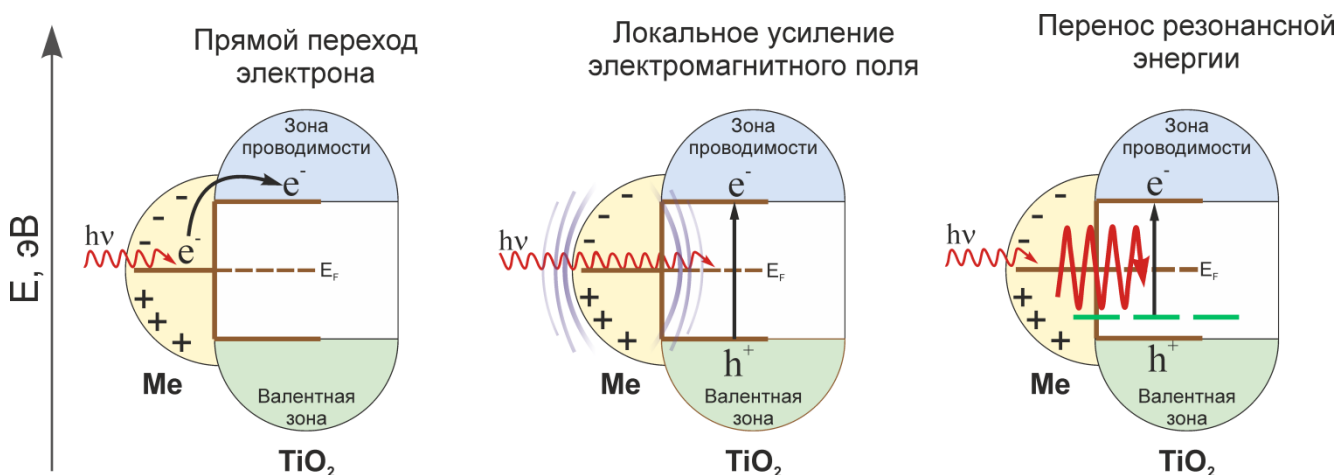
В работе [119] показали, что как и в случае  $\text{Pt}$  при возбуждении  $\text{TiO}_2$  УФ светом происходит перенос электрона на металлическую частицу. Для этого суспензию  $\text{TiO}_2$  в обескислороженной смеси этанола и толуола облучали УФ светом. Такое облучение приводило к накоплению возбужденных электронов, что подтверждалось появлением поглощения с максимумом  $\sim 675$  нм, этанол служил в качестве ловушки для дырок. После облучения, суспензию  $\text{TiO}_2$  с накопленными электронами приводили в контакт с обескислороженной суспензией золота, что приводило к исчезновению поглощения в области 675 нм. Также в ходе работы авторами было отмечено влияние размера частиц  $\text{Au}$  на сдвиг уровня Ферми. Ковальска и др. [120] показали, что  $\text{TiO}_2$  с нанесенным наноразмерным золотом, для которого характерно наличие плазмонного резонанса, проявляет активность и под светом видимой области. Кроме того, в этой работе авторы исследовали активность образца  $\text{Au/TiO}_2$  в реакции фотокаталитического окисления раствора изопропанола в зависимости от длины волны падающего света. Было обнаружено, что спектр действия повторяет форму спектра диффузного отражения катализатора в видимой области.

Следует отметить, что поглощение  $\text{Au/TiO}_2$  в видимой области относят к плазмонному резонансу наноразмерных частиц золота, что позволяет говорить о протекании фотопроцесса именно за счет наличия золота. Кроме того, авторы обнаружили значительное влияние текстурных характеристик  $\text{TiO}_2$  на фотокаталитическую активность  $\text{Au/TiO}_2$ , в результате чего

авторы предположили возможность переноса электрона с золота на  $\text{TiO}_2$ . Перенос электрона с золота с возбужденным плазмоном был показан в работе [121]. При облучении светом в видимой области обескислороженной водно-спиртовой суспензии  $\text{Au/TiO}_2$  авторы наблюдали появление поглощения в области 680 нм, что было отнесено к электронам в зоне проводимости  $\text{TiO}_2$ . Прямой перенос электрона с частиц золота на  $\text{TiO}_2$  при помощи фемтосекундной спектроскопии промежуточного поглощения наблюдали в работе [122]. После возбуждения плазмонного резонанса на частицах золота импульсом лазера с длиной волны 550 нм и временем импульса  $\sim 150$  фс авторы наблюдали поглощение в области 3500 нм, что соответствует переносу электронов в зону проводимости  $\text{TiO}_2$  [123].

В работе [124] авторы выделяют четыре случая взаимодействия металлических наночастиц с полупроводниками. Первый случай – перенос электрона из зоны проводимости полупроводника на металлическую частицу в результате образования барьера Шоттки. Для такого переноса необходимо наличие электронов в зоне проводимости полупроводника, а следовательно, такой переход возможен только при поглощении квантов света с энергией больше ширины запрещенной зоны полупроводника, что в случае  $\text{TiO}_2$  соответствует свету в УФ области.

Оставшиеся три случая относятся к взаимодействию, протекающему на границе раздела наноразмерный металл/полупроводник при первичном возбуждении плазмонного резонанса на металлических частицах (**Рис. 11**).



**Рис. 11.** Влияние плазмонного резонанса на механизмы разделения заряда на границе раздела наноразмерный металл/полупроводник.

Авторы выделяют три возможных механизма влияния поверхностного плазмонного резонанса на полупроводниковую подложку:

1. Прямой переход электрона из металлической частицы с возбужденным плазмонным резонансом на полупроводник.
2. Локальное усиление электромагнитного поля. Данный механизм способствует локальной генерации и лучшему разделению носителей зарядов. Действие данного механизма

распространяется только на случай, когда энергия квантов поглощенного света превышает ширину запрещенной зоны полупроводника.

3. Перенос резонансной энергии. При затухании плазмонного резонанса энергия может без излучения перейти в полупроводник с последующим возбуждением электрон-дырочной пары. Авторы утверждают, что в случае безызлучательного переноса энергия, необходимая для возбуждения электрон дырочной пары, может быть меньше ширины запрещенной зоны полупроводника. Происходит данный процесс аналогично процессу Фёрстеровского переноса энергии за счет диполь-дипольного взаимодействия.

В целом, можно сказать, что модификация полупроводников наночастицами металлов, для которых характерно явление плазмонного резонанса, приводит к двум эффектам:

1. как и в случае модификации другими металлами, происходит более эффективное разделение носителей заряда;
2. появляется активность в более длинноволновой области электромагнитного излучения за счет сенсбилизации.

Стоит отметить, что явление плазмонного резонанса было обнаружено и для соединений отличных от металлов [125–128].

#### 1.3.4 Модификация неметаллами

Наибольшее распространение в качестве модификатора неметаллической природы получил азот [129]. Также есть работы по модификации  $\text{TiO}_2$  следующими р-элементами: В, С, S, F и другие.

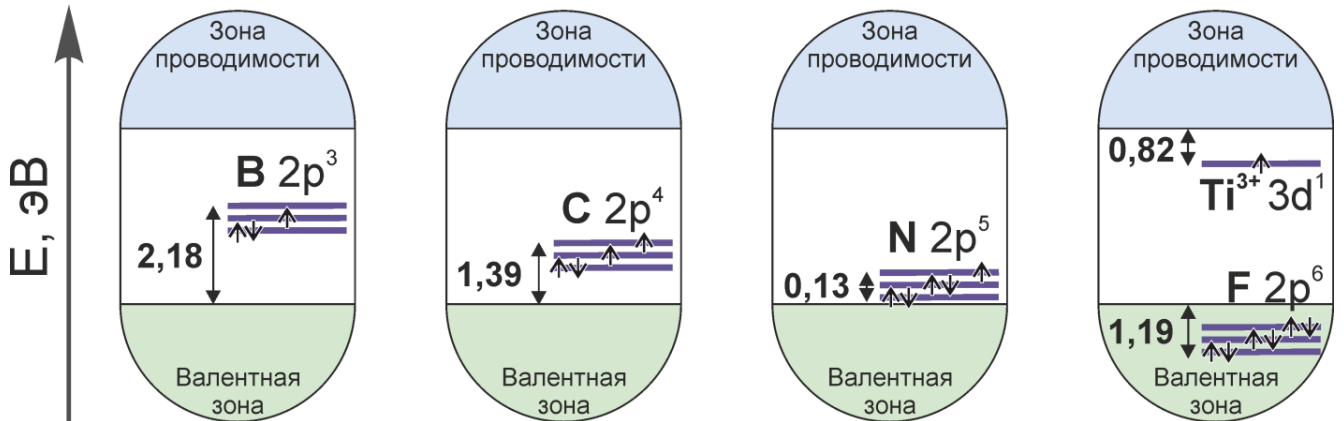
Фотокаталитическая активность под действием видимого света, проявляемая  $\text{TiO}_2$  модифицированным неметаллами, по своей природе схожа с фотоактивностью, возникающей при модификации катионами металлов. Как и в случае с металлами, модификация неметаллами приводит к изменению зонной структуры фотокатализатора. В частности, могут образовываться дополнительные уровни, расположенные в запрещенной зоне  $\text{TiO}_2$ , что и приводит к появлению активности под действием света в видимой области. Причем для одного и того же элемента положение дополнительных уровней может различаться. Причина такого явления связана с тем, что примесный элемент может быть внедрен в структуру полупроводника различным способом.

Выделяют два основных типа внедрения неметаллов в структуру полупроводника – в первом случае атом-модификатор замещает атом-хозяин в узлах кристаллической решетки, во втором случае модификатор встраивается в междоузельное пространство полупроводника.

В работе [130] теория функционала плотности была использована для проведения теоретических расчетов и анализа энергетического строения  $\text{TiO}_2$ , модифицированного р-элементами второго периода. Было рассмотрено влияние на электронную структуру  $\text{TiO}_2$

внедрения примесей В, С, N и F. Причем были рассмотрены случаи как замещения атомов кислорода решетки, так и внедрение примесных атомов в междоузельное пространство.

Согласно полученным результатам, замещение атомов кислорода в решетке  $\text{TiO}_2$  атомами N, С и В приводит к двум основным эффектам: валентная зона обедняется электронами и появляются примесные уровни, положение которых коррелирует с порядковым номером атома заместителя. Было показано, что чем ниже атомный номер 2p элемента, тем выше относительно валентной зоны лежит примесный уровень (Рис. 12).



**Рис. 12.** Зонная структура  $\text{TiO}_2$  при модификации путем замещения атомов кислорода на атомы В, С, N и F в узлах кристаллической решетки.

Так модификация азотом приводит к образованию одной электронной вакансии и появлению примесного уровня, расположенного на 0,13 эВ выше валентной зоны  $\text{TiO}_2$ . В случае углерода и бора количество электронных вакансий две и три соответственно, а примесные уровни располагаются на 1,39 и 2,18 эВ выше валентной зоны  $\text{TiO}_2$ . В отличие от N, С и В, фтор при замещении кислорода вносит один дополнительный электрон и образует дополнительный уровень, находящийся ниже края валентной зоны  $\text{TiO}_2$  на 1,19 эВ. Согласно расчетам, дополнительный по отношению к кислороду электрон фтора переходит на 3d орбиталь титана, что приводит к образованию  $\text{Ti}^{3+}$ . Энергетический уровень, соответствующий  $\text{Ti}^{3+}$  располагается на 0,8 эВ ниже зоны проводимости  $\text{TiO}_2$  и соответственно лежит в запрещенной зоне. Данные расчеты подкрепляются экспериментальными данными.

В работах [131–134] показано появление поглощения в видимой области при модификации  $\text{TiO}_2$  азотом. Поглощение в видимой области наблюдается также при модификации бором [135,136] и углеродом [137]. Методом электронного парамагнитного резонанса было подтверждено, что в случае модификацией азотом неспаренный электрон локализуется на примесном азоте и не смешивается с валентной зоной  $\text{TiO}_2$ , которая образована преимущественно 2p-орбиталями кислорода [138]. В случае модификацией фтором методом ЭПР показано образование  $\text{Ti}^{3+}$  [139].

Из-за небольших размеров В, С и N относительно кислорода данные элементы могут диффундировать в структуру полупроводника и встраиваться в междоузельное пространство. При таком внедрении сильное влияние оказывает донорная способность модификатора. Если в качестве модификатора выступает бор, то он может отдать все три электрона. При этом образуется  $\text{B}^{3+}$  и три  $\text{Ti}^{3+}$ , что можно описать как образование частицы бората титана. В результате появляются следующие изменения в зонной структуре  $\text{TiO}_2$ : появление трех уровней, соответствующих частицам  $\text{Ti}^{3+}$  (на 0,8–1,2 эВ ниже зоны проводимости), а также трех уровней соответствующих связывающим В-О орбиталям, расположенным ниже зоны проводимости (Рис. 13).

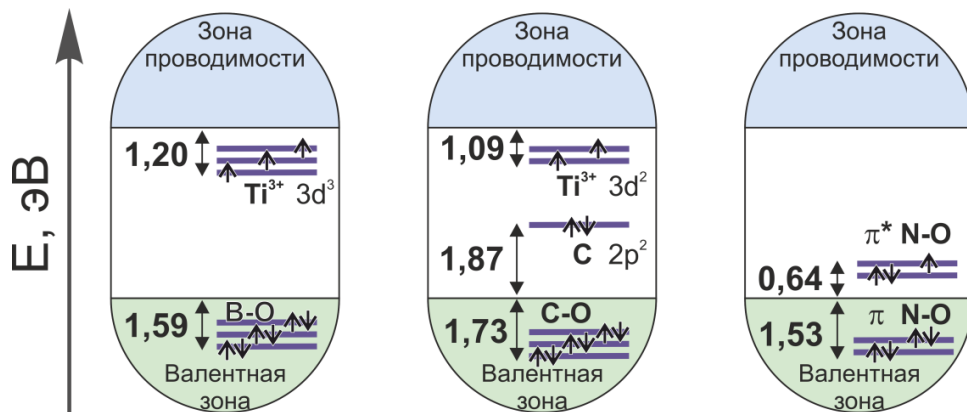


Рис. 13. Зонная структура  $\text{TiO}_2$  при междоузельной модификации атомами В, С и N.

Углерод является более электроотрицательным элементом, чем бор, поэтому при его встраивании в междоузельное пространство  $\text{TiO}_2$  углерод отдает только 2 электрона, что соответственно приводит к образованию двух частиц  $\text{Ti}^{3+}$ . Согласно оптимизированной геометрии координация междоузельного углерода является тетрагональной. Три позиции относятся к С-О связям, электронные состояния которых находятся ниже валентной зоны  $\text{TiO}_2$ , последняя позиция относится к неподелённой паре углерода. Согласно расчётам, уровень энергии электронов неподелённой пары в зонной структуре  $\text{TiO}_2$  находится внутри запрещённой зоны на 1,87 эВ выше верхнего края валентной зоны (Рис. 13). При внедрении азота в междоузельное пространство происходит его координация только с одним атомом кислорода. Взаимодействие является достаточно сильным и происходит «выдавливание» кислорода со своего места. В целом, такой процесс можно описать как формирование NO на месте кислорода. Соответственно, в зонной структуре  $\text{TiO}_2$  появляются уровни энергии соответствующие  $\pi$  и  $\pi^*$  молекулярным орбиталям NO [138]. Разрыхляющие орбитали лежат на 0,64 эВ выше валентной зоны  $\text{TiO}_2$ , что и приводит к появлению поглощения света в видимой области. Связывающие орбитали лежат ниже валентной зоны  $\text{TiO}_2$  и не влияют на поглощение света в видимой области.

Отдельно следует выделить модификацию фтором. Так как фтор более электроотрицательный, чем кислород, его внедрение не вносит дополнительных уровней в зонную структуру  $\text{TiO}_2$  и не способствует поглощению света в видимой области, хотя, на самом деле, небольшое поглощение может наблюдаться за счет образования кислородных вакансий [140,141]. Однако модификация фтором способствует приобретению других «полезных» качеств  $\text{TiO}_2$ , что часто и применяется в фотокатализе.

Фторирование поверхности  $\text{TiO}_2$  приводит к тому, что значение точки нулевого заряда поверхности смещается в сторону более низких значений pH, что меняет адсорбционные характеристики  $\text{TiO}_2$  [142]. В целом, фтор на поверхности может приводить как к росту фотокаталитической активности в реакция окисления, так и к ее снижению. Многие авторы связывают такой эффект с механизмом реакции. Так, в реакциях окисления, которые протекают преимущественно через образование гидроксил радикалов, наблюдается рост активности. Примером может послужить фотокаталитическое окисление фенола [143,144]. В случае, если процесс фотокаталитического окисления протекает преимущественно через взаимодействие субстрата непосредственно с фотогенерированной дыркой, то модификация фтором будет приводить к снижению активности.

Например, в работах [145,146] авторы исследовали фотокаталитическое окисление муравьиной кислоты и дихлорацетата натрия. Модификация фотокатализатора приводила к снижению активности в обоих случаях. Из-за большой электроотрицательности преимущественно F выступает в качестве центров захвата фотогенерированных электронов. При захвате электрона фтором затрудняется его дальнейший перенос на акцептор [145,146], что является негативным эффектом модификации фтором, в то же время увеличивается время жизни захваченного электрона и снижается скорость рекомбинации, что является положительным эффектом [147]. Также известно, что модификация фтором ингибирует процесс перехода анатаза в рутил. Добавление фтора во время синтеза  $\text{TiO}_2$  приводит к повышению кристалличности получаемого  $\text{TiO}_2$  и снижению дефектности в объеме кристаллов, что в свою очередь снижает скорость рекомбинации фотогенерированных носителей заряда [148–150]. Если включить HF в синтез  $\text{TiO}_2$  в неравновесных условиях, то можно получить кристаллы  $\text{TiO}_2$  с большим вкладом метастабильной грани (001) [151,152], что приводит к увеличению фотокаталитической активности в процессах окисления органических соединений и фоторазложения воды относительно образцов с малым вкладом грани (001).

Эффективной является совместная модификация  $\text{TiO}_2$  фтором и азотом. Как говорилось ранее, модификация азотом приводит к обеднению валентной зоны  $\text{TiO}_2$  на один электрон, а в случае фтора наоборот становится на один электрон больше. Соответственно, при совместной модификации происходит частичная компенсация влияний N и F. Снижается количество



дефектов, увеличивается кристалличность и количество внедряемого азота, что в свою очередь приводит к увеличению количества поглощаемого света в видимой области и повышению эффективности разделения зарядов [153–156].

Помимо модификации  $\text{TiO}_2$  p-элементами второго периода, описаны модификации кремнием [157,158], фосфором [159,160] и серой [161–163]. Основным эффектом от модификации Si является увеличение подвижности электронов и лучшее разделение фотогенерированных носителей заряда. Также отмечают незначительный сдвиг края поглощения  $\text{TiO}_2$  в длинноволновую область при небольших количествах Si.

В отличие от ранее рассмотренных модификаторов неметаллической природы, при модификации фосфором происходит замещение ионов Ti в кристаллической решётке  $\text{TiO}_2$ . Методом РФЭС было показано, что при модификации фосфором ионы  $\text{P}^{5+}$  замещают  $\text{Ti}^{4+}$  с образованием фрагментов Ti–O–P. Модификация фосфором приводит к поглощению света видимой области и согласно данным ЭПР улучшению разделения носителей заряда. Кроме того, было отмечено, что введение фосфора приводит к уменьшению размера частиц фотокатализатора и улучшает стабильность фазы анатаза при высоких температурах.

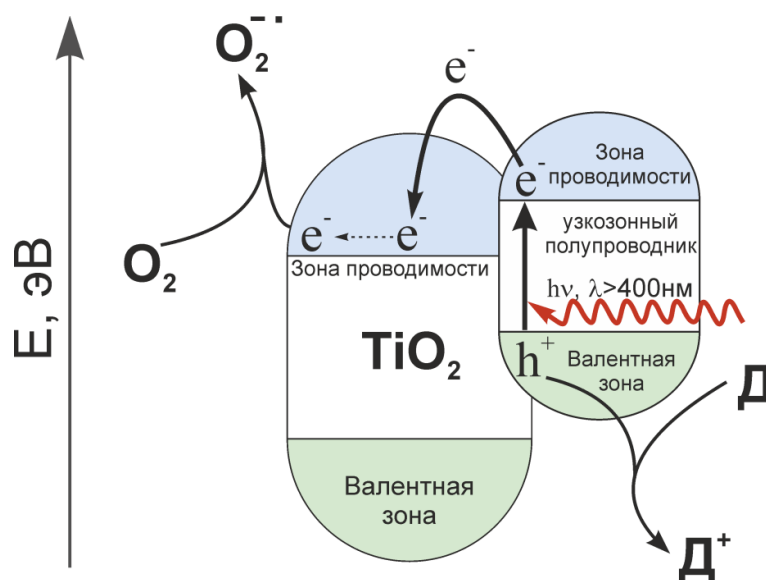
Модификация серой также приводит к ингибированию процесса перехода анатаза в рутил и появлению активности под действием видимого света. Однако нет однозначного мнения о форме нахождения серы в составе полупроводника. Многие авторы предполагают, что сера в форме  $\text{S}^{2-}$  обладает большим радиусом, и ее внедрение в кристаллическую решётку  $\text{TiO}_2$  является затруднительным [164]. Согласно многим работам, сера в  $\text{TiO}_2$  находится преимущественно в состоянии  $\text{S}^{6+}$ . Хан и др. [163] исследовали фотокаталитическую активность пленок  $\text{TiO}_2$ , модифицированных серой в процессах очистки воды. В качестве источника серы использовали  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Полученные пленки были всесторонне охарактеризованы набором физических методов: спектроскопией диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой областях, рентгенофазовым анализом, просвечивающей электронной микроскопией, атомно-силовой микроскопией, ИК спектроскопией комбинационного рассеяния, инфракрасной спектроскопией, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, электронным парамагнитным резонансом. В результате авторы пришли к выводу, что основная форма серы ответственная за активность под светом в видимой области –  $\text{S}^{2-}$ . А сера в виде  $\text{S}^{6+}$  и  $\text{S}^{4+}$  относится к поверхностным формам.

### 1.3.5 Модификация полупроводниками с меньшей шириной запрещенной зоны

В отдельное направление можно выделить разработку композиционных катализаторов на основе полупроводников с различными величинами ширины запрещенной зоны. Комбинируя несколько полупроводников с известными положениями валентной зоны и зоны проводимости,

можно увеличить время жизни носителей заряда в результате пространственного разделения за счет гетеропереходов, путем управления зонной структурой фотокатализатора.

Для модификации  $\text{TiO}_2$  важно, чтобы потенциал зоны проводимости нанесенного полупроводника был более отрицательным, а потенциал валентной зоны менее положительным, чем соответствующие потенциалы у  $\text{TiO}_2$ . Это связано с тем, что  $\text{TiO}_2$  является полупроводником n-типа и за счет большей подвижности электрона происходит более эффективное разделение заряда. При облучении таких фотокатализаторов видимым светом происходит образование электрон-дырочной пары в узкозонном полупроводнике. Так как потенциал зоны проводимости  $\text{TiO}_2$  ниже, то происходит перенос электрона с узкозонного полупроводника на диоксид титана. Процессы, протекающие на  $\text{TiO}_2$ , модифицированном полупроводниками, изображены на **Рис. 14**.



**Рис. 14.** Схематическое изображение процессов, идущих на  $\text{TiO}_2$  модифицированном полупроводником с меньшей шириной запрещенной зоны.

Тем не менее, у этого способа есть очевидный минус – снижение окислительного потенциала фотогенерированных дырок. В работе [165] исследовали механизм действия фотокатализатора  $\text{CdS}/\text{TiO}_2$  в процессе окисления метиленового синего под действием видимого света. Основываясь на полученных результатах, авторы предположили, что основной маршрут окисления – взаимодействие метиленового синего с активными формами кислорода. Причем согласно механизму, предложенному авторами, образование активных форм кислорода происходит на поверхности  $\text{TiO}_2$  при взаимодействии молекулярного кислорода с электроном, перенесенным на  $\text{TiO}_2$  с возбужденного  $\text{CdS}$ . Авторы отмечают, что потенциала дырки в валентной зоне  $\text{CdS}$  не достаточно для окисления гидроксильной группы и образования гидроксил радикала, в результате чего может происходить накопление положительного заряда на частицах  $\text{CdS}$  и их фотокоррозия.

Важность наличия канала для убыли дырок в узкозонных полупроводниках подчеркивают и другие исследователи [166–168]. В работе [167] авторы показали, что при фотокаталитическом окислении бензойной кислоты под действием света в видимой области катализатор  $\text{CdS/TiO}_2$  не активен. В случае окисления 4-гидроксобензойной кислоты катализатор проявляет хорошую активность. Такое поведение фотокатализатора авторы связывают с отсутствием маршрута превращения для дырок в случае бензойной кислоты, так как она не сорбируется на поверхность катализатора. В результате в такой системе идут два процесса – рекомбинация и фотокоррозия. В случае 4-гидроксобензойной кислоты происходит прямое взаимодействие дырки с субстратом. В данном случае благодаря наличию каналов убыли как электронов так и дырок успешно протекает целевая реакция.

Интересно отметить, что гетеропереходы могут происходить и между различными полиморфными модификациями одного соединения, в частности между рутилом и анатазом [169]. Именно этим эффектом многие авторы объясняют высокую активность, пожалуй, самого известного коммерческого фотокатализатора на основе диоксида титана - AEROXIDE  $\text{TiO}_2$  Degussa P 25 (Evonic Industries, Германия). Данный катализатор представляет собой смесь 20% рутила и 80% анатаза, следовательно, возможно пространственное разделение фотовозбужденных носителей заряда и, как следствие, увеличение времени жизни носителей заряда и фотокаталитической активности.

### 1.3.6 Получение дефектного $\text{TiO}_2$

В последнее время много внимания привлекает создание дефектного  $\text{TiO}_2$  [170]. При создании дефектов кристаллической решетки  $\text{TiO}_2$  приобретает окрас. Так различные, авторы синтезировали образцы, имеющие желтый, синий, серый и даже черный цвет. Появление окраски означает поглощение света в видимой области. Синтез и исследование темно-окрашенных образцов приобрели большую популярность, что привело к появлению нарицательного названия таких образцов – «черный  $\text{TiO}_2$ ». Этот термин объединяет множество материалов на основе  $\text{TiO}_2$ , обладающих хорошим поглощением света в УФ, видимом и ближнем ИК диапазонах. Несмотря на то, что такие материалы готовятся различными методами, имеют неодинаковый состав и свойства, можно выделить общие черты: неупорядоченный поверхностный слой, наличие  $\text{Ti}^{3+}$ , кислородных вакансий, а так же групп  $\text{Ti-OH}$  и  $\text{TiH}$ . Опираясь на наличие данных дефектов, авторы объясняют сужение запрещенной области и появление поглощения света в видимой области. Практически всю совокупность материалов, относящихся к черному диоксиду титана, можно описать общей формулой  $\text{TiO}_{2-x}$ .

Существуют различные способы получения черного  $\text{TiO}_2$ , одним из основных является обработка водородом при высоком давлении. В работе [171] авторы выдерживали диоксид титана анатазной модификации в атмосфере водорода при давлении 20 бар и температуре

200 °С в течение пяти дней. В результате, согласно данным ПЭМВР, были получены структуры типа ядро-оболочка. РФА анализ показал наличие только фазы анатаза. Известно, что фазы диоксида титана можно идентифицировать ИК спектроскопией комбинационного рассеяния. При сравнении результаты ИК спектроскопии комбинационного рассеяния до/после обработки исходного  $\text{TiO}_2$  было показано, что исходно поверхность была представлена фазой анатаза. После обработки поверхность становится разупорядоченной. Согласно данным РФЭС области  $\text{O}1s$ , обработка исходного  $\text{TiO}_2$  приводит к появлению нового пика на 530,9 эВ, который авторы относят к образованию  $\text{Ti-OH}$  групп. Обработанный  $\text{TiO}_2$  имеет черную окраску, что подтверждается поглощением света вплоть до длины волны 1100 нм, согласно данным УФ-Вид спектроскопии. Было показано, что такой образец проявляет фотокаталитическую активность в процессах каталитического окисления метиленового синего и выделения водорода из водного раствора метанола. Авторы работы [172] выдерживали коммерческий  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 в атмосфере водорода при давлении 35 бар и комнатной температуре в течение 20 дней, в результате ими также был получен черный  $\text{TiO}_2$ . Исходя из результатов РФА, авторы предполагают появление фазы  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , которая, по их мнению, является признаком образования большого количества  $\text{Ti}^{3+}$ .

Есть работы по синтезу черного  $\text{TiO}_2$  при низких давлениях водорода. В работе [173] авторы выдерживали белый  $\text{TiO}_2$  в токе водорода при атмосферном давлении и температурах 500 – 700 °С. Время выдержки варьировали вплоть до 16 часов. Такая обработка приводила к значительному увеличению дефектов кристаллической решетки. Образование большого количества  $\text{Ti}^{3+}$ , и кислородных вакансий было показано методом ЭПР. Авторы работы [174] выдерживали P25  $\text{TiO}_2$  в токе водорода при атмосферном давлении в течение 10 часов. Методами РФА и Рамановской спектроскопии авторы отметили изменение структурных характеристик. Также по данным РФЭС было отмечено образование  $\text{Ti}^{3+}$ . Из отношения площадей пиков РФЭС было оценено количество  $\text{Ti}^{3+}$  и кислородных вакансий. Отношение  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  составило 14%, количество кислородных вакансий составило 3%.

Помимо водорода, применяют и другие восстановители для получения дефектного  $\text{TiO}_2$ . Есть работы по получению  $\text{TiO}_{2-x}$  взаимодействием  $\text{TiO}_2$  с  $\text{Al}$  [175]. Также используют  $\text{Zn}$  [176],  $\text{NaNH}_4$  [177],  $\text{CaH}_2$  [178] и имидазол [179]. Отдельно можно выделить синтез черного  $\text{TiO}_2$ , предложенный в работе [180]. В этой работе вместо популярного восстановления  $\text{Ti}^{4+}$ , черный  $\text{TiO}_2$  готовили окислением  $\text{Ti}^{2+}$ . В качестве источника  $\text{Ti}^{2+}$  был использован  $\text{TiH}_2$ , окислителем служил пероксид водорода. Синтез включал в себя три этапа. На первом этапе к водной суспензии гидрида титана добавляли 30% пероксид водорода до образования желтого геля. Затем гель сушили вакуумированием с последующей выдержкой в печи при 100 °С в течение 20 часов до образования порошка. Авторы предполагают, что гель представляет собой

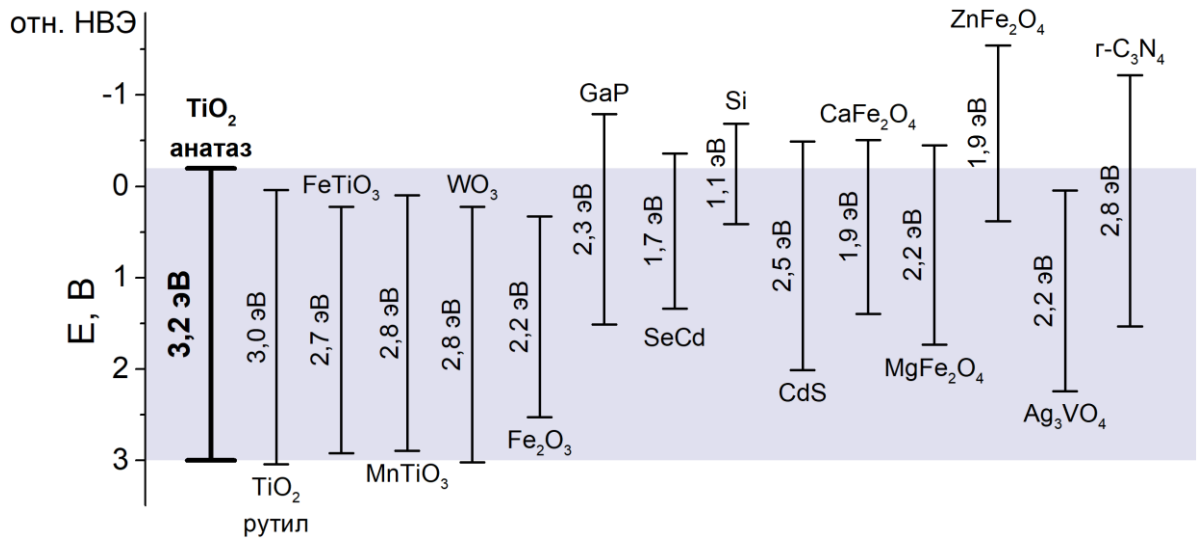
полимерную матрицу состава  $[-O-Ti-O-]_n-Ti-(OH)_x \cdot mH_2O$ , но с большим количеством кислородных вакансий. После сушки порошок прокаливали при температуре 630 °С в атмосфере аргона. В результате был получен дефектный  $TiO_2$  с большим количеством  $Ti^{3+}$  и черной окраской.

Так как основным дефектом в  $TiO_{2-x}$  является  $Ti^{3+}$ , то часто в литературе можно встретить термин «само-модифицированный  $TiO_2$ ». Действительно, если рассмотреть образование таких образцов не в результате появления дефектов, а как результат включения дополнительных катионов  $Ti^{3+}$  в структуру  $TiO_2$ , то видно, что данный метод заключается в модификации  $TiO_2$  катионами металла, что было подробно рассмотрено ранее.

В целом, стоит отметить, что для того, чтобы диоксид титана имел высокую фотокаталитическую активность в реакциях окисления, на его поверхности должны присутствовать гидроксильные группы и адсорбированная вода, которые являются источником ОН-радикалов, образующихся в результате взаимодействия последних с фотогенерированными дырками (уравнение (1.2.10)). Синтез дефектного  $TiO_{2-x}$  подразумевает недостаток кислорода, который создается, в первую очередь, за счет дефицита поверхностных ОН-групп, а следовательно – такие образцы не могут проявлять высокую фотокаталитическую активность как под действием видимого, так и УФ света, даже если демонстрируют хорошее поглощение в видимой области спектра [181,182].

### 1.3.7 Узкозонные полупроводники как фотокатализаторы

Помимо модифицированного  $TiO_2$  в качестве фотокатализаторов, активных под действием видимого света используют полупроводники с меньшей шириной запрещенной зоны. Если принять границу между видимой и ультрафиолетовой областями за 400 нм, то активность под действием видимого света начинают проявлять полупроводники с шириной запрещенной зоны меньше 3,1 эВ. Есть большое количество полупроводников, удовлетворяющих такому требованию. Это могут быть как относительно простые бинарные соединения, такие как оксиды, сульфиды, селениды, так и более сложные соединения. Энергетические структуры различных полупроводников представлены на **Рис. 15**.



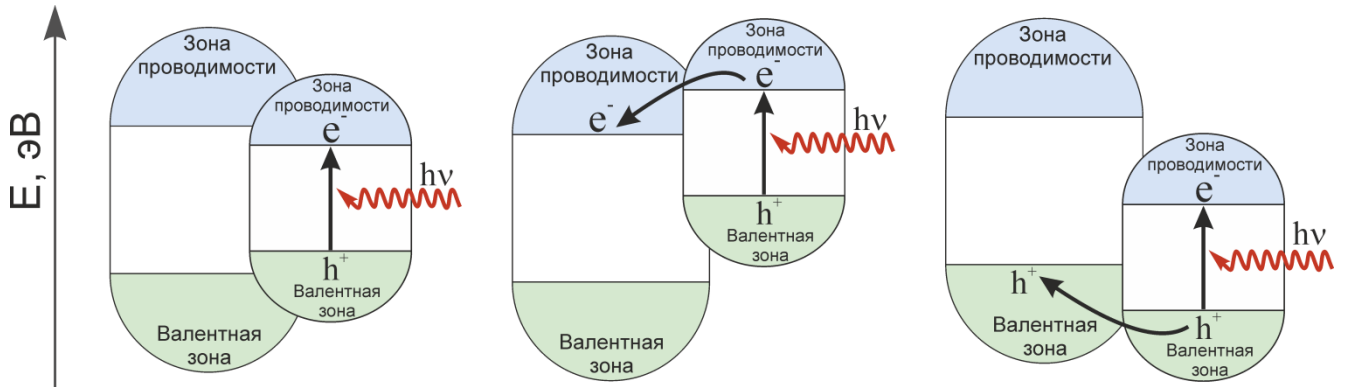
**Рис. 15.** Энергетическая структура для ряда узкозонных полупроводников.

Очевидным недостатком узкозонных фотокатализаторов относительно TiO<sub>2</sub> является изменение потенциалов носителей заряда. Возможны три случая расположения зон узкозонного полупроводника относительно полупроводника, обладающего большей шириной запрещенной зоны (**Рис. 16**):

1) Запрещенная зона узкозонного полупроводника находится «внутри» запрещенной зоны широкозонного полупроводника. Соответственно наблюдается снижение восстановительного потенциала электрона и окислительного потенциала дырки.

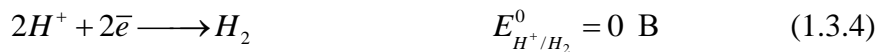
2) Запрещенная зона узкозонного полупроводника смещена вверх относительно запрещенной зоны широкозонного полупроводника. При поглощении света узкозонным полупроводником восстановительный потенциал фотогенерированного электрона выше, а окислительный потенциал фотогенерированной дырки ниже, чем у широкозонного полупроводника. Однако, в результате гетероперехода потенциал электрона становится равным потенциалу электрона, полученного в результате поглощения света широкозонным полупроводником. В результате, в такой системе после гетероперехода потенциал электрона не изменен относительно широкозонного полупроводника, а потенциал дырки ниже.

3) Запрещенная зона узкозонного полупроводника находится ниже запрещенной зоны широкозонного полупроводника. В таком случае при генерации носителей зарядов в узкозонном полупроводнике гетеропереход будет осуществлять дырка. В итоге, после гетероперехода в такой системе потенциал дырки неизменен относительно широкозонного полупроводника, а восстановительный потенциал электрона ниже.



**Рис. 16.** Варианты относительного положения зон двух полупроводников с разной шириной запрещенной зоны.

Из термодинамических соображений ясно, что величины потенциалов носителей зарядов являются важной характеристикой для фотокаталитических процессов. Так для процесса фотокаталитического выделения водорода:



важно, что бы потенциал фотогенерированного электрона был более отрицательным, чем  $E_{H^+/H_2}^0$ , а потенциал дырки более положительным чем  $E_{O_2/H_2O}^0$ .

Что касается процессов фотокаталитического окисления, то, опираясь на предполагаемый механизм для  $TiO_2$ , важно, чтобы проходило образование супероксид иона и гидроксильного радикала. Образование супероксид иона характеризуется потенциалом  $E_{O_2^-/O_2}^0 = 0,28 \text{ В}$ , гидроксил радикала  $E_{OH^\cdot/OH^-}^0 = 1,9 \text{ В}$  и  $E_{(^\cdot OH + H^+)/H_2O}^0 = 2,7 \text{ В}$  [183]. Соответственно, для фотокатализаторов окисления потенциал фотогенерированного электрона должен быть  $< 0,28 \text{ В}$ , дырки, желательно,  $> 1,9 \text{ В}$ .

Однако, известно много примеров, когда потенциала фотогенерированной дырки не хватает для образования гидроксил радикала, а окисление протекает. Окисление может осуществляться активными формами кислорода, образованными в результате взаимодействия фотогенерированных электронов с кислородом и непосредственно прямым взаимодействием дырки с органическим субстратом. В работе [184] изучали фотокаталитическое окисление метилового оранжевого и родамина В в растворе под светом видимой области на графитоподобном нитриде углерода ( $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$ ). Оптическая ширина запрещенной зоны для  $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$  составила 2,75 В, а окислительный потенциал 1,53 В. Окислительно-восстановительные потенциалы родамина-В и метилового оранжевого составляют 1,43 В [185] и 1,48 В [186] соответственно. Исходя из величины окислительного потенциала  $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$  понятно, что

образование гидроксил радикала, опосредованное дыркой, невозможно, но возможно прямое окисление изучаемых органических красителей. Кроме того, возможно опосредованное окисление взаимодействием фотовозбужденного электрона с кислородом. Изучая механизм окисления данных субстратов, авторы вносили в реакцию среду поглотители гидроксил радикалов (третбутиловый спирт) и дырок (триэтиламин). Опираясь на зависимость изменения скорости ФКО от типа добавленного поглотителя, авторы делали выводы о вкладе того или иного маршрута в процесс. Так, было показано, что третбутиловый спирт не влияет на процесс ФКО родамина-В, в то время как добавление триэтиламина практически останавливает процесс. В случае метилового оранжевого добавление триэтиламина приводило к незначительному относительно родамина-В снижению скорости. Также авторы исследовали влияние кислорода на процесс. Отсутствие кислорода значительно снижало скорость ФКО метилового оранжевого и практически не влияло на скорость ФКО родамина-В. В результате авторы приходят к выводу, что окисление метилового оранжевого опосредовано фотовозбужденным электроном, а родамина-В - дыркой. Также в работе было показано, что при модификации  $\gamma\text{-C}_3\text{N}_4$  бором скорость ФКО родамина-В возросла, несмотря на то, что окислительный потенциал дырки снижается. Это происходит в результате улучшения адсорбции субстрата на поверхности модифицированного образца и, как следствие, улучшения взаимодействия с фотогенерированной дыркой. Поглотители радикалов различной природы используют и в других работах для установления механизмов процессов ФКО в растворах [186-189].

Есть примеры фотокатализаторов, положение запрещенной зоны которых, в отличие от рассмотренных ранее, термодинамически разрешает образование гидроксил радикала через взаимодействия фотогенерированной дырки и не разрешает образование супероксид иона через взаимодействие фотогенерированного электрона. Например, в работе [190] в качестве фотокатализатора исследовали карбонат серебра. Положение зоны проводимости  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  соответствует потенциалу 0,373 В, чего недостаточно для образования супероксид иона. Поэтому в данном случае окисление органического красителя протекало в основном через взаимодействие с гидроксил радикалом. Следует отметить, что отсутствие маршрута для фотогенерированного электрона, приводило к фотокоррозии катализатора. Происходило восстановление  $\text{Ag}^+$  до  $\text{Ag}^0$ , что приводило к снижению активности.

Для узкозонных полупроводников, так же, как и для чистого  $\text{TiO}_2$ , используются различные методы модификации с целью улучшения фотокаталитической активности. Есть исследования по модификации металлами [191–193], неметаллами [194–197], сочетание нескольких узкозонных полупроводников [198].



Подводя итог по исследованию фотокатализаторов, активных под действием видимого света, можно сказать, что за последние десятилетия достигнут большой прогресс в данной области. Однако, несмотря на это, до сих пор не разработан фотокатализатор, активность которого под действием видимого света была бы сравнима с активностью  $TiO_2$  под УФ светом. Кроме того, большинство исследований направлено на исследование жидкофазных процессов фотокаталитического выделения водорода [36] и окислению органических красителей [199]. Данных о газофазных процессах значительно меньше. В связи с этим разработка катализаторов, проявляющих активность под действием видимого света для газофазных процессов ФКО органических веществ является актуальным. Одним из перспективных направлений в этой области является исследование фотокаталитической активности соединений урана и уран-модифицированных фотокатализаторов.

#### 1.4 Уран в фотокатализе

Первое упоминание о фотохимической активности соединений урана было сделано в конце XVIII века [200] когда было обнаружено, что при воздействии солнечного света на водно-спиртовые растворы нитрата и сульфата «урана» выпадает осадок черного цвета. Интересно отметить, что впервые металлический уран был получен только в середине XIX века французским химиком Эженом Пелиго. До этого за уран принимали оксид урана(IV). Долгое время химики располагали солями урана в очень небольших количествах, вследствие чего уран был малоизученным элементом. Однако после открытия Беккерелем явления радиоактивности, уран стал привлекать значительный интерес со стороны химиков и физиков. Также значительный интерес вызывала и яркая и продолжительная люминесценция солей уранила [201]. Уранил-ион обладает интенсивной люминесценцией в зеленой области спектра [202], чем привлекал особое внимание исследователей и, как следствие, большинство работ того времени носили, в основном, фотофизический характер. Исследователи изучали жидкофазные процессы возбуждения уранил иона и природу возбужденного состояния, люминесценцию и тушение возбужденного состояния [203]. В результате проделанных работ, был сформирован базис фундаментальных знаний об уранил ионе. Было установлено, что катион  $UO_2^{2+}$  имеет выраженное поглощение в видимой области [204], а в возбужденном состоянии  $(UO_2^{2+})^*$ , является долгоживущим и обладает сильным окислительным потенциалом (2,6 – 2,7 эВ) достаточным для окисления многих органических субстратов [205]. Такие качества делают уранил ион привлекательным для проведения фотохимических процессов.

Уран-238 является радиоактивным элементом. Поэтому, несмотря на незначительную радиоактивность, существует ряд экспериментальных и формальных трудностей, с которыми сталкиваются исследователи при работе с соединениями урана. Этим объясняется малое

количество исследований фотокаталитических свойств соединений урана. Однако в последнее время, ввиду возросшего интереса к фотокатализу в видимой области интерес к использованию соединений урана возрастает.

#### 1.4.1 Уранил-ион

Большинство работ, посвященных изучению фотокаталитических процессов с участием уранил-иона, посвящены жидкофазным процессам. Одна из первых работ датируется 1929 годом [206]. В этой работе изучали фотохимическое разложение щавелевой и малоновой кислот в присутствии сульфата уранила. Изначально внимание привлекали физические свойства уранил-иона и большинство ранних исследований были посвящены изучению поглощения света уранил-ионом, промежуточного поглощения возбужденным ионом, люминесценции и временным характеристикам данных процессов в зависимости от параметров среды. Как итог, в данных работах практически не рассматриваются превращения субстратов-тушителей люминесценции. Одной из первых работ, где проведен анализ продуктов фотокаталитического окисления органических субстратов в водной среде, стала работа Вонга и др. [207]. Активность уранил-иона по отношению к различным субстратам оценивали по величине константы тушения возбужденного уранил-иона методом импульсного фотолиза. Возбуждение уранил-иона проводили лазером на красителе с  $\lambda_{\text{возб}} = 423$  нм и длительностью импульса 0,5 мкс. Величины констант тушения рассчитывали исходя из характерных времен спада интенсивности люминесценции уранил иона (495 нм) или спада интенсивности промежуточного поглощения (580 нм). Для анализа продуктов реакций проводились дополнительные эксперименты, так как накопление достаточного для анализа количества продуктов реакции на установке лазерного импульсного фотолиза было затруднительно. Перед проведением анализа органических продуктов исходную реакционную смесь облучали в течение 2 часов светом 300 В лампы, имитирующей солнечный свет. Анализ продуктов проводили с помощью газового хроматографа, оборудованного масс-спектрометром. Для анализа  $UO_2^+$  реакционную смесь в отсутствие кислорода облучали той же 300 В лампой, но время облучения сокращали до 2 минут. В противном случае наблюдалось диспропорционирование U(V) на U(IV) и U(VI). Количество образовавшегося  $UO_2^+$  оценивали по поглощению в УФ области. Количество образовавшегося  $UO_2^+$  оценивали в процессах фотоокисления метанола, изопропанола, третбутанола, этана, бутана, циклогексана и 3,3-диметилбутена-1. Авторами было отмечено что в одинаковых условиях эксперимента для спиртов наблюдался количественный выход  $UO_2^+$ , в случае алканов и 3,3-диметилбутена-1 выход составил ~50%. Так же авторы обнаружили образование значительного количества пероксида водорода в случае окисления циклопентана, циклогексана и изопропанола в

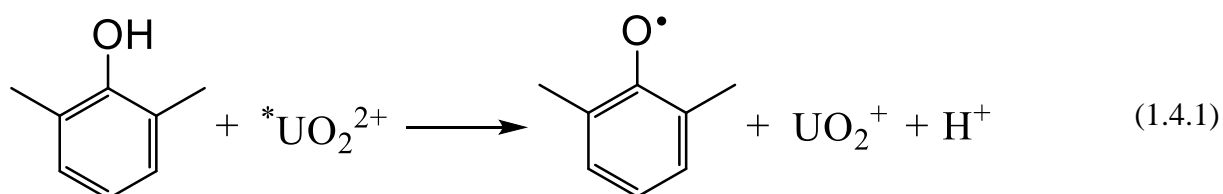
присутствии кислорода. Органические продукты определяли для трех классов органических веществ – алканов, алкенов и альдегидов. В результате авторами было показано, что в ходе взаимодействия  ${}^*UO_2^{2+}$  с циклопентаном образуется циклопентанон. В случае взаимодействия с циклогексеном образуется 2-циклогексен-1-он, с ацетальдегидом – уксусная кислота. Также авторами отмечена возможность образования продуктов более глубокого окисления, однако для систем, исследуемых в данной работе, их образование требует более длительного облучения. При облучении как УФ светом, так и светом видимой области авторы наблюдали образование идентичных продуктов, что говорит о независимости пути данных химических процессов от длины волны падающего излучения и о том, что роль света заключается только в генерации возбужденных ионов уранила. Авторы приводят возможные механизмы изученных реакций, и во всех случаях первой стадией предполагается отрыв атома водорода от молекулы органического субстрата возбужденным уранил-ионом. В результате отрыва водорода образуется органический радикал, который активно взаимодействует с кислородом. Процесс отрыва водорода подтверждают сильным влиянием изотопного эффекта при замене стандартных образцов на дейтерированные. Также авторы сопоставили измеренные константы тушения возбужденного уранил иона с энергией диссоциации связи C–H для различных субстратов и получили линейную зависимость, что так же говорит в пользу стадии отрыва водорода.

Мао и Бакак опубликовали две работы по гомогенному фотокаталитическому окислению ароматических соединений в водных растворах с  $UO_2^{2+}$  в качестве катализатора [208,209]. Авторы показали, что при исследовании фотокаталитического окисления бензола в присутствии пероксида водорода основным продуктом является фенол. Также было отмечено, что в выбранных условиях эксперимента 50% тушения люминесценции  ${}^*UO_2^{2+}$  приходилось на взаимодействие с бензолом и 50% на взаимодействие с пероксидом водорода. Квантовый выход образования фенола в таких условиях составил 0,7. Было обнаружено, что замена обычного бензола на дейтерированный не приводит к изменению квантового выхода, что говорит о протекании процесса не через стадию отрыва водорода от субстрата. При замене  $H_2O_2$  на  $D_2O_2$ , квантовый выход стал меньше примерно в четыре раза. В результате авторы предположили, что наиболее вероятный механизм наблюдаемого процесса – фотохимически индуцированная реакция Фентона. При замене  $H_2O_2$  на трет-бутилгидропероксид продуктов окисления бензола обнаружено не было. Вместо этого наблюдалось образование значительного количества метана и немного этана, являющихся продуктами фотокаталитического окисления самого трет-бутилгидропероксида.

Также авторы изучали фотокаталитическое окисление толуола до бензальдегида в водном растворе в присутствии кислорода и  $UO_2^{2+}$  в качестве катализатора. В отличие от случая с бензолом, замена обычного толуола на дейтерированный приводила к снижению квантового выхода в три раза, что свидетельствует о протекании процесса через стадию отрыва атома водорода. Помимо толуола, авторы исследовали фотокаталитическое окисление растворов кумола, бензилового спирта и бензальдегида. В результате авторы пришли к выводу, что механизм процессов для данных субстратов аналогичен механизму окисления толуола.

В работе [210], авторы изучали фотокаталитическое окисление 2,6-диметил фенола, а также орто-, мето- и пара-фенилфенолов в водных растворах нитрата уранила. Для 2,6-диметилфенола, а также для орто- и мета-фенилфенолов было отмечено образование соответствующих хинонов и димеров в качестве продуктов фотокаталитического окисления. При удалении из растворов кислорода наблюдали образование только димеров. В случае пара-фенилфенола вне зависимости от содержания кислорода в растворе продуктом был только димер. Анализ продуктов в данной работе проводили методами высокоэффективной жидкостной хроматографии и спектроскопии поглощения в УФ области.

В работе [211] исследовали фотокаталитическое окисление хлорфенолов. Как и в работе [210], авторы предполагают, что реакции протекает через образования феноксильных радикалов в результате взаимодействия  $^*UO_2^{2+}$  с хлорфенолами. Пример образования феноксильного радикала при взаимодействии  $^*UO_2^{2+}$  с 2,6-диметилфенолом представлен ниже.



Помимо этого, авторы отмечают высокую эффективность переноса заряда между возбужденными уранил-ионами и хлорфенолами  $\sim 1$ . Низкие выходы продуктов окисления авторы объясняют высокой эффективностью обратного переноса заряда, особенно в отсутствие кислорода.

Помимо работ, посвященных изучению окисления сравнительно небольших органических молекул, есть работа по фотокаталитическому окислению в растворе нитрата уранила таких субстратов, как ацетат целлюлозы и целобиозы, являющейся структурной единицей целлюлозы. В ходе процесса окисления авторы измеряли вязкость раствора и наблюдали ее снижение, что свидетельствовало о разрушении полимерной цепи. С помощью метода электронного парамагнитного резонанса авторами было отмечено образование радикалов органической природы, что также свидетельствует о протекании процессов фотокаталитического окисления.

Исследования гомогенных процессов показали, что уранил-ион активен в фотокаталитических процессах окисления широкого спектра органических веществ. Однако в виду трудности отделения продуктов реакций от катализатора и высокой токсичности соединений урана использование гетерогенных фотокатализаторов является предпочтительным.

Среди первых работ, посвященных гетерогенным фотокатализаторам, содержащим уранил-ионы в качестве активного компонента, можно выделить работы Стивена Суиба с соавторами [212–214]. В своих работах авторы готовили слоистые силикаты (глины) и силикаты с каркасной структурой (цеолиты) модифицированные уранил-ионами методом ионного обмена. Стандартная методика приготовления представляла собой выдерживание суспензии носителя в растворе, содержащем уранил-ионы с последующей отмывкой и сушкой. В результате авторы получили большой набор гетерогенных уранил-модифицированных фотокатализаторов на основе следующих носителей: цеолиты NaH, NaX, NaA, NH<sub>4</sub>Y, NH<sub>4</sub>X, NaZSM-5, мордениты; глины бентонит, гекторит, мотморилонит и вермикулит. Полученные катализаторы изучали в реакциях фотокаталитического окисления растворов изопропанола, этанола и диэтилового эфира.

В качестве продуктов при окислении изопропанола наблюдали ацетон и примеси ацетальдегида, при окислении диэтилового эфира – этанол и ацетальдегид, при окислении этанола – ацетальдегид и ацеталь (CH<sub>3</sub>-CH-(O-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>). Для разных носителей селективность процесса отличалась. Различия в селективности и активности образцов, содержащих одинаковое количество урана, авторы связывают с различием в текстурных характеристиках носителей. Обсуждая механизмы реакций авторы, как и в случае гомогенных процессов, предполагают наличие стадии отрыв атома водорода от молекулы субстрата возбужденным уранил-ионом. Важным отличием от гомогенных процессов является изолированность ионов уранила друг от друга.

В гомогенных растворах образующийся U(V) склонен к диспропорционированию на U(IV) и U(VI). Для данного процесса необходима «встреча» двух U(V), чего не наблюдается в случае гетерогенных уранил-модифицированных катализаторов. Кроме того, авторы методом ЭПР и УФ-вид *in situ* зотслеживали образование U(V). Отсутствие сигналов, относящихся к U(V) авторы объясняют быстрым реокислением присутствующим кислородом. Частичное восстановление U(VI) авторы наблюдали только после проведения семичасового эксперимента в инертной атмосфере в отсутствие кислорода. Восстановление было подтверждено методом РФЭС. Для образца, исследованного после эксперимента, наблюдалось смещение сигнала в области U4f в сторону больших кинетических энергий по сравнению с первоначальным образцом, что соответствует восстановлению урана. Обработка восстановленного образца

воздухом приводила к регенерации исходного сигнала. Авторы отмечают высокую стабильность образцов на основе цеолитов. Снижение исходной активности происходило только спустя 136 часов, но даже спустя 300 часов фотокатализатор все еще проявлял активность. Важно отметить, что авторы не наблюдали вымывания уранил ионов с поверхности катализаторов, поэтому авторы предполагают, что дезактивация вызвана изменениями поверхности или состояния активных центров.

В работах [215–217] в качестве гетерогенных фотокатализаторов окисления органических красителей в растворе были рассмотрены уранил-содержащие металл-органические координационные полимеры. Основная цель данных работ заключалась в синтезе и исследовании строений полученных координационных полимеров урана. Фотокаталитическая часть в работах приводится, как демонстрация возможности практического применения таких соединений.

Есть всего несколько работ, посвященных процессам гетерогенного фотокаталитического окисления на уран-содержащих фотокатализаторах в газовой фазе. Группа авторов из Индии изучала газофазные фотокаталитические процессы на молекулярных ситах МСМ-41, модифицированных уранил ионами. Образцы готовили пропиткой МСМ-41 раствором нитрата уранила. Для этого МСМ-41 помещали в 0,005 М раствор нитрата уранила с pH = 5 на 12 часов. Затем образец сушили при 70 °С и прокаливали при 550 °С в течение 2 часов в атмосфере азота и еще 6 часов в атмосфере воздуха. В результате был получен образец  $UO_2^{2+}/MSM-41$ , содержащий 9,8 масс. % урана и обладающий площадью поверхности ~600 м<sup>2</sup>/г. Согласно данным РФА, из-за высокой температуры прокаливания, часть урана находилась в виде  $\alpha-U_3O_8$ . Синтезированный образец был исследован авторами в цикле из четырех работ, посвященных фотокаталитическому окислению в газовой фазе.

В первой работе [218] авторы исследовали фотокаталитическое окисление паров метанола под действием солнечного света. Было показано, что катализатор проявляет фотокаталитическую активность, и в газовой фазе в качестве продуктов наблюдаются только CO<sub>2</sub> и вода. В ходе фотопротекса авторы наблюдали снижение интенсивности люминесценции уранил-иона и появления сигнала в ЭПР спектре с g-фактором, равным 1,65; который исчезал при обработке образца воздухом. Данные изменения в ходе фотокаталитического окисления авторы связали с процессом  $U(VI) \rightarrow U(V)$ . Опираясь на данные анализа поверхности методом *in situ* ИК-Фурье, авторы предположили механизм реакции, основанный на отрыве водорода фотовозбужденным уранил-ионом и образовании C-центрированного радикала, который активно взаимодействует с кислородом. Также авторы провели сравнение активности исследуемого образца с TiO<sub>2</sub> (анатаз, S<sub>ВЕТ</sub> = 12 м<sup>2</sup>/г). В одинаковых условиях при начальной

концентрации метанола 0,26 об. % конверсия 100 % для образца на основе МСМ-41 составила ~30 мин, в то время как для  $\text{TiO}_2$  ~90 мин. Высокую активность уранил-модифицированного образца авторы связали с поглощением уранил-иона в видимой области спектра, а также с различием механизма фотокаталитического действия. В случае  $\text{TiO}_2$ , после поглощения кванта света и образования электрон-дырочной пары, протекают два конкурирующих процесса - рекомбинация и целевые взаимодействия носителей заряда с веществами на поверхности. Квантовый выход фотокаталитических процессов на  $\text{TiO}_2$  ограничивается в основном рекомбинацией. В случае уранил-иона, после поглощения кванта света образуется долгоживущее возбужденное состояние, которое взаимодействует с субстратом. В случае органических молекул эффективность переноса электрона близка к 100%.

Во второй работе [219] авторы показали возможность фотокаталитического окисления метана. Молекула метана является прочной (величина энергии связи C–H составляет 435 кДж/моль) и устойчивой к химическим воздействиям. Поэтому окисление метана является энергоемким процессом. Использование образца  $\text{UO}_2^{2+}/\text{МСМ}-41$  позволило проводить фотокаталитическое окисление при комнатной температуре. При концентрации метана 0,15 об. % конверсия метана в  $\text{CO}_2$  100% была достигнута примерно за 2,5 часа. В работе была продемонстрирована и термическая каталитическая активность образца. В отличие от фото процесса, при термическом катализе измеримое количество  $\text{CO}_2$  начинает образовываться при температуре не менее 200 °С.

В третьей работе [220] авторы исследовали фотокаталитическую активность  $\text{UO}_2^{2+}/\text{МСМ}-41$  по отношению к ряду летучих органических веществ. В качестве субстратов были рассмотрены: бензол, толуол, циклогексан, циклогексен и ортоксилол. Было показано, что фотокаталитическое окисление данных субстратов протекало как под светом 400 Вт ртутной лампы среднего давления, так и под прямым солнечным светом. Также авторы отмечают, что в качестве продуктов в газовой фазе во всех случаях наблюдали только  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

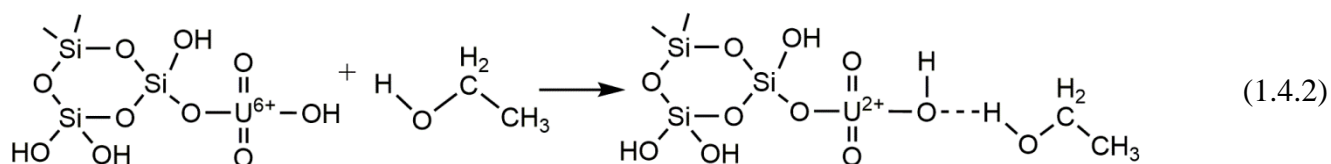
В четвертой работе [221] авторы методом *in situ* ИК-Фурье подробно изучили процессы фотокаталитического окисления спиртов на поверхности  $\text{UO}_2^{2+}/\text{МСМ}-41$ , и на основании полученных данных предложили механизмы реакций. Было установлено, что скорость конверсии спиртов в  $\text{CO}_2$  снижается в ряду метанол > этанол > 2-пропанол > 1-пропанол. Такой порядок авторы связали со стабильностью С-центрированных радикалов, образующихся в ходе фотоокисления. Варьируя концентрации спиртов, авторы установили, что кинетика фотокаталитического окисления описывается реакцией первого порядка. В качестве продуктов реакции в газовой фазе наблюдались только  $\text{CO}_2$  и вода. На поверхности были обнаружены промежуточные продукты: уксусная кислота, этилацетат и ацетальдегид – для этанола;

метилацетат, ацетон – для 2-пропанола. Для метанола авторы предполагают наличие одного маршрута, подробно рассмотренного в работе [218]. В случае более тяжелых спиртов, начиная уже с этанола, авторы предполагают наличие нескольких маршрутов.

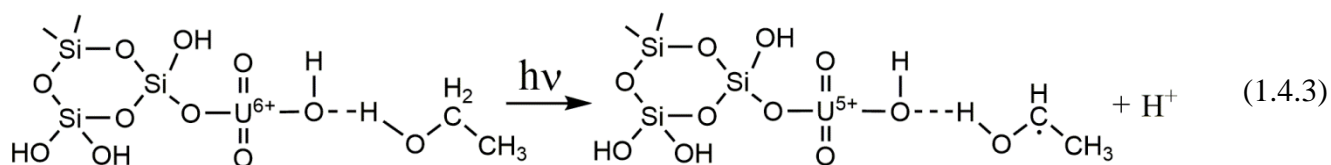
#### 1.4.2 Механизм фотокаталитического окисления паров этанола на $UO_2^{2+}/MCM-41$

Образование уксусной кислоты в ходе фотокаталитического окисления этанола на  $UO_2^{2+}/MCM-41$  авторы объясняют взаимодействием фотовозбужденного уранил-иона с молекулярно адсорбированным этанолом – **маршрут 1**. Этилацетат и ацетальдегид, согласно авторам, образуются по **маршруту 2**, который включает в себя образование этоксидных производных связанных с уранил-ионом. Рассмотрим подробнее предполагаемые маршруты.

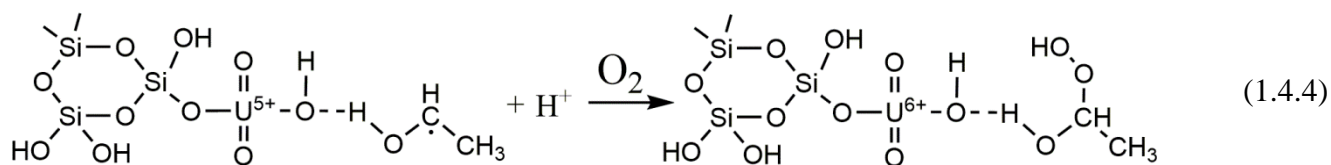
*Маршрут 1.* При адсорбции этанола на поверхность  $UO_2^{2+}/MCM-41$ , часть субстрата молекулярно связывается с уранил ионами.



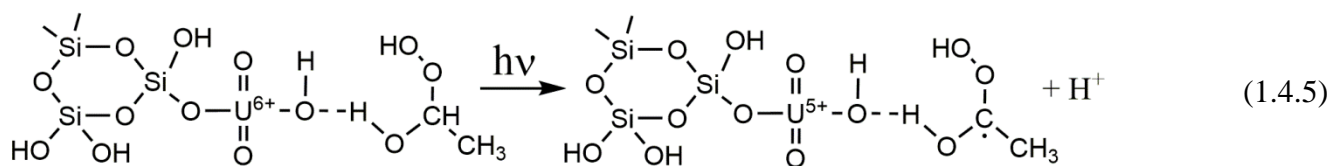
При поглощении кванта света происходит отрыв водорода возбужденным уранил-ионом, что приводит к образованию U(V) ( $UO_2^+$ ) и C-центрированного радикала соответственно.



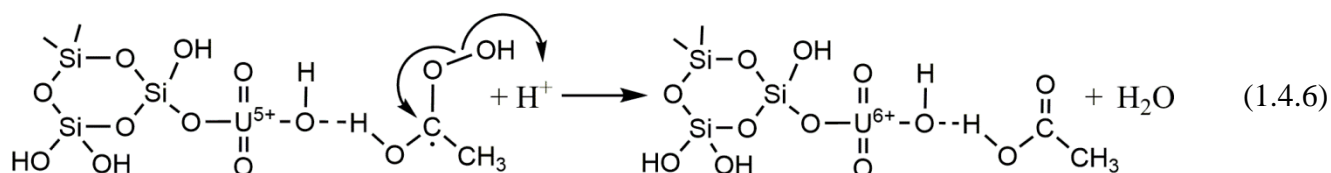
В присутствии кислорода происходит регенерация U(VI) ( $UO_2^{2+}$ ) и образование 1-гидропероксиэтанола.



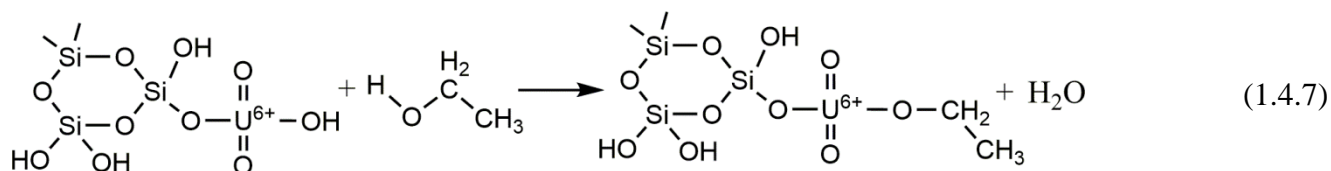
При следующем возбуждении  $UO_2^{2+}$  происходит отрыв водорода с образованием C-центрированного радикала и одновременным перестроением пероксидной группы, что приводит к образованию уксусной кислоты и воды.



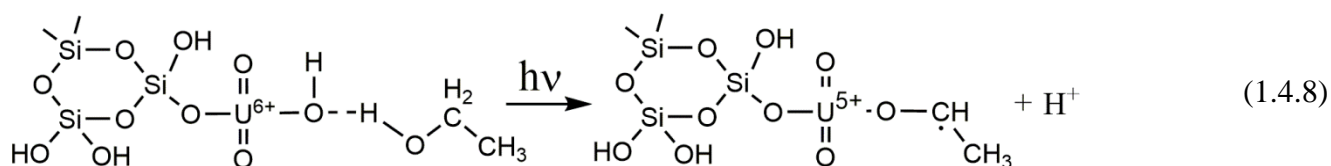




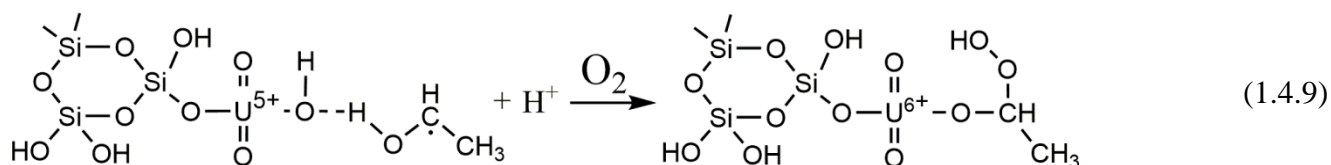
Маршрут 2. Часть адсорбируемого этанола связывается с уранил-ионами, образуя этоксидные производные.



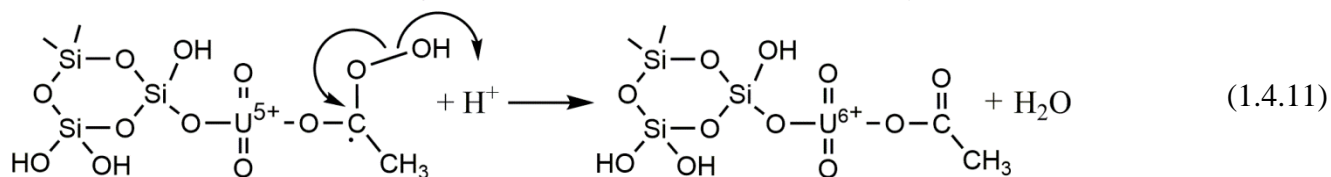
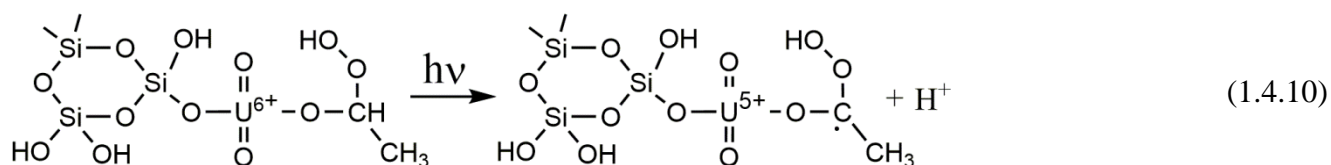
При поглощении кванта света уранил-ионом происходит отрыв атома водорода с образованием С-центрированного радикала и U(V).



Взаимодействие радикала с кислородом приводит к образованию гидропероксидной группы, также происходит реокисление урана.



Повторное возбуждение уранил-иона приводит к отщеплению воды и образованию ацетатной группы связанной с уранил-ионом.



Дальше, согласно авторам, есть два варианта развития событий, приводящих к образованию этилацетата и ацетальдегида соответственно. В первом случае при облучении системы происходит отрыв водорода от находящейся поблизости молекулы этанола. Образованная при этом этокси-группа атакует ацетатную группу, что и приводит к образованию этилацетата.



хлор-органических соединений [224]. Авторы работы [225] также исследовали катализаторы на основе оксидов урана для процессов окисления летучих органических соединений, в частности  $C_1$ – $C_4$  алканов. Исмагилов с соавторами исследовали нанесенные на  $Al_2O_3$  оксиды урана в реакции окисления метана [226]. Данные исследования показывают, что в области катализа есть интерес к рассмотрению соединений урана в качестве катализаторов.

Несмотря на отсутствие исследований фотокаталитической активности оксидов урана, проведение таких работ является актуальной задачей. В работе, посвященной синтезу диоксида урана методом термического разложения под воздействием микроволнового излучения, обосновывая значимость работы, авторы работы [227] утверждают, что оксиды урана представляют собой интерес в области фото- и электрокатализа.

Система уран – кислород является одной из самых сложных оксидных систем [228]. Оксиды урана являются соединениями полупроводниковой природы с шириной запрещенной зоны  $< 3$  эВ [229], что говорит о поглощении света в видимой области. Для урана характерно образование нестехиометричных оксидов состава  $UO_{2+x}$ , а как было описано ранее на примере  $TiO_2$ , изменение стехиометрии полупроводника сильно влияет на его фотокаталитические свойства. Ширина запрещенной зоны  $UO_2$  лежит между Si и GaAs, а диэлектрическая константа почти в два раза превышает константы для Si и GaAs [230]. Такие качества делают перспективным использование  $UO_2$  при конструировании фотогальванических элементов. В целом, для оксидов урана известно, что соотношение уран-кислород сильно влияет на величину проводимости и на тип проводимости [231–233], а наличие многих стабильных фаз разного стехиометрического состава позволит управляемо варьировать данные характеристики. Суммируя все вышесказанное, оксиды урана – объекты, интересные для рассмотрения в качестве полупроводниковых фотокатализаторов.

### 1.5 Заключение

Из проведенного анализа литературы видно, что в области современного фотокатализа много внимания уделяется разработке фотокатализаторов активных под светом в видимой области спектра. Несмотря на все приложенные усилия, до сих пор не предложены фотокатализаторы, активность которых в процессах окисления была бы сравнима с активностью  $TiO_2$  под УФ светом и которые имели бы коммерческую привлекательность. Одним из направлений, заслуживающим внимание, в данной области является использование соединений урана. В литературе показана высокая активность уранил-иона в процессах окисления в водных растворах. Относительно небольшое количество работ посвящено исследованию уранил-иона в качестве гетерогенного фотокатализатора. По окислению паров органических веществ на уранил-модифицированных катализаторах есть всего несколько работ.

Множество узкозонных полупроводников были рассмотрены в качестве фотокатализаторов активных под светом в видимой области. Однако несмотря на то, что ширина запрещенной зоны оксидов урана  $< 3$  эВ, данные соединения до сих пор не исследованы в фотокаталитических процессах.

В связи с этим *целью настоящей работы* были поставлены синтез и исследование свойств новых урансодержащих фотокатализаторов в процессах полного окисления паров органических веществ под действием видимого света. Для достижения поставленной цели в работе *решались следующие задачи*:

1. Синтез фотокатализаторов, представляющих собой соединения урана, в частности оксиды урана и пористые носители, модифицированные уранил-ионом;
2. Исследование кинетики фотокаталитических процессов окисления паров органических веществ на урансодержащих образцах под действием видимого и УФ света;
3. Исследование физико-химических свойств и спектральных характеристик синтезированных фотокатализаторов;
4. Установление корреляций между физико-химическими свойствами образцов и их фотокаталитической активностью.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Материалы и химические реактивы

В качестве предшественника для синтеза уран-содержащих фотокатализаторов был использован гексагидрат нитрата уранила ( $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ЧДА, ОАО «В/О «Изоотоп»). Этанол ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (EtOH), ХЧ, ООО «АО РЕАХИМ»), ацетальдегид ( $\text{CH}_3\text{CHO}$  (AcH) 99%, «Sigma-Aldrich» Inc.), ацетон ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , ЧДА, ООО «АО РЕАХИМ»), циклогексан ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , ХЧ, ООО «КОМПОНЕНТ-РЕАКТВ»), ацетилацетон ( $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$ , ЧДА, ООО «АО РЕАХИМ»), этилендиамин ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ , ЧДА, ООО «АО РЕАХИМ»), боргидрид натрия ( $\text{NaBH}_4$ , 98%, «Acros Organics» (входит в группу компаний «Thermo Fisher Scientific» Inc.)), гидрат гидразина ( $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 100% (гидразина 64%), «Acros Organics»), азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ , ОСЧ, ООО «АО РЕАХИМ») и водный раствор аммиака ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 25%, ООО «АО РЕАХИМ»), использовались без предварительной очистки. Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ , 100% анатаз, «Sachtleben Chemie» GmbH) марки Hombifine N  $S_{\text{ВЕТ}} = 347 \text{ м}^2/\text{г}$ , использовался в качестве носителя для уранил модифицированного катализатора. Так же в качестве носителей использовались  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{\text{ВЕТ}} = 180 \text{ м}^2/\text{г}$ ),  $\text{SiO}_2$  ( $S_{\text{ВЕТ}} = 440 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Коммерческий фотокатализатор на основе диоксида титана Kronos vlp 7000 ( $\text{TiO}_2$ , 95% анатаз,  $S_{\text{ВЕТ}} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$ , «Kronos Worldwide» Inc.) использовался в качестве образца сравнения чувствительного к видимому свету. При проведении синтезов, а также в процессе пробоподготовки катализаторов для проведения кинетических экспериментов использовалась вода, прошедшая очистку в устройстве Barnstead Easypure II (Thermo Fisher Scientific Inc., США), с показателями удельного сопротивления  $18,2 \text{ МОм} \cdot \text{см}$  и общего органического углерода 5 – 10 ppb.

### 2.2 Аналитические методы и приборы

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РФЛА) образцов на содержание урана проводили на приборе ARL-Advant'x (Thermo Scientific, США) с Rh - анодом рентгеновской трубки.

Рентгеноструктурный анализ выполнялся на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия), излучение  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ , сканирование в интервале углов отражения  $2\theta = 5\text{-}90^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0,05^\circ$  с использованием линейного детектора. Расчет области когерентного рассеивания (ОКР) проводили по формуле Шеррера:

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta}, \quad (2.2.1)$$

с константой K, равной 1.

Термический анализ проводили на приборе STA 449C (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия), с использованием корундового тигля. Интервал температур от 20 до 1200 °С, скорость нагрева 10 °С/мин.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) проводили на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) - ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешающая способность решетки 1,4 Å. Частицы катализаторов наносили путем диспергирования взвеси образца в спирте с последующим нанесением на медную подложку. Локальный анализ элементного состава образцов проводили с использованием энерго-дисперсионного спектрометра Phoenix (EDAX, США) с Si(Li) детектором и разрешением по энергии порядка 130 эВ.

Спектры диффузного отражения снимали на УФ-Вид спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer, США). Интервал длин волн от 350 до 1100 нм с шагом  $\Delta\lambda = 1$  нм.

Исследования методом лазерного импульсного фотолиза, с возбуждением излучением неодимового лазера LS-2137U (СП «ЛЮТИС ТИИ», Беларусь) проводили на длинах волн 266 и 355 нм (четвертая и третья гармоники лазера соответственно) в кювете с длиной оптического пути 1 см. Длительность импульса составляла 5–6 нс, площадь засветки – 0,07 см<sup>2</sup>, энергия в импульсе – до 20 мДж, временное разрешение установки 50 нс.

Спектры люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре FLSP-920 (Edinburgh Instrument, Великобритания). В качестве стандартов при расчете квантового выхода люминесценции для возбуждения на длинах волн 355 и 266 нм использовали, растворы антрацена в этаноле ( $\phi_{\text{антр}} = 0,27$  [234]) и нафталина в этаноле ( $\phi_{\text{нафт}} = 0,205$  [235]), соответственно.

Анализ образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на приборе VG ESCALAB HP (Vacuum Generators, Великобритания). В качестве первичного излучения использовали линию MgK $\alpha$  с энергией фотонов  $h\nu=1253,6$  эВ. Мощность излучения варьировали от 30 до 150 Вт. Калибровка спектрометра осуществлялась по значению положению пиков Au4f<sub>7/2</sub> и Cu2p<sub>3/2</sub> для массивных металлических золота (84,0 эВ) и меди (932,7 эВ), соответственно. Внутреннюю калибровку спектров осуществляли по линии аморфного углерода C1s (BE = 284,8 эВ). Давление остаточных газов в камере во время съемки было не более 10<sup>-7</sup> торр. Основными фоновыми газами являлись CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

Анализ методом РФЭС *in situ* проводили на спектрометре фирмы SPECS (Германия), оборудованном полусферическим анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и монохроматором FOCUS-500 (первичное излучение – AlK $\alpha$ ,  $h\nu = 1486,74$  eV, 200 Вт).

### 2.3 Приготовление фотокатализаторов

Основными объектами исследования, выбранными в результате литературного обзора, в работе стали основные оксиды урана ( $UO_{2+x}$ ,  $U_3O_8$  и  $UO_3$ ) и системы, содержащие уранил-ионы. Синтез образцов проводился из нитрата уранила, использованного в качестве уран-содержащего предшественника во всех случаях.

В ходе работы для получения урансодержащих фотокатализаторов были использованы различные методы синтеза, такие как термический и гидротермальный, а также методы химического и фотохимического восстановления для синтеза образцов оксидов урана и метод пропитки для синтеза уранил-модифицированных фотокатализаторов. Остановимся более подробно на каждом из методов.

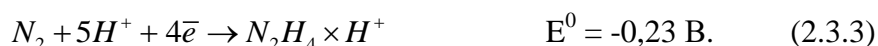
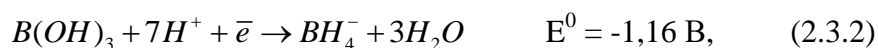
**Методом термического разложения нитрата уранила** были синтезированы образцы  $UO_3$  и  $U_3O_8$ . Всего было приготовлено три образца, различающиеся температурой прокаливания. Для получения катализаторов нитрат уранила прокаливался на воздухе в течение двух часов при температурах 400, 600 и 900 °C соответственно.

Для синтеза образцов  $UO_2$ , были использованы **методы химического и фотохимического восстановления**, а также гидротермальный метод.

При реализации метода химического восстановления восстановители подбирали исходя из значения стандартного электродного потенциала полуреакции:



В качестве восстановителей были выбраны  $NaBH_4$  и  $N_2H_4$ , для которых:



В стакан  $V = 100$  мл помещали навеску 0,5 г  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и добавляли 20 мл воды. Далее при постоянном перемешивании магнитной мешалкой одновременно добавляли по каплям 0,1 М раствор азотной кислоты и трехкратный избыток восстановителя, растворенного в 10 мл воды. Синтез проводили при постоянном рН, равном 3. Постоянство рН в процессе синтеза контролировали с помощью комбинированного электрода рН-метра, и поддерживали его значение на постоянном уровне путем варьирования скорости добавления обоих растворов. После добавления восстановителя реакционную смесь подщелачивали 1 М раствором аммиака до выпадения осадка. Полученный осадок промывали путем 5-кратного центрифугирования в течение 15 мин при частоте вращения 3750 об/мин.

Вторым методом синтеза  $UO_2$  был метод **фотохимического восстановления** U(VI) до U(IV) в растворе  $UO_2(NO_3)_2$ . В качестве донора электронов использовали этанол. В процессе синтеза водно-спиртовой раствор нитрата уранила, из которого предварительно удалили

кислород путем продувки азотом, облучали светом Хе-лампы высокого давления в течение 6 часов. Осадок, образующийся под действием света, отфильтровывали и тщательно отмывали дистиллированной водой путем 5-кратного центрифугирования.

Третьим методом для синтеза  $\text{UO}_2$  был выбран **гидротермальный метод**, для этих целей использовали автоклавы  $V = 100$  мл. Был синтезирован ряд катализаторов путем варьирования температуры, среды и времени синтеза. Более подробное описание приведено в следующей таблице (Табл. 1).

**Табл. 1.** Условия синтеза фотокатализаторов  $\text{UO}_2$  гидротермальным методом.

№	Методика синтеза
№1	0,5 г $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл воды, добавляли двукратный избыток ацетилацетона и стехиометрическое по $\text{NO}_3^-$ группам количество аммиака. К раствору добавляли трёхкратный избыток этилендиамина. Смесь помещали в автоклав на 24 ч при $T = 160^\circ\text{C}$ .
№2	0,5 г $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в 10 мл воды, добавляли двукратный избыток ацетилацетона и стехиометрическое по $\text{NO}_3^-$ группам количество аммиака. К раствору добавляли 150 кратный избыток этилендиамина. Смесь помещали в автоклав на 48 ч при $T = 160^\circ\text{C}$ .
№3	К раствору $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляли 150 кратный избыток этилендиамина. Полученную смесь помещали в автоклав на 72 ч при $T=160^\circ\text{C}$ .
№4	К раствору $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ добавляли избыток аммиака и этанола. Смесь помещали в автоклав на двое суток при $T = 160^\circ\text{C}$ .
№5	$\text{TiO}_2$ пропитывали водным раствором $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ из расчета 5 масс.% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ на диоксиде титана. Пропитанный $\text{TiO}_2$ с избытком этанола помещали в автоклав на двое суток при $T = 160^\circ\text{C}$ .

**Метод пропитки** был использован для приготовления уранил-модифицированных фотокатализаторов. В стакан  $V = 50$  мл помещали 0,5 г  $\text{TiO}_2$  или другого оксида, использующегося в качестве носителя, затем добавляли 10 мл воды и 1 мл водного раствора нитрата уранила. Концентрации растворов нитрата уранила были  $2,5 \times 10^{-3}$ ;  $6,3 \times 10^{-3}$ ;  $2,5 \times 10^{-2}$ ;  $6,3 \times 10^{-2}$  и 0,13 М для приготовления образцов с содержанием нитрата уранила от 0,2 до 10 масс.% соответственно. После 30 минут перемешивания, образцы сушили при  $120^\circ\text{C}$  на воздухе. В работе пропиточные катализаторы были обозначены следующим шифром –  $\text{XU}\text{Э}$ , где  $\text{X}$  теоретически рассчитанное содержание нитрата уранила в массовых процентах,  $\text{U}$  означает наличие урана в образце,  $\text{Э}$  – первая буква символического обозначения оксид-образующего элемента ( $\text{TiO}_2$  - Т,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – А,  $\text{SiO}_2$  – S). Например, образец на основе  $\text{TiO}_2$  содержащий 5 масс. %  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  обозначали **5UT**.

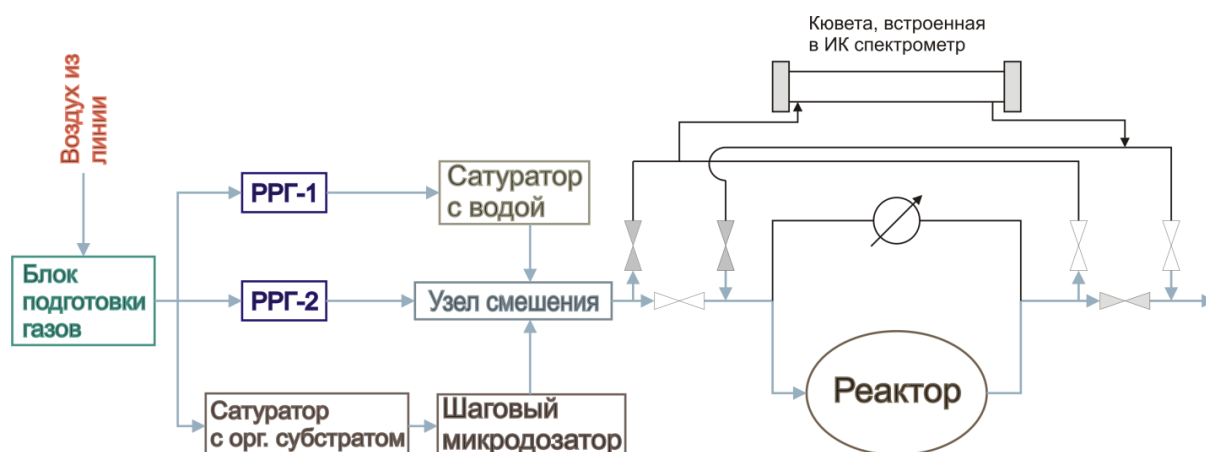


## 2.4 Проведение каталитических экспериментов

В работе при исследовании кинетических закономерностей процессов фотокаталитического окисления паров органических веществ на урансодержащих фотокатализаторах использовались два типа реакторов – проточный и статический.

### 2.4.1 Эксперименты в проточной установке

Сравнение фотокаталитической активности образцов, используемых в работе, проводили по величинам стационарной скорости образования  $\text{CO}_2$  в процессе фотокаталитического окисления паров ацетона в проточной установке. Принципиальная схема установки представлена на **Рис. 17**.



**Рис. 17.** Схема проточной установки для измерения скорости фотокаталитического окисления паров органических веществ в стационарных условиях.

В данной установке система клапанов реализована таким образом, что позволяет проводить анализ, как исходной реакционной смеси (ИРС), так и конечной (КРС) непосредственно во время протекания процесса. Анализ газовых смесей проводился на ИК-Фурье спектрометре ФТ-801 («СИМЕКС», Россия). Условия проведения экспериментов были следующими: температура реактора –  $40 \pm 0,1$  °С, относительная влажность –  $20 \pm 1$  %, скорость потока -  $0,069 \pm 0,001$  л/мин, концентрация ацетона в исходной реакционной смеси -  $29 \pm 2$  мкмоль/л. Ацетон был выбран в качестве окисляемого субстрата, так как в процессе его фотокаталитического окисления в газовой фазе наблюдаются только продукты полного окисления  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Также окисление ацетона не приводит к значительной дезактивации катализаторов, что позволяет проводить длительные эксперименты.

Для проведения экспериментов в проточной установке катализаторы наносили на стеклянную подложку площадью  $9,1 \text{ см}^2$  с необходимой плотностью нанесения. В экспериментах проводимых для сравнения активностей фотокатализаторов плотность нанесения составляла  $2 \text{ мг/см}^2$ , нанесение катализатора осуществляли из водной суспензии. Перед проведением эксперимента нанесенные образцы предварительно выдерживались при  $T = 120$  °С в течение часа, для избавления от физически адсорбированной воды. В случае

больших плотностей нанесения, необходимых для определения фотонной эффективности (кажущегося квантового выхода), были использованы специальные насыпные кюветы.

Качественный и количественный состав газовой смеси в реакторе определяли на основании записанных ИК спектров (Рис. 18). Отнесение полос поглощения проводили с использованием электронной химической базы данных (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>). Концентрации компонентов смеси, рассчитывали на основании записанных ИК спектров с использованием закона Бугера-Ламберта-Бера в интегральной форме:

$$\int_{\omega_1}^{\omega_2} A(\omega) d\omega = \varepsilon \times l \times C \quad (2.4.1)$$

где,  $A(\omega) = \lg \left( \frac{I_0(\omega)}{I(\omega)} \right)$  поглощение вещества в области волновых чисел от  $\omega_1$  до  $\omega_2$  ( $\text{см}^{-1}$ )

(Табл. 2),  $\varepsilon$  - коэффициент экстинкции ( $\text{мкмоль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-2}$ ),  $l$  - длина оптического пути (см) и  $C$  - концентрация субстрата в газовой фазе ( $\text{мкмоль/л}$ ).

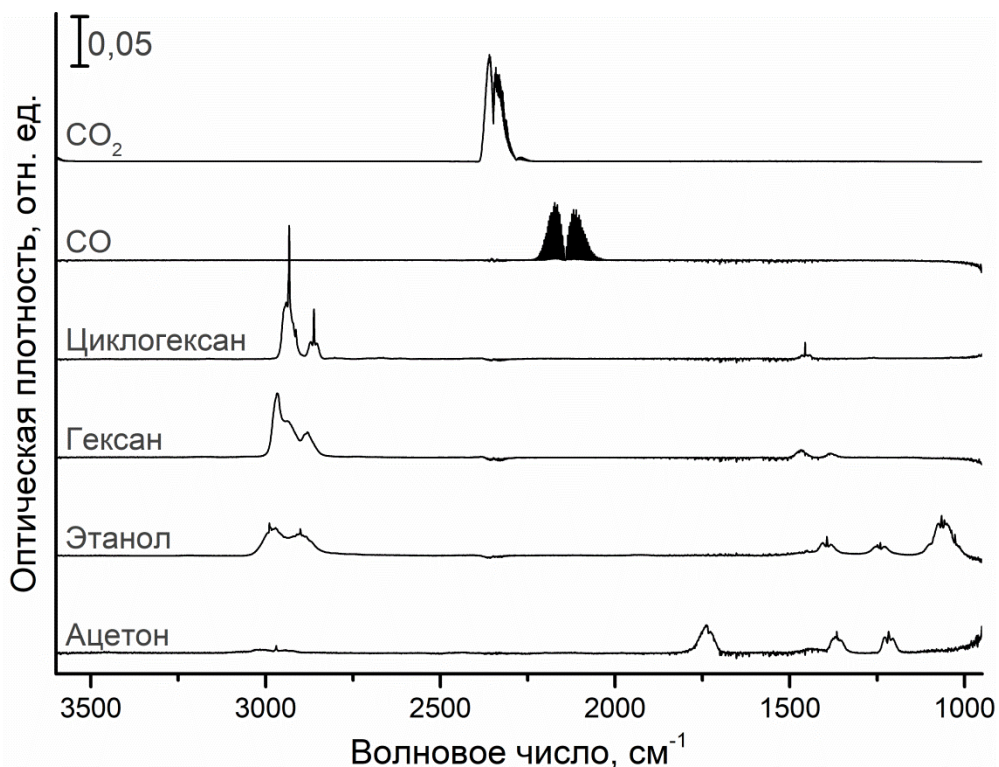
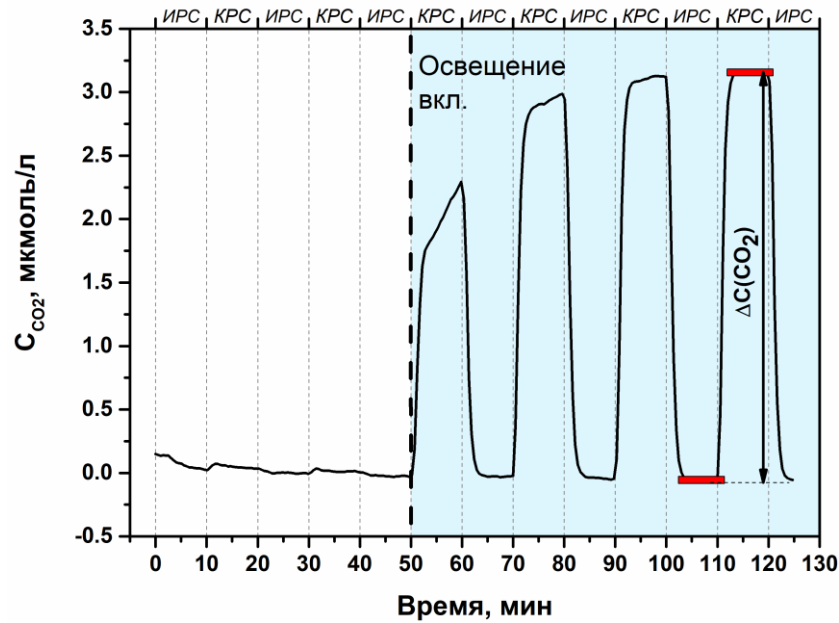


Рис. 18. ИК спектры веществ определяемых в каталитических экспериментах.

Табл. 2. Границы полос поглощения веществ, используемые для определения концентраций методом ИК спектроскопии.

Вещество	Границы полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$		Тип колебаний
	$\omega_1$	$\omega_2$	
Ацетон	1160	1265	$\nu(\text{C-C})$
Этанол	2790	3050	$\nu(\text{C-H})$
Циклогексан	2750	3000	$\nu(\text{C-H})$
Гексан	2750	3100	$\nu(\text{C-H})$
$\text{CO}_2$	2250	2450	$\nu(\text{C-O})$
CO	2020	2250	$\nu(\text{C-O})$

Типичный профиль концентраций  $\text{CO}_2$  в ходе эксперимента по фотокаталитическому окислению представлен на **Рис. 19**.



**Рис. 19.** Профиль концентраций  $\text{CO}_2$  в ходе фотокаталитического окисления ацетона в проточном реакторе. *ИРС* – исходная реакционная смесь; *КРС* – конечная реакционная смесь.

Расчет скорости проводили при достижении стационарного состояния согласно формуле:

$$W = \Delta C_{\text{CO}_2} \times U \quad (2.4.2)$$

где,  $W$  – скорость образования  $\text{CO}_2$  (мкмоль/мин),  $\Delta C_{\text{CO}_2}$  – разность концентрации  $\text{CO}_2$  в КРС и ИРС (мкмоль/л) после установления стационарного состояния (**Рис. 19**),  $U$  – объемная скорость потока (л/мин). Определение скорости реакции по  $\text{CO}_2$  связано с тем, что  $\text{CO}_2$  имеет больший коэффициент экстинкции, что приводит к меньшей ошибке определения концентрации.

Для оценки эффективности использования излучения и активности фотокатализатора рассчитывали фотонную эффективность согласно следующей формуле:

$$\xi = \frac{dn_{\text{CO}_2}/dt}{q_p^0} = \frac{W \cdot 1,667 \cdot 10^{-8}}{S \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E_{n,p,\lambda}^0 d\lambda} \cdot 100\% \quad (2.4.3)$$

где  $\xi$  – фотонная эффективность (%),  $dn_{\text{CO}_2}/dt$  – скорость образования  $\text{CO}_2$  (моль/с),  $q_p^0$  – поток фотонов (моль/с),  $W$  – стационарная скорость образования  $\text{CO}_2$  (мкмоль/мин),  $S$  – площадь облучения ( $S = 9,1 \text{ cm}^2$ ),  $E_{n,p,\lambda}^0$  – спектральная плотность облученности (моль·с<sup>-1</sup>·см<sup>-2</sup>·нм<sup>-1</sup>).

### 2.4.2 Эксперименты в статическом реакторе

В работе использовали несколько статических реакторов. Первый реактор объемом 300 мл был встроен непосредственно в кюветное отделение ИК-Фурье спектрометра Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) таким образом, что длина оптического пути составляла 10 см. Такая постановка позволяла проводить исследование кинетики окисления органических субстратов методом ИК спектроскопии в режиме *in situ*. Площадь подложки с катализатором 9,1 см<sup>2</sup>, плотность нанесения варьировалась. Схема данного реактора представлена на **Рис. 20**.



**Рис. 20.** Схема статического реактора используемого при исследовании процессов фотокаталитического окисления паров органических веществ методом ИК *in situ*.

Подготовку катализатора к исследованию осуществляли аналогично экспериментам в проточной установке. Перед проведением кинетических экспериментов сначала проводили тренировку образца: образец облучали до тех пор, пока уровень CO<sub>2</sub> в реакторе не достигал постоянного значения. Количественный состав определяли с помощью описанного выше закона Бугера-Ламберта-Бера по полосам поглощения в ИК спектрах, соответствующих определенному веществу, на основании ранее проведенных калибровок. Также в данном реакторе исследовали адсорбционные характеристики фотокатализаторов на примере адсорбции паров ацетона. Для этого в реактор с помещенным образцом вводили определенную аликвоту жидкого ацетона. После установления адсорбционно-десорбционного равновесия, за которым следили с помощью ИК-спектроскопии, вводили следующую аликвоту.

Расчет количества адсорбированного ацетона проводили по формуле:

$$a = \frac{\rho \cdot (v \cdot 10^{-3})}{M} \frac{(P \cdot 10^{-6}) \cdot V}{RT} \cdot 10^6 \quad (2.4.4)$$

где  $a$  – количество адсорбированного ацетона (мкмоль/г);  $v$  – общий объем введенного ацетона (мкл);  $\rho$  – плотность ацетона (г/мл);  $M$  – молярная масса ацетона (г/моль);  $P$  – равновесное давление паров ацетона (ppm = 10<sup>-6</sup> атм);  $V$  – объем реактора (л);  $m$  – масса навески образца (г).

По результатам экспериментов строили изотермы адсорбции в координатах  $a$  от  $P$  и  $1/a$  от  $1/P$ . Затем изотермы аппроксимировали уравнением адсорбции согласно модели Лэнгмюра:

$$a = \frac{a_m \cdot K_a \cdot P}{1 + K_a \cdot P} \quad \text{и} \quad \frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m \cdot K_a \cdot P} \quad (2.4.5)$$

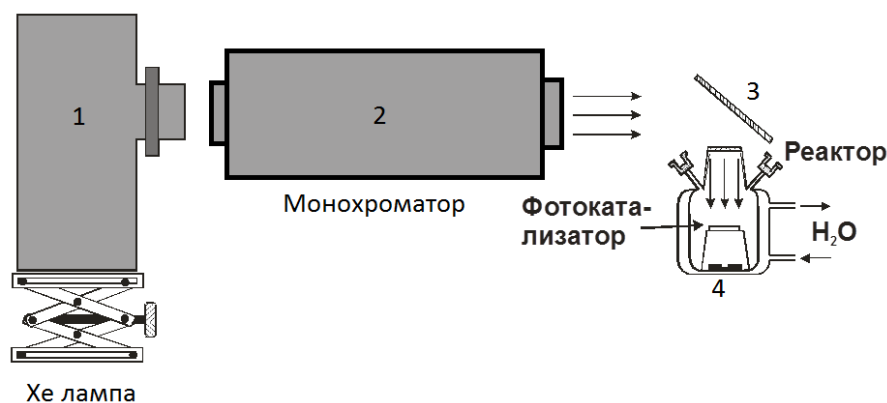
и определяли значения емкости монослоя ( $a_m$ ) и константы адсорбции ( $K_a$ ).

Второй ( $V = 690$  мл) и третий ( $V = 110$  мл) статические реактора использовались в экспериментах, в которых в качестве источника излучения применяли Хе лампу высокого давления ДКсЭл-1000 в составе лабораторного осветителя спектрального ЛОС-2 (**Рис. 21**). Для проведения экспериментов в данных реакторах катализаторы наносились на круглую стеклянную подложку диаметром 2 см с плотностью нанесения 5 мг/см<sup>2</sup>.

Реактор объемом 690 мл использовался при определении величин фотокаталитической активности уранил-модифицированных катализаторов в процессе окисления паров этанола.

В реактор объемом 110 мл исследовали спектральные характеристики фотокатализатора 5УТ. Для проведения данных экспериментов была собрана установка, изображенная на **Рис. 21**, состоящая из источника света ЛОС-2, монохроматора МДР-2 и статического реактора ( $V = 110$  мл). ИК область излучения Хе-лампы вырезалась с помощью водяного фильтра для предотвращения разогрева образца.

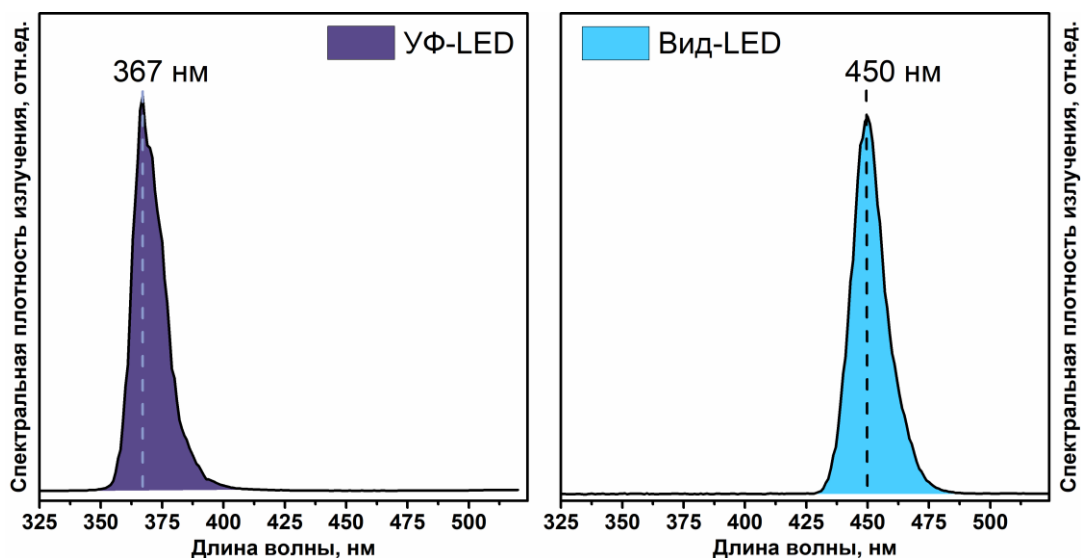
При проведении экспериментов в данных реакторах анализ реакционной смеси осуществляли на газовых хроматографах «ЛХМ-8» и «ЛХМ-8МД», оборудованных пламенно-ионизационными детекторами и детекторами по теплопроводности. Определение углекислого газа проводилось на угольной колонке (СКВ, фракция 0,25-0,32 мм) 1 м × 3 мм с последующим метанированием и определением образовавшегося метана на пламенно-ионизационном детекторе. Метанатор представлял собой стальной капилляр 2 м × 3 мм заполненный катализатором НКМ фракция 0,25-0,32 мм помещенный в термостат при температуре 300 °С. Определение этанола и ацетальдегида проводили на колонке 1 м × 3 мм заполненной сорбентом «Рогараск-Т». Количественное определение веществ осуществляли согласно предварительно сделанным калибровкам.



**Рис. 21.** Схема установки для проведения каталитических экспериментов с использованием статических реакторов  $V = 690$  и  $V = 110$  мл. 1 - источник излучения ЛОС-2; 2 - монохроматор МДР-2 (входил в состав установки только в экспериментах по получению спектра действия); 3 - зеркало; 4 - статический реактор объемом  $110 \text{ см}^3$ .

### 2.4.3 Источники излучения

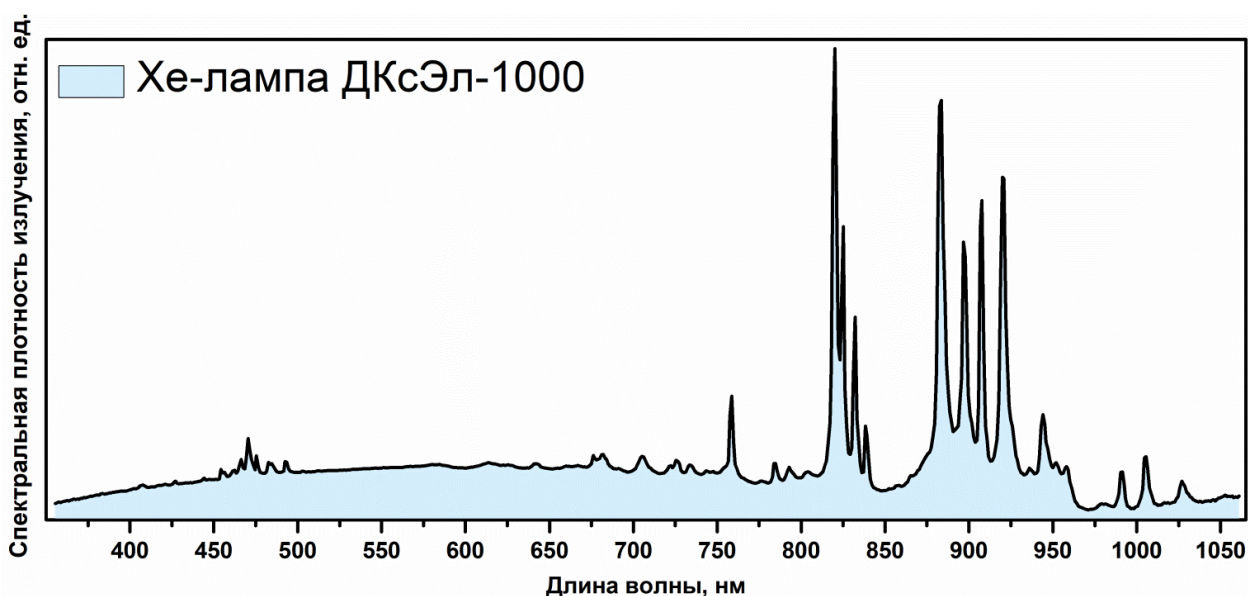
В большинстве экспериментах, проведенных при выполнении данной работы, были использованы светодиодные источники излучения. В качестве источника видимого излучения использовали светодиод с  $\lambda_{\text{max}} = 450$  нм (Вид-LED), ультрафиолетового -  $\lambda_{\text{max}} = 367$  (УФ-LED). Спектры излучения источников представлены на **Рис. 22**.



**Рис. 22.** Спектры излучения светодиодных источников.

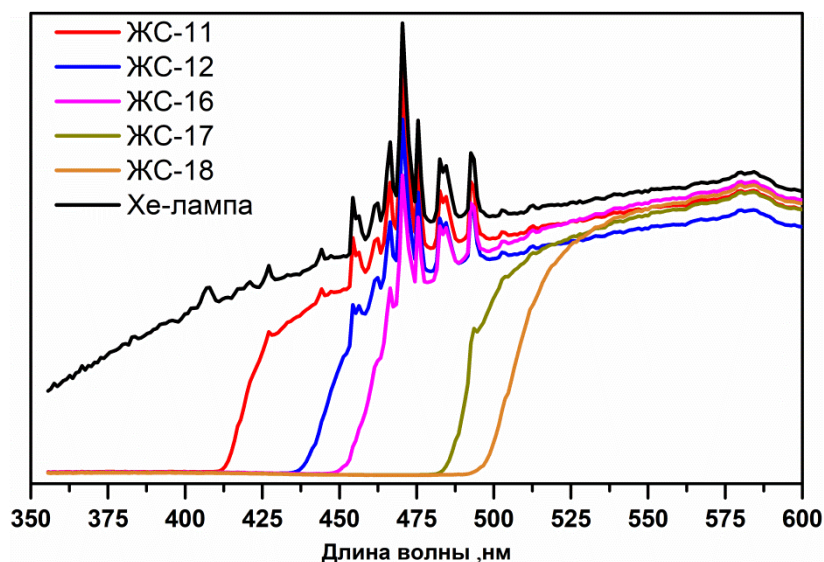
Данные спектры (**Рис. 22**) приведены для отображения спектральной области используемого излучения. Мощность излучения меняли в зависимости от постановки эксперимента (статический / проточный реактор) и преследуемой цели (сравнение активностей / измерение фотонной эффективности). Облученность образцов в ходе экспериментов, определяли с помощью спектрометра ИЛТ950 фирмы International Light Technologies (США).

Еще одним источником света, применяемым в работе, была Хе-лампа высокого давления ДКсЭл-1000. Спектр излучения Хе-лампы представлен на **Рис. 23**.



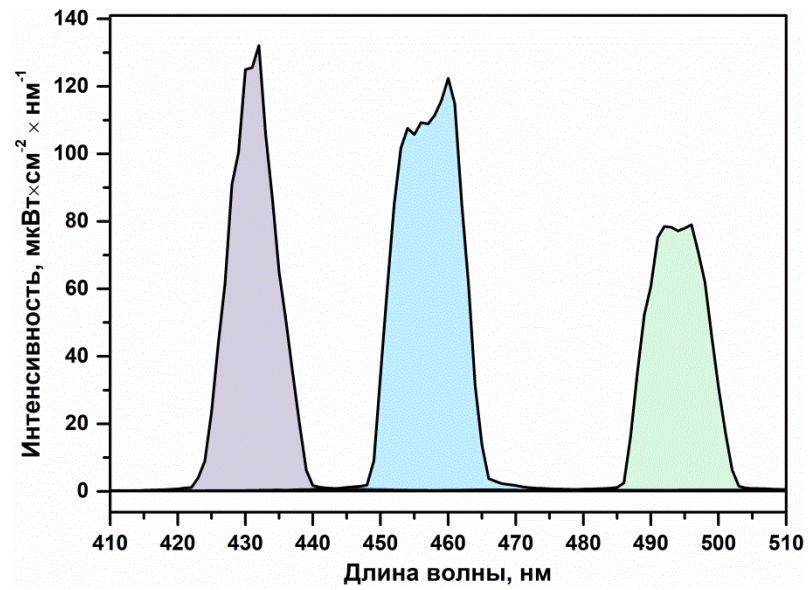
**Рис. 23.** Спектр излучения Хе-лампы ДКсЭл-1000.

Хе-лампа излучает в широком диапазоне длин волн, покрывающем области УФ, видимого и ближнего-ИК излучения. Поэтому, при исследовании кинетических зависимостей процессов, протекающих под действием света видимой области, применялись: водяной фильтр для поглощения света в ИК области и стеклянные оптические фильтры серии «ЖС» (ГОСТ 9411-81) для «очистки» излучения от УФ света. Спектры света Хе-лампы прошедшего сквозь оптические фильтры представлены на **Рис. 24**.



**Рис. 24.** Спектры света Хе-лампы прошедшего сквозь оптические фильтры серии ЖС.

Для получения зависимости квантового выхода от длины волны возбуждающего света (спектр действия) необходимо применение монохроматического света. Для этой цели был использован монохроматор МДР-2 в комбинации с Хе-лампой, используемой в качестве источника полихроматического излучения. В результате пропускания света Хе-лампы через монохроматор были получены узкие спектральные линии с шириной  $\sim 20$  нм. Примеры спектров излучения, полученных с использованием монохроматора, представлены на **Рис. 25**.



**Рис. 25.** Примеры спектров излучения Хе-лампы, пропущенного через монохроматор МДР-2 с дифракционной решеткой (1200 штр/мм).

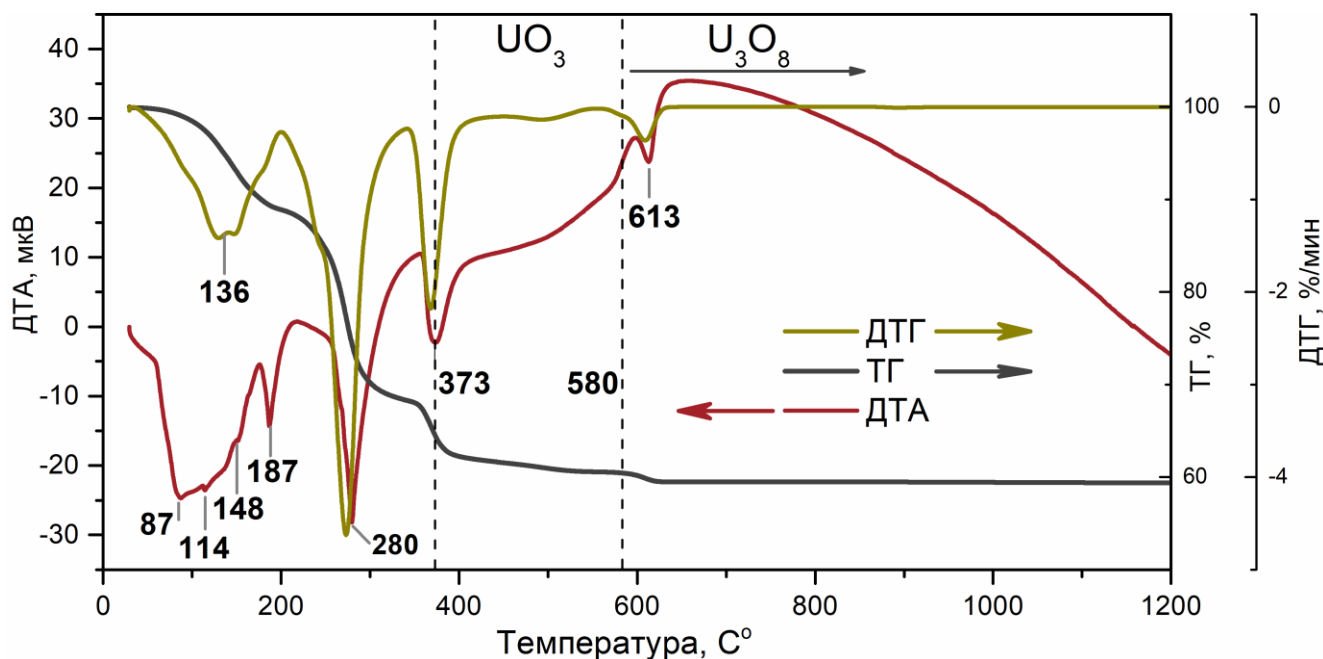


### Глава 3. Фотокаталитическое окисление ацетона на уран-содержащих катализаторах

Согласно данным литературного обзора, сравнительно немного работ, посвященных исследованию фотокаталитической активности соединений урана, представлено в литературе. Большинство из них посвящены исследованию гомогенных и жидкофазных фотокаталитических процессов в системах содержащих уранил-ионы. Данных о газофазных процессах значительно меньше. Отсутствуют исследования, посвященные фотокаталитической активности других соединений урана, за период с 1975 по 2018 г. Поэтому вначале было интересно синтезировать различные уран-содержащие фотокатализаторы и исследовать их фотокаталитическую активность в простейшей реакции газофазного окисления паров ацетона. Результатам этих исследований и посвящена настоящая глава.

#### 3.1 Физико-химическое исследование урансодержащих фотокатализаторов

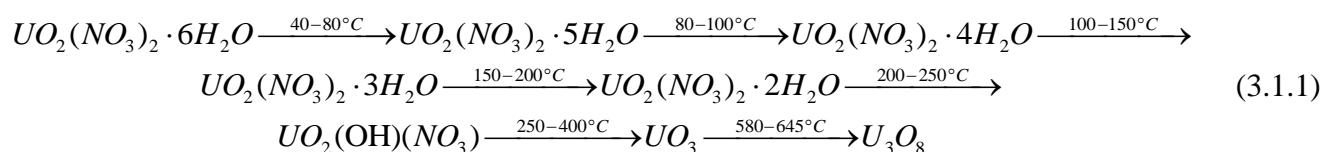
Одним из наиболее простых методов синтеза оксидов урана  $UO_3$  и  $U_3O_8$  является метод термического разложения нитрата уранила. С целью выбора оптимальной температуры синтеза, предварительно был проведен термогравиметрический анализ  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Результаты анализа представлены на **Рис. 26**.



**Рис. 26.** ТГА анализ  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ .

Полученные данные согласуются с результатами, представленными в работе [236]. Пики ТГ кривой в области температур до 300 °C были отнесены к потере кристаллизационной воды и части нитрогрупп. Образование непосредственно оксидов урана начинается при температурах выше 370 °C. Область 370 – 580 °C соответствует образованию оксида  $UO_3$ . При дальнейшем

повышении температуры происходит образование смешанного оксида  $U_3O_8$ . Схематично процессы, протекающие при нагревании  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  можно представить следующим образом:



Согласно приведенной схеме были выбраны три температуры для приготовления образцов оксидов урана, а именно 400, 600 и 900 °С.

Полученные образцы были исследованы методом РФА (Рис. 27). Согласно результатам анализа, образцам, полученным прокаливанием нитрата уранила при температурах 600 и 900 °С, соответствует наличие только одной фазы  $U_3O_8$ , что также согласуется с результатами ТГА.

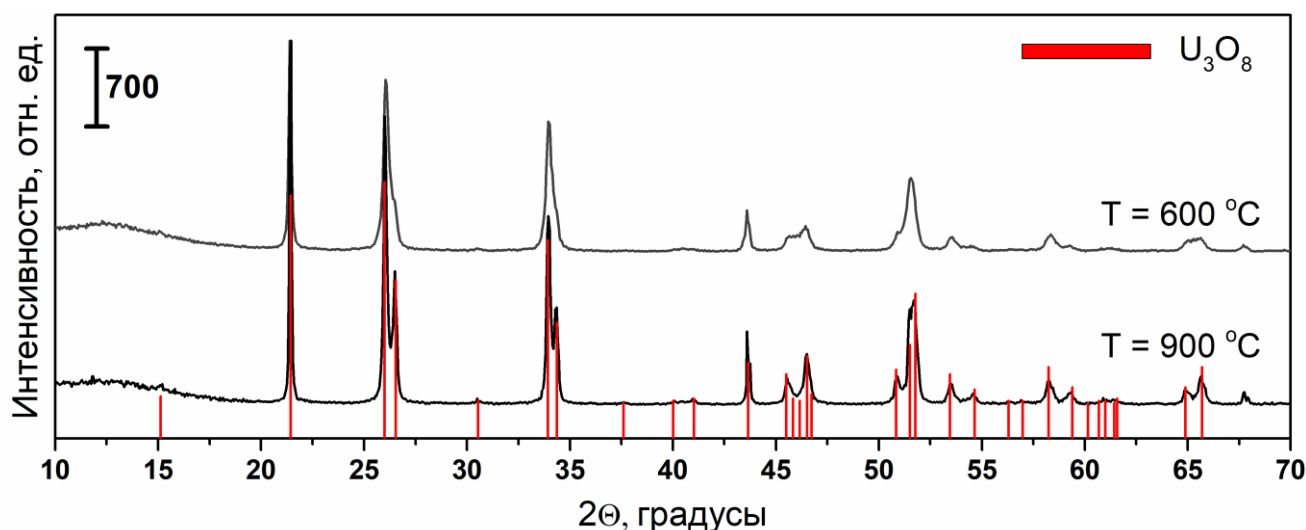
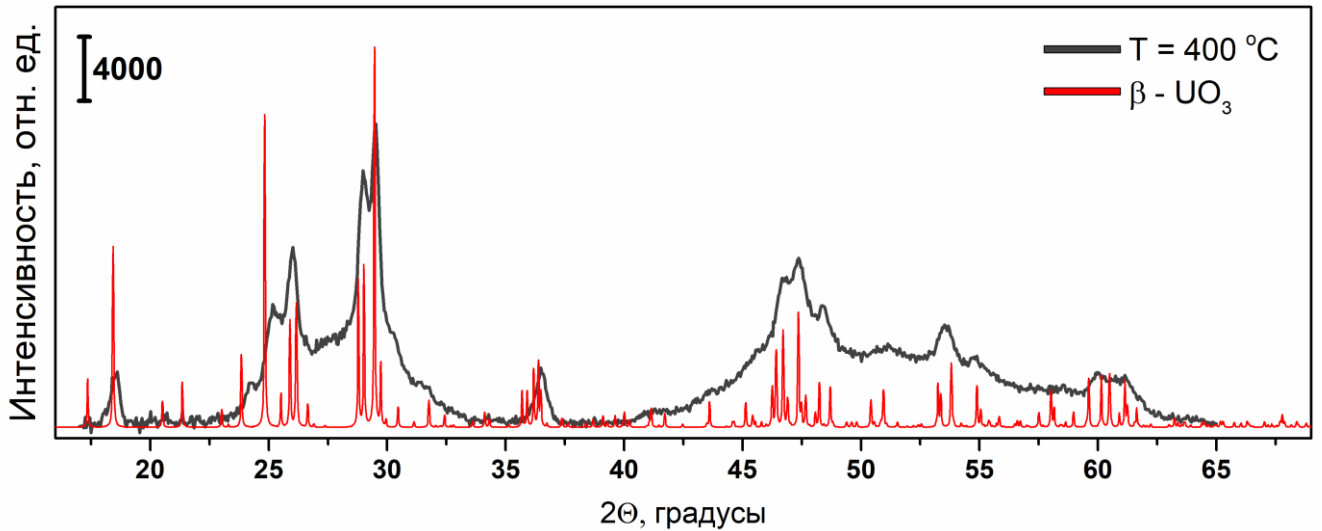


Рис. 27. РФА образцов, полученных прокаливанием нитрата уранила при температурах 600 и 900 °С.

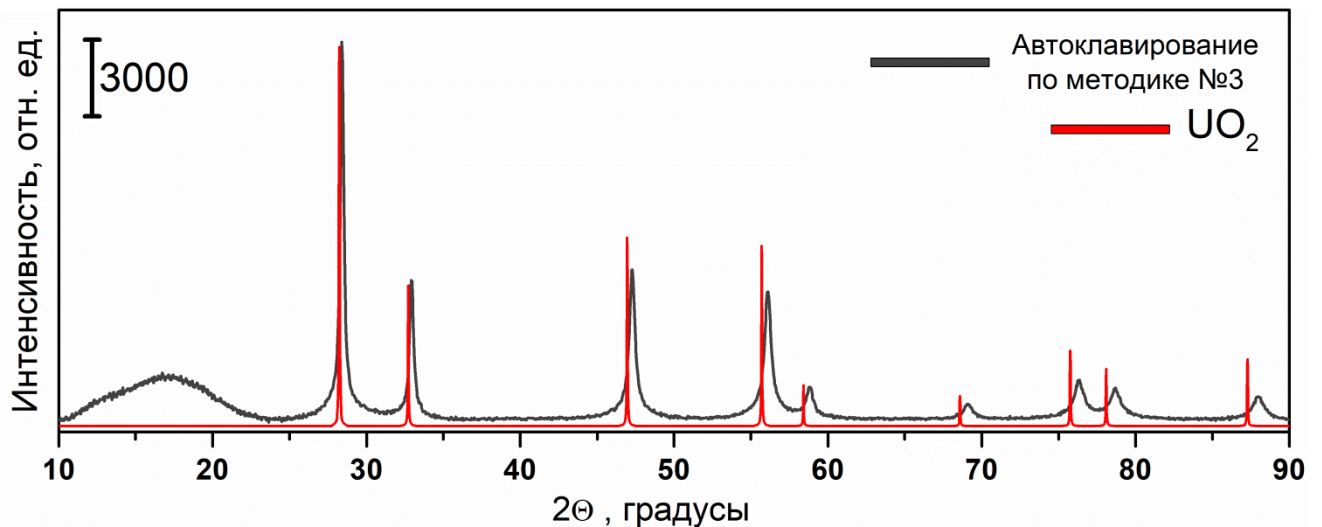
Следует отметить, что для образца, полученного прокаливанием при температуре 900 °С, характерно лучшее разделение пиков и их большая интенсивность. Это соответствует большему размеру кристаллитов, по сравнению с образцом, полученным путем прокаливания при температуре 600 °С. Такое укрупнение частиц объясняется спеканием при повышении температуры прокаливания. Данные РФЛА образца показали, что содержание урана составляет 87,8 масс.%, что близко к значению для чистого  $U_3O_8$   $\omega(U) = 84,8$  масс. %.

Согласно данным ТГА, прокаливание нитрата уранила при температуре 400 °С должно приводить к образованию  $UO_3$ . Существует 7 полиморфных модификаций  $UO_3$ :  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\zeta$ ,  $\eta$ , а также множеству аморфных форм. Для определения полиморфной модификации образец полученный прокаливанием при температуре 400 °С был также исследован методом РФА. Полученная рентгенограмма имеет наибольшее сходство с  $\beta$  -  $UO_3$  (Рис. 28).



**Рис. 28.** РФА образца полученного прокаливанием нитрата уранила при температуре 400 °С.

Также методом РФА были исследованы образцы приготовленные методом химического восстановления, образец 5UT приготовленный методом пропитки и образец, полученный гидротермальным методом по методике №3 (Табл. 1). Так образец, полученный гидротермальным методом по методике №3 (Табл. 1), соответствует структуре  $\text{UO}_2$ . Следует отметить, что все наблюдаемые на рентгенограмме пики смещены в область больших углов, что говорит об увеличении параметров кристаллической решетки. Скорее всего, данное явление связано с наличием избыточного кислорода в междуузельных позициях, а следовательно, такой образец корректнее описывать брутто формулой  $\text{UO}_{2+x}$ , где  $x = 0,12$ , а формула образца соответствует  $\text{UO}_{2,12}$ . Как уже упоминалось в литературном обзоре, для урана характерно образование нестехиометрических оксидов. Одна из областей с переменным составом лежит как раз в области  $\text{UO}_2$ –  $\text{UO}_{2,25}$ .



**Рис. 29.** РФА образца приготовленного гидротермальным методом (методика №3, Табл. 1).

При исследовании образцов, полученных методом химического восстановления нитрата уранила гидразином и боргидридом натрия, однозначный вывод о фазовом составе сделать не

удалось. В случае боргидрида, полученную рентгенограмму можно описать смесью оксидов урана,  $\text{UO}_{2,95}$  или полиуранатами натрия. Наиболее точно подходит  $\text{Na}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$  (Рис. 30).

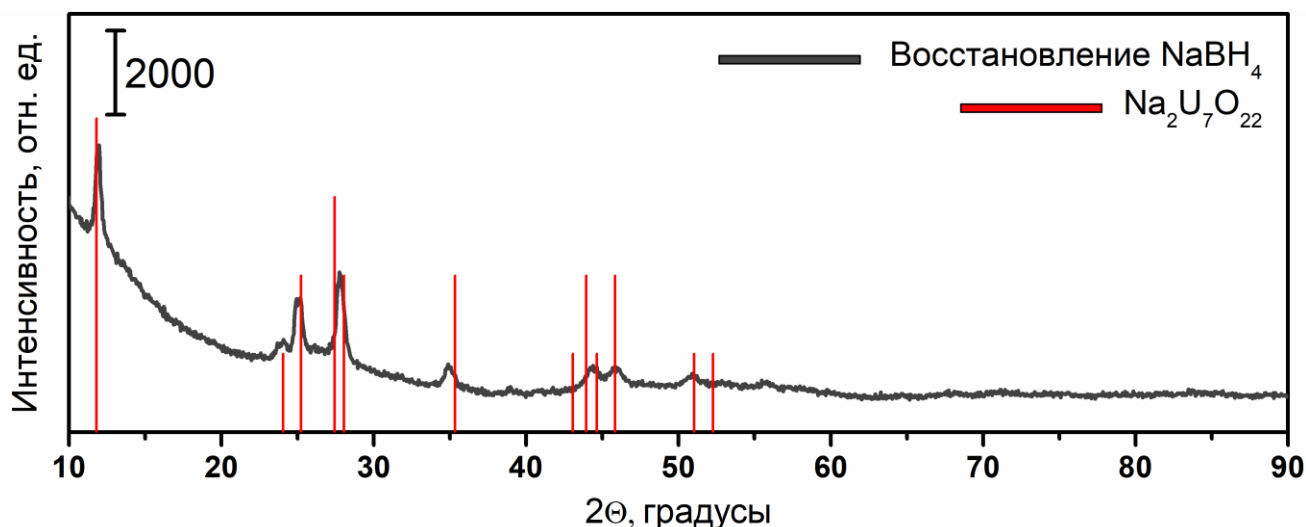
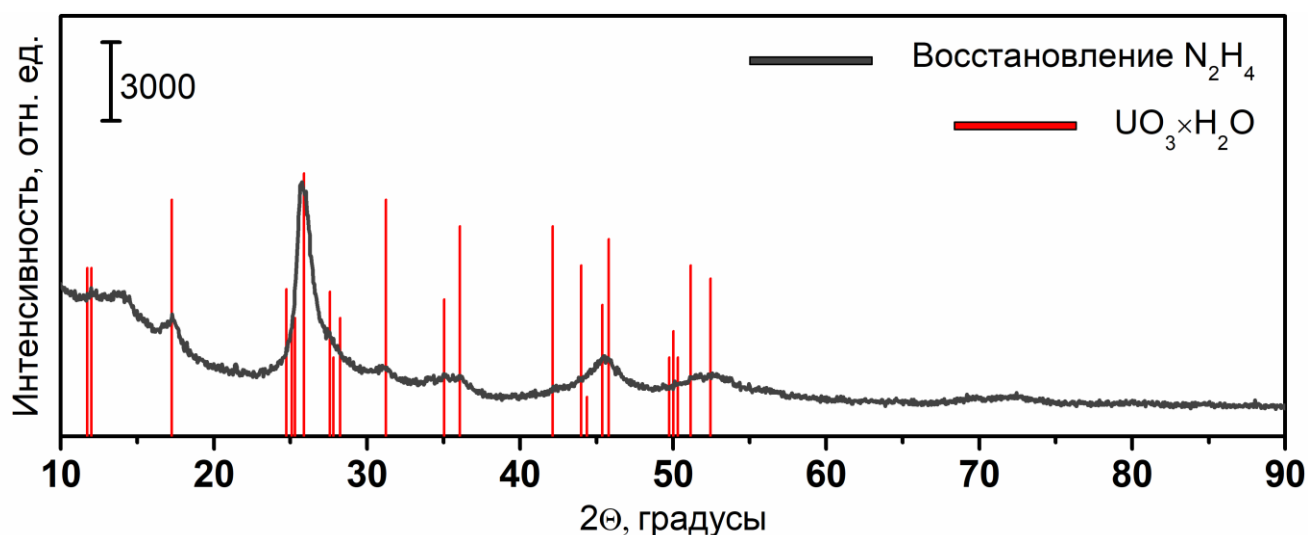


Рис. 30. РФА образца, полученного методом химического восстановления нитрата уранила боргидридом натрия.

По данным рентгеноспектрального флуоресцентного анализа массовая доля урана составляет  $\omega(\text{U}) = 71,2 \%$ , что не подходит как для  $\text{Na}_2\text{U}_7\text{O}_{22}$  ( $\omega(\text{U}) = 82,6 \text{ масс. } \%$ ), так и для чистых оксидов (в  $\text{UO}_2$   $\omega(\text{U}) = 88,2 \text{ масс. } \%$ , в  $\text{U}_3\text{O}_8$   $\omega(\text{U}) = 84,8 \text{ масс. } \%$ , в  $\text{UO}_3$   $83,2 \text{ масс. } \%$ ). Наибольшее соответствие данным РФЛА наблюдается для самого простого из полиуранатов - диураната натрия (в  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$   $\omega(\text{U}) = 75,08 \text{ масс. } \%$ ).

Аналогичная ситуация наблюдается и при использовании гидразина в качестве восстановителя. Однозначного соответствия дифрактограммы с конкретной фазой не найдено. Наиболее подходящей структурой можно считать гидрат  $\text{UO}_3 \times \text{H}_2\text{O}$  (Рис. 31). Согласно данным рентгеноспектрального флуоресцентного анализа массовая доля урана составляет  $80,1 \text{ масс. } \%$ , что меньше доли урана в чистых оксидах. Можно заключить, что при взаимодействии нитрата уранила с гидразином и боргидридом натрия в условиях проведенного синтеза восстановления  $\text{U(VI)}$  до  $\text{U(IV)}$  не происходит и такой метод не подходит для синтеза  $\text{UO}_2$ .

Отметим, что при проведении синтеза в присутствии  $\text{TiO}_2$  гидротермальным методом (способ №5) однозначно происходит образование восстановленных форм урана на поверхности  $\text{TiO}_2$ , о чем свидетельствует изменение окраски  $\text{TiO}_2$ . Исходно белый  $\text{TiO}_2$  после пропитки раствором нитрата уранила приобретает желтый цвет, который в результате гидротермальной обработки меняется на серый. Можно предположить образование  $\text{UO}_2$  или  $\text{U}_3\text{O}_8$  на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Образец, полученный методом фотохимического восстановления в водно-спиртовом растворе нитрата уранила, предположительно имеет состав  $\text{UO}_2$ . Такое предположение основывается на известном факте диспропорционирования частиц  $\text{U(V)}$ , которые образуются при взаимодействии фотовозбужденного уранил-иона с органическими субстратами, в частности со спиртами [237].

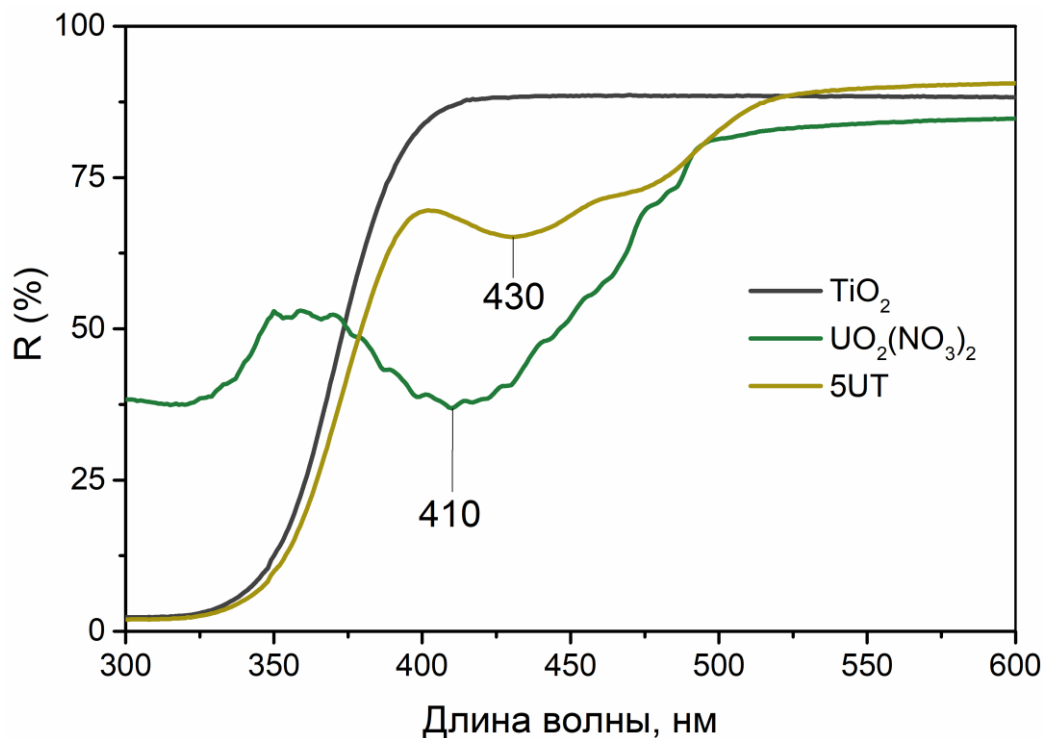


**Рис. 31.** РФА образца, полученного методом химического восстановления нитрата уранила гидразином.

Подводя промежуточный итог по анализу катализаторов полученных в работе, следует отметить, что основная цель синтетических работ была достигнута – были получены образцы  $\text{UO}_3$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{UO}_2$ , которые были охарактеризованы рентгеноструктурными методами.

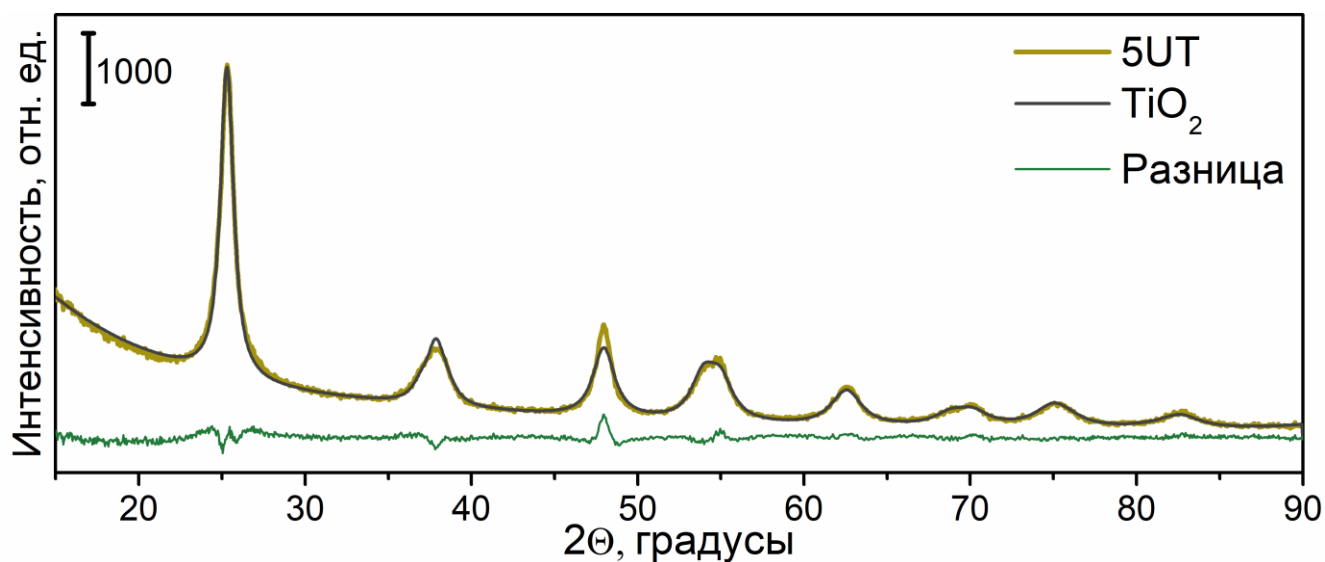
Наряду с оксидными соединениями урана также синтезировали уранил-содержащие образцы. Образец 5UT на основе диоксида титана, приготовленный методом пропитки и содержащий согласно расчётам 5 масс. %  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  был исследован комплексом физико-химических методов.

Согласно данным РФЛА массовая доля урана в данном образце составила 3,9 масс. %, что соответствует 6,46%  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ . Из данных УФ-Вид спектроскопии диффузного отражения следует, что в образце 5UT уран находится в виде уранил-ионов (**Рис. 32**). Действительно, такой вывод можно сделать исходя из того, что на спектре образца 5UT имеется поглощение в области 400-500 нм характерное для уранил-ионов. Также следует отметить, что при адсорбции уранил-ионов исчезает тонкая структура поглощения и происходит сдвиг максимума поглощения в длинноволновую область, что свидетельствует о химическом характере адсорбции.



**Рис. 32.** УФ-Вид спектры  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  и образца  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ .

С целью более детального исследования состояния ионов уранила на поверхности  $\text{TiO}_2$  были использованы методы РФА (Рис. 33), ПЭМВР (Рис. 34) и спектроскопии комбинационного рассеяния (Рис. 35). Согласно данным ПЭМВР и РФА кристаллической фазы  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  обнаружено не было. Средний размер кристаллитов определенный по области когерентного рассеяния для чистого  $\text{TiO}_2$  и модифицированного не изменился и составил  $\sim 11$  нм.



**Рис. 33.** РФА образца 5UT.

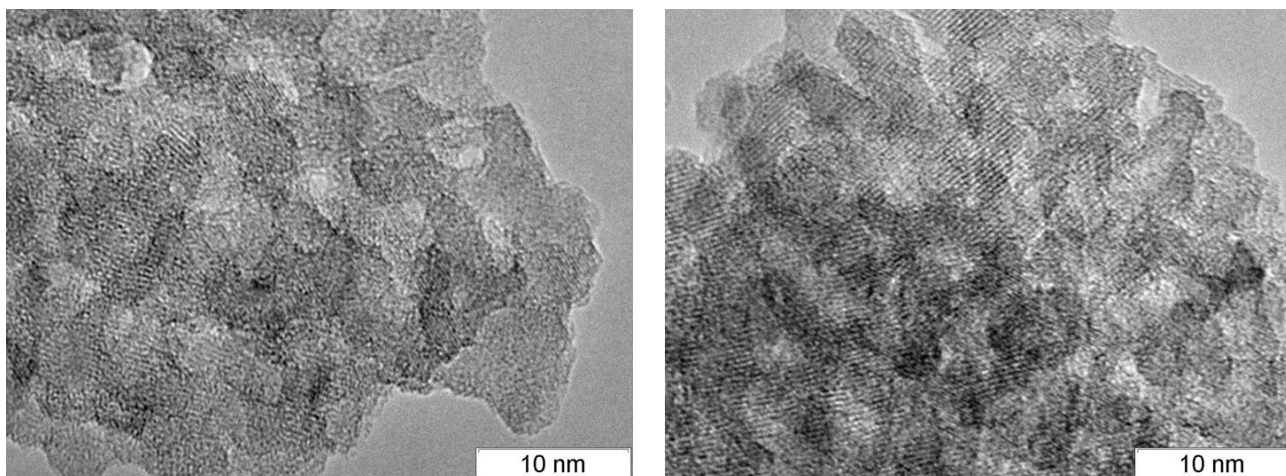


Рис. 34. ПЭМВР образца 5UT

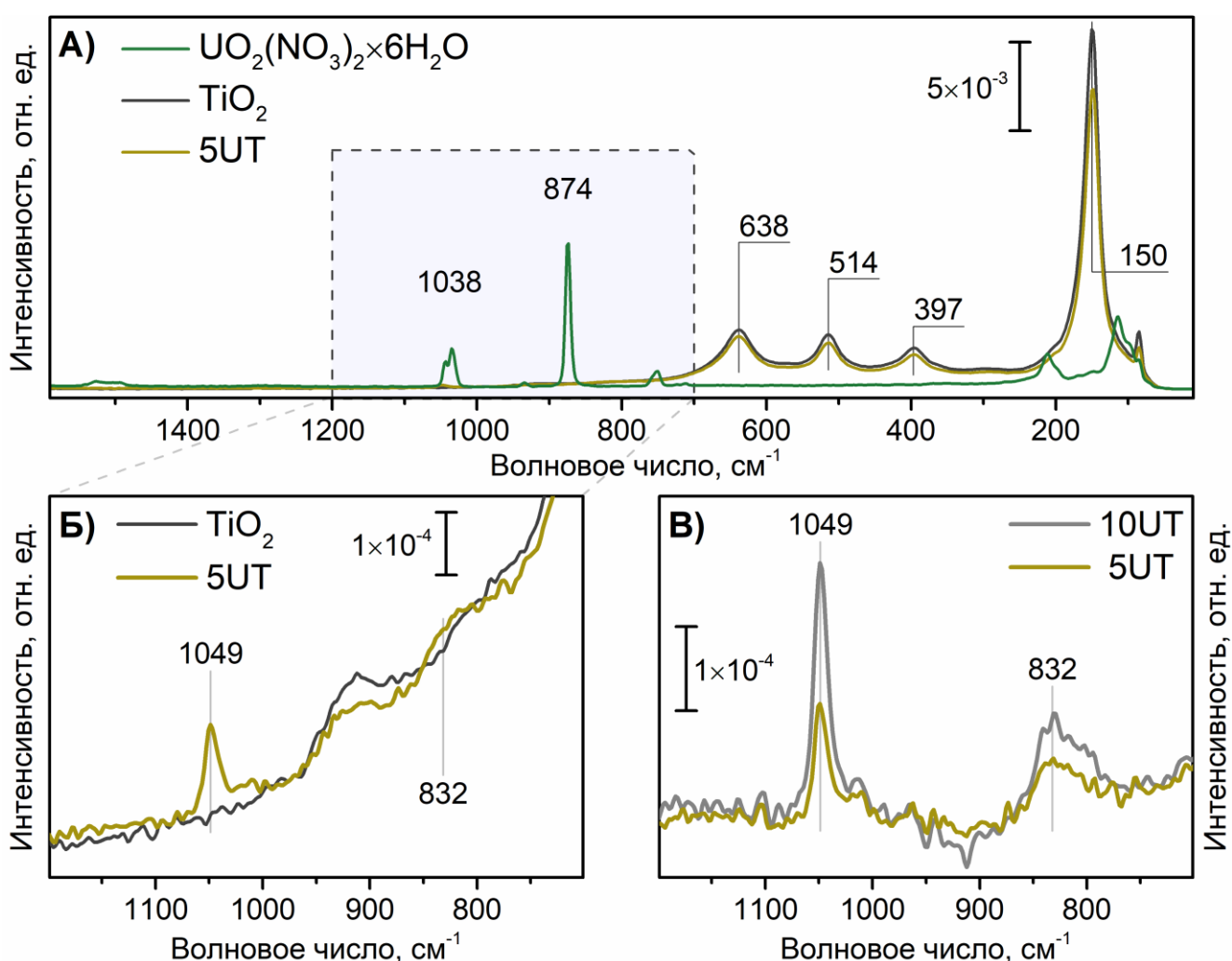


Рис. 35. Спектры комбинационного рассеяния образца 5UT,  $\text{TiO}_2$  и исходного нитрата уранила (А), вставка – область спектра рассмотренная в (Б) и (В); область  $1200 - 700 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{TiO}_2$  и 5UT (Б); разница спектров комбинационного рассеяния катализатора и чистого носителя для образцов 5UT и 10UT в области  $1200 - 700 \text{ см}^{-1}$  (В).

Опираясь на эти данные можно предположить, что весь уран находится на поверхности диоксида титана в виде хемосорбированных ионов уранила, что также подтверждается результатами спектроскопии комбинационного рассеяния (Рис. 35). Для образцов  $\text{TiO}_2$  и 5UT в

спектрах наблюдаются характерные для анатаза сигналы (**Рис. 35а**):  $150\text{ см}^{-1}$  ( $E_g$ ), плечо от сигнала на  $196\text{ см}^{-1}$  ( $E_g$ ),  $397\text{ см}^{-1}$  ( $B_{1g}$ ),  $514\text{ см}^{-1}$  ( $B_{1g} + A_{1g}$ ) и  $638\text{ см}^{-1}$  ( $E_g$ ). Пик с максимумом  $150\text{ см}^{-1}$  является очень чувствительным к примесям в структуре кристаллической решетки анатаза. В работе [238] было показано, что внедрение урана в кристаллическую решетку анатаза приводит к изменению формы и положению максимума данного пика. В нашем случае, форма и положение сохраняются, что является свидетельством отсутствия новых примесей в кристаллической решетке после модификации. Незначительное снижение интенсивности сигнала связано с частичным экранированием поверхности.

В большем масштабе в спектре 5UT (**Рис. 35б**) наблюдаются сигнал в области  $832\text{ см}^{-1}$  и узкий интенсивный сигнал в области  $1049\text{ см}^{-1}$ . Данные сигналы относятся к симметричным валентным колебаниям  $UO_2^{2+}$  и нитро-групп соответственно [239,240]. Для исходного нитрата уранила (**Рис. 35а**) сигналы от нитро-групп и ионов уранила соответствуют полосам поглощения на  $1038$  и  $874\text{ см}^{-1}$  соответственно. Следует отметить, что уранил-ион находится именно в хемосорбированном виде, а не в виде осажденного нитрата уранила. Об этом говорит отсутствие сигналов кристаллического нитрата уранила, что хорошо видно по разнице спектров 5UT и чистого  $TiO_2$ . Так на **Рис. 35в** видно отсутствие сигнала симметричных колебаний группы  $UO_2^{2+}$  для кристаллического нитрата уранила в области  $874\text{ см}^{-1}$ . Также в пользу отдельной адсорбции ионов уранила и нитратных групп на поверхности  $TiO_2$ , говорит положение сигнала нитро-групп  $1049\text{ см}^{-1}$  характерное для свободных нитро-групп на поверхности  $TiO_2$  [241]. Такое же положение сигналов с большей в два раза интенсивностью наблюдается и для образца 10UT, содержащему 10 масс. %  $UO_2(NO_3)_2$  (**Рис. 35 в**), что соответствует большему количеству частиц на поверхности в тех же формах. Еще одним фактом в подкрепление предположения отдельной адсорбции ионов уранила и нитрогрупп является результат работы [242]. В этой работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния исследовали адсорбцию уранил-ионов на поверхности  $TiO_2$  из раствора карбонатного комплекса уранила. Автором этой работы было отмечено, что адсорбция происходит в результате замещения карбонатного лиганда, а как известно константа образования карбонатного комплекса уранил-иона значительно больше константы образования нитратного комплекса [243]:



Объединяя результаты анализов проведенных для образца 5UT можно заключить, что весь уран в данном образце находится на поверхности в виде хемосорбированных ионов уранила.



Таким образом, в работе были получены образцы основных оксидов урана –  $UO_3$ ,  $U_3O_8$ ,  $UO_2$ , а также другие соединения урана, в том числе диоксид титана, содержащий уран в виде хемосорбированных ионов уранила.

### **3.2 Фотокаталитическая активность урансодержащих катализаторов под действием видимого света в проточном реакторе**

Исследование фотокаталитической активности синтезированных образцов проводили тестовой реакции окисления паров ацетона в проточном реакторе.

Реакция окисления паров ацетона была выбрана в качестве тестовой, так как в процессе ФКО ацетона в газовой фазе наблюдаются только продукты полного окисления  $CO_2$  и  $H_2O$ , что позволяет достоверно соотносить активности образцов именно в процессе полной минерализации субстрата. Также окисление ацетона не приводит к значительной дезактивации катализаторов.

Эксперименты для всех образцов проводились в одинаковых условиях, описанных в разделе 2.4.1. В качестве источника видимого света был использован Вид-LED, величина облученности образцов составляла  $87,9 \text{ мВт/см}^2$ .

При фотокаталитическом окислении ацетона на всех урансодержащих образцах происходило его полное окисление до  $CO_2$  и  $H_2O$  без образования промежуточных продуктов. Значения стационарных скоростей образования  $CO_2$  приведены на **Рис. 36** и **Рис. 37**. Следует отметить, что все соединения урана, исследуемые в работе, обладают фотокаталитической активностью под действием света в видимой области. Данные были разбиты на три группы: 1) оксиды урана, 2) соединения  $U(VI)$  за исключением оксидов (соед.  $U(VI)$ ), 3)  $TiO_2$  модифицированный соединениями урана ( $U/TiO_2$ ).

В **Табл. 3** приведены обозначения всех исследованных образцов и указаны способы их приготовления для облегчения анализа представленных далее результатов.

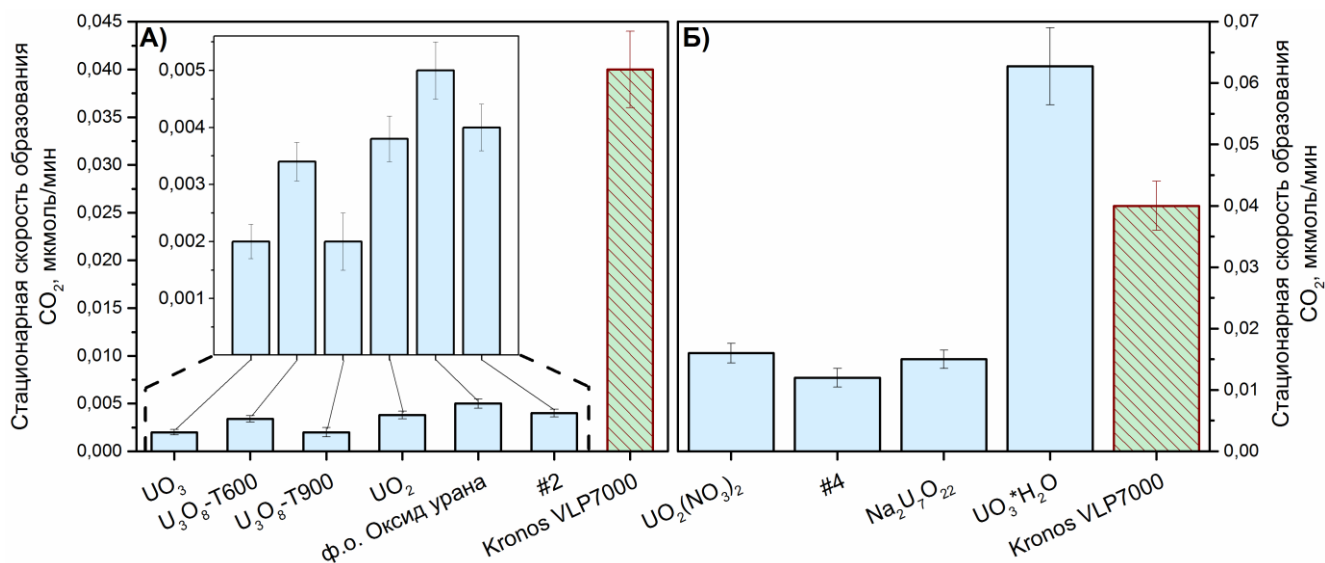
Фотокаталитическая активность оксидов урана оказалась значительно ниже активности известного коммерческого фотокатализатора Kronos VLP700 обладающего активностью в видимой области спектра. Активность образцов  $UO_3$  и  $U_3O_8$ -T900 близка к пределу обнаружения. Наибольшей активностью среди оксидов урана обладает образец  $UO_2$ , полученный методом фотохимического восстановления нитрата уранила из водно-спиртового раствора. В приготовленной серии образцов оксидов урана наблюдается рост активности с увеличением массовой доли урана, что возможно связано с проводимостью данных образцов. Согласно работам [244–247], электрическая проводимость растет в ряду от  $UO_3$  к  $UO_2$ . Также следует отметить, что гиперстехиометрический  $UO_2$  является полупроводником p-типа, а  $UO_3$  и  $U_3O_8$  являются полупроводниками n-типа [248].

**Табл. 3.** Обозначения образцов урансодержащих катализаторов и способов их приготовления.

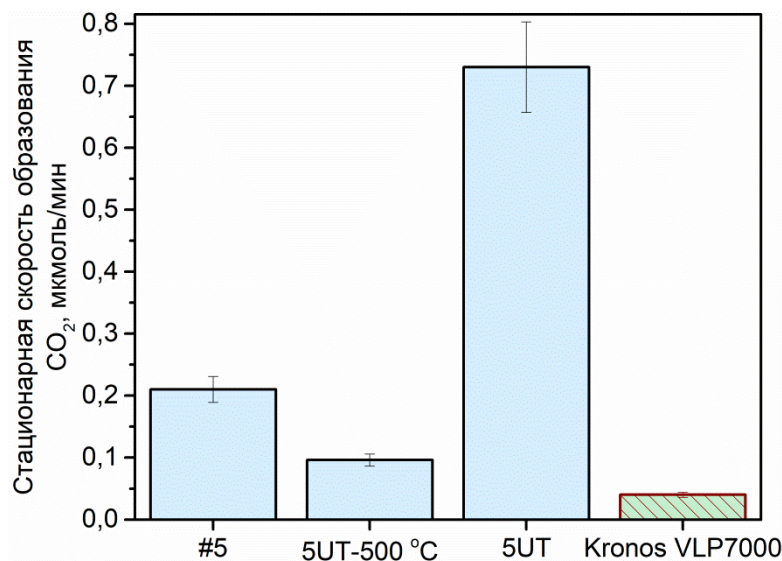
Обозначение образца		Метод синтеза
Оксиды урана	UO <sub>3</sub>	Термическое разложение UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O при температуре 400 °С в течение 3 ч.
	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Т600	Термическое разложение UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O при температуре 600 °С в течение 2ч.
	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Т900	Термическое разложение UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O при температуре 900 °С в течение 2ч.
	UO <sub>2</sub>	Гидротермальный метод №3 (Табл. 1). Автоклавирование раствора нитрата уранила, содержащего 150 кратный избыток этилендиамина, при температуре 160 °С в течении 72 ч.
	ф.о. оксид урана	Фотоосаждение из водно-спиртового раствора нитрата уранила под действием света Хе-лампы высокого давления в течение 6 часов
	#2	Гидротермальный метод №2 (Табл. 1). Автоклавирование раствора нитрата уранила, содержащего 150 кратный избыток этилендиамина, двукратный избыток ацетилацетона и стехиометрическое по NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> группам количество аммиака. Температура 160 °С, время автоклавирования 72 ч.
соед. U(VI)	UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Исходный UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ×6H <sub>2</sub> O.
	#4	Гидротермальный метод №4 (Табл. 1). Автоклавирование раствора нитрата уранила, содержащего избыток аммиака и этанола, при температуре 160 °С в течении 72 ч.
	Na <sub>2</sub> U <sub>7</sub> O <sub>22</sub>	Химическое восстановление нитрата уранила боргидридом натрия.
	UO <sub>3</sub> ×H <sub>2</sub> O	Химическое восстановление нитрата уранила гидразином.
U/TiO <sub>2</sub>	#5	Гидротермальный метод №5 (Табл. 1). Автоклавирование суспензии 5% UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> в избытке этанола при температуре 160 °С в течении 48 ч.
	5UT-500 °С	Прокаливание образца 5UT при температуре 500°С в течение 3 ч.
	5UT	Пропитка TiO <sub>2</sub> водным раствором нитрата уранила.

Также возможно, что различия в активности связаны с морфологией образцов. Известно, что площадь поверхности катализаторов в общем и фотокатализаторов в частности является важным параметром, влияющим на активность, а ее величина зависит от метода приготовления. Можно предположить, что среди оксидов урана наименьшей площадью поверхности обладает образец приготовленный разложением нитрата уранила при температуре 900 °С, а наибольшей образец, приготовленный методом фотохимического восстановления. В таком случае более активным был бы образец, полученный «мокрым» методом фотохимического восстановления, поскольку «мокрые» методы, как известно, позволяют получать катализаторы с большей удельной поверхностью. Что и наблюдается в нашем случае.

Катализаторы, в которых уран находится в виде U(VI) исключая оксиды, обладают активностью сравнимой с образцом сравнения. Наибольшую активность проявил образец  $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , полученный методом химического восстановления нитрата уранила гидразином.



**Рис. 36.** Фотокаталитическая активность урансодержащих катализаторов в реакции окисления паров ацетона под воздействием видимого света. (А) – оксиды урана, вставка - увеличенный масштаб; (Б) – остальные соединения урана (соединения U(VI)).



**Рис. 37.** Фотокаталитическая активность  $\text{TiO}_2$ , модифицированного соединениями урана ( $\text{U/TiO}_2$ ).

Наибольшую фотокаталитическую активность среди представленных групп проявили образцы уранилсодержащих фотокатализаторов на основе модифицированного  $\text{TiO}_2$ . Активность всех образцов данной группы превосходит активность образца сравнения. Активность, превосходящую активность образца сравнения почти в 20 раз, показал образец 5UT. Прокаливание образца 5UT при 500 °C в течение 3 ч в атмосфере воздуха приводит к значительному снижению активности (**Рис. 37**, 5UT-500 °C). Предполагается, что высокотемпературная обработка приводит к образованию оксидов урана на поверхности

(скорее всего  $U_3O_8$  [249]). Следует отметить, что, как и в случае массивных урановых фотокатализаторов, в случае нанесенных фотокатализаторов активность систем содержащих уран в виде оксидов сравнима между собой и ниже образца содержащего уран в виде уранил-ионов.

### 3.3 Заключение главы

Показано, что все синтезированные урансодержащие фотокатализаторы обладают активностью в реакции фотокаталитического окисления паров ацетона под действием света в видимой области ( $\lambda = 450$  нм).

Наибольшей активностью обладают соединения урана, в составе которых уран находится в виде U(VI), за исключением оксида  $UO_3$ , приготовленного термическим разложением  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ . Активность оксидов урана в процессе фотокаталитического окисления паров ацетона низкая. С увеличением содержания урана в оксидных системах наблюдается рост активности.

Образцы, полученные путем синтеза или нанесения урансодержащего соединения на поверхности  $TiO_2$ , демонстрируют существенно бóльшую фотокаталитическую активность в реакции окисления паров ацетона по сравнению с образцами без  $TiO_2$ . Наибольшую активность среди таких катализаторов на основе  $TiO_2$  продемонстрировал образец 5UT, в составе которого уран находится в виде хемосорбированного  $UO_2^{2+}$ . В связи с этим, дальнейшие исследования в данной работе были сосредоточены на уранил-модифицированных фотокатализаторах и выявлении природы их фотокаталитического действия.

## Глава 4. Фотокаталитическая активность уранил-модифицированных катализаторов

Обнаружив высокую фотокаталитическую активность образца 5%  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ , обозначенного как UT, под действием видимого света было решено подробнее исследовать систему – диоксид титана, модифицированный нитратом уранила.

В данной главе обсуждаются результаты экспериментов, в которых исследовали фотокаталитическую активность уранил-модифицированных катализаторов на основе диоксида титана в процессах фотокаталитического окисления паров органически веществ. Рассматривается влияние содержания нитрата уранила и материала подложки на величину фотокаталитической активности. Исследуются спектральные характеристики образца на основе диоксида титана. Материалы главы опубликованы в работах [250,251].

### 4.1 Фотокаталитическое окисление паров этанола на уранил-модифицированном $\text{TiO}_2$

Образцы уранил-модифицированных катализаторов готовили методом пропитки носителя водным раствором нитрата уранила. Таким образом, были приготовлены образцы уранил-модифицированного  $\text{TiO}_2$ , с расчетным содержанием нитрата уранила от 0,2 до 10 масс. % (серия образцов UT). Приготовленные образцы были исследованы методом РФЛА для определения фактического количества нанесенного урана. Результаты измерений представлены в Табл. 4.

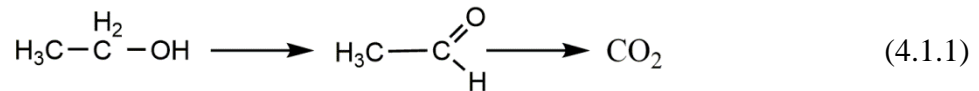
**Табл. 4.** Результаты анализа уранил-модифицированных образцов на основе  $\text{TiO}_2$  методом РФЛА.

Катализатор	Расчетное содержание $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , масс. %	Содержание U по данным РФЛА, масс. %	Содержание $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ по данным РФЛА, масс. %
0,2UT	0,2	0,16	0,27
0,5UT	0,5	0,41	0,68
2UT	2	1,65	2,73
5UT	5	3,9	6,46
10UT	10	6,69	11,08

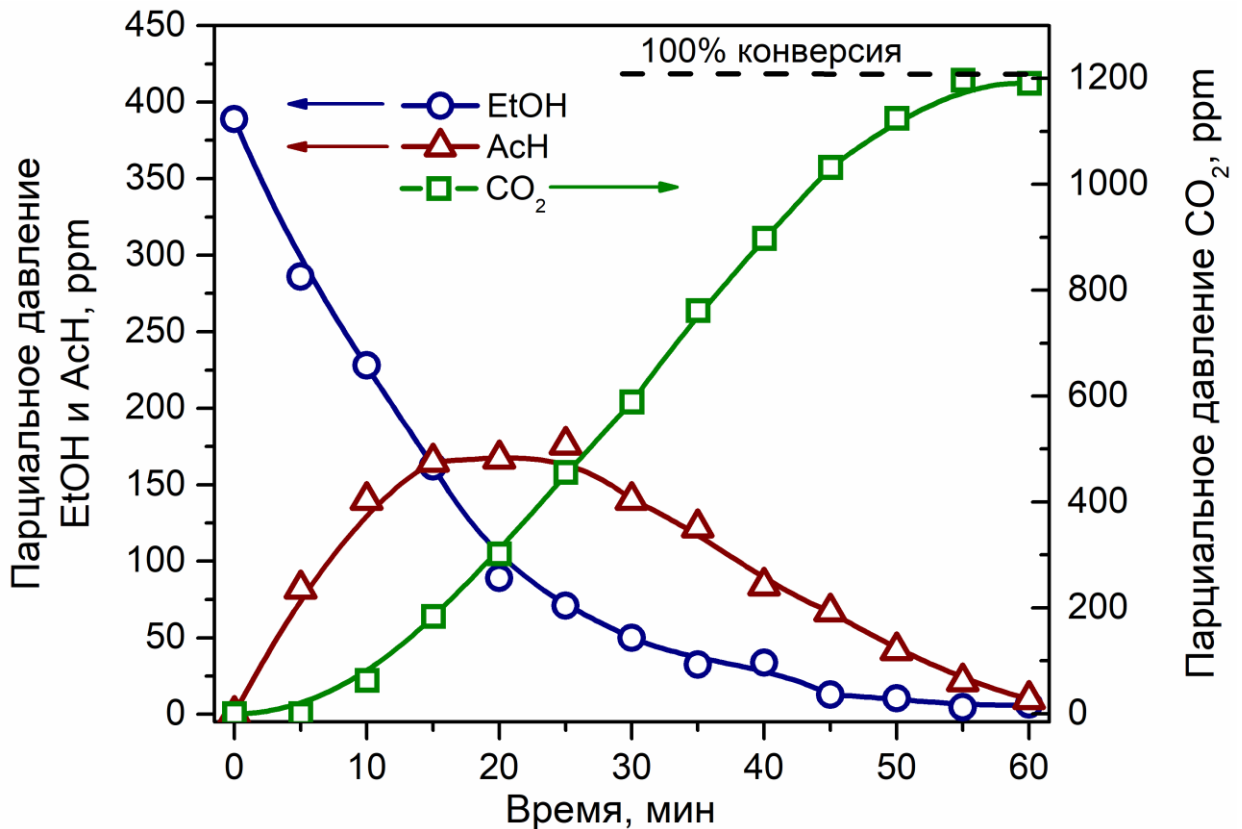
Было обнаружено, что для всех образцов наблюдалось превышение расчетного содержания нитрата уранила. Предположительно данное превышение связано с изменением характеристик исходных веществ в результате длительного хранения, а именно либо потери части гидратной воды  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , либо адсорбция воды из атмосферы на сухой  $\text{TiO}_2$ .

Перед проведением экспериментов по фотокаталитическому окислению паров этанола на образцах катализаторов УТ, были проведены эксперименты на исходном  $\text{TiO}_2$  с целью определения активности носителя в условиях эксперимента.

Первым этапом было исследование процесса фотоокисления под полным светом Хе-лампы. В качестве окисляемого субстрата был выбран этанол, так как при его фотокаталитическом окислении в газовой фазе наблюдается образование промежуточного продукта – ацетальдегида. Схема фотокаталитического окисления паров этанола в газовой фазе представлена ниже:



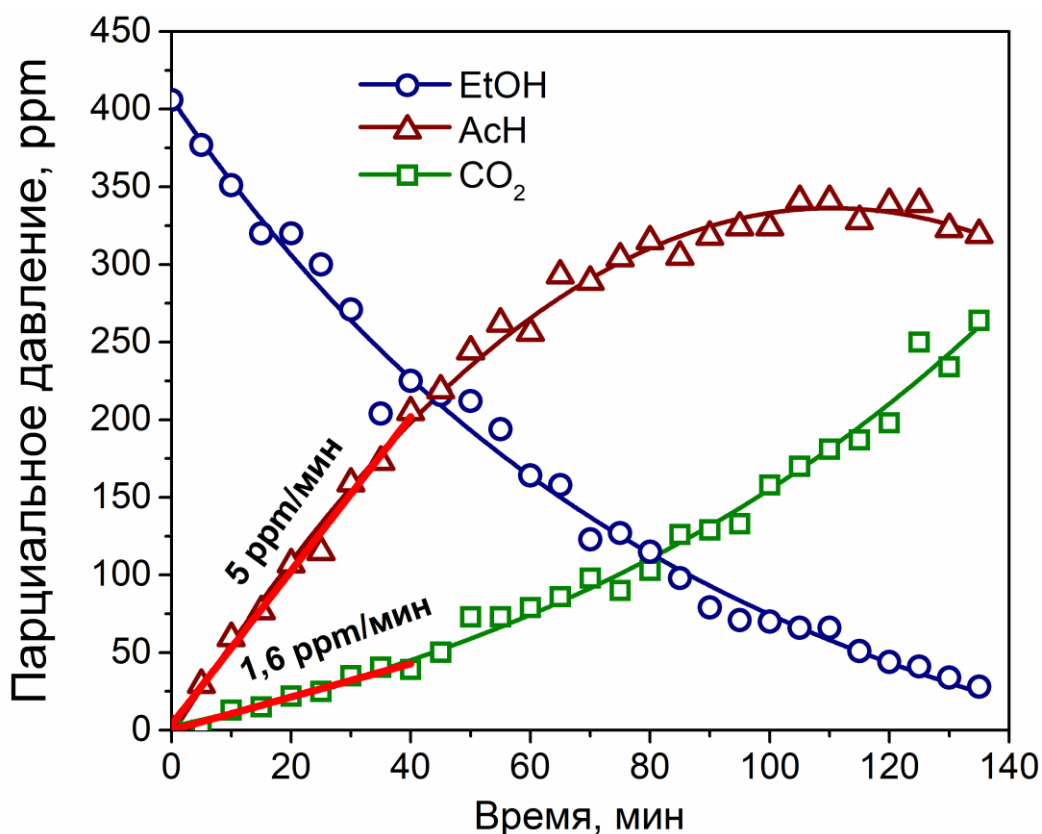
Фактически, используя этиловый спирт в качестве окисляемого субстрата, можно понять, способны ли приготовленные катализаторы проводить полное (до  $\text{CO}_2$ ) или лишь частичное (до ацетальдегида) окисление паров этанола. После того как введенный в реактор этанол испарялся, и устанавливалось адсорбционно-десорбционное равновесие, поверхность катализатора начинали облучать. Кинетические кривые изменения концентраций паров этанола, ацетальдегида и  $\text{CO}_2$  в ходе фотопроцесса представлены на **Рис. 38**.



**Рис. 38.** Кинетические кривые этанола, ацетальдегида и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе в ходе фотокаталитического окисления паров этанола в статическом реакторе под действием полного света Хе-лампы на образце исходного  $\text{TiO}_2$  (Hombifine N). Условия эксперимента: объем реактора  $V_p = 690$  мл,  $T = 25$  °С, введенное количество жидкого этанола - 1 мкл.

Под действием полного, т.е. УФ и видимого света Хе лампы конверсия этанола в  $\text{CO}_2$  протекает практически на 100% и при этом наблюдается образование одного газообразного промежуточного продукта – ацетальдегида, что согласуется с вышеприведенной схемой. Так как в ходе данной работы планируется исследовать фотокаталитическую активность катализаторов преимущественно под действием видимого света, то был проведен эксперимент, в котором свет Хе-лампы пропустили через светофильтр ЖС-11, отсекающий свет с  $\lambda < 420$  нм, т.е. оставили только видимую область излучения (**Рис. 24**). Как и ожидалось, в случае использования видимого света после установления адсорбционно-десорбционного равновесия дальнейших изменений концентраций в газовой фазе отмечено не было, что подтверждает отсутствие активности чистого  $\text{TiO}_2$  под воздействием света в видимой области с длиной волны более 420 нм.

Следующим этапом, после того как было доказано что  $\text{TiO}_2$  неактивен при облучении видимым светом с  $\lambda > 420$  нм, было проведено исследование активности образцов серии УТ. Пример кинетических кривых веществ в газовой фазе в ходе окисления паров этанола на образце 5УТ представлен на **Рис. 39**.



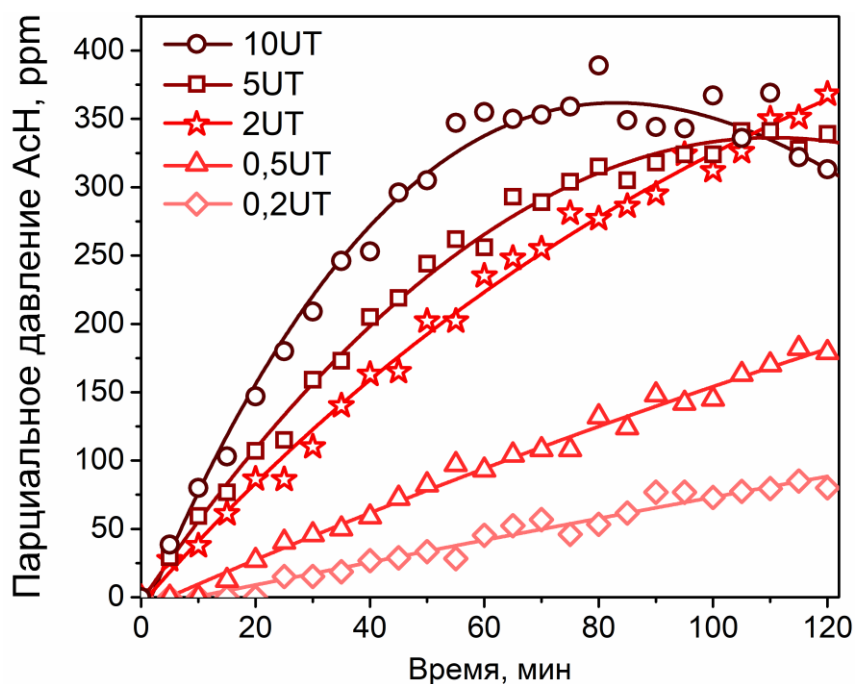
**Рис. 39.** Кинетические кривые этанола, ацетальдегида и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе в ходе фотокаталитического окисления паров этанола в статическом реакторе под действием видимого света (фильтр ЖС-11) на образце 5УТ. Условия эксперимента: объем реактора  $V_p = 690$  мл,  $T = 25$  °С, введенное количество жидкого этанола - 1 мкл.

Для всех катализаторов серии UT наблюдалось образование продукта полного окисления этанола –  $\text{CO}_2$ , что свидетельствует о возможности полного окисления этанола на катализаторах серии UT. Однако скорости образования углекислого газа и ацетальдегида были значительно ниже, чем при окислении этанола под действием полного света Хе-лампы на исходном  $\text{TiO}_2$ . Так 100% конверсия под действием полного света в случае чистого  $\text{TiO}_2$  достигалась за час, а на образце 5UT за это же время под действием видимого света с  $\lambda > 420$  нм конверсия составила около 20%.

В тоже время отмечено, что начальная скорость образования промежуточного продукта - ацетальдегида существенно больше начальной скорости образования  $\text{CO}_2$  (**Рис. 39**). В связи с этим было принято решение при исследовании ФКО паров этанола на катализаторах серии UT сравнивать активности по начальным скоростям образования ацетальдегида, а не  $\text{CO}_2$ . Скорости образования  $\text{CO}_2$  и ацетальдегида получали путем линеаризации начального участка соответствующей кинетической кривой (**Рис. 39**).

Кинетические кривые накопления ацетальдегида при ФКО этанола на катализаторах серии UT представлены на (**Рис. 40**). Все кинетические кривые в начальный момент хорошо аппроксимируются прямой линией в приведенном временном интервале. Для образцов 5UT и 10UT кинетические кривые накопления ацетальдегида имеют характерную для интермедиатов куполообразную форму. В аналогичных условиях было проведено ФКО паров этанола с использованием коммерческого образца Kronos VLP 7000, используемого в качестве образца сравнения. Скорости образования ацетальдегида и  $\text{CO}_2$  полученные в результате проведенных экспериментов представлены в **Табл. 5**.





**Рис. 40.** Кинетические кривые накопления ацетальдегида в ходе фотокаталитического окисления паров этанола на катализаторах серии UT под действием видимого света  $\lambda > 420$  нм. Условия эксперимента: объем реактора  $V_p = 690$  мл,  $T = 25$  °С, введено 1 мкл этанола.

**Табл. 5.** Активность катализаторов в реакции ФКО паров этанола под действием видимого света ( $\lambda > 420$  нм).

Катализатор	Содержание U, масс. %	Скорость накопления ацетальдегида рррт/мин	Скорость накопления $CO_2$ , рррт/мин
Kronos vlp 7000	-	0,37	0,08
0,2UT	0,16	0,80	0,08
0,5UT	0,41	1,6	0,25
2 UT	1,7	3,0	0,63
5 UT	3,9	5,0	1,6
10 UT	6,7	6,2	4,0

Из представленных данных хорошо видно, что с увеличением содержания урана растет и фотокаталитическая активность под действием света в видимой области. Однако при переходе от образца 5UT с содержанием нитрата уранила 5 масс. % к образцу 10UT с содержанием 10 масс. %, скорость образования ацетальдегида возрастает только на 20%.

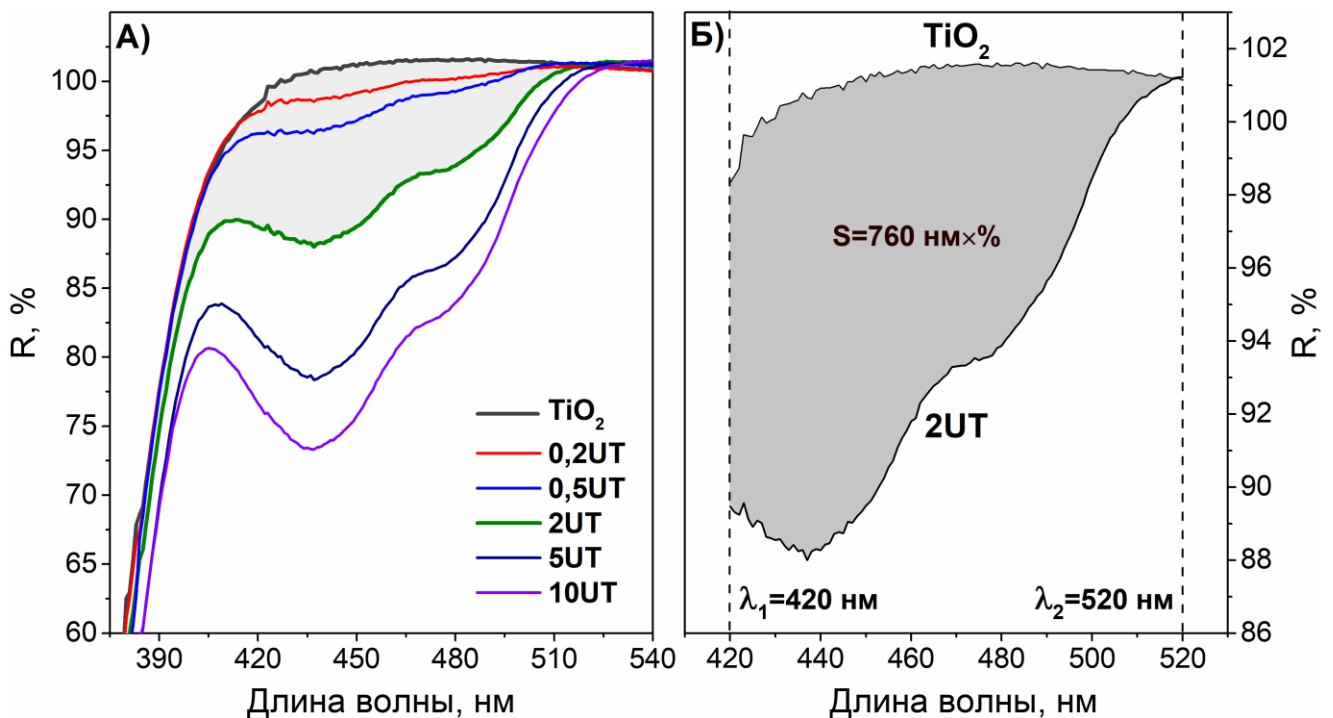
Было предположено, что такое поведение может быть связано либо с тем, что при большом содержании урана не все уранил ионы доступны воздействию света, либо с тем, что поглощённый свет идет не на целевые процессы. Например, в качестве побочного процесса можно предположить диспропорционирование  $U(V)$ . Согласно механизму ФКО на  $UO_2^{2+}$  /MCM-41, рассмотренному в разделе 1.4.2, в ходе фото процесса происходит образование  $U(V)$ , а, как известно из химии элементов,  $U(V)$  склонен к диспропорционированию. Следовательно, возможно, что при малых количествах урана на поверхности уранил ионы находятся изолированно, на больших расстояниях друг от друга, при повышении содержания

урана вероятность нахождения уранил ионов на близких расстояниях, а следовательно и вероятность их взаимодействия возрастают.

Поскольку, как было сказано ранее, чистый  $\text{TiO}_2$  не проявляет активность под действием видимого света, то это может означать, что активность образцов серии 5UT обусловлена исключительно поглощением света в видимой области, а значит, чем больше видимого света поглощает образец, тем выше должна быть его фотокаталитическая активность.

Для проверки вышеизложенного предположения было решено соотнести наблюдаемые скорости фотоокисления с количеством поглощаемого света. Для этого были сняты УФ-Вид спектры диффузного отражения для катализаторов серии UT (**Рис. 41а**). Как и в случае с фотокаталитической активностью, с ростом количества нанесенного урана растет и поглощение света в видимой области. Исходя из полученных спектров, была проведена оценка количества поглощаемого света в области 420 – 520 нм. Рассчитывали количество поглощаемого света как разницу между интегралами спектров диффузного отражения в области 420 – 520 нм для чистого  $\text{TiO}_2$  и модифицированного нитратом уранила.

Пример такого расчета представлен на (**Рис. 41б**). Границы интервала интегрирования были выбраны исходя из того, что активности катализаторов измерялись под светом с  $\lambda > 420$  нм (**Рис. 24**), а полоса поглощения уранил иона, адсорбированного на поверхности  $\text{TiO}_2$  имеет правую границу 520 нм (**Рис. 41б**).

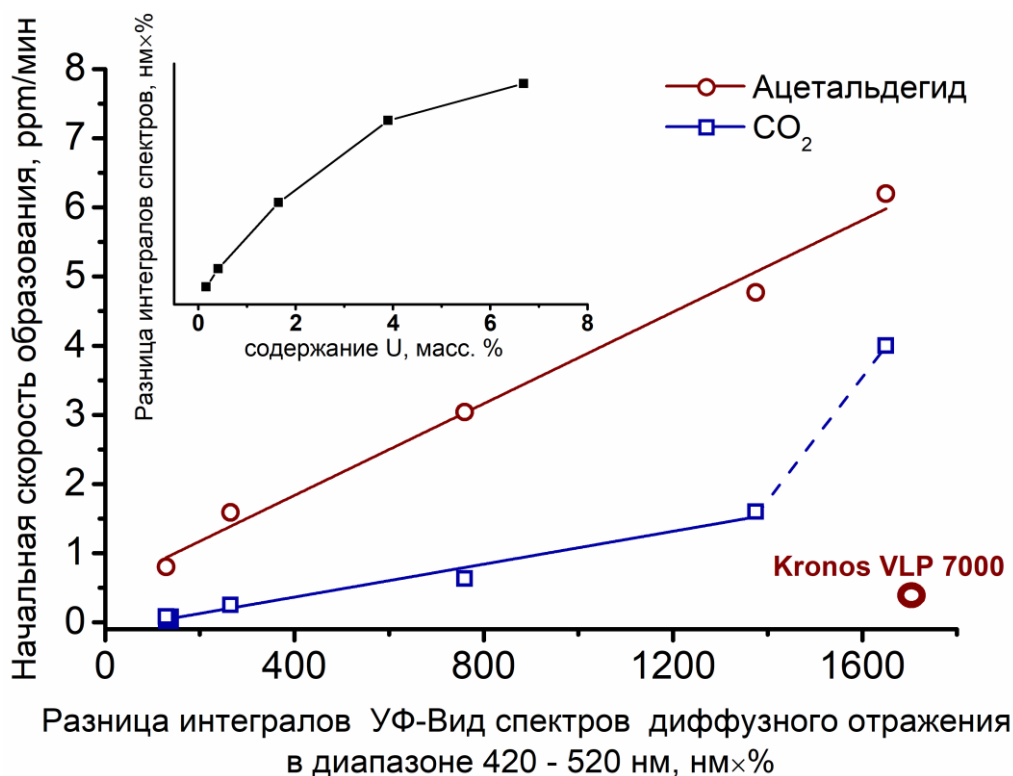


**Рис. 41.** УФ-Вид спектры диффузного отражения образцов UT (А). Пример оценки количества поглощаемого света образцом 2UT относительно чистого  $\text{TiO}_2$  (Б).

Данные о количестве поглощаемого света были сопоставлены с содержанием урана в образцах серии UT и их активностью (**Рис. 42**, вставка). При небольших количествах

нанесенного урана, вплоть до 2 масс. %, количество поглощаемого света линейно зависит от содержания урана. При дальнейшем повышении содержания урана кривая зависимости количества поглощенного видимого света от содержания урана выходит на насыщение, что, как уже говорилось, вероятно, связано с экранированием внутренних слоев внешними. В частности, при переходе от образца 5UT к образцу 10UT количество поглощаемого света увеличивается лишь на 20%.

При сопоставлении активности (начальной скорости образования ацетальдегида) с количеством поглощаемого света наблюдается линейная зависимость скорости образования ацетальдегида от количества поглощенного света, что говорит в пользу предположения о частичной недоступности нанесенного урана для воздействия видимого света. Аналогичные измерения были проведены и для образца сравнения – Kronos VLP 7000. Данный образец обладает интенсивным поглощением в видимой области спектра, однако, активность его относительно катализаторов UT значительно ниже, из чего следует вывод о более эффективном использовании энергии света, направленном на проведение целевых процессов.



**Рис. 42.** Зависимость начальной скорости образования ацетальдегида (красная линия) и CO<sub>2</sub> (синяя линия) для образцов серии UT и Kronos VLP 7000 количества поглощаемого света. Вставка: Зависимость количество поглощаемого света от содержания урана.

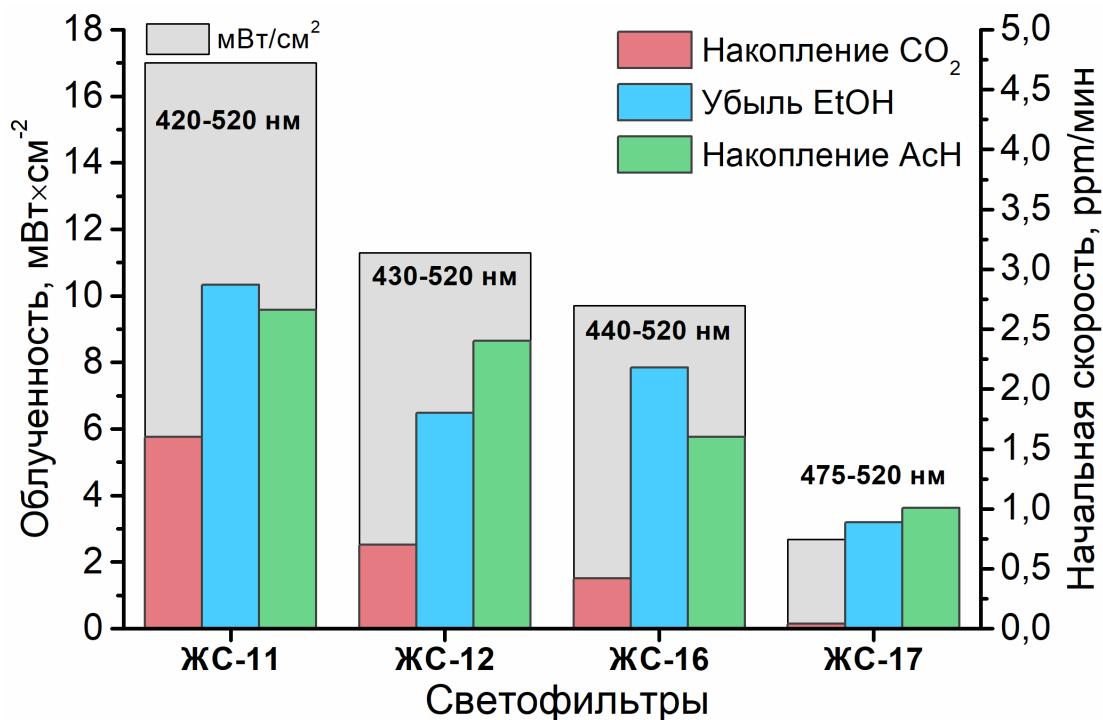
Начальные скорости образования CO<sub>2</sub> также были сопоставлены с количеством поглощаемого света. В данном случае зависимость практически совпадает с таковой для ацетальдегида. А именно, наблюдается линейная зависимость для образцов 0,2UT – 5UT, для образца 10UT наблюдается резкое увеличение скорости образования CO<sub>2</sub>. Такое поведение

связано с тем, что для  $\text{CO}_2$  характерна S-образная форма кинетической кривой и наличие индукционного периода. Для образцов с низким содержанием урана определение скорости образования  $\text{CO}_2$  проводилось как раз в области индукционного периода. В случае образца 10UT, обладающего наибольшей активностью, в выбранном временном интервале для определения скорости индукционный период уже заканчивался, что и приводит к резкому увеличению скорости.

В целом, образец 5UT, содержащий 5 % нитрата уранила на  $\text{TiO}_2$  был выбран для дальнейших экспериментов, поскольку его активность очень высока и практически близка к активности образца 10UT, но содержание урана вдвое ниже, и по всем параметрам он находится в конце линейного ряда зависимости фотоактивности от содержания активного компонента. В связи с этим, далее для данного образца была исследована зависимость активности от спектральной характеристики падающего света.

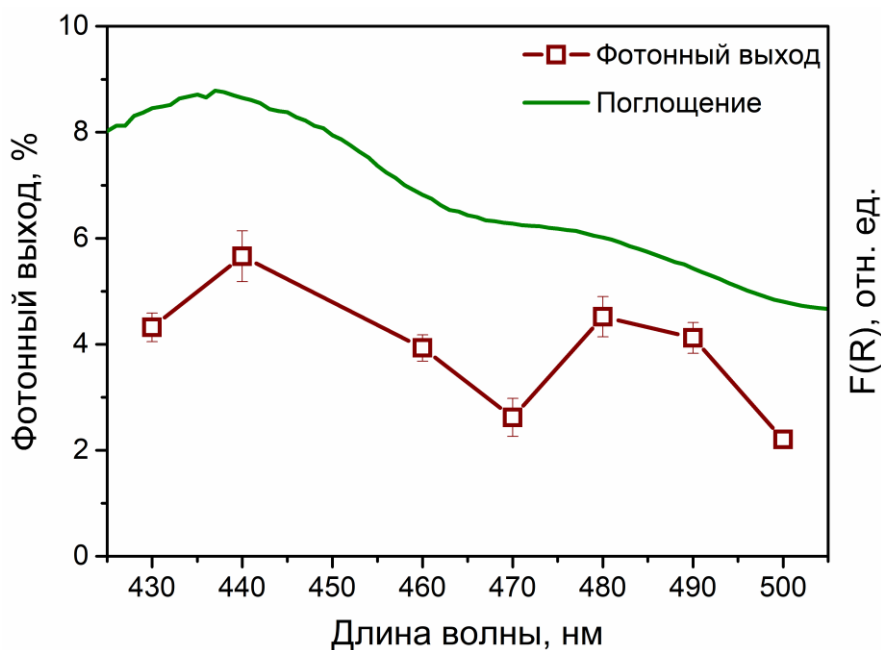
Поскольку измерение спектра действия это трудоемкая процедура, на первом этапе решили менять спектральные характеристики излучения путем «отрезания» коротковолновой области спектра излучения Хе лампы высокого давления светофильтрами серии «ЖС» (**Рис. 23**). Полученные экспериментальные данные представлены на **Рис. 43**. При переходе от светофильтра ЖС-11 к ЖС-17 наблюдается снижение активности, что согласуется со спектром диффузного отражения образца 5UT и соответствует снижению количества квантов падающего в видимом диапазоне света. При проведении эксперимента с применением светофильтра ЖС-18, который пропускает свет с длиной волны заведомо больше 520 нм, детектируемых изменений в газовой фазе в течение часа обнаружено. Это означает, что край поглощения образцов серии UT примерно соответствует 520 нм.

Следует отметить, что при переходе от светофильтра ЖС-11 к ЖС-12 происходит существенное падение величины облученности образца, в то время как активность снижается незначительно. В случае перехода от светофильтра ЖС-12 к ЖС-16 наоборот, облученность снижается незначительно, а активность претерпевает большее изменение. Для более подробного исследования спектральных характеристик образца 5UT был измерен спектр действия **Рис. 44**.



**Рис. 43.** Зависимость скоростей накопления продуктов и убыли этанола на образце 5UT при изменении спектральной характеристики падающего света.

В спектре действия наблюдается два максимума, положение которых, коррелирует с максимумами поглощения образца в спектре диффузного отражения. Это хорошо видно на длинах волн 440 и 480 нм. Также следует отметить, что фотокатализатор 5UT проявляет активность в процессе ФКО паров этанола вплоть до длин волн падающего света 500 нм, что соответствует зеленому цвету по цветовой шкале. И даже при освещении образца светом 500 нм фотонный выход составляет больше 2 %.



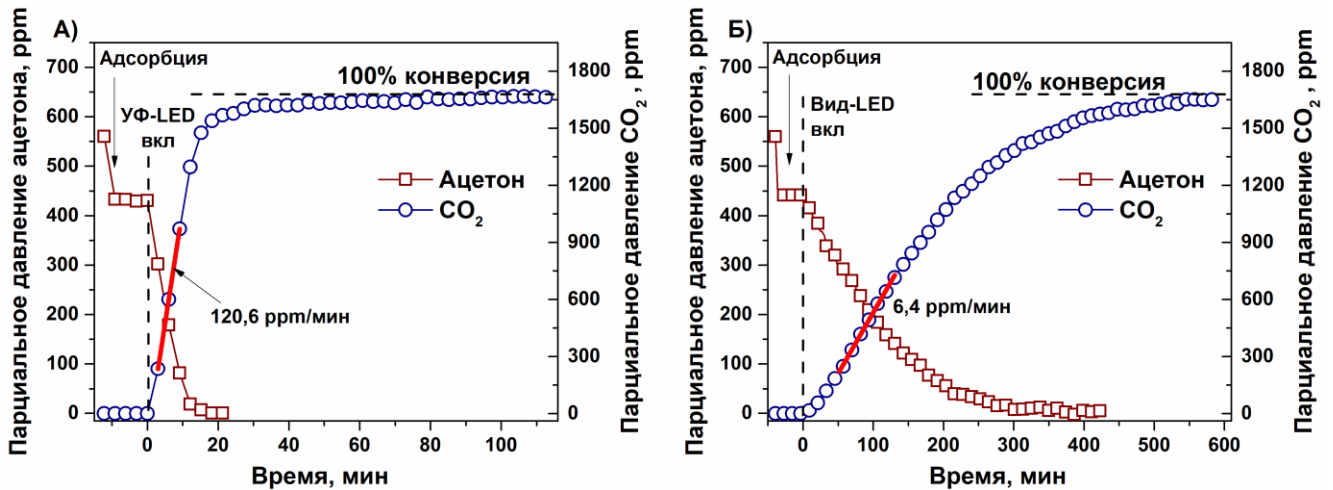
**Рис. 44.** Спектры действия и спектр диффузного отражения в координатах Кубелки-Мунка для образца 5UT.

## 4.2 Фотокаталитическое окисление паров ацетона на уранил-модифицированном $TiO_2$

Исследование процессов фотокаталитического окисления паров ацетона на образце 5UT исследовали как в статическом реакторе, так и в проточном. В статическом реакторе были проведены эксперименты по определению активности катализатора под воздействием света высокой интенсивности в УФ и видимой области, определению фотонной эффективности и исследованию изотермы адсорбции. В проточном реакторе также были определены активности образца 5UT под воздействием УФ видимого света и величина фотонной эффективности. Помимо этого в проточном реакторе был проведен многочасовой эксперимент по определению стабильности катализатора 5UT, и была определена величина энергии активации процесса ФКО паров ацетона. В целом, эксперименты в статическом реакторе позволяли лучше исследовать адсорбционные характеристики катализаторов и их влияние на кинетику фотоокисления, а эксперименты в проточном реакторе в статических условиях – точнее измерять кинетические параметры фотопроцесса.

### 4.2.1 Эксперименты в статическом реакторе

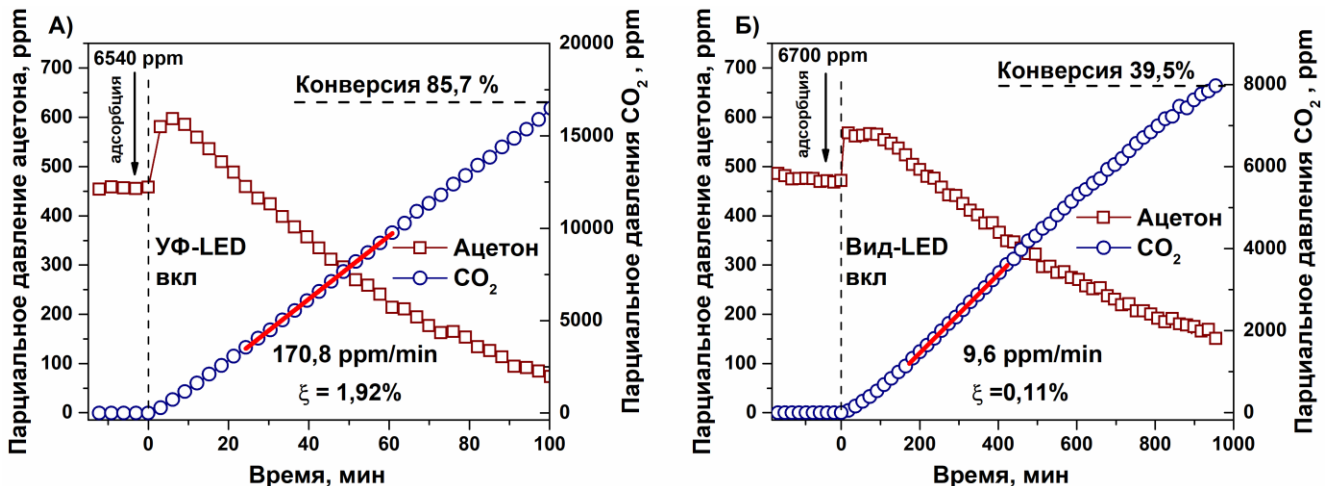
В случае окисления паров ацетона в статическом реакторе определение концентраций проводили методом ИК-Фурье спектроскопии *in situ*. Облученность образцов составила  $63,7 \text{ мВт/см}^2$  под УФ светом и  $50,5 \text{ мВт/см}^2$  под видимым светом, соответственно. При данных величинах облученности достигается одинаковый поток фотонов (в пересчете моль фотонов на единицу поверхности  $\sim 2 \times 10^{-8} \frac{\text{моль(фотонов)}}{\text{с} \times \text{см}^2}$ ) и как следствие, сравнение величин фотонной эффективности можно проводить прямым сравнением активностей. Сравнивали активности скорости накопления  $CO_2$  на линейном участке кинетической кривой, тем более, что в отличие от процесса ФКО паров этанола, в случае ацетона в газовой фазе отсутствуют какие-либо интермедиаты.



**Рис. 45.** ФКО паров ацетона в статическом реакторе под действием УФ (А) и видимого света (Б). Плотность нанесения катализатора  $1 \text{ мг/см}^2$ .

Как под воздействием УФ, так и видимого света наблюдается полная конверсия ацетона в углекислый газ (**Рис. 45**). Скорость окисления под воздействием УФ света значительно выше, что связано с проявлением фотокаталитической активности подложки образца 5UT – диоксида титана в области собственного поглощения с длиной волны  $\lambda < 380 \text{ нм}$ .

Величины фотонной эффективности измеряли в той же постановке эксперимента, только была изменена плотность нанесения образца. С целью более полного поглощения падающего света, плотность нанесения катализатора была увеличена с  $1$  до  $40 \text{ мг/см}^2$ , для того чтобы образец заведомо поглощал весь падающий свет. Кинетические кривые, полученные в ходе экспериментов в данной постановке, представлены на **Рис. 46**.

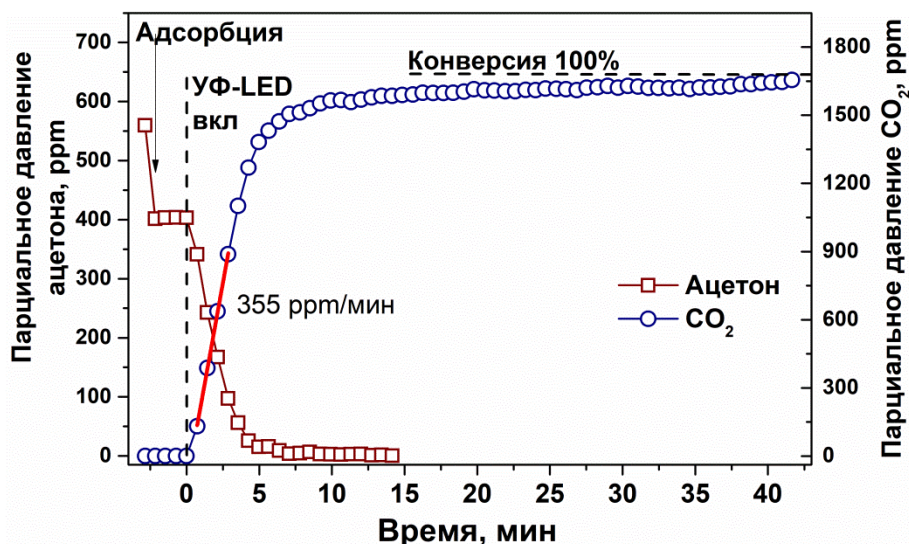


**Рис. 46.** ФКО паров ацетона в статическом реакторе под действием УФ (А) и видимого света (Б). Плотность нанесения катализатора  $40 \text{ мг/см}^2$ .

Скорость выделения  $\text{CO}_2$  в эксперименте с УФ светом составила  $170,8 \text{ ррт/мин}$ , что соответствует  $\xi = 1,92 \%$ . При использовании видимого света скорость составила  $9,6 \text{ ррт/мин}$ , а  $\xi = 0,11 \%$  соответственно. Увеличение скорости накопления  $\text{CO}_2$  в экспериментах с большой плотностью нанесения катализатора составило  $1,4$  и  $1,5$  раз под УФ и видимым светом

соответственно. Значение полученных величин сопоставимо, из чего можно заключить, что глубина проникновения света УФ и видимой областей в толщу катализатора 5UT сравнима. Также следует отметить, что при большой плотности нанесения катализатора в момент включения освещения наблюдается десорбция ацетона, чего не происходит в случае малых плотностей нанесения. Данное явление, вероятно, связано с конкурентной адсорбцией ацетона и образующихся на поверхности интермедиатов.

Еще одним экспериментом, проведенным в статическом реакторе, было сравнение активностей исходного, немодифицированного  $\text{TiO}_2$  и образца 5UT под воздействием УФ света. Несмотря на то, что работа посвящена в основном процессам, происходящим под воздействием света видимой области, интересно было посмотреть, как влияет модификация исходного  $\text{TiO}_2$  на его активность под воздействием УФ света. Кинетические кривые, полученные в ходе ФКО ацетона на чистом  $\text{TiO}_2$ , приведены на **Рис. 47**. Согласно полученным данным, активность чистого  $\text{TiO}_2$  составляет 355 ppm/мин, что в три раза больше активности модифицированного.



**Рис. 47.** Кинетические кривые убыли ацетона и накопления  $\text{CO}_2$  в ходе ФКО паров ацетона в статическом реакторе ( $V = 300$  мл) на  $\text{TiO}_2$  (Hombifine N, анатаз 100%,  $S_{\text{ВЕТ}} = 347 \text{ м}^2/\text{г}$ ) под воздействием УФ света. Плотность нанесения  $1 \text{ мг}/\text{см}^2$

Наблюдаемое в результате модификации снижение активности в фотокаталитических процессах, протекающих под действием света в УФ области, может быть связано с несколькими факторами. Во-первых, можно предположить, что уранил-ионы адсорбированные на поверхности при проведении процессов под воздействием УФ света выступают в качестве центров рекомбинации. Данное предположение будет подробнее рассмотрено в главе 5.2, посвященной исследованию люминесценции уранил-модифицированных фотокатализаторов. Во-вторых, модификация поверхности  $\text{TiO}_2$  может приводить к ухудшению адсорбционных характеристик фотокатализатора. Чтобы проверить данное предположение были исследованы



адсорбционные характеристики образцов чистого  $\text{TiO}_2$  и образца 5UT, содержащего 5 масс. % нитрата уранила, нанесенного на  $\text{TiO}_2$  (Рис. 48).

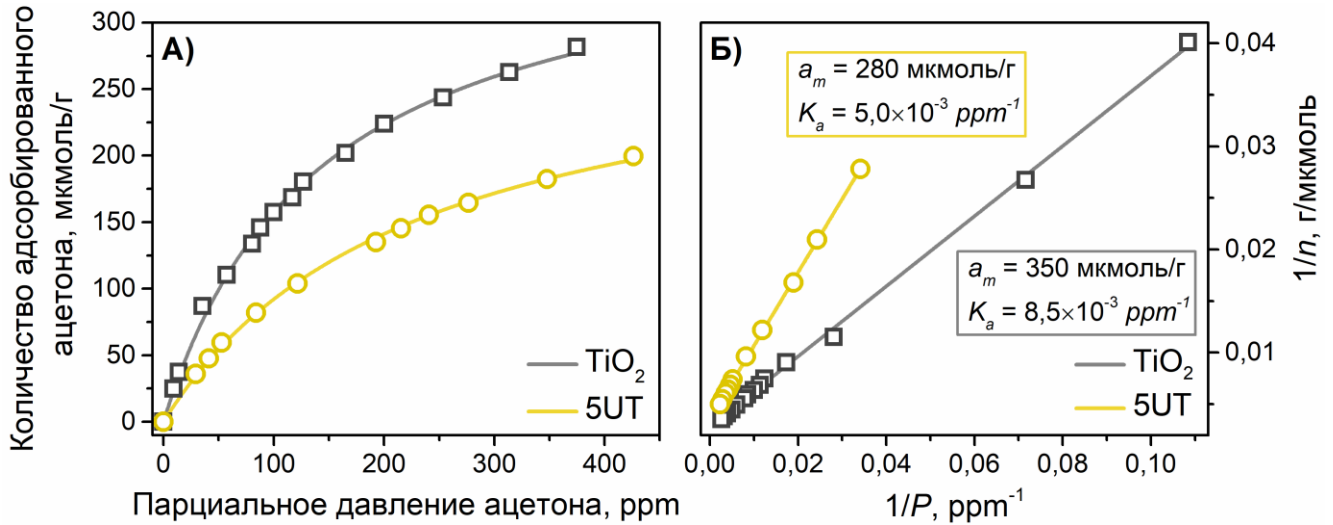


Рис. 48. Изотерма адсорбции паров ацетона на поверхности чистого  $\text{TiO}_2$  и образца 5UT в координатах  $a$  от  $P$  (А) и  $1/a$  от  $1/P$  (Б).

На Рис. 48 представлены полученные нами изотермы адсорбции ацетона на поверхностях чистого  $\text{TiO}_2$  и 5UT. В интервале давлений от 0 до 400  $\text{ppm}$  адсорбция ацетона хорошо описывается одноцентровой моделью адсорбции по Лэнгмюру. При аппроксимации изотермы в

координатах  $\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m K_a P}$  получены следующие значения емкостей монослоя и констант

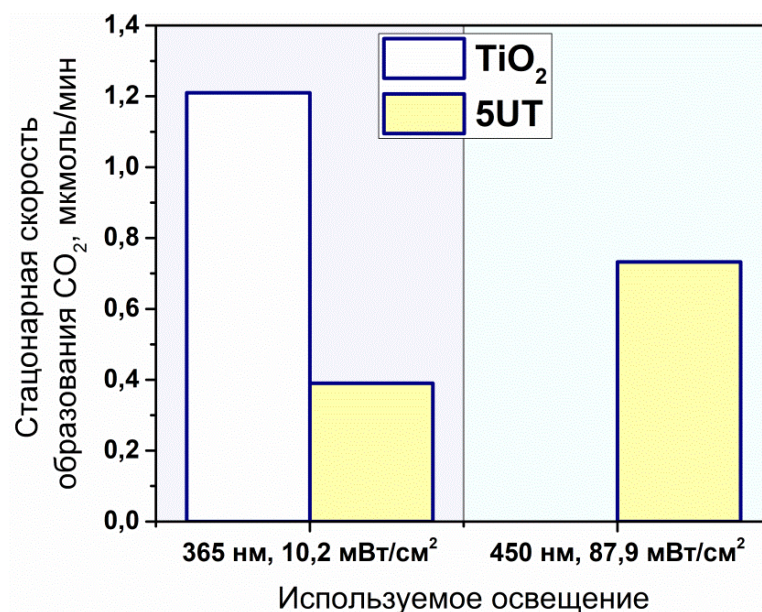
адсорбции:  $a_m = 350 \text{ мкмоль/г}$  и  $K_a = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$  для чистого  $\text{TiO}_2$ ;  $a_m = 280 \text{ мкмоль/г}$  и  $K_a = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ ppm}^{-1}$  для образца 5UT. Согласно полученным данным, модификация поверхности диоксида титана нитратом уранила приводит к ухудшению адсорбционных характеристик, что вероятно является одним из факторов, приводящих к снижению активности катализатора 5UT относительно исходного  $\text{TiO}_2$  в процессах под действием УФ света. Впрочем, это не столь важно, поскольку его активность под видимым светом оказалась намного выше активности всех известных катализаторов газофазного фотоокисления

#### 4.2.2 Эксперименты в проточном реакторе

Эксперименты в проточном реакторе позволяют определять стационарные скорости окисления и проводить многочасовые эксперименты по исследованию стабильности.

На рисунке Рис. 49 представлены стационарные скорости образования углекислого газа в ходе фотокаталитического окисления паров ацетона в проточном реакторе. Были определены следующие значения скоростей: 1,2  $\text{мкмоль/мин}$  для  $\text{TiO}_2$  и 0,39  $\text{мкмоль/мин}$  для 5UT под воздействием света УФ области; 0,73  $\text{мкмоль/мин}$  для 5UT под действием видимого света. Чистый  $\text{TiO}_2$  под светом видимой области активности не проявлял. Как и в случае

экспериментов в стационарном реакторе, активность чистого  $\text{TiO}_2$  в три раза превышает активность образца 5UT.



**Рис. 49.** Стационарная скорость образования  $\text{CO}_2$  в процессе ФКО паров ацетона под действием видимого и УФ света. Плотность нанесения фотокатализатора  $2 \text{ мг/см}^2$ .

Квантовый выход является важной характеристикой фотокаталитического процесса. Он позволяет оценивать эффективность использования поглощенного света и дает возможность другим исследователям достоверно сравнивать результаты. В гетерогенном фотокатализе измерение истинного квантового выхода – задача нетривиальная. Согласно определению IUPAC, для определения квантового выхода необходимо использовать монохроматический источник излучения и знать количество поглощенных фотонов. В нашем случае величина облученности дает информацию о количестве падающих на поверхность фотонов. Кроме того, ширина у основания спектральной полосы излучения светодиода видимого света, используемого в работе, составляет около 50 нм. Такой источник излучения назвать монохроматическим можно только условно. В случае полихроматического излучения и наличия информации о количестве фотонов падающего света IUPAC рекомендует использовать термин «фотонная эффективность».

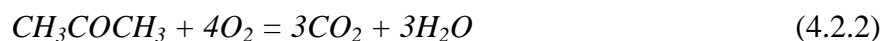
Согласно рекомендациям IUPAC [252], фотонную эффективность следует измерять при большой плотности нанесения фотокатализатора для максимального поглощения падающего света, и низкой освещенности для предотвращения интенсивной рекомбинации фотогенерированных носителей заряда. Опираясь на эти рекомендации, отдельный эксперимент по измерению фотонной эффективности был проведен. Плотность нанесения 5UT составила  $35 \text{ мг/см}^2$ , величина облученности  $1,04 \text{ мВт/см}^2$ . При таких условиях эксперимента стационарная скорость образования  $\text{CO}_2$  составила  $0,047 \text{ мкмоль/мин}$ , что соответствует фотонной эффективности  $2,2\%$ . Заметим, что измеренная в таких же условиях величина

фотонной эффективности коммерческого фотокатализатора Kronos vlr 7000, который позиционируется производителем как уникальный фотокатализатор фотоокисления под действием видимого света, составила всего 0,2 %.

Многие исследователи вместо определения квантовой (фотонной) эффективности образования продукта, оценивают эффективность процесса в целом. Такую оценку проводят в предположении, что каждый поглощенный фотокатализатором квант света приводит к изменению степени окисления углерода в окисляемом субстрате и кислорода в молекулярном кислороде на единицу. В таком предположении фотонная эффективность может быть определена следующим образом:

$$\xi = \frac{\frac{1}{3} \frac{dn_{CO_2}}{dt}}{\frac{1}{16} q_p^0} = \frac{16}{3} \xi_{CO_2}, \quad (4.2.1)$$

где, согласно уравнению полного окисления ацетона (4.2.2), 16 – количество фотонов необходимых для полного окисления молекулы ацетона, 3 – стехиометрический коэффициент перед  $CO_2$ .

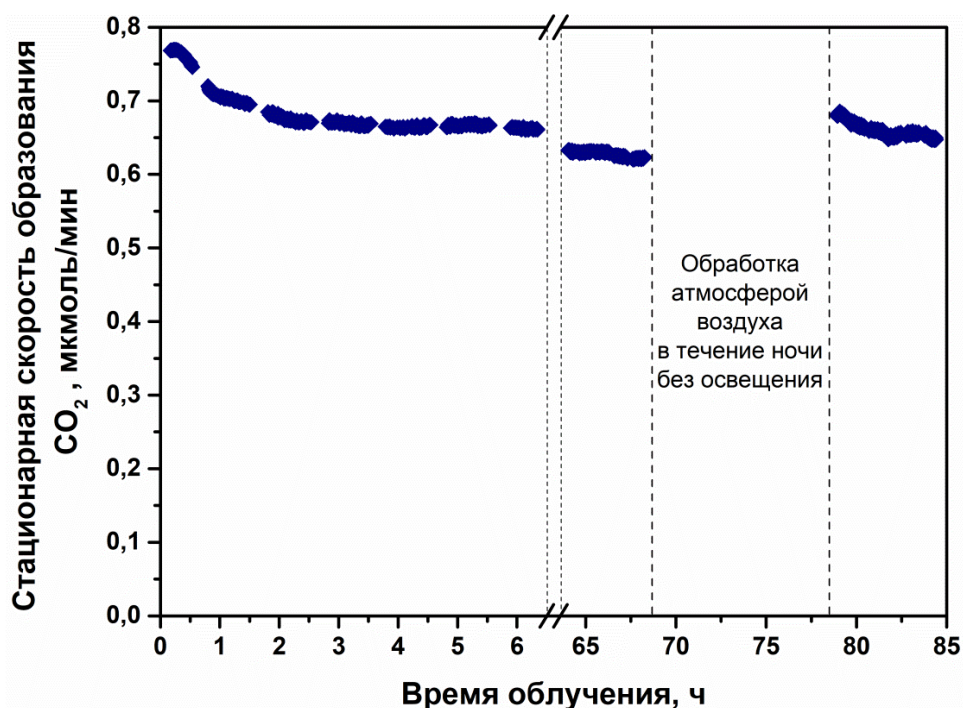


Опираясь на полученное значение  $\xi = 2,2\%$ , величина фотонной эффективности может быть определена как 11,7%. Данное значение является очень большим для полного окисления органических веществ в газовой фазе под действием видимого света [253–255].

Важным параметром катализатора является не только высокая активность, но и стабильность. Ресурсные испытания были проведены для оценки стабильности образца 5UT. Эксперимент проводился в течение 68 часов. Облученность образца видимым светом на протяжении всего эксперимента составляла 87,9 мВт/см<sup>2</sup>. Полученные результаты представлены на **Рис. 50**.

Согласно полученным данным, за 68 часов эксперимента значение скорости образования  $CO_2$  снизилась незначительно. Величина конечной скорости 0,62 мкмоль/мин, что составляет ~80 % от исходной (0,77 мкмоль/мин). Снижение стационарной скорости фотоокисления ацетона по сравнению с таковой вначале эксперимента может быть объяснено несколькими причинами:

- 1) образованием углеродных отложений на поверхности фотокатализатора;
- 2) частичным восстановлением U(VI) и отсутствием обратного реокисления в условиях непрерывного облучения и избытка доноров электронов – ацетона.



**Рис. 50.** Зависимость стационарной скорости образования  $\text{CO}_2$  в ходе ФКО паров ацетона на образце 5UT от времени облучения. Плотность нанесения катализатора на подложку -  $2 \text{ мг/см}^2$ , площадь священной поверхности -  $9,1 \text{ см}^2$ .

Образование углеродных отложений на поверхности фотокатализаторов в процессах окисления летучих органических веществ было показано в работе [256], в которой авторы наблюдали образование углеродных отложений на поверхности  $\text{TiO}_2$  при фотокаталитическом окислении бензола, толуола, циклогексана и циклогексена методом ИК спектрометрии. Образование этих отложений приводило к частичной дезактивации катализатора. Также авторами был предложен способ регенерации. Так, после облучения светом в атмосфере влажного воздуха в отсутствие окисляемых субстратов катализаторы восстанавливали исходную активность.

Опираясь на предложенный механизм процессов фотокаталитического окисления органических веществ на  $\text{UO}_2^{2+}/\text{MCM-41}$ , можно заключить, что частицей, проводящей процесс окисления, является  $\text{U(VI)}$ . После окисления субстрата уран переходит в восстановленную форму  $\text{U(VI)} \longleftrightarrow \text{U}_{\text{Red}}$  и требуется реокисление кислородом воздуха. Для реокисления восстановленных форм урана, в отличие от удаления углеродных отложений, освещение не нужно. Действительно, после 68 часов эксперимента образец 5UT, был оставлен на ночь в атмосфере воздуха и без освещения. После такой обработки было зафиксировано частичное восстановление исходной активности. Более подробно процессы окисления и восстановления уранил-иона и влияние кислорода будут рассмотрены в разделе 5.2.

Источником уранил-ионов в работе является нитрат уранила. Как известно, нитраты сами по себе проявляют окислительные свойства, и автор работы не раз сталкивался с

предположением, что наблюдаемое окисление органических субстратов может быть не каталитическим, а происходить за счет взаимодействия с нитрат-анионами. Признаком каталитического процесса, является число оборотов активных центров, превосходящее единицу ( $TON > 1$ ).

Используя данные **Рис. 50** в области до обработки воздухом, было посчитано число оборотов активных центров. Количество образованного за 68 часов  $CO_2$  было определено интегрированием кривой стационарной скорости образования  $CO_2$ . Полученная величина составила  $2,66 \times 10^{-3}$  моль, что соответствует  $1,60 \times 10^{21}$  молекул  $CO_2$  ( $N_{CO_2}$ ). Если предположить что активными центрами являются уранил-ионы, то их количество легко считается исходя из массы исследуемого образца (18,2 мг) и содержания нитрата уранила (5 масс. %). Так количество уранил ионов составило  $2,31 \times 10^{-6}$  моль, что соответствует  $1,39 \times 10^{18}$  уранил-ионам. Предполагая, что количество образованного  $CO_2$  соответствует количеству каталитических циклов число оборотов уранил-ионов в ходе теста на стабильность составило:

$$TON_U = \frac{N_{CO_2}}{N_U} = \frac{1,60 \times 10^{21}}{1,39 \times 10^{18}} = 1,15 \times 10^3. \quad (4.2.3)$$

Полученное значение числа оборотов активных центров, значительно превосходит единицу. В случае если бы окисление ацетона происходило прямым взаимодействием с нитратами или уранил ионами, то значение получилось бы около 1. Таким образом можно уверенно сказать, что на поверхности образца 5UT происходит фотокаталитическое окисление ацетона.

Несмотря на то, что чистый  $TiO_2$  не активен под воздействием света в видимой области, можно предположить, что после модификации активные центры  $TiO_2$  принимают активное участие в процессе, так что количество оборотов активных центров  $TiO_2$  также было рассчитано. Для расчета количества активных центров  $TiO_2$  на поверхности образца 5UT использовали величину  $5 \times 10^{18}$  активных центров на  $1 \text{ м}^2$  поверхности  $TiO_2$ , предложенную Оллисом [257]:

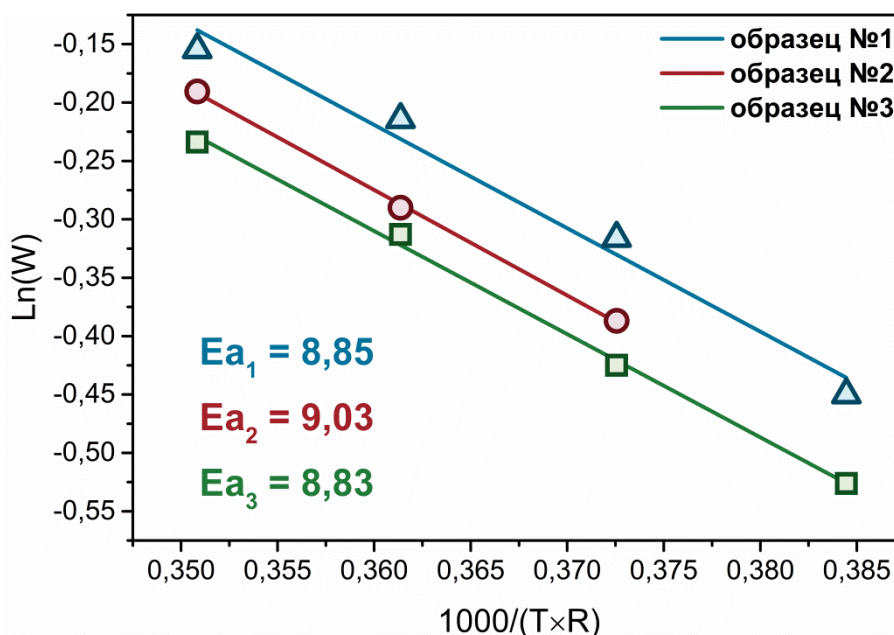
$$N_{Ti} = 5 \times 10^{18} \frac{\text{а.ц.}}{\text{м}^2} \times 350 \frac{\text{м}^2}{\text{г}} \times 0,0182 \text{ г} = 3,19 \times 10^{19}, \quad (4.2.4)$$

где  $350 \text{ м}^2/\text{г}$  удельная площадь поверхности  $TiO_2$ . Используя полученную величину в качестве количества активных центров на поверхности 5UT, определено число оборотов:

$$TON_{Ti} = \frac{N_{CO_2}}{N_{Ti}} = \frac{1,60 \times 10^{21}}{3,19 \times 10^{19}} = 50. \quad (4.2.5)$$

Полученное значение также существенно превосходит единицу, что еще раз позволяет утверждать что процессы, происходящие на поверхности образца 5UT при окислении ацетона - фотокаталитические.

Также в проточном реакторе были измерены значения эффективной энергии активации ( $E_{эфф}$ ) процесса ФКО паров ацетона для образцов  $TiO_2$ , Kronos VLP7000 и 5UT. Значение  $E_{эфф}$  определяли по трем независимым экспериментам для каждого образца. Пример представлен на **Рис. 51**. Для образца 5UT значение эффективной энергии активации измеряли как под действием УФ света, так и видимого. Полученные результаты представлены в **Табл. 6**.



**Рис. 51.** Зависимость скорости ФКО паров ацетона на катализаторе 5UT от температуры под действием видимого света, представленная в Аррениусовских координатах.

**Табл. 6.** Эффективная энергия активации ФКО паров ацетона.

Катализатор	Область спектра	$E_{эфф}$ , кДж/моль
$TiO_2$	УФ	$16,0 \pm 0,4$
Kronos VLP7000	УФ	$15,4 \pm 0,6$
5UT	УФ	$9,1 \pm 1$
5UT	Вид	$8,9 \pm 0,3$

Полученные величины значений эффективных энергий активации низкие во всех случаях, что так же подтверждает фотокаталитическую природу процесса. Для фотокатализа в целом характерны низкие значения  $E_{эфф}$ . В первую очередь это связано с механизмом фотокаталитического окисления, протекающим, в основном, через взаимодействие окисляемого субстрата с высоко реакционноспособными частицами радикальной природы, образующимися вследствие поглощения света фотокатализатором. Полученные значения, хорошо соотносятся с литературными данными. В работе [258] измеряли значения  $E_{эфф}$  для различных образцов платинированного  $TiO_2$  в процессах фотокаталитического и термического окисления паров ацетона. Полученные авторами величины составляли  $10,4 - 13,3$  кДж/моль для  $E_{эфф}$

фотокаталитического процесса и 38 – 84 кДж/моль для термokatалитического процесса на тех же образцах. Следует отметить, что значения  $E_{эфф}$  для образца 5UT одинаковы в пределах погрешности как при проведении процесса под действием УФ света, так и видимого. Одинаковую величину энергии активации можно интерпретировать как одинаковый механизм протекания процесса в обоих случаях. Уменьшение  $E_{эфф}$  почти в два раза для 5UT относительно образцов TiO<sub>2</sub> и Kronos VLP7000, также можно объяснить изменением механизма реакции. Однако, возможно, что на значение  $E_{эфф}$  влияет изменение адсорбционных характеристик образца в ходе модификации. Действительно, зависимость скорости ФКО от концентрации субстрата хорошо описывается моделью Лэнгмюра-Хиншельвуда. Продифференцировав логарифм скорости реакции по температуре получим выражение для  $E_{эфф}$ :

$$\begin{aligned} E_{эфф} &= RT^2 \frac{\partial \ln \frac{kKC}{1+KC}}{\partial T} = RT^2 \left( \frac{\partial \ln k}{\partial T} + \frac{\partial \ln(KC)}{\partial T} - \frac{\partial \ln(1+KC)}{\partial T} \right) = \\ &= E_a + RT^2 \left( \frac{\partial \ln K}{\partial T} + \frac{\partial \ln C}{\partial T} - \frac{1}{1+KC} \frac{\partial(1+KC)}{\partial T} \right) = E_a + \Delta H_{адс} - RT^2 \left( \frac{KC}{(1+KC)} \frac{\partial \ln K}{\partial T} \right) = \quad (4.2.6) \\ &= E_a + \Delta H_{адс} - RT^2 \theta \frac{\partial \ln K}{\partial T} = E_a + \Delta H_{адс} - \Delta H_{адс} \theta = E_a + \Delta H_{адс} (1 - \theta) \end{aligned}$$

Значение  $E_a$  относится к фотокаталитической стадии процесса и вероятно близко к нулю, так как фотореакции часто протекают без энергии активации. Остается только выражение  $\Delta H_{адс} \cdot (1 - \theta)$ , где  $\Delta H_{адс}$  – энтальпия адсорбции окисляемого субстрата, а  $\theta$  – степень заполнения поверхности.

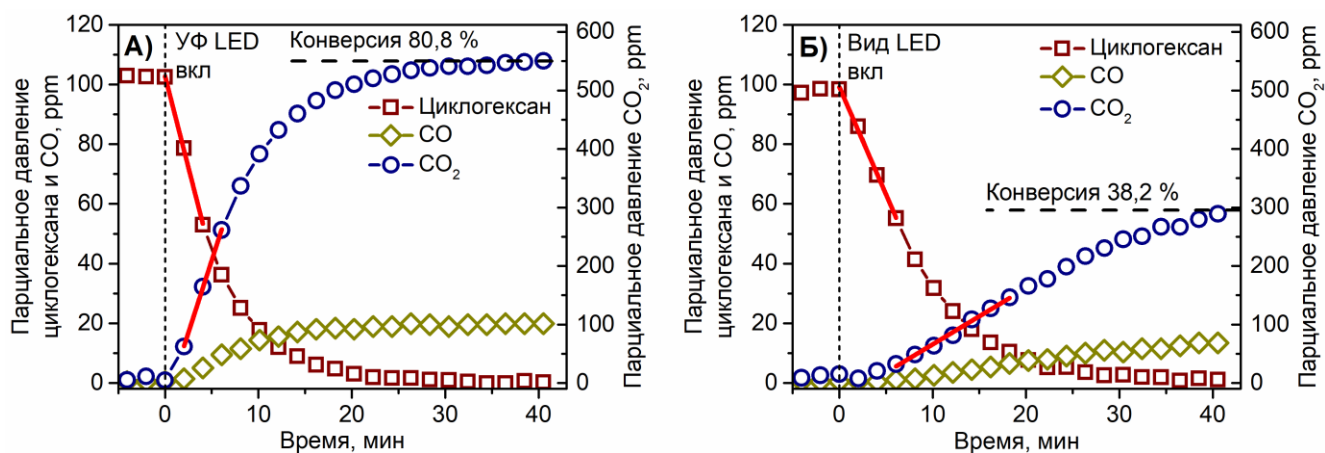
### 4.3 Фотокаталитическое окисление паров гексана и циклогексана на уранил-модифицированном TiO<sub>2</sub>

Показав высокую активность образца 5UT в реакциях ФКО под действием видимого света на примере модельных субстратов – ацетона и этанола, было решено измерить активность данного образца в процессах ФКО некоторых других летучих органических веществ. В частности, были проведены эксперименты по окислению паров гексана и циклогексана, являющихся представителями класса предельных и циклических углеводородов, в статическом реакторе как при освещении светом УФ области, так и видимой.

Окисление гексана и циклогексана проводили в следующих условиях: облученность 63,7 мВт/см<sup>2</sup> и 69,44 мВт/см<sup>2</sup> под действием УФ и видимого излучения соответственно; начальное количество окисляемого субстрата в газовой фазе после установления адсорбционно-десорбционного равновесия ~ 100 ppm; плотность нанесения катализатора 7 мг/см<sup>2</sup>; объем реактора  $V = 300$  мл. Для сопоставления активности образца 5UT в процессах окисления гексана и циклогексана с процессами, исследованными ранее, эксперименты по ФКО этанола были также повторены в данных условиях. Во всех случаях активности сравнивали по

начальной скорости образования  $\text{CO}_2$  – продукта полной минерализации исходного органического субстрата. Также следили за убылью окисляемого субстрата. Скорости образования  $\text{CO}_2$  ( $W_0(\text{CO}_2)$ ) и убыли субстрата ( $W_0(\text{ЛОС})$ ) рассчитывали по начальным линейным участкам соответствующих кинетических кривых. Так как для расчетов выбранных параметров нам необходимы были только начальные участки кинетических кривых, то эксперименты проводили только в течение 40 мин, полной минерализации не дожидались.

В ходе ФКО органических субстратов на чистом  $\text{TiO}_2$  всегда выделяется угарный газ в качестве побочного продукта [69]. В предыдущих экспериментах образование  $\text{CO}$  рассмотрено не было, так как известно, что при окислении ацетона и этанола селективность по  $\text{CO}_2$  обычно больше 98 %. При полном окислении больших органических молекул доля  $\text{CO}$  возрастает. В связи с этим, в данных экспериментах также отслеживалось образование  $\text{CO}$  и рассчитывалась его селективность ( $S(\text{CO})$ ) по последним значениям кинетических кривых. Пример кинетических кривых, полученных в ходе экспериментов, представлен на **Рис. 52**.



**Рис. 52.** Кинетические кривые убыли циклогексана и накопления  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в ходе ФКО паров циклогексана на образце 5UT под действием УФ (А) и видимого (Б) света. Объем введенного жидкого циклогексана 0,15 мкл.

Данные, полученные из обработки кинетических кривых, представлены в **Табл. 7**. Во всех случаях наблюдалось выделение  $\text{CO}_2$ , что свидетельствует о возможности полного окисления данных субстратов на образце 5UT как под действием света УФ, так и видимой областей. Как и предполагалось, наименьшее количество угарного газа образуется при окислении паров этанола. Активность образца 5UT в процессах окисления гексана и циклогексана значительно ниже активности в реакции фотокаталитического окисления этанола. Такое различие связано с тем, что этанол значительно лучше адсорбируется на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Так, для достижения начального парциального давления субстрата в газовой фазе около 100 ppm были введены в реактор следующие количества жидких веществ: 0,65 мкл этанола, 0,15 мкл циклогексана и 0,17 мкл гексана, что соответствует парциальным давлениям 916, 114 и 106 ppm в реакторе без катализатора.



**Табл. 7.** Результаты экспериментов по ФКО органических веществ в статическом реакторе при начальном парциальном давлении в газовой фазе ~100 ppm.

Субстрат	УФ			Вид		
	$W_0(\text{CO}_2)$ , ppm/мин	$W_0(\text{ЛЮС})$ , ppm/мин	$S(\text{CO})$ , %	$W_0(\text{CO}_2)$ , ppm/мин	$W_0(\text{ЛЮС})$ , ppm/мин	$S(\text{CO})$ , %
Этанол	207	6	1,2	35,0	4,6	2,1
Гексан	33,5	6,5	2,7	7,5	4,5	4,0
Циклогексан	50,6	12,3	3,5	9,6	7,2	4,4

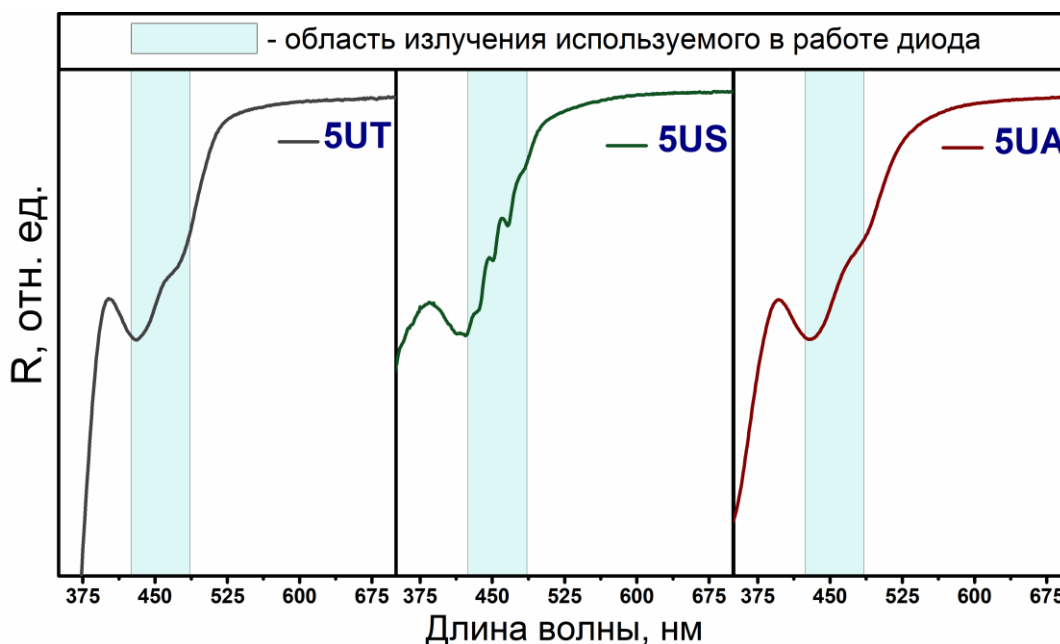
Интересно отметить, что при проведении реакции под действием видимого света увеличивается селективность по СО, т.е. доля СО – продукта неполного окисления, возрастает. По видимому, это связано с тем, что под действием видимого света окислительный потенциал системы  $\text{UO}_2^{2+}$ - $\text{TiO}_2$  оказывается меньше, чем под ультрафиолетовым.

#### 4.4 Влияние материала носителя на фотокаталитическую активность уранил-содержащих катализаторов

Опираясь на литературные данные и представленные ранее результаты можно предположить, что образец 5UT проявляет активность под воздействием света в видимой области благодаря только наличию уранил-ионов.

Следующие доводы можно представить в качестве аргументов, поддерживающих эту теорию: в литературе описаны активные уранил-содержащие катализаторы на основе не проявляющих фотокаталитическую активность силикатов (цеолиты и глины); отсутствие активности  $\text{TiO}_2$  под воздействием видимого света; совокупность данных физических методов исследования, показывающих отсутствие изменений в кристаллической структуре  $\text{TiO}_2$  и подтверждающих нахождения уранил-ионов на поверхности катализаторов; спектр действия образца 5UT, который показывает, что катализатор активен вплоть до длин волн падающего света ~500 нм, что соответствует краю поглощения уранил-иона в спектре УВ-Вид спектроскопии; линейная зависимость активности 5UT от количества поглощаемого света в видимой области. Если активность определяется только наличием уранил-ионов, то их нанесение на различные материалы со схожими структурными характеристиками в одинаковом количестве, должно приводить к получению фотокатализаторов со сравнимыми величинами активности.

Чтобы проверить данное предположение были дополнительно приготовлены образцы уранил-содержащих фотокатализаторов на основе оксидов кремния и алюминия, содержащие 5 масс. % нитрата уранила. Образцы были промаркированы как 5US и 5UA соответственно. Приготовленные образцы были исследованы методом УФ-Вид спектроскопии (**Рис. 53**). Было показано, что пропитка носителей  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  раствором нитрата уранила, также приводит к появлению характерного для адсорбированного уранил-иона поглощению в видимой области.



**Рис. 53.** УФ-Вид спектры диффузного отражения образцов 5UT, 5US и 5UA.

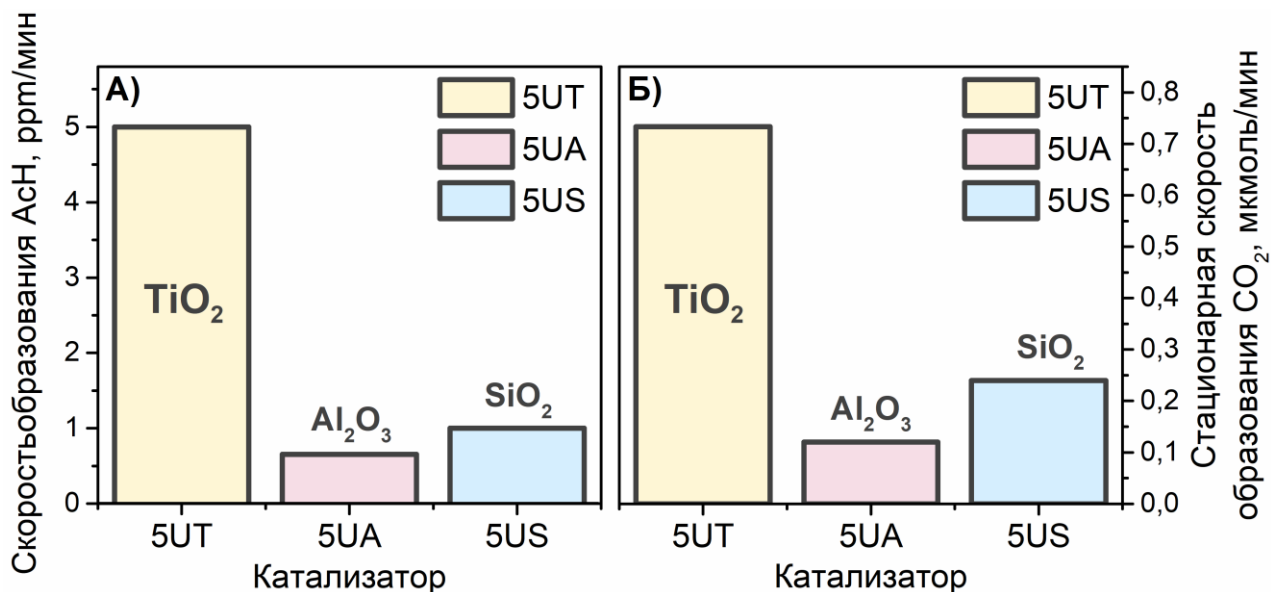
Для сравнения активностей приготовленных катализаторов с активностью образца 5UT были проведены эксперименты по окислению этанола в статическом реакторе и ацетона в проточном реакторе

Результаты кинетических экспериментов представлены на **Рис. 54**. Линеаризацией кинетических кривых накопления ацетальдегида в процессе ФКО этанола в статическом реакторе были получены следующие величины скорости накопления паров ацетальдегида: 5; 1,6 и 1,4 ppm/мин для образцов 5UT, 5US и 5UA соответственно (**Рис. 54а**).

Такая же закономерность наблюдалась и при окислении ацетона в проточном реакторе: стационарные скорости накопления  $\text{CO}_2$  на образцах 5US и 5UA сравнимы и составляют 0,24 и 0,12 мкмоль/мин соответственно; активность образца 5UT значительно выше и составляет 0,73 мкмоль/мин. Рост фотокаталитической активности в обоих случаях наблюдается в следующей последовательности материалов подложки:  $\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{SiO}_2 \ll \text{TiO}_2$ .

Активности образцов 5US и 5UA оказались сравнимыми, что согласуется с выдвинутым ранее предположением о том, что только уранил-ионы катализируют реакцию фотоокисления. Однако, активность образца 5UT оказалась значительно выше.

Высокая активность образца 5UT, может быть связана с полупроводниковой природой  $\text{TiO}_2$  (т.е. модификация  $\text{TiO}_2$  уранил-ионами приводит к сенсбилизации  $\text{TiO}_2$  и расширению его фотокаталитической активности в видимую область спектра ЭМИ). Также можно предположить наличие некоего специфичного взаимодействия между уранил ионом и  $\text{TiO}_2$



**Рис. 54.** Кинетические кривые накопления ацетальдегида в ходе процесса ФКО паров этанола в статическом реакторе  $V = 690$  мл, источник света – Хе-лампа со светофильтром ЖС-11 (А); стационарная скорость образования  $\text{CO}_2$  в процессе ФКО паров ацетона в проточном реакторе, источник света – Вид LED (Б).

Влияние полупроводниковой природы  $\text{TiO}_2$  подробно рассмотрено в литературном обзоре. Примером могут послужить фотокатализаторы на основе  $\text{TiO}_2$  модифицированные органическими красителями [259], гетерополикислотами [31] и металлическими наночастицами [260]. В таких системах свет поглощает сенсibilизатор, т.е. частица нанесенного компонента, после чего происходит перенос электрона в зону проводимости  $\text{TiO}_2$ .

Помимо полупроводниковой природы, на свойства системы могут оказывать влияние процессы, происходящие при адсорбции уранил-иона. Известно, что при адсорбции меняются электронные свойства уранил ионов, о чем свидетельствуют изменения в УФ-Вид спектрах поглощения и люминесценции. Также при адсорбции уранил-ионов происходит ослабление связи урана с аксиальными кислородами, что было показано на цеолитных системах смещением полос поглощения уранил-ионов, отнесенных к асимметричным  $\text{U}=\text{O}$  колебаниям, в ИК спектрах в длинноволновую область [261,262].

В работе [263] было показано, что наибольшей сорбционной емкостью по отношению к уранил-иону среди минералов  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  обладает именно диоксид титана. Согласно расчетам выполненным в рамках теории функционала плотности кристаллическая модификация также может влиять на адсорбционные характеристики [264]. Так при адсорбции уранил-иона на поверхность анатаза может возникать связь между аксиальным атомом кислорода уранил-иона и поверхностным атомом  $\text{TiO}_2$ , что приводит к неравноценности связей уран - кислород в адсорбированном уранил-ионе. В случае адсорбции на  $\text{TiO}_2$  модификации рутил, а также  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  связи в уранил-ионе равнозначны.

Обнаруженный эффект влияния материала носителя на фотокаталитическую активность уранил-модифицированных катализаторов не описан в литературе и вызывает большой интерес, в связи с чем был исследован отдельно.

#### **4.5 Заключение главы**

Показана активность уранил-модифицированного диоксида титана в процессах окисления паров органических веществ (этанол, ацетон, гексан, циклогексан) под действием видимого света. Данные о количестве  $\text{CO}_2$ , образовавшемся в ходе длительных экспериментов и величины энергии активации свидетельствуют в пользу того, что процессы окисления паров органических субстратов на уранил-модифицированном  $\text{TiO}_2$  анатазной модификации, являются фотокаталитическими. Спектр действия образца 5UT коррелирует со спектром диффузного отражения образца. В спектре наблюдаются два максимума, совпадающих с максимумами поглощения образца. Активность наблюдается вплоть до длин волн, соответствующих краю поглощения адсорбированного уранил-иона. Рост активности при изменении массовой доли урана прямо пропорционален количеству поглощаемого света в области, отнесенной к поглощению уранил-иона.

Совокупность полученных данных позволяет утверждать, что образец 5UT является активным и стабильным фотокатализатором в процессах окисления органических веществ в газовой фазе под действием света в видимой области. Было обнаружено, что материал подложки сильно влияет на фотокаталитическую активность уранил-модифицированных катализаторов. В связи с этим дальнейшие исследования в работе посвящены исследованию влияния природы носителя на фотокаталитическую активность уранил-модифицированных систем.

## Глава 5. Влияние природы носителя на фотокаталитическую активность уранил-содержащих катализаторов

Для исследования природы высокой фотокаталитической активности катализаторов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$  вначале были проведены эксперименты по лазерному импульсному фотолизу и времяразрешенной люминесценции наиболее простой системы – коллоидного раствора диоксида титана в присутствии растворенного нитрата уранила. Также исследовалась люминесценция ионов уранила на гетерогенных образцах  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Также, для выяснения процессов, происходящих на катализаторах в ходе облучения, был использован метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Полученные результаты обсуждаются в данной главе.

Материалы главы опубликованы в работах [251,265].

### 5.1 Фотофизика и фотохимия уранил-ионов в водных растворах

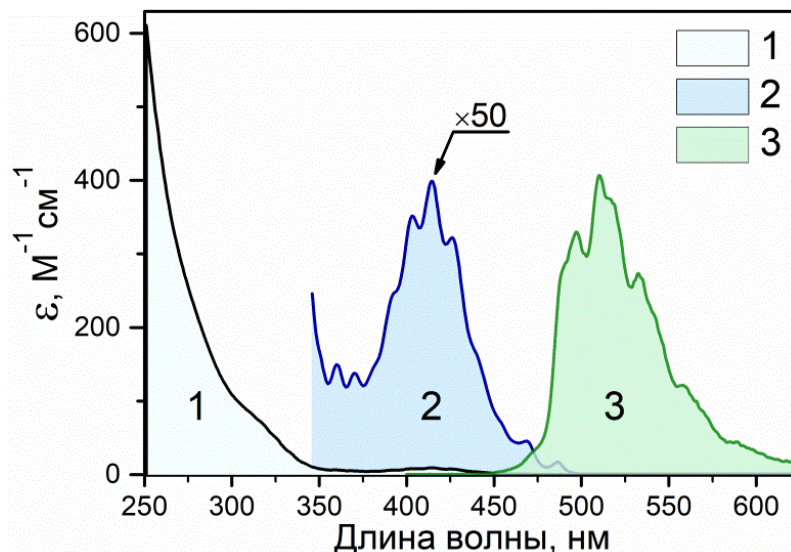
Известно, что для уранил-ионов в водных растворах характерна высокая интенсивность люминесценции в зеленой области спектра ЭМИ. Было принято решение использовать это свойство для определения влияния природы носителя в уранил-модифицированных катализаторах на фотокаталитическую активность. Сперва было необходимо изучить свойства свободных уранил-ионов, для этого была проведена серия экспериментов в водных растворах.

#### 5.1.1 Квантовые выходы образования возбужденного состояния и люминесценции уранил-ионов в водных растворах

Нитрат-ионы не образуют комплексов с катионами  $\text{UO}_2^{2+}$  в водных растворах [266]. Состав водных растворов уранил-ионов сильно зависит от pH среды [267]. При значениях  $\text{pH} < 1,5$  все уранил-ионы в растворе находятся в виде комплекса  $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ . При более высоких значениях pH состав растворов меняется. Когда pH достигает значения 2,5 становится существенным образование гидроксокомплексов. При  $\text{pH} \sim 3,5$  около 5% уранил-ионов находится в состоянии  $\text{UO}_2(\text{OH})_{\text{aq}}^+$ .

В первую очередь были получены спектры поглощения и люминесценции водных растворов нитрата уранила (Рис. 55). Слабые ( $\epsilon \approx 10 \text{ M}^{-1} \times \text{cm}^{-1}$ ) полосы в УФ-Вид спектре поглощения в области 350 – 500 нм были отнесены к переходу из основного состояния уранил-иона ( $^1\Sigma_g^+$ ) в триплетное состояние ( $^3\Pi_u$ ) [204]. Именно этот переход возбуждался в наших экспериментах при облучении светом с длиной волны 355 нм. Облучение на длине волны 266 нм возбуждает более интенсивный переход из основного синглетного состояния

уранил-иона ( ${}^1\Sigma_g^+$ ) в возбужденное синглетное состояние (C) (в соответствии с классификацией Белла и Биггерса).

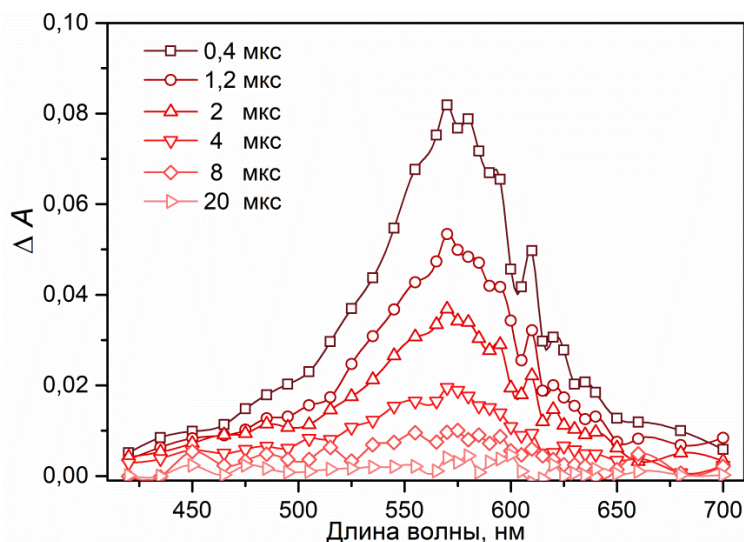


**Рис. 55.** Спектры поглощения  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  в водных растворах: (1) – 0,005 моль/л, рН 3,4; (2) – 0,13 моль/л, рН 2,5 (увеличен в 50 раз). (3) – Спектр люминесценции при возбуждении на длине волны 355 нм, концентрации  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  0,026 моль/л, рН 2,9.

Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу нитрата уранила (в том числе в присутствии этанола) проводились при возбуждении излучением неодимового лазера LS-2137U (СП «ЛОТИС ТИИ», Беларусь) в кювете с длиной оптического пути 1 см на 266 и 355 нм. Длительность импульса составляла 5–6 нс, площадь засветки –  $0,07 \text{ см}^2$ , энергия в импульсе – до 20 мДж. В большинстве экспериментов значения рН составляли 3,4 и 2,5 для случаев возбуждения на 266 и 355 нм соответственно. При необходимости значение рН варьировали.

Типичная временная эволюция спектра промежуточного поглощения водного раствора нитрата уранила без добавок, возбужденного на длине волны 266 нм, показана на (Рис. 56). При возбуждении на длине волны 355 нм спектр промежуточного поглощения выглядит аналогичным образом. Полоса поглощения в области 570 нм образуется за время лазерного импульса (5–6 нс) и полностью исчезает через 20 мкс. Эта полоса относится к триплетному возбужденному состоянию уранил-иона [203].

Именно это возбужденное состояние отвечает за люминесценцию и промежуточное поглощение. При описании люминесценции уранил-ионов в литературе большинство авторов используют термин “флуоресценция”, хотя, на самом деле, она является фосфоресценцией. Значение произведения квантового выхода и максимального коэффициента промежуточного поглощения ( $\epsilon\phi$ ), определенное на длине волны 570 нм, для возбуждения на длинах волн 266 нм (рН 3,4) и 355 нм (рН 2,5) составило  $670 \pm 70 \text{ М}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Растворенный кислород не оказывает никакого влияния на спектральные и кинетические параметры ( $\text{UO}_2^{2+}$ )\*.



**Рис. 56.** Временная эволюция спектра промежуточного поглощения при лазерном импульсном фотолизе (266 нм)  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (концентрация  $3 \times 10^{-3} \text{M}$ ) в  $\text{H}_2\text{O}$  (рН 3,4). Воздушно-насыщенный раствор, длина оптического пути 1 см.

В экспериментах по импульсному фотолизу, как правило, экспериментально определяется произведение  $\epsilon\phi$ , и для вычисления квантового выхода необходима независимая информация о величине молярного коэффициента поглощения. Значение максимального молярного коэффициента поглощения  $(\text{UO}_2^{2+})^*$ , представленное в большинстве работ, лежит в районе  $\epsilon^* = 4500 \pm 300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  [207,268,269]. Среди этих результатов значение, определенное Вонгом и др. [207], выглядит наиболее обоснованным. В работе авторы для определения величины  $\epsilon^*$  использовали реакцию переноса электрона, приводящую к образованию хорошо известных короткоживущих промежуточных частиц, и не делали предположения об абсолютной величине квантового выхода образования  $(\text{UO}_2^{2+})^*$ . Фактически такое же значение  $\epsilon^*$  ( $4450 \pm 700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) приводит Барроуз [268]. Саракха и др. [211] использовали значение  $\epsilon^* = 5800 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , ссылаясь на работу [269], где на самом деле приводится величина  $\epsilon^* = 4500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

В данной работе мы, применив для вычислений определенную в работе [207] величину молярного коэффициента поглощения  $\epsilon^* = 4500 \pm 300 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ , получили значение квантового выхода образования  $(\text{UO}_2^{2+})^*$  равное  $\phi = 0,35 \pm 0,08$  для двух использованных длин волн возбуждения: 266 нм (рН 3,4) и 355 нм (рН 2,5).

Спектр люминесценции уранил-иона в водном растворе при рН 2,9 и возбуждении в области 355 нм приведен на **Рис. 55**. Спектр хорошо согласуется с литературными данными [270]. Следует отметить, что при более низких значениях рН спектр люминесценции является более разрешенным, так как в данной области рН существует только одна комплексная форма уранил-иона [270,271].

Известно, что в благоприятной ситуации, т.е. в твердом теле, квантовый выход люминесценции ионов уранила равен единице, а в растворах он на несколько порядков меньше из-за различных физических и химических процессов, приводящих к тушению люминесценции. В частности, сложная зависимость квантового выхода люминесценции от pH была получена в работах [272,273]. Следует отметить, что, несмотря на большое количество работ по люминесценции ионов уранила в водных растворах, в том числе выполненных времяразрешенными методами величина абсолютного значения квантового выхода  $\Phi_{\text{люм}}$  в водных растворах измерялась достаточно редко. Имеющиеся в литературе количественные значения с указанием условий экспериментов приведены в **Табл. 8**.

**Табл. 8.** Квантовые выходы люминесценции возбужденного состояния катиона ( $\Phi_{\text{люм}}$ ) в водных растворах нитрата уранила.

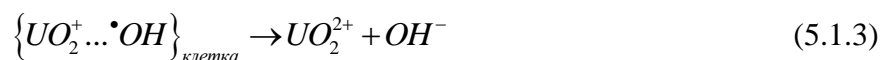
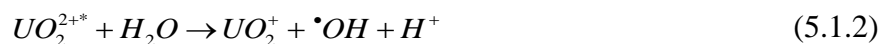
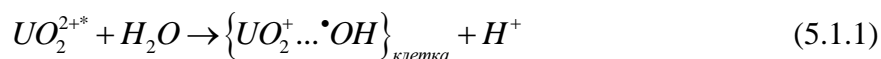
№	Ссылка, год	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	pH	$\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ , М	$\Phi_{\text{люм}} \times 10^{-3}$
1	[272], 1984	366	3,0	0,02	1,1
2	[271], 2003	365	0,93	0,01	3,8
3	Данная работа	266	3,4	$7,6 \times 10^{-4}$	$10 \pm 1$
		355	2,5	$2,6 \times 10^{-2}$	$1,2 \pm 0,1$

Измеренное в нашей работе значение квантового выхода люминесценции уранила в водном растворе при возбуждении в области 355 нм (переход  $^1\Sigma_g^+ \rightarrow ^3\Pi_u$ ) хорошо соответствует литературным данным. Квантовый выход люминесценции при возбуждении в области 266 нм, соответствующей длинноволновому краю полосы поглощения, обусловленной переходом в синглетное возбужденное состояние С ( $^1\Sigma_g^+ \rightarrow \text{C}$ ), оказался на порядок больше, однако литературных данных для сравнения не имеется. Различие квантовых выходов образования  $(\text{UO}_2^{2+})^*$  и его люминесценции показывает, что при возбуждении в триплетное состояние  $^3\Pi_u$  лишь 0,3 % возбужденных ионов уранила излучают свет. При возбуждении в синглетное состояние С доля излучающих свет молекул увеличивается до 3%.

#### 5.1.2 Взаимодействие возбужденного уранил-иона с этанолом

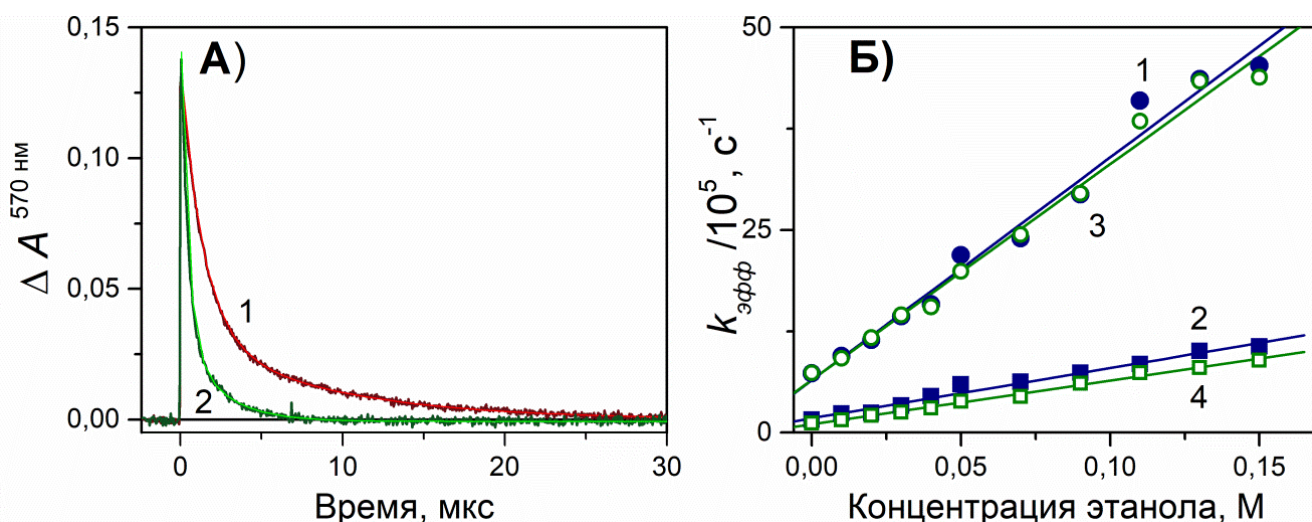
На **Рис. 57а** представлены примеры кинетических кривых гибели  $(\text{UO}_2^{2+})^*$ , в том числе в присутствии этанола. Характерное время гибели  $(\text{UO}_2^{2+})^*$  в водных растворах на три порядка меньше, чем в твердом нитрате уранила, что соответствует отношению квантовых выходов. Это хорошо известно из ранних работ по фотохимии уранила [202–204] и объясняется химическим тушением возбужденного состояния молекулами воды. В этом процессе перенос электрона от молекулы воды к U(VI) приводит к образованию гидроксильного радикала в первой координационной сфере (5.1.1). Избежавшие клеточной рекомбинации радикалы  $\cdot\text{OH}$  выходят в объем раствора (5.1.2), остальная часть радикалов рекомбинирует (5.1.3).





Экспериментальные кривые гибели  $(UO_2^{2+})^*$  в присутствии этанола при pH 3,4 (**Рис. 57**) хорошо описываются биэкспоненциальной функцией (5.1.2.4). Эффективные константы скорости первого порядка  $k_1$  и  $k_2$  линейно зависят от концентрации спирта (**Рис. 57б**). Значения бимолекулярных констант скорости тушения были получены из наклона прямых и составили  $k_1 = (2.7 \pm 0.2) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  и  $k_2 = (5.4 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Влияние растворенного кислорода на спад промежуточного поглощения не обнаружено.

$$A(t) = A_1 \exp(-k_1 t) + A_2 \exp(-k_2 t) \quad (5.1.4)$$



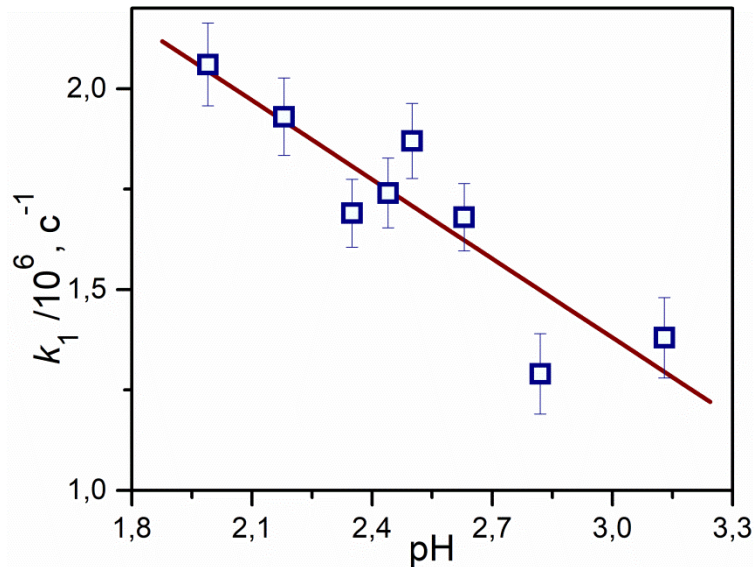
**Рис. 57.** Лазерный импульсный фотолиз (266 нм)  $UO_2(NO_3)_2$  (концентрация  $2,6 \times 10^{-3} \text{ M}$ , длина оптического пути 1 см) в  $H_2O$  (pH 3,4) в присутствии EtOH. (А) – экспериментальные кривые спада интенсивности люминесценции от времени и их би-экспоненциальное приближение. Кривые 1 и 2 соответствуют 0 и 0.07 М EtOH. (Б) - Зависимость констант скорости  $k_1$  (кривые 1, 3) и  $k_2$  (кривые 2, 4), полученных аппроксимацией би-экспоненциальных кинетических кривых, записанных при регистрации на длине волны 570 нм, от концентрации EtOH. Кривые 1 и 2 соответствуют воздушно-насыщенным растворам, кривые 3 и 4 - растворам, продутым аргоном.

Биэкспоненциальный характер гибели четко проявляется при  $pH > 3$ . В более кислых растворах вклад второй (медленной) компоненты становится слишком малым для измерения. Этот факт хорошо коррелирует с низким содержанием в растворе комплексов, отличных от  $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ .

Биэкспоненциальная гибель уранил-ионов в возбужденном состоянии в присутствии этанола и линейная зависимость кажущейся константы скорости от концентрации спирта впервые были обнаружены в работе [274]. В этой работе измеренные при  $pH = 3$  константы

скорости составили  $k_1 = 1,5 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  и  $k_2 = 5,2 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ . Значение медленной константы совпадает со значением, определенным в данной работе, в то время как быстрая константа в 1,8 раз меньше, чем полученная нами. Следует отметить, что в работе [274] не приведены экспериментальные кинетические кривые, что не позволяет оценить корректность извлечения констант из исходных данных. Также разницу в значениях констант можно объяснить разницей в значениях pH среды.

Скорость гибели  $(\text{UO}_2^{2+})^*$  как в присутствии, так и в отсутствие дополнительных тушителей зависит от pH среды. На **Рис. 58** показана зависимость константы скорости гибели  $(\text{UO}_2^{2+})^*$  в водном растворе (без этанола) от pH в области 2÷3, где кинетическая кривая хорошо описывается моноэкспоненциальной функцией. Аналогичная зависимость константы скорости гибели  $(\text{UO}_2^{2+})^*$  от pH была получена в [275] с помощью метода времяразрешенной люминесценции.



**Рис. 58.** Зависимость константы скорости гибели от pH. Возбуждение на длине волны 266 нм,  $C(\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2) = 5,3 \times 10^{-4} \text{ M}$ , длина оптического пути 1 см, воздушно-насыщенные растворы. pH варьировалось добавлением  $\text{HNO}_3$ .

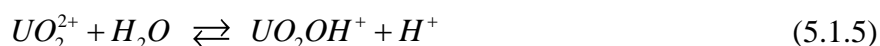
В литературе существуют различные механизмы, объясняющие биэкспоненциальный характер гибели  $(\text{UO}_2^{2+})^*$ . Во всех случаях предполагается образование двух возбужденных частиц со схожими спектрами излучения (и/или поглощения), но разными временами жизни:

1. Маркантонатос и др. [273,276] предполагали, что две компоненты излучения принадлежат  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$  и эксиплексу  $(\text{UO}_2\text{HO}_2\text{U})_{\text{aq}}^{4+}$ , образованному уранил-ионом и возбужденной частицей U(V). Прямых доказательств образования эксиплекса не приведено;

2. Барроуз и др. [272,275] выдвинули гипотезу о двух возбужденных состояниях  $\text{U}^*$  и  $\text{X}^*$ , связанных обратимым переходом, механизм которого включает в себя обмен молекулой воды;

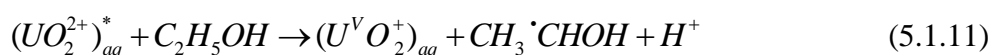
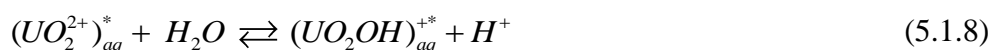
3. Парк и др. [277] объяснили биэкспоненциальное поведение спада люминесценции при  $pH > 3$  наличием в растворе акватированного  $(UO_2^{2+})_{aq}$  и гидролизованного  $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$  ионов.

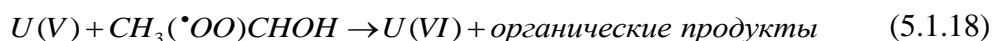
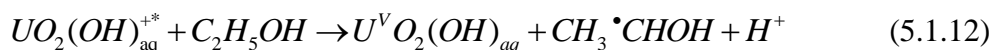
Наиболее обоснованными выглядят механизмы, основанные на химическом равновесии между различными уранил-содержащими формами частиц в растворе. Так, Дарманиян и Худяков [270] предположили, что биэкспоненциальное поведение люминесценции объясняется излучением из возбужденных состояний кислотной и основной форм уранил-ионов, связанных равновесием:



Мы согласны с тем, что биэкспоненциальный характер гибели  $(UO_2^{2+})_{aq}^*$  обусловлен сосуществованием различных комплексных форм уранила в растворе. Очевидным аргументом в пользу этой гипотезы является исчезновение второй компоненты в области, где существует только одна форма ( $pH < 3$ ).

Основываясь на данных по равновесию комплексных форм уранила в растворе [267] и результатах экспериментов по лазерному импульсному фотолизу, можно предложить схему окисления этанола фотовозбужденным уранилом (уравнения (5.1.6)-(5.1.18)); для простоты комплекс  $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$  в этой схеме представлен как  $(UO_2^{2+})_{aq}^*$ ; реакции (5.1.9) и (5.1.10) представляют собой сумму мономолекулярных процессов дезактивации (излучательной и безызлучательной) возбужденных состояний комплексов уранила). Помимо наблюдаемых в эксперименте по лазерному импульсному фотолизу реакций (5.1.6) – (5.1.12) в схему включены реакции короткоживущих интермедиатов (гидроксиэтильных радикалов, перекисных радикалов и соединений пентавалентного урана), спектры которых не видны в импульсном эксперименте.





Биэкспоненциальный характер наблюдаемых кинетических кривых свидетельствует о том, что равновесие (5.1.8) между возбужденными состояниями уранила устанавливается за время, существенно меньше времен их гибели в реакциях (5.1.9 – 5.1.12). В противном случае кинетические кривые имели бы моноэкспоненциальный характер.

Промежуточные комплексы пятивалентного урана, образующиеся в реакциях (5.1.11) и (5.1.12), не наблюдаются в экспериментах по лазерному импульсному фотолизу. Ранее Стеднер и др. [278] сообщали о люминесценции U(V) в области 440 нм, возникающей при облучении U(VI) в присутствии 2-пропанола. Согласно этой работе, время жизни пятивалентного урана при pH 2,4 достигает одного часа. Однако наши попытки обнаружить появление люминесценции в области 440 нм в ходе фотолиза U(VI) в присутствии этанола (измерения люминесценции проводились во временном интервале 1 мкс – 1 с после возбуждающего лазерного импульса) дали отрицательный результат.

Из реакционной схемы (5.1.6) – (5.1.13) следует, что при высоких концентрациях спирта все возбужденные ионы уранила будут восстановлены до комплексов U(V) в соответствии с реакциями (5.1.12) и (5.1.13). Это позволяет провести количественное сравнение величины квантового выхода образования  $(UO_2^{2+})_{aq}^*$  и  $(UO_2OH^+)_{aq}^*$ , измеренного в данной работе, с величинами квантовых выходов U(IV) при фотолизе уранила в присутствии алифатических спиртов [203] и сахаров [279] (Табл. 9).

Величины  $\phi(U^{IV})$  измерялись в работах [203,279] в экспериментах по стационарному фотолизу со спектрофотометрической регистрацией соединений U(IV). Эксперименты проводились в обескислороженных растворах, что, по-видимому, исключало возможность реокисления U(V) по реакции (5.1.18). В этих условиях отношение квантовых выходов  $\phi(U^{IV}) / \phi(UO_2^{2+})^*$  должно находиться в интервале 0,5 ÷ 1. Крайние значения в случае окисления этанола соответствуют предельным случаям 100%-ной гибели комплексов U(V) в реакции

диспропорционирования (5.1.13) и реакции с органическими радикалами (5.1.15). Из данных **Табл. 9** видно, что значения  $\varphi(U^{IV})$ , приведенные в [203], удовлетворительно согласуется со значением  $\varphi(UO_2^{2+})^*$ , полученным в нашей работе, при условии доминирования реакции (5.1.15). Результаты работы [279] также удовлетворительно согласуются с нашими данным при условии преимущественной гибели  $U(V)$  в реакциях, аналогичных реакции (5.1.15).

**Табл. 9.** Квантовые выходы образования возбужденного состояния ( $\varphi(UO_2^{2+})^*$ ) и фотовосстановления ( $\varphi(U^{IV})$ ) катиона  $UO_2^{2+}$  при фотолизе водных растворов уранила

№	Ссылка (год)	Метод	$\lambda_{\text{возб}}$ , нм	pH	Значение
1	[279] (1953)	Спектрофотометрическое определение U(IV) при фотоокислении сахаров	254	3,5	$\varphi(U^{IV}) = 0,25 - 0,4$
2	[237] (1970)	Спектрофотометрическое определение U(IV) при фотоокислении спиртов	405 436	1	$\varphi(U^{IV}) = 0,45 - 0,50$
3	Данная работа	Лазерный импульсный фотолиз (5-6 пс)	266 355	3,4 2,5	$\varphi(UO_2^{2+})^* = 0,35 \pm 0,08$

### 5.1.3 Влияние коллоида $TiO_2$ на гибель возбужденного состояния уранил-иона

Для исследования природы высокой фотокаталитической активности  $TiO_2$ , модифицированного  $UO_2(NO_3)_2$ , было решено усложнить эксперименты по лазерному импульсному фотолизу и времяразрешенной люминесценции водного раствора нитрата уранила и проводить их в присутствии коллоидного раствора диоксида титана.

Аналогичный по постановке эксперимент был проведен в работе [280], где исследовали гетерогенные системы, включавшие водный раствор фенола и коллоид, образованный пилларированными железосодержащими глинами либо мезоморфными мезофазными железосодержащими силикатами. Для большинства из исследованных систем было обнаружено значительное (до 100%) увеличение квантового выхода феноксильных радикалов в присутствии катализаторов.

Эксперименты по оценке влияния коллоида  $TiO_2$  на выход и скорость гибели возбужденного состояния  $(UO_2^{2+})_{\text{aq}}^*$  проводились при возбуждении светом с длиной волны 355 нм. Коллоид диоксида титана был непрозрачным, оптическая плотность образцов на длине волны 355 нм и длине оптического пути 1 см составляла порядка 1,3.

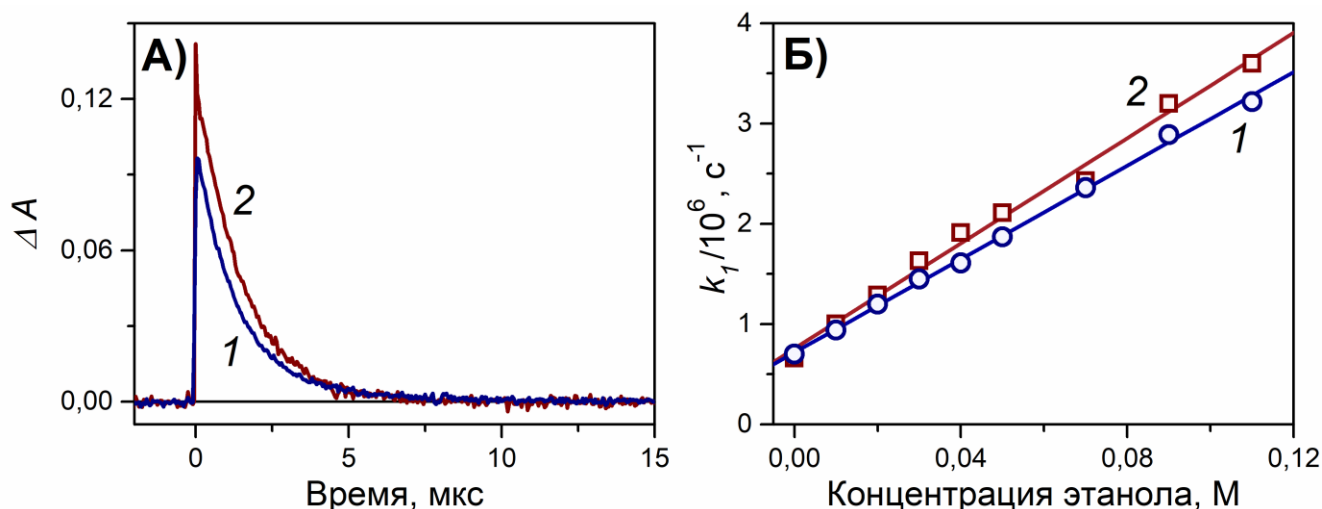
Если допустить, что поглощение света коллоидными частицами  $TiO_2$  не приводит к сенсбилизации уранил-ионов и свет, рассеянный коллоидом, не поглощается уранилом, то

начальная концентрация  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$  будет пропорциональна интенсивности света, поглощенного уранил-ионами. Эта интенсивность может быть рассчитана по формуле (5.1.19) [280]:

$$I_{\text{Погл}}^{\text{U}} = I_0 \times (1 - 10^{-(D_{\text{TiO}_2} + D_{\text{U}})}) \frac{D_{\text{U}}}{D_{\text{U}} + D_{\text{TiO}_2}} \quad (5.1.19)$$

где  $I_0$  – общая интенсивность падающего излучения, а все оптические плотности ( $D$ ) относятся к длине волны возбуждающего света (355 нм). В этом случае добавление коллоида  $\text{TiO}_2$  должно уменьшить начальную концентрацию фотовозбужденного уранил-иона  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$ .

Кинетические кривые убыли  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$  в отсутствие и в присутствии коллоида  $\text{TiO}_2$  приведены на **Рис. 59а**. Поглощение уранил-ионов и общая оптическая плотность образца на длине волны 355 нм в эксперименте составляли 0,33 и 1,3 соответственно. Начальный выход возбужденного состояния уранила в присутствии коллоида не снижается, а растет в полтора раза. Это можно было бы интерпретировать как увеличение квантового выхода образования  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$  за счет передачи энергии от  $\text{TiO}_2$  к уранилу. Однако контрольные эксперименты с коллоидом  $\text{SiO}_2$  дали аналогичные результаты.  $\text{SiO}_2$ , будучи диэлектриком, не имеет поглощения в ближней УФ-области спектра и не может повлиять на выход  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$ . Поэтому единственное возможное объяснение похожего влияния коллоидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$  на выход  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$  заключается в том, что свет, рассеянный на коллоидных частицах, дополнительно поглощается уранил-ионами, и формула (5.1.1) не работает.



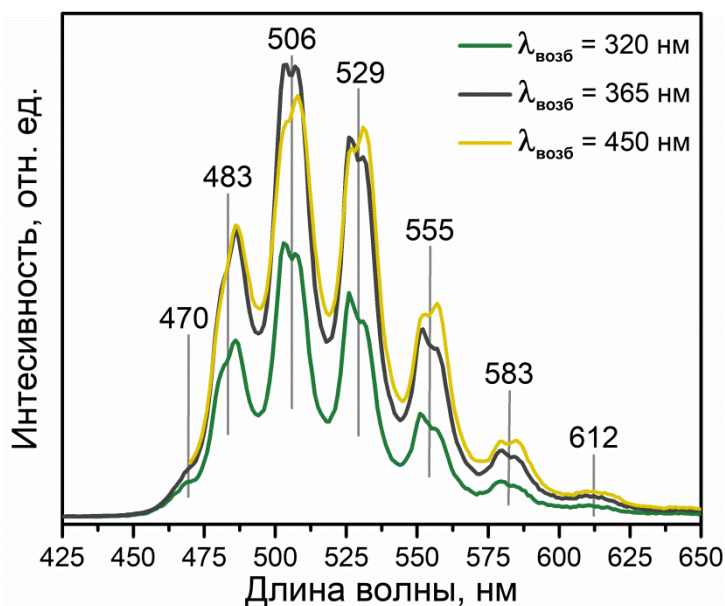
**Рис. 59.** Влияние коллоида  $\text{TiO}_2$  на характеристики при лазерном импульсном фотолизе (возбуждение 355 нм, регистрация на 570 нм)  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$  (0,46 М, pH 2,5). (А) – кинетические кривые гибели. (Б) – зависимость константы скорости гибели от концентрации этанола. Кривые 1 и 2 соответствуют отсутствию и присутствию коллоида  $\text{TiO}_2$ .

На **Рис. 59б** отражены результаты эксперимента по изучению влияния коллоидных частиц  $\text{TiO}_2$  на скорость гибели  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$  в присутствии этанола. Бимолекулярные константы скорости, определенные из углов наклона прямых, составили  $(2,3 \pm 0,1) \times 10^7$  и  $(2,6 \pm 0,1) \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$  в отсутствие и в присутствии коллоида  $\text{TiO}_2$ . Отличие констант скорости на 10% не является достаточным основанием для вывода о том, что коллоид  $\text{TiO}_2$  оказывает влияние на скорость гибели  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$ . Таким образом, из представленных данных можно сделать вывод, что коллоид  $\text{TiO}_2$  не оказывает заметного влияния на выход возбужденных состояний уранил-ионов и константу скорости реакции  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$  с этанолом.

### 5.2 Люминесценция уранил-модифицированных фотокатализаторов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ и $\text{TiO}_2$

Так как эксперименты по лазерному импульсному фотолизу системы коллоид  $\text{TiO}_2$  - раствор нитрата уранила не дали ответа на причину высокой фотокаталитической активности образца 5%  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$  по сравнению с образцами 5%  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и 5%  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ , то было решено провести исследования непосредственно гетерогенных фотокатализаторов. Эксперименты по лазерному импульсному фотолизу образцов фотокатализаторов провести было не возможно ввиду технических ограничений используемой установки (неприспособленность к анализу твердых образцов). В связи с этим ограничились исследованием люминесценции уранил-ионов на гетерогенных носителях.

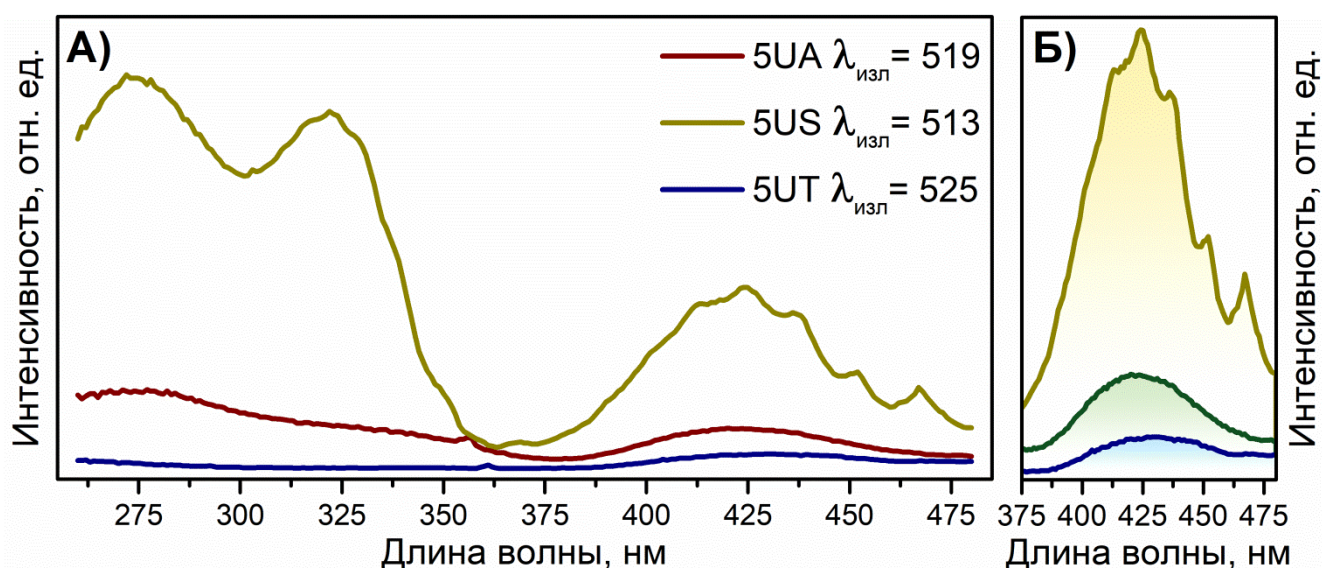
В первую очередь, был получен спектр люминесценции кристаллического нитрата уранила (**Рис. 59**).



**Рис. 60.** Спектры люминесценции порошка  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  при различных длинах волн возбуждающего света.

Полученный спектр неоднократно описывался в литературе [281,282]. Согласно классификации Биггера [281] наблюдаемые полосы излучения в спектре люминесценции относятся к двум возбужденным состояниям. Так, все пики за исключением первого (470 нм) находятся на равном расстоянии друг от друга равном  $25\pm 3$  нм, что хорошо соответствует симметричным валентным колебаниям уранил-иона в ИК спектрах комбинационного рассеяния  $\sim 870$   $\text{см}^{-1}$  [283]. Соответственно, в работе [281] все эти пики относят к одному возбужденному состоянию, полученному из уранил-иона в основном электронном состоянии, но разных колебательных. Полосу на 470 нм Биггерс относит к другому возбужденному состоянию, на которое не влияют колебательные состояния исходного уранил-иона.

После получения спектра люминесценции нитрата уранила перешли к анализу спектров люминесценции образцов фотокатализаторов. Были проведены предварительные эксперименты с возбуждением образцов на длине волны 320 нм. В такой постановке отчетливо наблюдалась люминесценция для образцов на основе оксидов кремния (5US) и алюминия (5UA). На образце диоксида титана 5UT люминесценция не наблюдалась. Ориентируясь на эти предварительные эксперименты, и спектр люминесценции нитрата уранила были проведены эксперименты, в которых исследовали спектры возбуждения всех образцов, в том числе и на основе  $\text{TiO}_2$ . Полученные в результате данные представлены на **Рис. 61**.



**Рис. 61.** Спектры возбуждения для образцов 5UA, 5US и 5UT. Люминесценцию детектировали на длинах волн 519, 513 и 525 соответственно. (А) – область 250 – 480 нм; (Б) - область 375 – 480 нм в увеличенном масштабе.

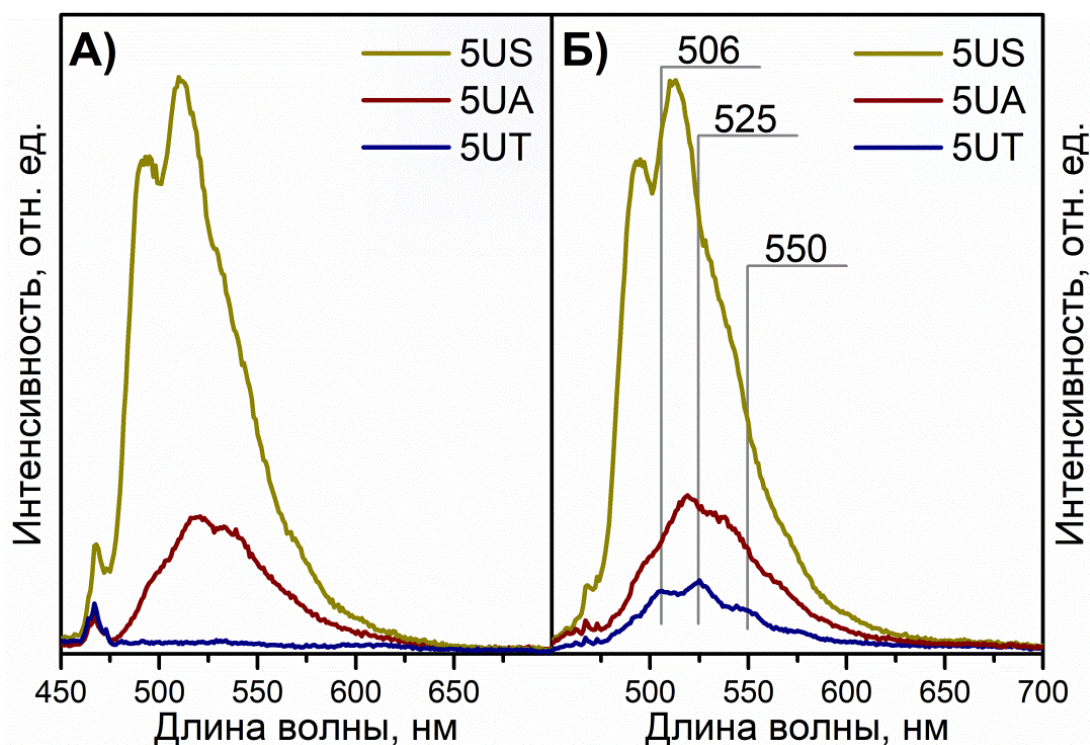
Оказалось, в случае образцов 5UA и 5US люминесценция наблюдается как при воздействии на образцы УФ, так и видимым светом. В случае образца 5UT был обнаружен малоинтенсивный сигнал люминесценции только при возбуждении светом с  $\lambda > 400$  нм (**Рис. 60б**). Спектры образцов 5US и 5UA соответствуют спектру поглощения уранил-иона в водном растворе (**Рис. 55**). В частности, наблюдаются две области возбуждения: под



воздействием видимого света люминесценция соответствует уранил-ионам возбужденным в результате перехода  ${}^1\Sigma_g^+ \xrightarrow{h\nu} {}^3\Pi_u$ ; под воздействием УФ света люминесценция соответствует уранил-ионам возбужденному в результате перехода  ${}^1\Sigma_g^+ \xrightarrow{h\nu} C$ ; как и в растворе, при возбуждении УФ светом люминесценция более интенсивная.

Основываясь на данных спектров возбуждения, были выбраны две длины волны 320 и 430 нм для возбуждения образцов под действием УФ и видимого света соответственно. Полученные спектры люминесценции представлены на **Рис. 62**.

На представленных спектрах отчетливо видно, что при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм (**Рис. 62а**) люминесценция наблюдается только на образцах 5US и 5UA. При возбуждении светом в видимой области  $\lambda_{\text{возб}} = 430$  нм (**Рис. 62б**) люминесценция проявляется на всех образцах. Следует отметить, что наименьшая интенсивность люминесценции наблюдается для образца 5UT. Также для титанового образца 5UT наблюдается наибольшее смещение полос излучения в длинноволновую область. Совокупность данных фактов свидетельствует о том, что взаимодействию уранил-иона с диоксидом титана, используемым в качестве носителя, является наиболее сильным, по сравнению с оксидами кремния и алюминия.



**Рис. 62.** Спектры люминесценции фотокатализаторов 5US, 5UA и 5UT. А) – при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм. Б) - при возбуждении светом с  $\lambda_{\text{возб}} = 430$  нм.

Отсутствие люминесценции образца 5UT под воздействием УФ света может быть объяснено несколькими способами. Первый и наиболее простой заключается в том, что свет поглощается материалом носителя. Так  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не поглощают свет в УФ области,

соответственно падающий УФ свет идет на возбуждение уранил-ионов. В случае с образцом 5UT, диоксид титана имеет собственное поглощение в УФ области и возможно, что весь падающий УФ свет поглощается именно им и уранил-ионы просто не возбуждаются.

Другой вариант предполагает, что происходит возбуждение и  $\text{TiO}_2$ , и адсорбированных на поверхности уранил-ионов. В таком случае может происходить тушение возбужденных уранил-ионов электронами проводимости  $\text{TiO}_2$ . В подтверждение этой теории говорит тот факт, что проводятся исследования по фотокаталитической очистке водных растворов от соединений U(VI) с использованием в качестве катализатора  $\text{TiO}_2$  [284–289]. В этих работах при освещении УФ светом водных растворов, содержащих уранил-ионы, в присутствии суспензии  $\text{TiO}_2$  происходит восстановление урана и образование на поверхности преимущественно  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Следует отметить, что данный процесс следует проводить в отсутствие кислорода для того, чтобы избежать реокисления восстановленного урана, а также необходимо наличие донора электронов, например муравьиной кислоты или пропан-2-ола. Сам факт восстановления урана говорит о переносе электрона с возбужденного  $\text{TiO}_2$  на адсорбированные на поверхности соединения U(VI).

В работе [290] тушение люминесценции CdS после модификации ацетатом уранила также относят к переносу электронов с возбужденного полупроводникового носителя на уранил-ион. В спектре люминесценции чистого CdS наблюдается полоса в видимой области ~465 нм, которую относят к рекомбинации фотовозбужденных носителей заряда. При адсорбции уранил-ионов на поверхность вместо рекомбинации происходит перенос электронов на уранил-ионы, что и приводит к исчезновению люминесценции. Также в работе [290] исследовали вольт-амперные характеристики уранил модифицированного образца коммерческого  $\text{TiO}_2$  – Degussa P-25 (90% рутил и 10% анатаз). Авторами было обнаружено, что модификация уранил-ионами приводит к значительному снижению фототока исходного  $\text{TiO}_2$ . Полученный эффект авторы сопоставляют с модификацией диоксида титана органическими красителями, модификация которыми приводит к увеличению фототока за счет переноса электрона с возбужденного красителя в зону проводимости  $\text{TiO}_2$  (см. раздел 1.3.2). В итоге авторы работы приходят к выводу, что положение энергетических уровней уранил-иона находится внутри запрещенной зоны  $\text{TiO}_2$  - аналогично первому варианту в случае модификации узкозонными полупроводниками (**Рис. 16**). В таком случае возможен только перенос электрона с  $\text{TiO}_2$  на находящиеся на поверхности уранил-ионы, что вероятно и приводит к отсутствию люминесценции при возбуждении УФ светом.

Также, данное предположение хорошо согласуется с результатами, полученными в главе 4.2.1 при исследовании ФКО паров ацетона на исходном  $\text{TiO}_2$  и 5%  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$  под действием УФ света. Напомним, что, несмотря на высокую активность образца 5UT в

процессах ФКО паров органических веществ под действием видимого света, активность относительно исходного  $\text{TiO}_2$  под действием УФ света снижается в 3 раза. Предполагая, что вывод относительно причины отсутствия люминесценции образца 5UT при возбуждении УФ светом верен, такое снижение активности объясняется следующим образом. При поглощении УФ света фотокатализатором, происходит образование электрон-дырочной пары в частице  $\text{TiO}_2$  и возбуждение уранил-иона. Однако вместо окисления субстрата ( $\text{UO}_2^{2+}$ )\* восстанавливается электроном проводимости  $\text{TiO}_2$ . Такое взаимодействие отрицательно сказывается на протекании целевого процесса – окислении органического субстрата. Так как не только ( $\text{UO}_2^{2+}$ )\* перестает участвовать в целевом процессе, но и электроны проводимости тоже, а они также ответственны за образования активных форм кислорода, проводящих окисление (реакции (1.2.4) – (1.2.9)). В результате помимо дезактивации фотовозбужденных уранил-ионов также происходит снижение количества носителей заряда, то есть уранил-ионы на поверхности  $\text{TiO}_2$  выступают в качестве центров гибели носителей заряда - электронов.

Подводя итог по исследованию люминесценции уранил-ионов на поверхности носителей, следует отметить следующие. В результате проведенных экспериментов найдено объяснение снижению фотокаталитической активности образцов UT в процессах ФКО паров органических веществ под действием УФ света. Однако объяснения влияния материала подложки на фотокаталитическую активность под действием видимого света так и не было найдено. В связи с этим было решено исследовать данные образцы методом РФЭС, поскольку этот метод дает прямую информацию о зарядовых состояниях поверхностных атомов.

### ***5.3 Исследование уранил-содержащих образцов на основе $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{TiO}_2$ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии***

Метод РФЭС является поверхностно-чувствительным методом и позволяет определять зарядовое состояние элементов на поверхности. Так как согласно данным физико-химических анализов представленным в главе 3.1, уранил-ионы на образце 5UT находятся именно в хемосорбированном виде на поверхности, было принято решение исследовать образцы методом РФЭС. Анализ методом РФЭС образцов, содержащих f-элементы и, в частности, уран – задача нетривиальная. Связано это в первую очередь с близким расположением внешних энергетических уровней у тяжелых элементов. Например, положение пика  $\text{U}4f_{7/2}$  для соединений, содержащих  $\text{U}^{6+}$  и  $\text{U}^{5+}$ , зависит от природы координационного окружения [291]. Величина энергии связи ( $E_{\text{св}}$ )  $\text{U}4f_{7/2}$  для  $\text{U}^{6+}$  в уранатах ( $\text{M}_2\text{UO}_4$ ) щелочных/щелочноземельных металлов обычно составляет ~380,5 эВ, а в гидроксидах или гидратах оксидов шестивалентного урана наблюдаемая энергия связи ~382,5 эВ. Поэтому изменение энергии связи с 382,5 до 380,5

эВ может быть связано не только с процессом восстановления  $U^{6+}$ , но и с изменением его окружения.

В связи с этим, для точной идентификации зарядового состояния урана на поверхности необходим не только детальный анализ положения основных линий U4f, но также и анализ сателлитов. В случае образцов с малым содержанием урана анализ сателлитов является затруднительным ввиду малой интенсивности, поэтому первая часть исследований методом РФЭС посвящена анализу образцов сравнения.

### 5.3.1 Анализ уран-содержащих образцов сравнения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

В качестве образцов сравнения были выбраны исходный  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $U_3O_8$ , полученный прокаливанием нитрата уранила при 900 °С. Данные соединения были выбраны образцами сравнения исходя из следующих соображений:

- Нитрат уранила является исходным соединением для приготовления образцов 5US, 5UA и 5UT и позволит соотнести состояния урана до и после нанесения;
- Ожидаемые формы урана на поверхности носителей  $U^{6+}$  (исходная форма после нанесения),  $U^{5+}$  и  $U^{4+}$  - предполагаемые формы, образующиеся в ходе ФКО органических субстратов. Кроме того, по данным работы [284] вероятно, что фотовосстановление уранил-ионов на  $TiO_2$  происходит именно до  $U_3O_8$ .

Соответственно, анализ выбранных образцов сравнения позволит оценивать состояния урана на поверхности образцов по положению основных пиков в области U4f без анализа структуры сателлитов.

Результаты анализа методом РФЭС образцов  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  и  $U_3O_8$  представлены на **Рис. 63**. Максимум пика  $U4f_{7/2}$  исходного  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  характеризуется энергией связи 382,6 эВ. Данный пик сопровождается сателлитом с  $\Delta E_{s-p} = 3,6$  эВ (**Рис. 63а**), что согласно литературным данным [291,294], является подтверждением состояния  $U^{6+}$  в уранил-ионе. Пики в области энергий связи 407,5 и 400, относятся к области N1s и являются сигналами от азота в форме  $NO_3^-$  и  $NH_x$  соответственно [295,296]. Облучение нитрата уранила рентгеновским излучением в течении 220 мин приводит к смещению пика  $U4f_{7/2}$  в сторону низких значений энергии связи, снижению интенсивности сигналов сателлита с  $\Delta E_{s-p} = 3,6$  эВ и пика с  $E_{св} = 407,5$  эВ в N1s области (**Рис. 63б**). В тоже время появляется сателлит пика  $U4f_{7/2}$  с  $\Delta E_{s-p} = 7,9$  эВ, который относится к урану в состоянии  $U^{5+}$  [291,297]. Данные изменения свидетельствуют о частичном восстановлении исходного нитрата уранила. Кинетика восстановления  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  под действием рентгеновского излучения описана в литературе [298]. В этой работе было показано, что при воздействии рентгеновского излучения

на  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  в течение 4 часов происходит восстановление  $\text{U}^{6+}$  до  $\text{U}^{5+}$ , после чего длительное время не наблюдается каких-либо изменения и только после длительного 26 часового эксперимента становится заметно образование  $\text{U}^{4+}$ .

РФЭ-спектр области U4f для образца  $\text{U}_3\text{O}_8$  был разложен на две компоненты с энергиями связи 380,6 и 381,6 эВ (Рис. 63в). Отношение данных компонент получилось близким к 1:2, что хорошо коррелирует с описанием состава образца  $\text{U}_3\text{O}_8$ , как смешанного оксида  $\text{UO}_2 \times 2\text{UO}_3$ , то есть отношение  $\text{U}^{4+}/\text{U}^{6+} = 1:2$ . Основной пик области U4f характеризуется наличием спутников с величинами  $\Delta E_{s-p}$  4,3; 7,3 и 10,1 эВ. Согласно литературным данным [291], данные спутники подтверждают наличие урана в состояниях как  $\text{U}^{6+}$ , так и  $\text{U}^{4+}$ .

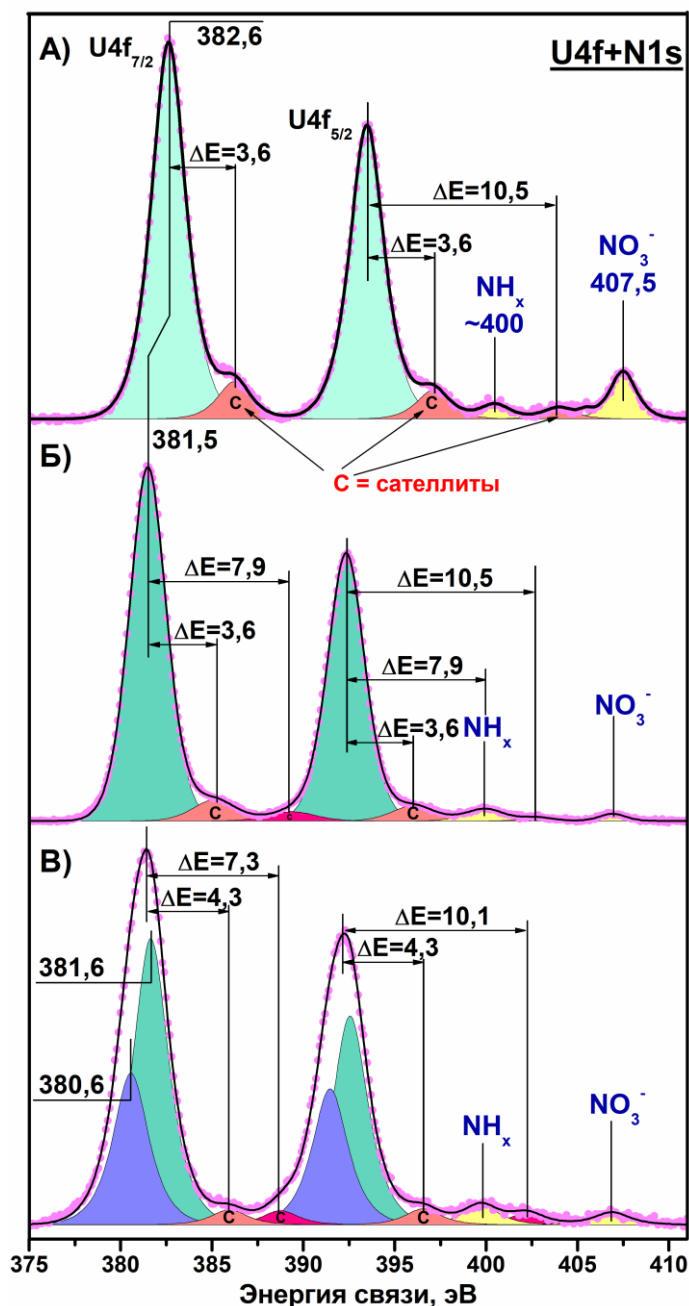


Рис. 63. РФЭ-спектры областей U4f и N1s для: (А) - исходного  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ ; (Б) -  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  после облучения рентгеновским излучением в течении 220 мин; (В) исходный  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Как уже говорилось ранее, ввиду малого содержания урана в образцах 5US, 5UA и 5UT анализ зарядового состояния урана проведен в первую очередь по положению основных пиков в области U4f, без учета структуры сателлитов. При выполнении данного анализа ориентировались на данные полученные в результате анализа образцов сравнения. Полученные данные суммированы в **Табл. 10**, где также представлены литературные данные.

**Табл. 10.** Взаимосвязь между положением пика U4f<sub>7/2</sub> и зарядовым состоянием урана.

$E_{св}(U4f_{7/2}), \text{эВ}$	Зарядовое состояние урана	Ссылки
~382,5	U <sup>6+</sup>	[225,291,299],данная работа
381,6 < $E_{св}$ < 382,5	*U <sup>6+</sup>	[291,297,300,301]
~381,5	U <sup>6+</sup> and/or U <sup>5+</sup>	[298], данная работа
~380,4	U <sup>4+</sup>	[291,298,302], данная работа

\*U<sup>6+</sup> ионы в оксидном/гидроксидном окружении, UO<sub>3</sub> и UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>

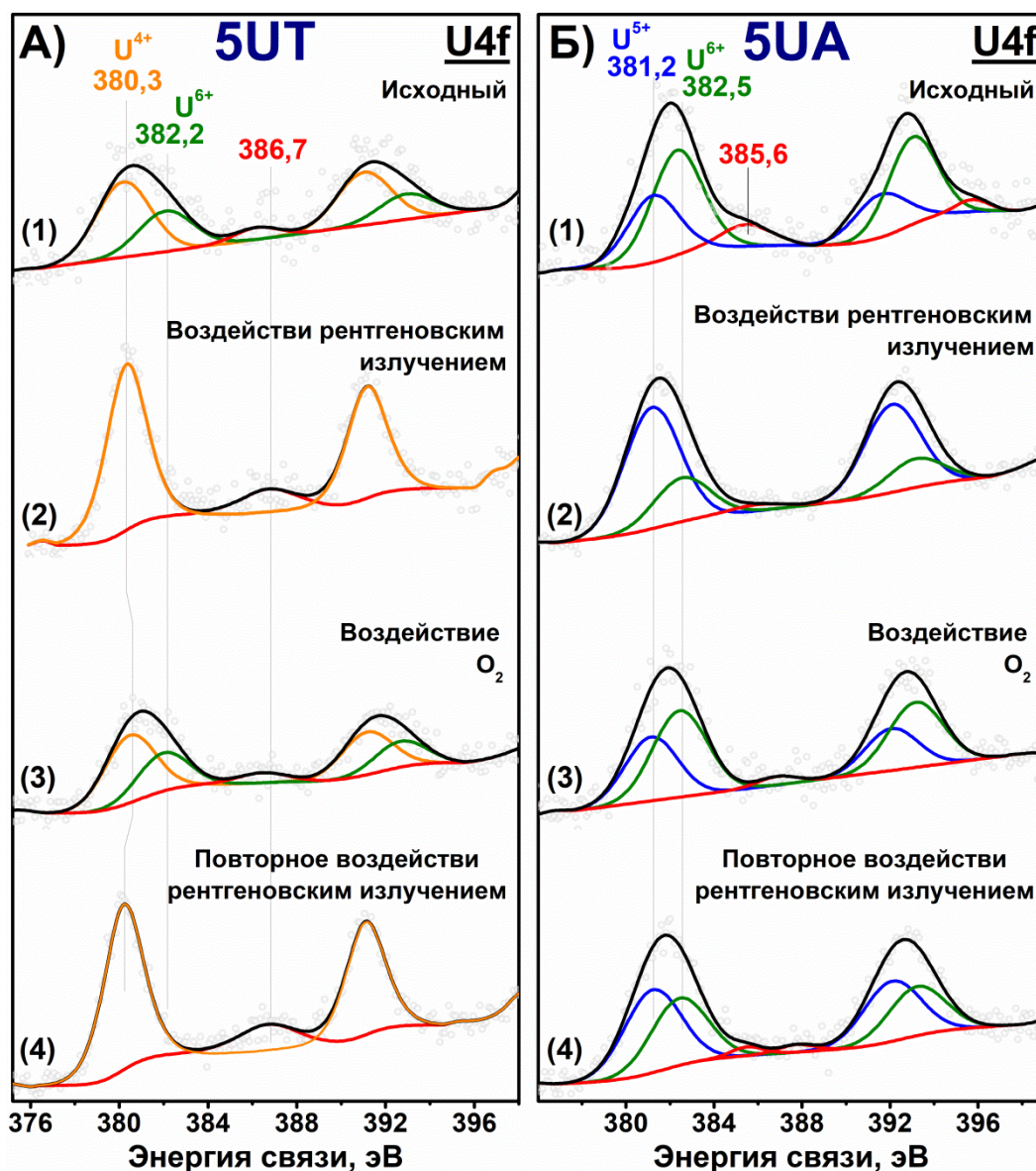
### 5.3.2 Анализ уранил-содержащих фотокатализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии

На **Рис. 64** приведены РФЭ-спектры области U4f для образцов фотокатализаторов 5UT и 5UA. После начала анализа для обоих образцов в области U4f наблюдался спектр похожий на спектр для чистого нитрата уранила. Значительные изменения положения и формы полос области U4f происходили уже в течение первых 15 мин накопления спектра. Данные изменения происходили в результате восстановления урана под воздействием рентгеновского излучения. Поэтому спектры (1), названные «исходный», на **Рис. 64** на самом деле соответствуют уже частично восстановленным образцам 5UT и 5UA. Главное отличие в поведении данных образцов заключалось в глубине восстановления урана.

Спектр образца 5UT (**Рис. 64а** спектр (1)) был разложен на две компоненты с максимумами  $E_{св}$  380,3 и 382,2 эВ для пика U4f<sub>7/2</sub>, что в соответствии с **Табл. 10** может быть отнесено к урану в состояниях U<sup>4+</sup> и U<sup>6+</sup> соответственно. В тоже время спектр образца 5UA (**Рис. 64б** спектр (1)) был разложен на две компоненты с максимумами  $E_{св}$  381,2 и 382,5 эВ. Также наблюдался интенсивный сателлит в области 385,6 эВ ( $\Delta E_{s-p} \sim 3,6$  эВ). Это свидетельствует о том, что большая часть урана находится в состоянии U<sup>6+</sup>, однако наличие компоненты с  $E_{св} = 381,2$  эВ подтверждает частичное восстановление урана до состояния U<sup>5+</sup>. Урана в состоянии U<sup>4+</sup> на поверхности UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не обнаружено.

Для того, чтобы достоверно выявить разницу во влиянии материала подложки на изменение зарядовых состояний урана были проведены дополнительные эксперименты по восстановлению и окислению каждого образца. В результате воздействия рентгеновского излучения на образец 5UT в течение часа происходило смещение пика U4f<sub>7/2</sub> в область энергии связи 380,3 – 380,4 эВ (**Рис. 64а** спектр (2)), что соответствует полному восстановлению U<sup>6+</sup> до

$U^{4+}$  [291,298]. Обработка восстановленного образца кислородом при комнатной температуре приводила к смещению линий в области U4f в сторону больших энергий связи. Спектр реокисленного образца 5UT (Рис. 64а спектр (3)) был разложен на две компоненты, соответствующие частичному окислению  $U^{4+}$  до  $U^{6+}$ . Полного реокисления до  $U^{6+}$  не наблюдалось, что, вероятно, из-за недостаточно длительного воздействия кислорода. После реокисления образец был повторно подвергнут воздействию рентгеновского излучения в течение часа, что повторно привело к полному восстановлению урана до состояния  $U^{4+}$  с величиной энергии связи  $\sim 380,3$  эВ (Рис. 64а спектр (4)).



**Рис. 64.** РФЭ-спектры области U4f для фотокатализаторов 5UT (А) и 5UA (Б). Спектры расположены в следующем порядке: исходное состояние образца (1); после воздействия рентгеновским излучением в течении 60 и 180 мин для 5UT и 5UA соответственно (2); после реокисления воздействием кислорода при комнатной температуре с величиной экспозиции  $6,75 \times 10^5$  и  $1,35 \times 10^{10}$  Лэнгмюр для 5UT и 5UA соответственно (3); повторное воздействие рентгеновским излучением в течении 60 мин (4).

Аналогичный эксперимент был проведен на образце 5UA. В отличие от образца 5UT, образование  $U^{4+}$  не наблюдалось даже после воздействия рентгеновским излучением в течение 180 мин. Полученный спектр был разложен на две компоненты величинами  $E_{св} \sim 381,2$  и  $\sim 382,5$  эВ (**Рис. 64б** спектр (2)), что соответствует состояниям урана  $U^{5+}$  и  $U^{6+}$  соответственно. Поведение образца 5UA коррелировало с поведением чистого нитрата уранила под воздействием рентгеновского излучения (**Рис. 63**). Обработка восстановленного образца молекулярным кислородом при комнатной температуре приводила к обратному сдвигу пика  $U4f_{7/2}$  в сторону больших энергий связи, что свидетельствует о протекании процесса реокисления  $U^{5+}$  обратно до  $U^{6+}$  (**Рис. 64б** спектр (3)). Повторное облучение рентгеновским излучением приводило к увеличению вклада компоненты с  $E_{св} = 381,2$  эВ, подтверждая восстановление  $U^{6+}$  до  $U^{5+}$ . Следует отметить что полного восстановления урана до состояния  $U^{5+}$  на образце 5UA не наблюдалось даже после 180 мин воздействия рентгеновским излучением, в то время как на образце 5UT за 60 мин воздействия происходило полное восстановление до состояния  $U^{4+}$ . Такая же тенденция наблюдается и в процессе реокисления. Для реокисления образца 5UA требовалась большая экспозиция кислорода.

Для образца 5US наблюдалось такое же, как и для 5UA, поведение под действием рентгеновского излучения и молекулярного кислорода, и в целом, закономерности изменения РФЭ-спектров образцов, в которых в качестве носителя использовали оксиды алюминия и кремния, были схожими.

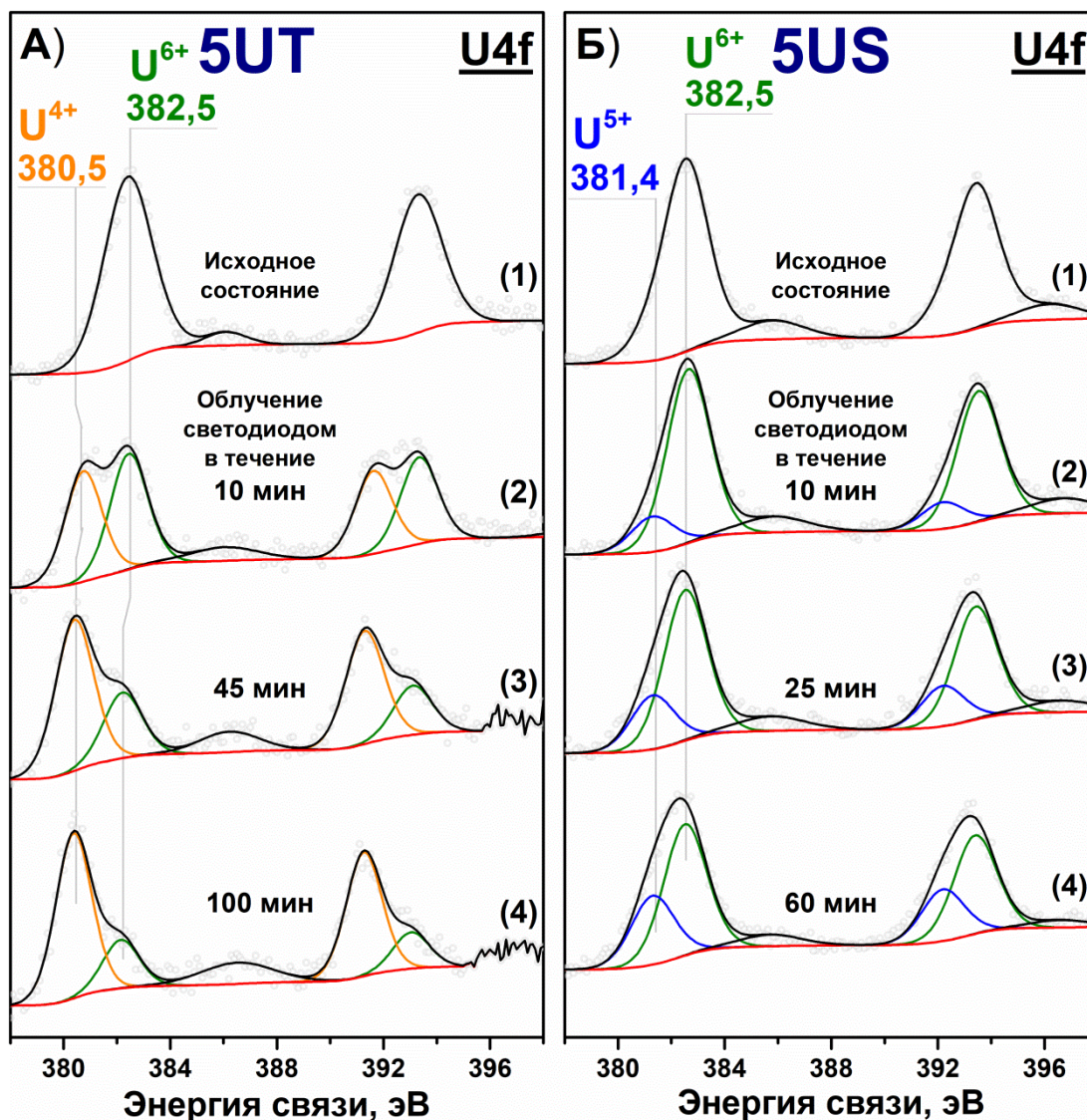
### 5.3.3 Исследование поверхность уранил-модифицированных фотокатализаторов методом РФЭС *in situ*

Для того чтобы более подробно исследовать фотохимические процессы, происходящие на поверхности уранил-модифицированных фотокатализаторов, были впервые в фотокатализе проведены эксперименты методом РФЭС в режиме *in situ*. В данной работе режим *in situ* подразумевает то, что запись РФЭ-спектров образцов производилась непосредственно во время облучения светодиодом с максимумом излучения 450 нм, что соответствует синему цвету видимой области. Важно отметить, что данные эксперименты проводились на спектрометре, оборудованном монохроматором, что приводило к снижению интенсивности рентгеновского излучения. Благодаря монохроматическому рентгеновскому излучению были получены спектры области  $U4f$  лучшего разрешения. Также облучение таким излучением приводило к меньшим изменениям на поверхности уранил-модифицированных фотокатализаторов, что позволило достовернее определить исходное состояние урана на поверхности образцов.

На **Рис. 65** представлены результаты анализа образцов фотокатализаторов 5UT и 5US методом РФЭС *in situ*. В отличие от результатов, описанных ранее (**Рис. 64 (а)** и **(б)** спектры (1)), для обоих фотокатализаторов основным состоянием урана на



поверхности являлось  $U^{6+}$  с  $E_{св} = 382,5$  эВ. После начала облучения образцов видимым светом начинали происходить изменения положения и формы линий области U4f, что подтверждает возникновение фотохимических процессов и восстановление урана под действием видимого света. РФЭ-спектры области U4f для образца 5UT, облучаемого видимым светом, были разложены на две компоненты с  $E_{св} 380,5$  и  $382,5$  эВ, что соответствует состояниям урана  $U^{4+}$  и  $U^{6+}$  соответственно (Рис. 65а спектры 2-4).



**Рис. 65.** *In situ* РФЭ-спектры области U4f для фотокатализаторов 5UT (А) и 5US (Б) под воздействием излучения светодиода с  $\lambda_{\text{макс}} = 450$  нм. Спектры расположены в следующем порядке: исходное состояние образца (1); после воздействия видимым светом в течение заданного времени в порядке возрастания для (2), (3) и (4) спектров соответственно.

В случае образца 5US, облучаемого видимым светом, РФЭ-спектры также раскладывались на две компоненты. Положение компонент характеризовалось величинами энергий связи 381,4 и 382,5 эВ, что соответствует зарядовым состояниям  $U^{5+}$  и  $U^{6+}$  соответственно (Рис. 65б спектры 2-4). Как и в случае с образцом 5UA (Рис. 64б спектр (2)) образование урана в состоянии  $U^{4+}$  не наблюдалось.

Для обоих фотокатализаторов доля восстановленного урана возрастала с увеличением времени облучения видимым светом (Рис. 65 (а) и (б) спектры 2-4). Доля восстановленного урана может быть оценена по следующей формуле:

$$\chi_{\text{восст}} = \frac{S_{U_{\text{восст}}}}{S_{U_{\text{восст}}} + S_{U^{6+}}}, \quad (5.3.1)$$

где  $\chi_{\text{восст}}$  – доля  $U^{4+}$  для образца 5UT ( $\chi_{U^{4+}}$ ) или доля  $U^{5+}$  для образца 5US ( $\chi_{U^{5+}}$ );  
 $S_{U_{\text{восст}}}$  – площадь пика компонент  $U^{4+}$  или  $U^{5+}$  для образцов 5UT и 5US соответственно;  
 $S_{U^{6+}}$  – площадь компоненты  $U^{6+}$  в обоих случаях.

Зависимость доли восстановленного урана от времени облучения представлена на Рис. 66.

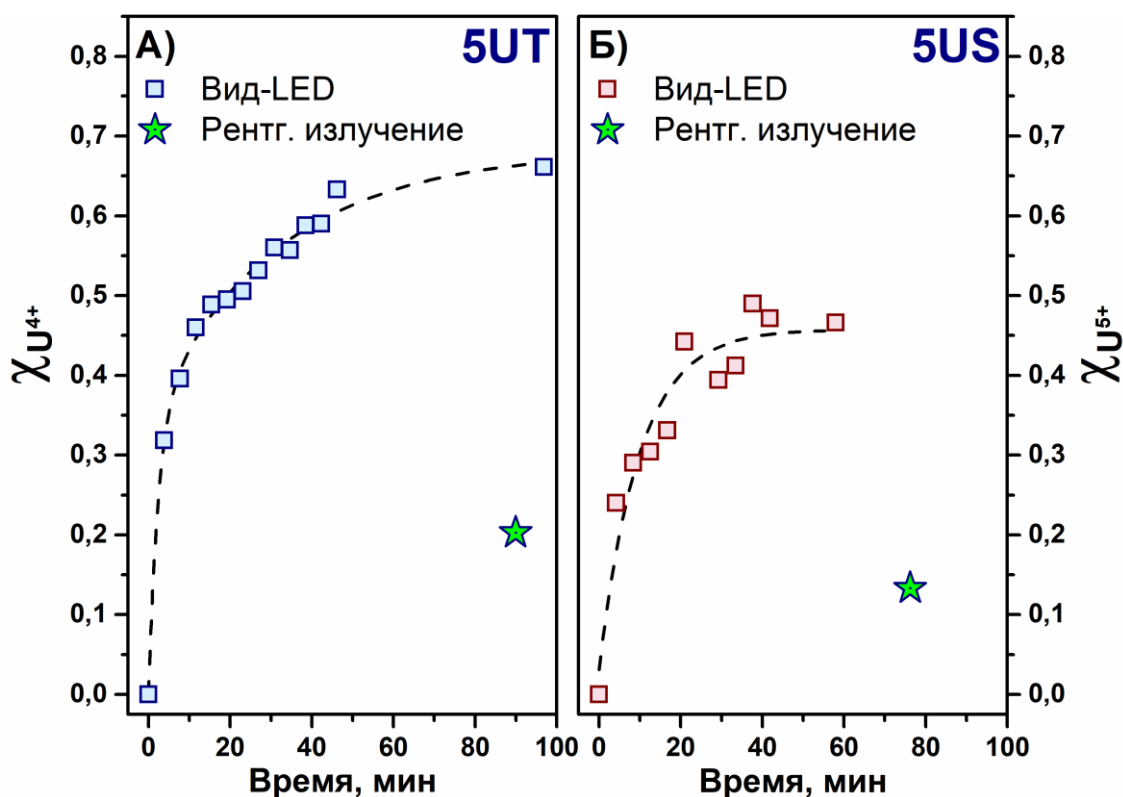


Рис. 66. Кинетические кривые восстановления урана на поверхности фотокатализаторов 5UT (А) и 5US (Б) при облучении светом светодиода с  $\lambda_{\text{макс}} = 450$  нм.

В обоих случаях наблюдаются кривые с насыщением. Восстановление урана на поверхности образца 5UT происходит быстрее, чем на поверхности 5US. Конечные величины доли восстановленного урана на поверхности составили  $\chi_{U^{4+}} = 0,66$  и  $\chi_{U^{5+}} = 0,47$  для образцов 5UT и 5US соответственно.

Для подтверждения влияния видимого излучения на скорость восстановления урана были проведены эксперименты в тех же условиях, но без облучения видимым светом. Доля восстановленного урана на поверхности образца 5UT после облучения рентгеновским излучением прибора в течение 60 мин составила 0,20. При сопоставлении данной величины с

долей восстановленного урана, полученной при облучении видимым светом (0,66) получается, что при воздействии видимого излучения доля восстановленного урана увеличивается в 3,3 раза. Похожая картина наблюдается и в случае образца 5US. В связи с этим можно сделать вывод, что в ходе экспериментов методом РФЭС в режиме *in situ* основной причиной восстановления урана являются фотохимические процессы, происходящие под воздействием видимого света.

Линеаризацией кинетических кривых восстановления урана в течение первых 10 мин были оценены скорости восстановления урана на поверхности обоих образцов. Были получены следующие величины:  $5,8 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  для образца 5UT;  $3,9 \times 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$  для образца 5US. Согласно данным оценкам, восстановление урана на поверхности образца 5UT происходит примерно в 1,5 раза быстрее относительно образца 5US. Однако, принимая во внимание тот факт, что на поверхности  $\text{TiO}_2$  уран восстанавливается до состояния  $\text{U}^{4+}$  (двух-электронный процесс), а на поверхности  $\text{SiO}_2$  только до состояния  $\text{U}^{5+}$  (одно-электронный процесс), можно сказать, что удельная скорость восстановления (отнесенная к количеству электронов) урана на поверхности  $\text{TiO}_2$  в три раза больше скорости восстановления на поверхности  $\text{SiO}_2$ . Данное отношение скоростей восстановления хорошо коррелирует с отношением активностей катализаторов 5UT и 5US в процессе ФКО паров ацетона в проточном реакторе (Рис. 546).

Таким образом, высокая активность катализатора 5UT в процессах ФКО паров органических веществ относительно образцов 5US и 5UA может являться следствием высокой лабильности урана (быстрыми и более глубокими окислительно-восстановительными процессами) на поверхности  $\text{TiO}_2$ . Схематично влияние материала носителя можно изобразить следующим образом (Рис. 67).

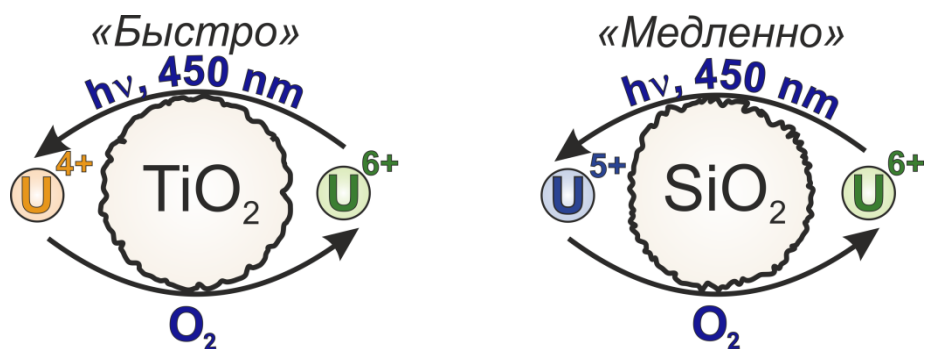
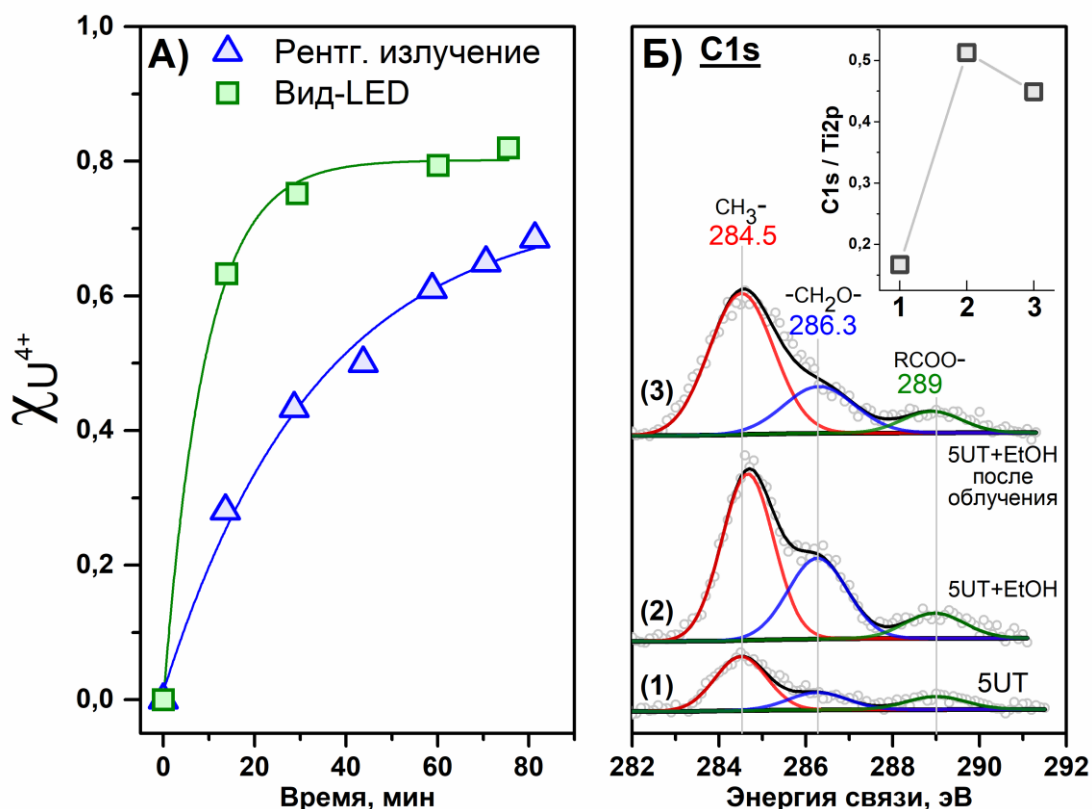


Рис. 67. Схематичное изображение влияния материала носителя на процессы, протекающие на поверхности уранил-модифицированных катализаторов под действием света.

На последнем этапе работы были проведены эксперименты РФЭС *in situ* на образце 5UT с адсорбированным на поверхности этанолом Рис. 68. Для этого в процессе пробоподготовки образец, впрессованный в сетку из нержавеющей стали, смачивали этанолом. После обработки спиртом восстановление U на поверхности  $\text{TiO}_2$  происходит значительно быстрее как под действием рентгеновского излучения, так и под видимым светом (Рис. 68а). Такой эффект

можно объяснить тем, что в такой системе возбужденные ионы уранила восстанавливаются в результате переноса электрона / водорода с молекулы этанола по описанным в литературе механизмам [303].

Кроме того, были записаны фотоэлектронные спектры области C1s чистого образца 5UT, после обработки спиртом и после облучения обработанного образца видимым светом. Из **Рис. 68б** видно, что до обработки образца этанолом количество углерода на поверхности незначительно и что, практически, весь углерод, характеризуется пиком с  $E_{св} = 284,5$  эВ. После обработки этанолом происходит значительное увеличение сигнала в области C1s. Два пика с  $E_{св} 284,5$  и  $286,3$  эВ относят к двум различным типам атомов углерода в молекуле этанола. Пик на  $284,5$  эВ относят к  $\beta$ -атому углерода ( $-CH_3$ ), а пик на  $286,3$  эВ относят к атому  $\alpha$ -атому углерода ( $-CH_2O-$ ).



**Рис. 68.** Кинетические кривые восстановления урана под действием видимого света и рентгеновского излучения на поверхности образца 5UT пропитанного этанолом (А). РФЭ-спектры 5UT в области C1s в порядке, снизу-вверх: исходный образец; после пропитки этанолом; после длительного облучения пропитанного образца видимым светом; во вставке - зависимость отношения сигналов областей C1s / Ti2p от проведенных манипуляций (Б).

Отношение интенсивностей пиков составило 1,8; а не 1:1, как ожидалось. В работе [304] объясняют это геометрией связывания этанола, которая приводит к большей поверхностной чувствительности  $\beta$ -углерода ( $-CH_3$ ). Также наблюдается пик 289 эВ, который относят к карбоксильным частицам RCOO. После облучения снизилось общее количество углерода на

поверхности (**Рис. 68б** вставка) и увеличилось отношение интенсивностей пиков отнесенных к  $\beta$  и  $\alpha$ -углероду до 2,8. Совместно эти изменения подтверждают протекание процесса фотоокисления.

#### 5.4 Заключение главы

В заключение следует отметить, что эксперименты по лазерному импульсному фотолизу и времяразрешенной люминесценции в основном подтверждают ранее полученные результаты по фотофизике и фотохимии уранил-ионов в водных растворах. Дополнением имеющихся литературных данных является измеренное значение квантового выхода образования возбужденного состояния  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$  в водных растворах. Он составил 0,35 для возбуждения в областях 266 нм (рН 3,4) и 355 нм (рН 2,5). А также была предложена схема протекания процесса фотокаталитического окисления этанола в водных растворах.

В ходе экспериментов с водным раствором, содержащем уранил-ионы и коллоид  $\text{TiO}_2$  искали объяснение высокой каталитической активности образца 5UT в процессах ФКО паров органических веществ под воздействием света видимой области. Влияние коллоида  $\text{TiO}_2$  на образование  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$  при возбуждении УФ-диапазоне не обнаружено. В связи с этим обратились к другому методу исследования – рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Следует отметить, что исследования, представленные в работе, в своем роде уникальны. Так в фотокатализе метод РФЭС используют в режиме *ex situ*. Прибегают к нему, например для исследования приготовленных катализаторов [305] или что бы соотнести изменения в активности образца с эволюцией поверхности в ходе процесса [198]. Исследований, в которых следили бы за изменениями состояния поверхности фотокатализатора, происходящими непосредственно во время освещения, автор работы не обнаружил.

Проведение данных экспериментов дало результат, который трудно было бы получить, проводя исследования в режиме *ex situ*. Так было показано, что уран на поверхности всех катализаторов лабилен – под действием видимого света происходит его восстановление, под воздействием кислорода происходит его обратное реокисление. В случае если бы анализ проводился классическим методом, скорее всего эффекта от облучения светом не заметили бы, ввиду реокисления урана на стадии пробоподготовки.

Итогом экспериментов, проведенных методом РФЭС, являются следующие результаты:

- При воздействии рентгеновского излучения или света видимой области происходит восстановление урана на уранил-модифицированных образцах;

- Глубина восстановления урана зависит от материала носителя. На диоксиде титана происходит восстановление урана до состояния  $U^{4+}$ , на оксидах кремния и алюминия до состояния  $U^{5+}$ ;
- При воздействии молекулярного кислорода на восстановленные образцы фотокатализаторов во всех случаях наблюдается реокисление урана;
- Скорость и глубина протекания окислительно-восстановительных процессов для урана на диоксиде титана выше, чем на оксидах кремния и алюминия. Отношение скоростей восстановления урана, нормированных на один электрон под действием видимого света, на образцах 5UT и 5US коррелирует с их активностями в процессе ФКО паров ацетона в проточном реакторе под действием видимого света;
- Процессы восстановления урана под воздействием света видимой области на катализаторе 5%  $UO_2(NO_3)_2/TiO_2$  с адсорбированным этанолом протекают быстрее и на бóльшую глубину, из чего можно заключить, что органический субстрат в такой системе выступает в качестве восстановителя и соответственно подвергается окислению, о чем также свидетельствует изменение спектра в области C1s.

## Выводы

1. Показано, что оксиды урана  $\text{UO}_3$ ,  $\text{UO}_2$ ,  $\text{U}_3\text{O}_8$ , а также оксиды алюминия, кремния и титана, модифицированные нитратом уранила, обладают фотокаталитической активностью под действием видимого света в процессах полного и частичного окисления паров органических субстратов, таких как этанол, ацетон, гексан и циклогексан. Среди оксидов урана наибольшей активностью обладают соединения урана, в составе которых уран находится в виде  $\text{U(IV)}$ , синтезированные методом фотохимического восстановления в водно-спиртовом растворе.

2. Наиболее активным оказался фотокатализатор, представляющий собой диоксид титана анатазной модификации с нанесенным нитратом уранила  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ , фотонная эффективность которого в реакции полного фотокаталитического окисления паров ацетона в проточном реакторе при низкой интенсивности света с длиной волны  $\lambda = 450$  нм оказалась равна 11,7 %, что в 11 раз превосходит активность известных коммерческих фотокатализаторов.

3. Для фотокатализаторов состава  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$  показано, что фотокаталитическая активность под действием видимого света линейно растет с увеличением количества абсорбируемого света в области 420-520 нм, что обусловлено количеством нанесенного нитрата уранила. Длительные эксперименты показали, что количество оборотов активных центров (TON) в пересчете на один атом урана или титана в десятки и сотни раз больше 1, что подтверждает фотокаталитический характер протекающих под действием видимого света процессов.

4. Продемонстрировано, что материал подложки сильно влияет на фотокаталитическую активность уранил-модифицированных катализаторов. В частности, активность фотокатализатора  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$  более чем в 3,5 раза превосходит активность фотокатализаторов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$  и  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в реакциях полного фотокаталитического окисления паров ацетона и этанола.

5. Методами лазерного импульсного фотолиза и времяразрешенной люминесценции исследованы закономерности гомогенных фотохимических процессов, протекающих в водно-спиртовых растворах, содержащих аквакомплексы уранила. Определен квантовый выход образования возбужденного состояния равный  $0,35 \pm 0,08$ . Предложена схема протекания процесса фотокаталитического окисления этанола в водных растворах, протекающая через образование фотовозбужденных комплексов  $(\text{UO}_2^{2+})_{\text{aq}}^*$  и  $\text{UO}_2(\text{OH})_{\text{aq}}^{+*}$ .

6. Методом времяразрешенной люминесценции при исследовании гетерогенных уранил-модифицированных фотокатализаторов обнаружено тушение люминесценции на образцах  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$  при возбуждении светом УФ диапазона. Это означает, что диоксид титана способен участвовать в тушении фотовозбужденных ионов уранила.

7. Методом РФЭС *in situ* показана высокая лабильность зарядовых состояний урана на поверхности  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{TiO}_2$ , по сравнению с образцами  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$  и  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это объясняет высокую фотокаталитическую активность уранил модифицированного диоксида титана, так как при наличии органического субстрата на поверхности катализатора происходит быстрое восстановление фотовозбужденных соединений U(VI) до U(IV) путем переноса электронов с молекул субстрата, приводящего к окислению последнего. Обратное окисление U(IV) до U(VI) происходит при участии кислорода воздуха.



### **Благодарности**

Автор выражает глубокую признательность и благодарность своему научному руководителю д.х.н. Козлову Денису Владимировичу за постоянную помощь, поддержку и терпение.

Большую помощь в работе автору оказали Колинько П.А., Черепанова С.В., Глебов Е.М., Просвирин И.П., Свинцицкий Д.А., Четырин И.А., Селищев Д.С. и Люлюкин М.Н., за что им большое спасибо.

Отдельно автор благодарит всех сотрудников Группы фотокатализа.

## Список литературы

1. Zamaraev K.I., Khramov M.I., Parmon V.N. Possible impact of heterogeneous photocatalysis on the global chemistry of the earth's atmosphere // *Catal. Rev.* 1994. Vol. 36, № 4. P. 617–644.
2. Пармон В.Н., Захаренко В.С. Фотокатализ и фотосорбция в земной атмосфере // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2001. Vol. 9. P. 461–483.
3. Balzani V. et al. Photochemistry of Coordination Compounds. XIV. Electron Transfer and d-d Excitation in Cobalt(III)-Amino Acid Complexes // *Inorg. Chem.* 1965. Vol. 4, № 9. P. 1247–1250.
4. Balzani V. et al. Photochemistry of Coordination Compounds. XIII. Photochemical Behavior and Electronic Spectra of Some d 8 Glycinato Complexes // *Inorg. Chem.* 1965. Vol. 4, № 9. P. 1243–1247.
5. Balzani V., Manfrin F., Moggi L. Photochemistry of Coordination Compounds. XVI. Hexabromoplatinate(IV) and Hexaiodoplatinate(IV) Ions // *Inorg. Chem.* 1967. Vol. 6, № 2. P. 354–358.
6. Balzani V., Carassiti V. Photochemistry of some square-planar and octahedral platinum complexes // *J. Phys. Chem.* 1968. Vol. 72, № 2. P. 383–388.
7. Balzani V., Carassiti V. Photochemistry of coordination compounds. London: London Academic Press, 1970.
8. Fujishima A., Honda K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode // *Nature.* 1972. Vol. 238, № 5358. P. 37–38.
9. Plotnikow J. Allgemeine Photochemie // Walter de Gruyter & Co. Berlin/Leipzig: Walter De Gruyter And Co, 1936. 919 p.
10. Salomon R.G. Homogeneous metal-catalysis in organic photochemistry // *Tetrahedron.* 1983. Vol. 39, № 4. P. 485–575.
11. Moggi L. et al. Photocatalysis by transition-metal coordination compounds in homogeneous phase. Part II: Photochemical steps involving the organic substrate // *Rev. Chem. Intermed.* 1984. Vol. 5, № 2. P. 107–155.
12. Sýkora J., Šima J. Photochemistry of coordination compounds // *Coord. Chem. Rev.* 1990. Vol. 107, № C. P. 1–212.
13. Serpone N., Emeline A. V. Suggested terms and definitions in photocatalysis and radiocatalysis // *Int. J. Photoenergy.* 2002. Vol. 4, № 3. P. 91–131.
14. Hennig H., Rehorek D., Archer R.D. Photocatalytic systems with light-sensitive coordination compounds and possibilities of their spectroscopic sensitization-an overview // *Coord. Chem. Rev.* 1985. Vol. 61, № C. P. 1–53.
15. Wubbels G.G. Catalysis of Photochemical Reactions // *Acc. Chem. Res.* 1983. Vol. 16, № 8. P. 285–292.
16. Bard A.J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors // *J. Photochem.* 1979. Vol. 10, № 1. P. 59–75.
17. Kutal C. Photochemical conversion and storage of solar energy // *J. Chem. Educ.* 1983. Vol. 60, № 10. P. 882.
18. Balzani V. et al. Electron transfer reactions involving light // *J. Chem. Educ.* 1983. Vol. 60, № 6. P. 447.
19. Emeline A. V. et al. Abiogenesis and photostimulated heterogeneous reactions in the interstellar

- medium and on primitive earth: Relevance to the genesis of life // *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* 2003. Vol. 3, № 3. P. 203–224.
20. Dunn W.W., Aikawa Y., Bard A.J. Heterogeneous Photosynthetic Production of Amino Acids at Pt/TiO<sub>2</sub> Suspensions by Near Ultraviolet Light // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. Vol. 103, № 23. P. 6893–6897.
21. Hoffmann N. Homogeneous photocatalytic reactions with organometallic and coordination compounds-perspectives for sustainable chemistry // *ChemSusChem.* 2012. Vol. 5, № 2. P. 352–371.
22. Zarkadoulas A. et al. Rhenium complexes in homogeneous hydrogen evolution // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 304–305. P. 55–72.
23. Hori H. et al. Decomposition of environmentally persistent trifluoroacetic acid to fluoride ions by a homogeneous photocatalyst in water // *Environ. Sci. Technol.* 2003. Vol. 37, № 2. P. 418–422.
24. Balaska A., Samar M.E., Grid A. Phenol photodegradation process assisted with Wells–Dawson heteropolyacids // *Desalin. Water Treat.* 2015. Vol. 54, № 2. P. 382–392.
25. Chen Y.Z. et al. Progress in organic photocatalysts // *Rare Met. Nonferrous Metals Society of China*, 2018. Vol. 37, № 1. P. 1–12.
26. Alvaro M., Carbonell E., García H. Photocatalytic degradation of sulphur-containing aromatic compounds in the presence of zeolite-bound 2,4,6-triphenylpyrylium and 2,4,6- triphenylthiapyrylium // *Appl. Catal. B Environ.* 2004. Vol. 51, № 3. P. 195–202.
27. Amat A.M. et al. A “camel through the eye of a needle”: Direct introduction of the TPP<sup>+</sup> ion inside Y-zeolites by formal ion exchange in aqueous medium // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2003. Vol. 42, № 14. P. 1653–1655.
28. Marin M.L. et al. Organic photocatalysts for the oxidation of pollutants and model compounds // *Chem. Rev.* 2012. Vol. 112, № 3. P. 1710–1750.
29. Mori K. et al. Photoinduced aerobic oxidation driven by phosphorescence Ir(III) complex anchored to mesoporous silica // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115, № 43. P. 21358–21362.
30. Castellanos N.J. et al. Dioxygen activation in photooxidation of diphenylmethane by a dioxomolybdenum(VI) complex anchored covalently onto mesoporous titania // *Transit. Met. Chem. Springer Netherlands*, 2013. Vol. 38, № 2. P. 119–127.
31. Marci G., García-López E.I., Palmisano L. Heteropolyacid-based materials as heterogeneous photocatalysts // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014. Vol. 2014, № 1. P. 21–35.
32. Hou W., Cronin S.B. A review of surface plasmon resonance-enhanced photocatalysis // *Adv. Funct. Mater.* 2013. Vol. 23, № 13. P. 1612–1619.
33. Fuku K. et al. The synthesis of size- and color-controlled silver nanoparticles by using microwave heating and their enhanced catalytic activity by localized surface plasmon resonance // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2013. Vol. 52, № 29. P. 7446–7450.
34. Mori K. et al. Color-Controlled Ag Nanoparticles and Nanorods within Confined Mesopores: Microwave-Assisted Rapid Synthesis and Application in Plasmonic Catalysis under Visible-Light Irradiation // *Chem. - A Eur. J.* 2015. Vol. 21, № 33. P. 11885–11893.
35. Qu Y., Duan X. Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42, № 7. P. 2568–2580.
36. Kozlova E.A., Parmon V.N. Heterogeneous semiconductor photocatalysts for hydrogen production from aqueous solutions of electron donors // *Russ. Chem. Rev.* 2017. Vol. 86, № 9. P. 870–906.
37. Shayegan Z., Lee C.S., Haghghat F. TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase – A review // *Chem. Eng. J. Elsevier*, 2018. Vol. 334, № August 2017. P. 2408–2439.

38. Chong M.N. et al. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review // *Water Res.* Elsevier Ltd, 2010. Vol. 44, № 10. P. 2997–3027.
39. Hisatomi T., Kubota J., Domen K. Recent advances in semiconductors for photocatalytic and photoelectrochemical water splitting // *Chem. Soc. Rev.* Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 43, № 22. P. 7520–7535.
40. Marchand R., Brohan L., Tournoux M.  $\text{TiO}_2(\text{B})$  a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate  $\text{K}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$  // *Mater. Res. Bull.* 1980. Vol. 15, № 8. P. 1129–1133.
41. Latroche M. et al. New hollandite oxides:  $\text{TiO}_2(\text{H})$  and  $\text{K}_{0.06}\text{TiO}_2$  // *J. Solid State Chem.* 1989. Vol. 81, № 1. P. 78–82.
42. Akimoto J. et al. Topotactic oxidation of ramsdellite-type  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ , a new polymorph of titanium dioxide:  $\text{TiO}_2(\text{R})$  // *J. Solid State Chem.* Academic Press, 1994. Vol. 113, № 1. P. 27–36.
43. Jamieson J.C., Olinger B. Pressure-Temperature Studies of Anatase, Brookite Rutile, and  $\text{TiO}_2(\text{II})$ . a Discussion // *Am. Mineral.* International Union of Crystallography, 1969. Vol. 54, № 9–10. P. 1477–1481.
44. Sato H. et al. Baddeleyite-type high-pressure phase of  $\text{TiO}_2$  // *Science* (80). 1991. Vol. 251, № 4995. P. 786–788.
45. Dubrovinskaia N.A. et al. Experimental and theoretical identification of a new high-pressure  $\text{TiO}_2$  polymorph // *Phys. Rev. Lett.* 2001. Vol. 87, № 27. P. 275501-1-275501–275504.
46. Dubrovinsky L.S. et al. The hardest known oxide // *Nature.* 2001. Vol. 410, № 6829. P. 653–654.
47. Mattesini M. et al. High-pressure and high-temperature synthesis of the cubic  $\text{TiO}_2$  polymorph // *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 2004. Vol. 70, № 21. P. 1–4.
48. Dekura H. et al. Theoretical and experimental evidence for a new post-cotunnite phase of titanium dioxide with significant optical absorption // *Phys. Rev. Lett.* 2011. Vol. 107, № 4. P. 045701.
49. Zhang H., Banfield J.F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from  $\text{TiO}_2$  // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104, № 15. P. 3481–3487.
50. Murata H. et al. Photocatalytic activity of  $\alpha\text{-PbO}_2$ -type  $\text{TiO}_2$  // *Phys. status solidi - Rapid Res. Lett.* 2014. Vol. 8, № 10. P. 822–826.
51. Ahmed A.Y. et al. Photocatalytic activities of different well-defined single crystal  $\text{TiO}_2$  surfaces: Anatase versus rutile // *J. Phys. Chem. Lett.* 2011. Vol. 2, № 19. P. 2461–2465.
52. Kavan L. et al. Electrochemical and photoelectrochemical investigation of single-crystal anatase // *J. Am. Chem. Soc.* 1996. Vol. 118, № 28. P. 6716–6723.
53. Mills A. et al. Spectral and photocatalytic characteristics of  $\text{TiO}_2$  CVD films on quartz // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2002. Vol. 1, № 11. P. 865–868.
54. Hagfeldt A., Grätzel M. Light-Induced Redox Reactions in Nanocrystalline Systems // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95, № 1. P. 49–68.
55. Sachs M. et al. Evaluation of Surface State Mediated Charge Recombination in Anatase and Rutile  $\text{TiO}_2$  // *J. Phys. Chem. Lett.* 2016. Vol. 7, № 19. P. 3742–3746.
56. Tang H. et al. Electrical and optical properties of  $\text{TiO}_2$  anatase thin films // *J. Appl. Phys.* 1994. Vol. 75, № 4. P. 2042–2047.
57. Zhang J. et al. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite  $\text{TiO}_2$  // *Phys. Chem. Chem. Phys.* Royal Society of Chemistry, 2014. Vol. 16, № 38. P. 20382–20386.
58. Mills A., Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis // *J. Photochem. Photobiol. A*

Chem. 1997. Vol. 108, № 1. P. 1–35.

59. Muggli D.S., Falconer J.L. Role of Lattice Oxygen in Photocatalytic Oxidation on TiO<sub>2</sub> // J. Catal. 2000. Vol. 191, № 2. P. 318–325.

60. Ollis D.F., Al-Ekabi H. Photocatalytic purification and treatment of water and air: // 1st International Conference on TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air / ed. Ollis D.F., Al-Ekabi H. Elsevier, 1993. 8-13 p.

61. Wardman P. Reduction Potentials of One Electron Couples Involving Free Radicals in Aqueous Solution // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18, № 4. P. 1637–1755.

62. Nosaka Y. et al. Singlet oxygen formation in photocatalytic TiO<sub>2</sub> aqueous suspension // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. Vol. 6, № 11. P. 2917.

63. Schweitzer C., Schmidt R. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen // Chem. Rev. 2003. Vol. 103, № 5. P. 1685–1758.

64. Nosaka Y., Nosaka A.Y. Generation and Detection of Reactive Oxygen Species in Photocatalysis // Chem. Rev. 2017. Vol. 117, № 17. P. 11302–11336.

65. Hernández-Alonso M.D. et al. Operando FTIR study of the photocatalytic oxidation of acetone in air over TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> thin films // Catal. Today. 2009. Vol. 143, № 3–4. P. 364–373.

66. Park D.-R. et al. Photocatalytic oxidation of ethylene to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on ultrafine powdered TiO<sub>2</sub> photocatalysts in the presence of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O // J. Catal. 1999. Vol. 185, № 1. P. 114–119.

67. Gregg S.J., Sing K.S.W., Salzberg H.W. Adsorption Surface Area and Porosity // J. Electrochem. Soc. 1967. Vol. 114, № 11. P. 279C.

68. Qian X. et al. Design and Functionalization of Photocatalytic Systems within Mesoporous Silica // ChemSusChem. 2014. Vol. 7, № 6. P. 1528–1536.

69. Lyulyukin M.N. et al. Hygienic aspects of TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Air purification analysis using a total hazard index // Appl. Catal. B Environ. Elsevier B.V., 2018. Vol. 220. P. 386–396.

70. Selishchev D.S. et al. TiO<sub>2</sub> mediated photocatalytic oxidation of volatile organic compounds: Formation of CO as a harmful by-product // Appl. Catal. B Environ. Elsevier B.V., 2017. Vol. 200. P. 503–513.

71. Selishchev D.S., Kolinko P.A., Kozlov D. V. Influence of adsorption on the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/AC composite materials in the acetone and cyclohexane vapor photooxidation reactions // J. Photochem. Photobiol. A Chem. 2012. Vol. 229, № 1. P. 11–19.

72. Hwang S., Lee M.C., Choi W. Highly enhanced photocatalytic oxidation of CO on titania deposited with Pt nanoparticles: Kinetics and mechanism // Appl. Catal. B Environ. 2003. Vol. 46, № 1. P. 49–63.

73. Johnson F.S. The solar constant // J. Meteorol. 1954. Vol. 11, № 6. P. 431–439.

74. Kopp G., Lean J.L. A new, lower value of total solar irradiance: Evidence and climate significance // Geophys. Res. Lett. 2011. Vol. 38, № 1. P. 1–7.

75. Bird R.E., Hulstrom R.L., Lewis L.J. Terrestrial solar spectral data sets // Sol. Energy. 1983. Vol. 30, № 6. P. 563–573.

76. IEC 60904-3: Photovoltaic devices Part 3: Measurement principles for terrestrial photovoltaic (PV) solar devices with reference spectral irradiance data. 3.0. International Electrotechnical Commission, 2011. 21 p.

77. Gueymard C.A., Myers D., Emery K. Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing // Sol. Energy. 2002. Vol. 73, № 6. P. 443–467.

78. ГОСТ Р 56127-2014. Возобновляемая Энергетика. Солнечная Энергетика. Элементы

Солнечные. Техническое Описание И Технологические Данные Солнечных Элементов На Основе Кристаллического Кремния. 2015.

79. ГОСТ Р МЭК 62471-2013. Лампы И Ламповые Системы. Светобиологическая Безопасность.
80. American Society for Testing and Materials. ASTM G173 [Electronic resource]. URL: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/> (accessed: 04.12.2017).
81. MASTER LED ExpertColor 5.5-50W GU10 927 24D [Electronic resource]. 2018. URL: [http://www.lighting.philips.ru/prof/led-lamps-and-systems/led-spots/6486216/929001347008\\_EU/product](http://www.lighting.philips.ru/prof/led-lamps-and-systems/led-spots/6486216/929001347008_EU/product) (accessed: 27.02.2018).
82. Master T15 He 14W/835 Slv/40 [Electronic resource]. Philips Lighting Holding B.V., 2018. P. 3. URL: [http://www.lighting.philips.ru/prof/lamps/fluorescent-lamps-and-starters/t15/t15he8/927926083555\\_EU/product](http://www.lighting.philips.ru/prof/lamps/fluorescent-lamps-and-starters/t15/t15he8/927926083555_EU/product) (accessed: 27.02.2018).
83. O'Regan B., Grätzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films // *Nature*. 1991. Vol. 353, № 6346. P. 737–740.
84. Yang Y., Zhong H., Tian C. Photocatalytic mechanisms of modified titania under visible light // *Res. Chem. Intermed.* 2011. Vol. 37, № 1. P. 91–102.
85. Hilal H.S. et al. Dye-effect in TiO<sub>2</sub> catalyzed contaminant photo-degradation: Sensitization vs. charge-transfer formalism // *Solid State Sci.* 2007. Vol. 9, № 1. P. 9–15.
86. Kalyanasundaram K., Grätzel M. Cyclic Cleavage of Water into H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> by Visible Light with Coupled Redox Catalysts // *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 1979. Vol. 18, № 9. P. 701–702.
87. Borgarello E. et al. Visible Light Induced Water Cleavage in Colloidal Solutions of Chromium-Doped Titanium Dioxide Particles // *J. Am. Chem. Soc.* 1982. Vol. 104, № 11. P. 2996–3002.
88. Kamat P. V., Fox M.A. Photosensitization of TiO<sub>2</sub> colloids by Erythrosin B in acetonitrile // *Chem. Phys. Lett.* 1983. Vol. 102, № 4. P. 379–384.
89. Tachibana Y. et al. Subpicosecond interfacial charge separation in dye-sensitized nanocrystalline titanium dioxide films // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, № 51. P. 20056–20062.
90. Islam A. et al. Sensitization of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> film by ruthenium(II) diimine dithiolate complexes // *J. Photochem. Photobiol. a-Chemistry*. 2001. Vol. 145, № 1–2. P. 135–141.
91. Liu G. et al. Titania-based photocatalysts—crystal growth, doping and heterostructuring // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20, № 5. P. 831–843.
92. Kolen'ko Y. V. et al. Structural, textural, and electronic properties of a nanosized mesoporous Zn<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>O<sub>2-x</sub> solid solution prepared by a supercritical drying route // *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109, № 43. P. 20303–20309.
93. Puga A. V. Photocatalytic production of hydrogen from biomass-derived feedstocks // *Coord. Chem. Rev. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 315. P. 1–66.
94. Leung D.Y.C. et al. Hydrogen production over titania-based photocatalysts // *ChemSusChem*. 2010. Vol. 3, № 6. P. 681–694.
95. Zhu J. et al. Fe<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by combining sol-gel method with hydrothermal treatment and their characterization // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2006. Vol. 180, № 1–2. P. 196–204.
96. Tong T. et al. Preparation of Fe<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide and study on their photocatalytic activity for methyl orange degradation // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol. 155, № 3. P. 572–579.
97. Zhu J. et al. Hydrothermal doping method for preparation of Cr<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr<sup>3+</sup> // *Appl. Catal. B Environ.* 2006. Vol. 62, № 3–4. P. 329–335.

98. Hamzah N. et al. Enhanced activity of Ru/TiO<sub>2</sub> catalyst using bisupport, bentonite-TiO<sub>2</sub> for hydrogenolysis of glycerol in aqueous media // *Appl. Catal. A Gen. Elsevier B.V.*, 2012. Vol. 419-420. P. 133–141.
99. Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., Verykios X.E. Mechanistic Study of the Selective Methanation of CO over Ru/TiO<sub>2</sub> Catalyst: Identification of Active Surface Species and Reaction Pathways † // *J. Phys. Chem. C*. 2011. Vol. 115, № 4. P. 1220–1230.
100. Yuan S. et al. Synthesis and characterization of Ce-doped mesoporous anatase with long-range ordered mesostructure // *Mater. Lett.* 2007. Vol. 61, № 21. P. 4283–4286.
101. Tong T. et al. Preparation of Ce-TiO<sub>2</sub> catalysts by controlled hydrolysis of titanium alkoxide based on esterification reaction and study on its photocatalytic activity // *J. Colloid Interface Sci.* 2007. Vol. 315, № 1. P. 382–388.
102. Gao H. et al. Photocatalytic Activity of La, Y Co-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by Ultrasonic Assisted Sol – Gel Method // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2012. Vol. 12, № 5. P. 3959–3965.
103. Xing M.Y. et al. One-step hydrothermal method to prepare carbon and lanthanum Co-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals with exposed {001} facets and their high UV and visible-light photocatalytic activity // *Chem. - A Eur. J.* 2011. Vol. 17, № 41. P. 11432–11436.
104. Yuan S. et al. Synthesis of La<sup>3+</sup> doped mesoporous titania with highly crystallized walls // *Microporous Mesoporous Mater.* 2005. Vol. 79, № 1–3. P. 93–99.
105. Liu H., Wu Y., Zhang J. A new approach toward carbon-modified vanadium-doped titanium dioxide photocatalysts // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. Vol. 3, № 5. P. 1757–1764.
106. Tian B. et al. Flame sprayed V-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles with enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation // *Chem. Eng. J.* 2009. Vol. 151, № 1–3. P. 220–227.
107. Lin W.-C., Lin Y.-J. Effect of Vanadium(IV)-Doping on the Visible Light-Induced Catalytic Activity of Titanium Dioxide Catalysts for Methylene Blue Degradation // *Environ. Eng. Sci.* 2012. Vol. 29, № 6. P. 447–452.
108. Choi W., Termin A., Hoffmann M.R. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO<sub>2</sub>: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics // *J. Phys. Chem.* 1994. Vol. 98, № 51. P. 13669–13679.
109. Thompson T.L., Yates J.T. Surface Science Studies of the Photoactivation of TiO<sub>2</sub> New Photochemical Processes // *Chem. Rev.* 2006. Vol. 106, № 10. P. 4428–4453.
110. Sakata T., Kawai T., Hashimoto K. Photochemical diode model of Pt/TiO<sub>2</sub> particle and its photocatalytic activity // *Chem. Phys. Lett.* 1982. Vol. 88, № 1. P. 50–54.
111. Karkmaz M. et al. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen // *Appl. Catal. B Environ.* 2004. Vol. 51, № 3. P. 183–194.
112. Sun B., Vorontsov A. V., Smirniotis P.G. Role of platinum deposited on TiO<sub>2</sub> in phenol photocatalytic oxidation // *Langmuir.* 2003. Vol. 19, № 8. P. 3151–3156.
113. Disdier J., Herrmann J.-M., Pichat P. Platinum/titanium dioxide catalysts. A photoconductivity study of electron transfer from the ultraviolet-illuminated support to the metal and of the influence of hydrogen // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1983. Vol. 79, № 3. P. 651.
114. Gerischer H., Heller A. The role of oxygen in photooxidation of organic molecules on semiconductor particles // *J. Phys. Chem.* 1991. Vol. 95, № 13. P. 5261–5267.
115. Kamat P. V. Photoinduced transformations in semiconductor-metal nanocomposite assemblies // *Pure Appl. Chem.* 2002. Vol. 74, № 9. P. 1693–1706.
116. Wang C.M., Heller A., Gerischer H. Palladium catalysis of O<sub>2</sub> reduction by electrons accumulated on TiO<sub>2</sub> particles during photoassisted oxidation of organic compounds // *J. Am. Chem.*

Soc. 1992. Vol. 114, № 13. P. 5230–5234.

**117.** Ohtani B. et al. Role of Platinum Deposits on Titanium(IV) Oxide Particles: Structural and Kinetic Analyses of Photocatalytic Reaction in Aqueous Alcohol and Amino Acid Solutions // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101, № 17. P. 3349–3359.

**118.** Henglein A. Physicochemical properties of small metal particles in solution: “Microelectrode” reactions, chemisorption, composite metal particles, and the atom-to-metal transition // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97, № 21. P. 5457–5471.

**119.** Subramanian V., Wolf E.E., Kamat P. V. Catalysis with TiO<sub>2</sub>/Gold Nanocomposites. Effect of Metal Particle Size on the Fermi Level Equilibration // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126, № 15. P. 4943–4950.

**120.** Kowalska E., Abe R., Ohtani B. Visible light-induced photocatalytic reaction of gold-modified titanium(IV) oxide particles: action spectrum analysis // *Chem. Commun.* 2009. № 2. P. 241–243.

**121.** Tian Y., Tatsuma T. Mechanisms and applications of plasmon-induced charge separation at TiO<sub>2</sub> films loaded with gold nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 20. P. 7632–7637.

**122.** Furube A. et al. Ultrafast plasmon-induced electron transfer from gold nanodots into TiO<sub>2</sub> nanoparticles // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. Vol. 129, № 48. P. 14852–14853.

**123.** Asbury J.B. et al. Ultrafast electron transfer dynamics from molecular adsorbates to semiconductor nanocrystalline thin films // *J. Phys. Chem. B*. 2001. Vol. 105, № 20. P. 4545–4557.

**124.** Cushing S.K. et al. Photocatalytic Activity Enhanced by Plasmonic Resonant Energy Transfer from Metal to Semiconductor // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 36. P. 15033–15041.

**125.** Lou Z. et al. Surfactant-free synthesis of plasmonic tungsten oxide nanowires with visible-light-enhanced hydrogen generation from ammonia borane // *Chem. - An Asian J.* 2015. Vol. 10, № 6. P. 1291–1294.

**126.** Gordon T.R. et al. Nonaqueous synthesis of TiO<sub>2</sub> nanocrystals using TiF<sub>4</sub> to engineer morphology, oxygen vacancy concentration, and photocatalytic activity // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. Vol. 134, № 15. P. 6751–6761.

**127.** Lou Z. et al. Synthesis and activity of plasmonic photocatalysts // *ChemCatChem*. 2014. Vol. 6, № 9. P. 2456–2476.

**128.** Huang Q. et al. MoO<sub>3-x</sub>-based hybrids with tunable localized surface plasmon resonances: Chemical oxidation driving transformation from ultrathin nanosheets to nanotubes // *Chem. - A Eur. J.* 2012. Vol. 18, № 48. P. 15283–15287.

**129.** Wang W., Tadó M.O., Shao Z. Nitrogen-doped simple and complex oxides for photocatalysis: A review // *Prog. Mater. Sci. Elsevier Ltd*, 2018. Vol. 92. P. 33–63.

**130.** Di Valentin C., Pacchioni G. Trends in non-metal doping of anatase TiO<sub>2</sub>: B, C, N and F // *Catal. Today*. 2013. Vol. 206. P. 12–18.

**131.** Sakthivel S., Kisch H. Photocatalytic and photoelectrochemical properties of nitrogen-doped titanium dioxide // *ChemPhysChem*. 2003. Vol. 4, № 5. P. 487–490.

**132.** Asahi R. et al. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides // *Science (80-. )*. 2001. Vol. 293, № 5528. P. 269–271.

**133.** Cong Y. et al. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalyst with High Visible Light Activity // *J. Phys. Chem. C*. 2007. Vol. 111, № 19. P. 6976–6982.

**134.** Irie H., Watanabe Y., Hashimoto K. Nitrogen-Concentration Dependence on Photocatalytic Activity of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub> Powders // *J. Phys. Chem. B*. 2003. Vol. 107, № 23. P. 5483–5486.

**135.** Chen D. et al. Effects of boron doping on photocatalytic activity and microstructure of titanium dioxide nanoparticles // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45, № 12. P. 4110–4116.



- 136.** Liu G. et al. A red anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst for solar energy conversion // *Energy Environ. Sci.* 2012. Vol. 5, № 11. P. 9603.
- 137.** Sakthivel S., Kisch H. Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide // *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2003. Vol. 42, № 40. P. 4908–4911.
- 138.** Di Valentin C. et al. Characterization of paramagnetic species in N-doped TiO<sub>2</sub> powders by EPR spectroscopy and DFT calculations // *J. Phys. Chem. B.* 2005. Vol. 109, № 23. P. 11414–11419.
- 139.** Czoska A.M. et al. The nature of defects in fluorine-doped TiO<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, № 24. P. 8951–8956.
- 140.** Samsudin E.M., Abd Hamid S.B. Effect of band gap engineering in anionic-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.*, 2017. Vol. 391. P. 326–336.
- 141.** Samsudin E.M. et al. Effective role of trifluoroacetic acid (TFA) to enhance the photocatalytic activity of F-doped TiO<sub>2</sub> prepared by modified sol-gel method // *Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V.*, 2016. Vol. 365. P. 57–68.
- 142.** Vohra M.S., Kim S., Choi W. Effects of surface fluorination of TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of tetramethylammonium // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2003. Vol. 160, № 1–2. P. 55–60.
- 143.** Minero C. et al. Photocatalytic transformation of organic compounds in the presence of inorganic ions. 2. Competitive reactions of phenol and alcohols on a titanium dioxide-fluoride system // *Langmuir.* 2000. Vol. 16, № 23. P. 8964–8972.
- 144.** Minero C. et al. Photocatalytic Transformation of Organic Compounds in the Presence of Inorganic Anions. 1. Hydroxyl-Mediated and Direct Electron-Transfer Reactions of Phenol on a Titanium Dioxide–Fluoride System // *Langmuir.* 2000. Vol. 16, № 6. P. 2632–2641.
- 145.** Mrowetz M., Selli E. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> evolution during the photocatalytic degradation of organic molecules on fluorinated TiO<sub>2</sub> // *New J. Chem.* 2006. Vol. 30, № 1. P. 108–114.
- 146.** Park H., Choi W. Effects of TiO<sub>2</sub> Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors // *J. Phys. Chem. B.* 2004. Vol. 108, № 13. P. 4086–4093.
- 147.** Monllor-Satoca D., Gomez R. Electrochemical method for studying the kinetics of electron recombination and transfer reactions in heterogeneous photocatalysis: The effect of fluorination on TiO<sub>2</sub> nanoporous layers // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112, № 1. P. 139–147.
- 148.** Yu J. et al. Enhancement of photocatalytic activity of Mesoporous TiO<sub>2</sub> powders by hydrothermal surface fluorination treatment // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113, № 16. P. 6743–6750.
- 149.** Yu J., Liu S., Yu H. Microstructures and photoactivity of mesoporous anatase hollow microspheres fabricated by fluoride-mediated self-transformation // *J. Catal.* 2007. Vol. 249, № 1. P. 59–66.
- 150.** Kong M. et al. Tuning the relative concentration ratio of bulk defects to surface defects in TiO<sub>2</sub> nanocrystals leads to high photocatalytic efficiency // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. Vol. 133, № 41. P. 16414–16417.
- 151.** Liu S., Yu J., Jaroniec M. Anatase TiO<sub>2</sub> with dominant high-energy {001} facets: Synthesis, properties, and applications // *Chem. Mater.* 2011. Vol. 23, № 18. P. 4085–4093.
- 152.** Yang H.G. et al. Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of reactive facets // *Nature.* 2008. Vol. 453, № 7195. P. 638–641.
- 153.** Di Valentin C. et al. Density functional theory and electron paramagnetic resonance study on the effect of N-F codoping of TiO<sub>2</sub> // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20, № 11. P. 3706–3714.
- 154.** Dozzi M.V., Ohtani B., Selli E. Absorption and action spectra analysis of ammonium fluoride-doped titania photocatalysts // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011. Vol. 13, № 40. P. 18217.

- 155.** Wang Q. et al. Pivotal role of fluorine in tuning band structure and visible-light photocatalytic activity of nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> // *Chem. - A Eur. J.* 2009. Vol. 15, № 19. P. 4765–4769.
- 156.** Biswas A., Chakraborty A., Jana N.R. Nitrogen and Fluorine Codoped, Colloidal TiO<sub>2</sub> Nanoparticle: Tunable Doping, Large Red-Shifted Band Edge, Visible Light Induced Photocatalysis, and Cell Death // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. Vol. 10, № 2. P. 1976–1986.
- 157.** Shi W. et al. Investigation of the silicon concentration effect on Si-doped anatase TiO<sub>2</sub> by first-principles calculation // *J. Solid State Chem. Elsevier*, 2011. Vol. 184, № 8. P. 1983–1988.
- 158.** Bui D.N. et al. Effect of Si doping on the photocatalytic activity and photoelectrochemical property of TiO<sub>2</sub> nanoparticles // *Catal. Commun. Elsevier B.V.*, 2011. Vol. 13, № 1. P. 14–17.
- 159.** Asapu R. et al. Phosphorus-doped titania nanotubes with enhanced photocatalytic activity // *J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier B.V.*, 2011. Vol. 225, № 1. P. 81–87.
- 160.** Gopal N.O. et al. Visible Light Active Phosphorus-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: An EPR Evidence for the Enhanced Charge Separation // *J. Phys. Chem. C.* 2012. Vol. 116, № 30. P. 16191–16197.
- 161.** Periyat P. et al. One-pot synthesis of anionic (nitrogen) and cationic (sulfur) codoped high-temperature stable, visible light active, anatase Photocatalysts // *J. Phys. Chem. C.* 2009. Vol. 113, № 8. P. 3246–3253.
- 162.** Pillai S. et al. Improved High-Temperature Stability and Sun- Light-Driven Photocatalytic Activity of Sulfur- Doped Anatase TiO<sub>2</sub> Improved High-Temperature Stability and Sun-Light-Driven Photocatalytic Activity of // *J. Phys. Chem. C.* 2008. Vol. 112. P. 7644–7652.
- 163.** Han C. et al. Innovative visible light-activated sulfur doped TiO<sub>2</sub> films for water treatment // *Appl. Catal. B Environ. Elsevier B.V.*, 2011. Vol. 107, № 1–2. P. 77–87.
- 164.** Pelaez M. et al. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications // *Appl. Catal. B Environ. Elsevier B.V.*, 2012. Vol. 125. P. 331–349.
- 165.** Wu L., Yu J.C., Fu X. Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO<sub>2</sub> nanocrystals under visible light irradiation // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2006. Vol. 244, № 1–2. P. 25–32.
- 166.** Serpone N. et al. Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1995. Vol. 85, № 3. P. 247–255.
- 167.** Bessekhoud Y., Robert D., Weber J. V. Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and CdS/TiO<sub>2</sub> heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2004. Vol. 163, № 3. P. 569–580.
- 168.** Bessekhoud Y., Robert D., Weber J. V. Photocatalytic activity of Cu<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and ZnMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> heterojunctions // *Catal. Today.* 2005. Vol. 101, № 3–4 SPEC. ISS. P. 315–321.
- 169.** Scanlon D.O. et al. Band alignment of rutile and anatase TiO<sub>2</sub> // *Nat. Mater.* 2013. Vol. 12, № 9. P. 798–801.
- 170.** Chen X., Liu L., Huang F. Black titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanomaterials // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44, № 7. P. 1861–1885.
- 171.** Chen X. et al. Increasing solar absorption for photocatalysis with black hydrogenated titanium dioxide nanocrystals // *Science (80).* 2011. Vol. 331, № 6018. P. 746–750.
- 172.** Lu H. et al. Safe and facile hydrogenation of commercial Degussa P25 at room temperature with enhanced photocatalytic activity // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4, № 3. P. 1128–1132.
- 173.** Yu X., Kim B., Kim Y.K. Highly enhanced photoactivity of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals by controlled hydrogenation-induced surface defects // *ACS Catal.* 2013. Vol. 3, № 11. P. 2479–2486.

- 174.** Jiang X. et al. Characterization of oxygen vacancy associates within hydrogenated TiO<sub>2</sub>: A positron annihilation study // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116, № 42. P. 22619–22624.
- 175.** Wang Z. et al. Visible-light photocatalytic, solar thermal and photoelectrochemical properties of aluminium-reduced black titania // *Energy Environ. Sci.* 2013. Vol. 6, № 10. P. 3007.
- 176.** Zhao Z. et al. Reduced TiO<sub>2</sub> rutile nanorods with well-defined facets and their visible-light photocatalytic activity // *Chem. Commun.* 2014. Vol. 50, № 21. P. 2755–2757.
- 177.** Kang Q. et al. Reduced TiO<sub>2</sub> nanotube arrays for photoelectrochemical water splitting // *J. Mater. Chem. A*. 2013. Vol. 1, № 18. P. 5766.
- 178.** Tominaka S. Topotactic reduction yielding black titanium oxide nanostructures as metallic electronic conductors // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, № 19. P. 10136–10140.
- 179.** Zou X. et al. Facile synthesis of thermal- and photostable titania with paramagnetic oxygen vacancies for visible-light photocatalysis // *Chem. - A Eur. J.* 2013. Vol. 19, № 8. P. 2866–2873.
- 180.** Grabstanowicz L.R. et al. Facile oxidative conversion of TiH<sub>2</sub> to high-concentration Ti<sup>3+</sup>-self-doped rutile TiO<sub>2</sub> with visible-light photoactivity // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52, № 7. P. 3884–3890.
- 181.** Prieto-Mahaney O.-O. et al. Correlation between Photocatalytic Activities and Structural and Physical Properties of Titanium(IV) Oxide Powders // *Chem. Lett.* 2009. Vol. 38, № 3. P. 238–239.
- 182.** Ohtani B. et al. What Are Titania Photocatalysts? An Exploratory Correlation of Photocatalytic Activity with Structural and Physical Properties // *J. Adv. Oxid. Technol.* 2010. Vol. 13, № 3. P. 247–261.
- 183.** Buxton G. V. et al. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ —in Aqueous Solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. Vol. 17, № 2. P. 513–886.
- 184.** Yan S.C., Li Z.S., Zou Z.G. Photodegradation of Rhodamine B and Methyl Orange over Boron-Doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> under Visible Light Irradiation // *Langmuir*. 2010. Vol. 26, № 6. P. 3894–3901.
- 185.** Shen T. et al. Photosensitized reduction of benzil by heteroatom-containing anthracene dyes // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1989. Vol. 47, № 2. P. 203–212.
- 186.** Chen F. et al. Visible light detoxification by 2,9,16,23-tetracarboxyl phthalocyanine copper modified amorphous titania // *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 415, № 1–3. P. 85–88.
- 187.** Ren J. et al. Enhanced photocatalytic activity of Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> loaded with Ag nanoparticles under visible light irradiation // *Appl. Catal. B Environ.* 2009. Vol. 92, № 1–2. P. 50–55.
- 188.** Wang D. et al. AgBr quantum dots decorated mesoporous Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> architectures with enhanced photocatalytic activities for methylene blue // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2, № 30. P. 11716–11727.
- 189.** Huang Y. et al. Facile synthesis of Bi/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanocomposite with enhanced photocatalytic activity under visible light // *Appl. Catal. B Environ.* 2016. Vol. 196. P. 89–99.
- 190.** Dai G., Yu J., Liu G. A new approach for photocorrosion inhibition of Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> photocatalyst with highly visible-light-responsive reactivity // *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116, № 29. P. 15519–15524.
- 191.** Mahadik M.A. et al. Enhanced photocatalytic activity of sprayed Au doped ferric oxide thin films for salicylic acid degradation in aqueous medium // *J. Photochem. Photobiol. B Biol. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 142. P. 43–50.
- 192.** Suresh R. et al. Synthesis of Co<sup>2+</sup>-doped Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> photocatalyst for degradation of pararosaniline dye // *Solid State Sci. Elsevier Masson SAS*, 2017. Vol. 68. P. 39–46.
- 193.** Yan H. et al. Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt-PdS/CdS photocatalyst // *J. Catal. Elsevier Inc.*, 2009. Vol. 266, № 2. P. 165–168.
- 194.** Morikawa T. et al. P-type conduction induced by N-doping in  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Appl. Phys. Lett.* 2011. Vol. 98, № 24. P. 1–4.

- 195.** Liu J. Effect of phosphorus doping on electronic structure and photocatalytic performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: Insights from hybrid density functional calculation // *J. Alloys Compd. Elsevier B.V*, 2016. Vol. 672. P. 271–276.
- 196.** Li J. et al. A facile approach to synthesize novel oxygen-doped g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with superior visible-light photoreactivity // *Chem. Commun.* 2012. Vol. 48, № 98. P. 12017.
- 197.** Liu G. et al. Unique electronic structure induced high photoreactivity of sulfur-doped graphitic C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 33. P. 11642–11648.
- 198.** Kozlova E.A. et al. Novel photocatalysts Pt/Cd<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>S/ZnO/Zn(OH)<sub>2</sub>: Activation during hydrogen evolution from aqueous solutions of ethanol under visible light // *Appl. Catal. B Environ.* 2016. Vol. 183. P. 197–205.
- 199.** Bora L. V., Mewada R.K. Visible/solar light active photocatalysts for organic effluent treatment: Fundamentals, mechanisms and parametric review // *Renew. Sustain. Energy Rev. Elsevier Ltd*, 2017. Vol. 76, № April. P. 1393–1421.
- 200.** Paris A. De. *Annales de chimie (Paris. 1789).* 1789.
- 201.** Azenha M.E.D.G. et al. On the uranyl ion luminescence in aqueous solutions // *J. Lumin.* 1991. Vol. 48–49, № PART 2. P. 522–526.
- 202.** Benson P. et al. Concentration and temperature quenching of the excited state of the uranyl ion in aqueous solution by laser flash photolysis // *Chem. Phys. Lett.* 1975. Vol. 35, № 2. P. 195–197.
- 203.** Hill R.J. et al. Absorption spectrum, lifetime and photoreactivity towards alcohols of the excited state of the aqueous uranyl ion (UO<sub>2</sub>+2) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1974. Vol. 70, № 1. P. 847.
- 204.** Burrows H.D., Kemp T.J. *The Photochemistry of the Uranyl Ion* // *Chem. Soc. Rev.* 1974. Vol. 3, № 2. P. 139–165.
- 205.** Balzani V. et al. Bimolecular electron transfer reactions of the excited states of transition metal complexes // *Organic Chemistry and Theory.* Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 1978. P. 1–64.
- 206.** Pierce W.C. Photochemical studies. IX. Uranyl sulfate as sensitizer for the photochemical decomposition of oxalic and malonic acids // *J. Am. Chem. Soc.* 1929. Vol. 51, № 9. P. 2731–2738.
- 207.** Wang W.D., Bakac A., Espenson J.H. Uranium(VI)-Catalyzed Photooxidation of Hydrocarbons with Molecular Oxygen // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34, № 24. P. 6034–6039.
- 208.** Mao Y., Bakac A. Photocatalytic Oxidation of Aromatic Hydrocarbons. // *Inorg. Chem.* 1996. Vol. 35, № 13. P. 3925–3930.
- 209.** Mao Y., Bakac A. Photocatalytic Oxidation of Toluene to Benzaldehyde by Molecular Oxygen // *J. Phys. Chem.* 1996. Vol. 100, № 10. P. 4219–4223.
- 210.** Sarakha M., Bolte M., Burrows H.D. The photo-oxidation of 2,6-dimethylphenol and monophenylphenols by uranyl ion in aqueous solution // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1997. Vol. 107, № 1–3. P. 101–106.
- 211.** Sarakha M., Bolte M., Burrows H.D. Electron-transfer oxidation of chlorophenols by uranyl ion excited state in aqueous solution. Steady-state and Nanosecond flash photolysis studies // *J. Phys. Chem. A.* 2000. Vol. 104, № 14. P. 3142–3149.
- 212.** Suib S.L., Kostapapas A., Psaras D. Photoassisted Catalytic Oxidation of Isopropyl Alcohol by Uranyl-Exchanged Zeolites // *J. Am. Chem. Soc.* 1984. Vol. 106, № 6. P. 1614–1620.
- 213.** Suib S.L., Carrado K.A. Uranyl clay photocatalysts // *Inorg. Chem.* 1985. Vol. 24, № 6. P. 863–867.
- 214.** Suib S.L. et al. Comparison of the Photochemical and Photophysical Properties of Clays, Pillared Clays, and Zeolites // *J. Am. Chem. Soc.* 1986. Vol. 108, № 22. P. 6972–6977.

- 215.** Hou Y.N. et al. Photocatalytic Application of 4f-5f Inorganic-Organic Frameworks: Influence of Lanthanide Contraction on the Structure and Functional Properties of a Series of Uranyl-Lanthanide Complexes // *Chempluschem*. 2014. Vol. 79, № 9. P. 1304–1315.
- 216.** Yang W. et al. Syntheses, structures, luminescence, and photocatalytic properties of a series of uranyl coordination polymers // *Cryst. Growth Des.* 2014. Vol. 14, № 11. P. 5904–5911.
- 217.** Si Z.X., Xu W., Zheng Y.Q. Synthesis, structure, luminescence and photocatalytic properties of an uranyl-2,5-pyridinedicarboxylate coordination polymer // *J. Solid State Chem. Elsevier*, 2016. Vol. 239. P. 139–144.
- 218.** Vidya K. et al. Uranyl-anchored MCM-41 as a highly efficient photocatalyst for the complete oxidation of methanol under sunlight // *Appl. Catal. B Environ.* 2004. Vol. 54, № 3. P. 145–154.
- 219.** Krishna V. et al. Sunlight-assisted photocatalytic oxidation of methane over uranyl-anchored MCM-41 // *Catal. Letters*. 2004. Vol. 98, № 2–3. P. 113–116.
- 220.** Vidya K. et al. Vapor-phase photocatalytic oxidation of volatile organic compounds over novel uranyl-anchored MCM-41 heterogeneous catalyst // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2005. Vol. 156. P. 787–794.
- 221.** Vidya K. et al. An in situ FT-IR study of photo-oxidation of alcohols over uranyl-anchored MCM-41: Possible reaction pathways // *J. Catal.* 2007. Vol. 247, № 1. P. 1–19.
- 222.** Gordeeva L.G. et al. Preparation and study of porous uranium oxides as supports for new catalysts of steam reforming of methane // *J. Nucl. Mater.* 1995. Vol. 218, № 2. P. 202–209.
- 223.** Herrmann J. et al. Semiconductive properties of some uranium–antimony oxide phases used as catalysts in the mild oxidation of but-1-ene to butadiene // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1995. Vol. 91, № 15. P. 2343–2348.
- 224.** Hutchings G.J. et al. Uranium-oxide-based catalysts for the destruction of volatile chloro- organic compounds // *Nature*. 1996. Vol. 384, № 6607. P. 341–343.
- 225.** Taylor S.H., O’Leary S.R. A study of uranium oxide based catalysts for the oxidative destruction of short chain alkanes // *Appl. Catal. B Environ.* 2000. Vol. 25, № 2–3. P. 137–149.
- 226.** Ismagilov Z.R. et al. Characterization of alumina-supported uranium oxide catalysts in methane oxidation // *Catal. Today. Elsevier B.V.*, 2010. Vol. 157, № 1–4. P. 217–222.
- 227.** Leduc J. et al. Uranium Oxide Nanocrystals by Microwave-Assisted Thermal Decomposition: Electronic and Structural Properties // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*. 2018. Vol. 644, № 1. P. 12–18.
- 228.** Волкович В.А., Смирнов А.Л. *Металлургия урана и технология его соединений: курс лекций: в 3-х частях: часть 3 /* ed. Распопин С.П. Екатеринбург: Уральский федеральный университет, 2014. 3-4 p.
- 229.** He H. et al. Determination of the insulation gap of uranium oxides by spectroscopic ellipsometry and density functional theory // *J. Phys. Chem. C*. 2013. Vol. 117, № 32. P. 16540–16551.
- 230.** Meek T.T., Hu M., Haire M.J. Semiconductive Properties of Uranium Oxides // *Waste Management 2001 Symposium*. 2001. P. 0–6.
- 231.** Willardson R.K., Moody J.W., Goering H.L. The electrical properties of uranium oxides // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1958. Vol. 6, № 1. P. 19–33.
- 232.** Shoesmith D.W., Betteridge J.S., Hocking W.H. The cathodic reduction of oxygen on n-type UO<sub>2</sub> in dilute alkaline aqueous solution // *J. Electroanal. Chem.* 1996. Vol. 406, № 1–2. P. 69–81.
- 233.** Meek T.T., von Roedern B. Semiconductor devices fabricated from actinide oxides // *Vacuum*. 2008. Vol. 83, № 1. P. 226–228.
- 234.** Eaton D.F. Reference materials for fluorescence measurement // *Pure Appl. Chem.* 1988. Vol. 60,

№ 7. P. 1107–1114.

**235.** Dawson W.R., Windsor M.W. Fluorescence yields of aromatic compounds // *J. Phys. Chem.* 1968. Vol. 72, № 9. P. 3251–3260.

**236.** Kozlova R.D., Matyukha V.A., Dedov N. V. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of uranyl nitrate hexahydrate under the nonisothermal conditions // *Radiochemistry.* 2007. Vol. 49, № 2. P. 130–134.

**237.** Sakuraba S., Matsushima R. Photochemical reactions of uranyl ions with organic compounds. II. The mechanism of the photo-oxidation of alcohols by uranyl ions // *Bulletin of the Chemical Society of Japan.* 1970. Vol. 43, № 8. P. 2359–2363.

**238.** Liu Y. et al. Photocatalytic decomposition of Rhodamine B on uranium-doped mesoporous titanium dioxide // *RSC Adv. Royal Society of Chemistry,* 2017. Vol. 7, № 34. P. 21273–21280.

**239.** Ohwada K. Infrared spectroscopic studies of some uranyl nitrate complexes // *J. Coord. Chem.* 1976. Vol. 6, № 2. P. 75–80.

**240.** Sweet L.E. et al. Investigation of the polymorphs and hydrolysis of uranium trioxide // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 296, № 1. P. 105–110.

**241.** Dines T.J., Rochester C.H., Ward A.M. Infrared and Raman Study of the Adsorption of NH<sub>3</sub>, Pyridine, NO and NO<sub>2</sub> on Anatase // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991. Vol. 87, № 4. P. 643–651.

**242.** Maya L. Sorbed Uranium (VI) Species on Hydrated Titania, Zirconia, and Silica Gel // *Radiochim. Acta.* 1982. Vol. 31, № 3–4. P. 147–152.

**243.** Петерсон З., Уаймер Р. Химия в атомной технологии / Панасенкова Е.И. Москва: Атомиздат, 1967. 438 p.

**244.** Khilla M.A. et al. Electrical conductivity of some uranium oxides in the composition range UO<sub>3</sub>-U<sub>3</sub>O<sub>8-z</sub> // *Radiochim. Acta.* 1981. Vol. 28, № 2. P. 115–117.

**245.** Hanafi Z.M. et al. The Electrical Conductivity of the Different Uranium Trioxide “UO<sub>3</sub>” Phases // *Radiochim. Acta.* 1990. Vol. 49, № 1. P. 35–38.

**246.** Pillai C.G.S., Dua A.K., Raj P. Thermal conductivity of U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> from 300 to 1100 K // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 288, № 2–3. P. 87–91.

**247.** Weisensee P.B., Feser J.P., Cahill D.G. Effect of ion irradiation on the thermal conductivity of UO<sub>2</sub> and U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> epitaxial layers // *J. Nucl. Mater. Elsevier B.V.,* 2013. Vol. 443, № 1–3. P. 212–217.

**248.** Idriss H. Surface reactions of uranium oxide powder, thin films and single crystals // *Surf. Sci. Rep. Elsevier B.V.,* 2010. Vol. 65, № 3. P. 67–109.

**249.** Collette H. Supported uranium oxides as oxidation catalysts I. Synthesis and characterization of uranium oxides on A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and MgO supports // *J. Catal.* 1986. Vol. 98, № 2. P. 326–334.

**250.** Kolinko P.A., Filippov T.N., Kozlov D.V., Parmon V.N. Ethanol vapor photocatalytic oxidation with uranyl modified titania under visible light: Comparison with silica and alumina // *J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier B.V.,* 2012. Vol. 250. P. 72–77.

**251.** Filippov T.N. et al. Photocatalytic and photochemical processes on the surface of uranyl-modified oxides: An in situ XPS study // *Appl. Catal. A, Gen.* 2018. Vol. 558, № March. P. 81–90.

**252.** Braslavsky S.E. et al. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011) // *Pure Appl. Chem. De Gruyter,* 2011. Vol. 83, № 4. P. 931–1014.

**253.** Kim Y.H., Irie H., Hashimoto K. A visible light-sensitive tungsten carbide/tungsten trioxide composite photocatalyst // *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92, № 18.

**254.** Maruyama Y., Irie H., Hashimoto K. Visible light sensitive photocatalyst, delafossite structured  $\alpha$ -AgGaO<sub>2</sub> // *J. Phys. Chem. B.* 2006. Vol. 110, № 46. P. 23274–23278.

**255.** Muñoz-Batista M.J., Kubacka A., Fernández-García M. Effect of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> loading on TiO<sub>2</sub>-based

- photocatalysts: UV and visible degradation of toluene // *Catal. Sci. Technol.* 2014. Vol. 4, № 7. P. 2006.
- 256.** Einaga H., Futamura S., Ibusuki T. Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: Comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO<sub>2</sub> catalyst // *Appl. Catal. B Environ.* 2002. Vol. 38, № 3. P. 215–225.
- 257.** Childs L.P., Ollis D.F. Is photocatalysis catalytic? // *J. Catal.* 1980. Vol. 66, № 2. P. 383–390.
- 258.** Vorontsov A. V. et al. Kinetics of the photocatalytic oxidation of gaseous acetone over platinized titanium dioxide // *J. Catal.* 2000. Vol. 189, № 2. P. 360–369.
- 259.** Chatterjee D., Mahata A. Demineralization of organic pollutants on the dye modified TiO<sub>2</sub> semiconductor particulate system using visible light // *Appl. Catal. B Environ.* 2001. Vol. 33, № 2. P. 119–125.
- 260.** Wang P. et al. Plasmonic photocatalysts: harvesting visible light with noble metal nanoparticles // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012. Vol. 14, № 28. P. 9813.
- 261.** Vidya K. et al. The entrapment of UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> in mesoporous MCM-41 and MCM-48 molecular sieves // *Microporous Mesoporous Mater.* 2001. Vol. 50, № 2–3. P. 173–179.
- 262.** Kumar D., Dey G.K., Gupta N.M. Nanoparticles of uranium oxide occluded in MCM-41 silica host: Influence of synthesis condition on the size and the chemisorption behavior // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2003. Vol. 5, № 24. P. 5477.
- 263.** Nair S., Karimzadeh L., Merkel B.J. Sorption of uranyl and arsenate on SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and FeOOH // *Environ. Earth Sci.* 2014. Vol. 72, № 9. P. 3507–3512.
- 264.** Zhao H.B. et al. Interfacial Interaction of Titania Nanoparticles and Ligated Uranyl Species: A Relativistic DFT Investigation // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, № 5. P. 2763–2776.
- 265.** Филиппов Т.Н. et al. Фотофизика и фотохимия ионов уранила в водных растворах: уточнение количественных характеристик // *Кинетика и катализ.* 2016. Vol. 57, № 2. P. 197–205.
- 266.** Azenha M.E.D.G. et al. Co-ordination behaviour of dioxouranium(VI) nitrate in water-acetone mixtures // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1988. № 11. P. 2893–2895.
- 267.** Eliet V. et al. Characterisation of hydroxide complexes of uranium(VI) by time-resolved fluorescence spectroscopy // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 1995. Vol. 91, № 15. P. 2275.
- 268.** Burrows H.D. Electron transfer from halide ions to uranyl(2+) excited-state ions in aqueous solution: formation and decay of dihalide radical anions // *Inorg. Chem.* 1990. Vol. 29, № 8. P. 1549–1554.
- 269.** Bakac A., Burrows H.D. Uranyl Ion: A Convenient Standard for Transient Molar Absorption Coefficient Measurements // *Appl. Spectrosc.* 1997. Vol. 51, № 12. P. 1916–1917.
- 270.** Darmanyan A.P., Khudyakov I. V. Study of luminescent forms of the uranyl ion // *Photochem. Photobiol.* 1990. Vol. 52, № 2. P. 293–298.
- 271.** Formosinho S.J. et al. Deactivation processes of the lowest excited state of [UO<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5</sub>]<sup>2+</sup> in aqueous solution // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2003. Vol. 2, № 5. P. 569–575.
- 272.** Formosinho S.J., Miguel M. da G.M., Burrows H.D. Photophysics of the excited uranyl ion in aqueous solutions. Part 1.—Reversible crossing // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1984. Vol. 80, № 7. P. 1717.
- 273.** Marcantonatos M.D., Pawlowska M.M. The second emission of the uranyl ion in aqueous solution // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1989. Vol. 85, № 8. P. 2481.
- 274.** Azenha M.E.D.G. et al. Photophysics of the excited uranyl ion in aqueous solutions. Part 6.—Quenching effects of aliphatic alcohols // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1989. Vol. 85, № 8. P. 2625.

- 275.** Miguel M. da G.M. et al. Photophysics of the excited uranyl ion in aqueous solutions. Part 2.—Acidity effects between pH 0.5 and 4.0 // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*. 1984. Vol. 80, № 7. P. 1735.
- 276.** Marcantonatos M.D. Chemical quenching by water of the photoexcited uranyl ion in aqueous acidic solution // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*. 1979. Vol. 75, № 2. P. 2273.
- 277.** Park Y.-Y. et al. Deactivation mechanism of excited uranium(VI) complexes in aqueous solutions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990. Vol. 86, № 1. P. 55.
- 278.** Steudtner R. et al. Luminescence spectrum of uranyl(V) in 2-propanol perchlorate solution // *Inorg. Chem. Commun.* 2006. Vol. 9, № 9. P. 939–941.
- 279.** Heidt L.J., Moon K.A. Evidence for Pentavalent Uranium as an Intermediate in the Reaction in Water between Photoactivated Uranyl Ions and Sucrose and Closely Related Substances, and Quantum Yields for these Reactions // *J. Am. Chem. Soc.* 1953. Vol. 75, № 23. P. 5803–5809.
- 280.** Glebov E.M. et al. Laser flash photolysis study of photocatalytic properties of pillared interlayered clays and Fe,Al-silica mesoporous catalysts // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2013. Vol. 12, № 11. P. 1939.
- 281.** Bell J.T., Biggers R.E. Absorption spectrum of the uranyl ion in perchlorate media III. Resolution of the ultraviolet band structure; some conclusions concerning the excited state of  $\text{UO}_2^{2+}$  // *J. Mol. Spectrosc.* 1968. Vol. 25, № 3. P. 312–329.
- 282.** Wang G., Su Y., Monts D.L. Parametric investigation of laser-induced fluorescence of solid-state uranyl compounds // *J. Phys. Chem. A*. 2008. Vol. 112, № 42. P. 10502–10508.
- 283.** Toth L.M., Begun G.M. Raman spectra of uranyl ion and its hydrolysis products in aqueous nitric acid // *J. Phys. Chem.* 1981. Vol. 85, № 5. P. 547–549.
- 284.** Amadelli R. et al. Photodeposition of uranium oxides onto  $\text{TiO}_2$  from aqueous uranyl solutions // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991. Vol. 87, № 19. P. 3267.
- 285.** Chen J. et al. Photocatalyzed deposition and concentration of soluble uranium(VI) from  $\text{TiO}_2$  suspensions // *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 1999. Vol. 151, № 1–2. P. 339–349.
- 286.** Wang G. et al. Adsorption and photocatalytic reduction of U(VI) in aqueous  $\text{TiO}_2$  suspensions enhanced with sodium formate // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 304, № 2. P. 579–585.
- 287.** Salomone V.N. et al. New insights in the heterogeneous photocatalytic removal of U(VI) in aqueous solution in the presence of 2-propanol // *Chem. Eng. J. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 261, № 6. P. 27–35.
- 288.** Salomone V.N. et al. Photochemical reduction of U(VI) in aqueous solution in the presence of 2-propanol // *J. Photochem. Photobiol. A Chem. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 277, № Vi. P. 19–26.
- 289.** Salomone V.N., Meichtry J.M., Litter M.I. Heterogeneous photocatalytic removal of U(VI) in the presence of formic acid: U(III) formation // *Chem. Eng. J. Elsevier B.V.*, 2015. Vol. 270. P. 28–35.
- 290.** Gupta N.M., Kelkar S., Korake P. The quenching effect of uranyl species in the photoluminescence emission and visible-light-driven water dissociation activity of CdS and  $\text{TiO}_2$  photocatalysts // *Photochem. Photobiol. Sci. Royal Society of Chemistry*, 2016. Vol. 15, № 6. P. 758–766.
- 291.** Ilton E.S., Bagus P.S. XPS determination of uranium oxidation states // *Surf. Interface Anal.* 2011. Vol. 43, № 13. P. 1549–1560.
- 292.** Madhavaram H., Buchanan P., Idriss H. Reactions of acetone on the surfaces of the oxides of uranium // *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 1997. Vol. 15, № 3. P. 1685–1691.
- 293.** Gupta S.K. et al. Oxidation state determination of uranium in various uranium oxides:



- Photoacoustic spectroscopy complimented by photoluminescence studies // *J. Mol. Struct.* Elsevier B.V., 2015. Vol. 1084. P. 89–94.
- 294.** Al-Salik Y., Al-Shankiti I., Idriss H. Core level spectroscopy of oxidized and reduced  $Ce_xU_{1-x}O_2$  materials // *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena.* 2014. Vol. 194. P. 66–73.
- 295.** Moulder J.F. et al. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data // *Surface and Interface Analysis* / ed. Chastain J. Perkin-Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992. 261 p.
- 296.** Naumkin A. et al. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. NIST Standard Reference Database 20, Version 4.1 [Electronic resource]. 2012. URL: <https://srdata.nist.gov/xps/>.
- 297.** Ilton E.S. et al. Influence of dynamical conditions on the reduction of  $U^{VI}$  at the magnetite-solution interface // *Environ. Sci. Technol.* 2010. Vol. 44, № 1. P. 170–176.
- 298.** Ilton E.S., Boily J.F., Bagus P.S. Beam induced reduction of U(VI) during X-ray photoelectron spectroscopy: The utility of the U4f satellite structure for identifying uranium oxidation states in mixed valence uranium oxides // *Surf. Sci.* 2007. Vol. 601, № 4. P. 908–916.
- 299.** Schindler M. et al. XPS spectra of uranyl minerals and synthetic uranyl compounds. I: The U 4f spectrum // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. Vol. 73, № 9. P. 2471–2487.
- 300.** Allen G.C., Holmes N.R. Surface characterisation of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -, and  $\delta$ - $UO_3$  using X-ray photoelectron spectroscopy // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* The Royal Society of Chemistry, 1987. № 12. P. 3009–3015.
- 301.** Bera S. et al. Oxidation state of uranium: an XPS study of alkali and alkaline earth uranates // *J. Nucl. Mater.* 1998. Vol. 255, № 1. P. 26–33.
- 302.** Mercier-Bion F. et al. X-ray photoreduction of U(VI)-bearing compounds // *Surf. Interface Anal.* John Wiley & Sons, Ltd., 2011. Vol. 43, № 4. P. 777–783.
- 303.** Li Y. et al. Photocatalysis with visible-light-active uranyl complexes // *Sci. China Chem.* 2013. Vol. 56, № 12. P. 1671–1681.
- 304.** Kong J.H., Kim Y.K. Photoemission study on the adsorption of ethanol on chemically modified  $TiO_2$  (001) surfaces // *Bull. Korean Chem. Soc.* 2011. Vol. 32, № 8. P. 2531–2536.
- 305.** Kolobov N.S. et al. UV-LED photocatalytic oxidation of carbon monoxide over  $TiO_2$  supported with noble metal nanoparticles // *Chem. Eng. J.* Elsevier B.V., 2017. Vol. 314. P. 600–611.