

**УДК 544.522.122**

## **ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В СИСТЕМЕ БЕНТОНИТ-АРАГОНИТ-ВОДА**

*Коханенко Е.В., Кляшторная О.С., Першина Е.Д., Брановицкая Т.Ю.*

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского, Симферополь, Украина  
E-mail: kohanenko.ev@mail.ru*

Установлено влияние алюмосиликатов на фотокаталитическую активность реакций распада пероксида водорода. Протон, образующейся при гидролитических реакциях, стабилизирует пероксид водорода в исследуемых системах, что связано с генерацией активных форм кислорода в водных суспензиях алюмосиликатов.

**Ключевые слова:** алюмосиликат, суспензия, протонная проводимость, редокс-процессы, фотохимические процессы.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Известно, что наибольшей фотокаталитической активностью обладают образцы диоксида титана ( $\text{TiO}_2$ ) с кристаллической модификацией анатаза, не содержащие большого числа примесей. Приготовление активного  $\text{TiO}_2$  является предметом опыта, не имеющего до настоящего времени четкой теоретической базы, определяющей структурные особенности формирования центров фотохимической активности [1]. Но изучены механизмы формирования окислителей на поверхности рутила, у которого электрон находится на атоме металла поверхности, а электронная вакансия локализуется на решетчатом поверхностном кислороде рутила, образуя ион-радикал  $\text{O}^\cdot$ . Реакционная способность такого электрона и электронной вакансии характеризуется следующими величинами:  $E_e \sim -0,1\text{В}$ ,  $E_{ев} \sim +3\text{В}$  по нормальному водородному электроду [2].

Обнаружена фотохимическая активность в реакциях окисления ряда природных минералов на основе оксидов кремния [3], структурные особенности которых подробно изучены, но фактически отсутствуют сведения о механизмах фотохимического формирования окислителей на поверхности. Известно, что большинство из них имеет слоистую структуру различного типа, в которой активные атомы кислорода каждого из слоев обращены навстречу друг другу. Общий отрицательный заряд этих слоев компенсируется положительным зарядом катионного слоя, возникающим при вхождении его в структуру. Связь между слоями носит полярный характер. Энергия связи слабая внутри слоев и уменьшается в межпакетном пространстве, образованном за счет действия ван-дер-ваальсовых сил. Анионное замещение влияет на структурные особенности материалов, приводит к появлению боковых дислокаций, искажению анионной кислородной сетки [4] и повышению вероятности реакций поликонденсации

в такой системе. Выделившиеся при поликонденсации гидроксилы обычно остаются в структуре в виде цеолитной или кристаллизационной воды.

Данные факты послужили основой для постановки задачи данного исследования – изучение влияния анионного замещения природных бентонитов, содержащих глинозем ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), кремнезем ( $\text{SiO}_2$ ), основные катионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  и арагонитов, содержащих  $\text{TiO}_2$ , на их фотохимическую активность в реакциях окисления.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Объектами исследования были: природные бентониты Дашуковского месторождения и арагониты крымского происхождения состава  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{MgO}/\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub> и анионзамещенные композиты на их основе состава:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}/\text{MgO}/\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{PO}$ )<sub>4</sub>.

Изучение фотохимической окислительной активности природных минералов и композитов на их основе осуществлялось следующими методами: газовольметрическим [5], фотоколориметрическим на фотоколориметре КФК-4, в кювете с длиной 5 мм с использованием зеленого светофильтра, потенциометрические [6] исследования проводились для 0,5% и 1% водных суспензиях природного и фосфатированного алюмосиликатов в 3% водном растворе перекиси водорода при УФ-облучении (длина волны 390 нм) и в режиме полного отсутствия света. Суммарное время экспозиции при УФ- облучении варьировалось от 3 до 35 мин. Отбор проб для кинетического контроля осуществлялся через каждые 5 мин. Потенциометрические измерения проводили на иономере И-160.1МП, с использованием стеклянного и платинового рабочего электрода с хлорсеребряным электродом сравнения. Ошибка измерения фотоколориметрического анализа составила  $\pm 0,5\%$ , потенциометрии:  $\pm 0,02\%$ . Индикатором реакции окисления служил 1% раствор красителя малахитового зеленого в 0,5% и 1% водные суспензии исходных и модифицированных образцов. В качестве эталонных систем использовались водные растворы красителя и суспензии материалов, не содержащие перекиси водорода, в режиме отсутствия света.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты кинетики распада водных растворов пероксида водорода в присутствии природного и фосфатированного бентонита при УФ-облучении и в темновой фазе представлены на Рис. 1. Обнаружено значительное снижение скорости распада пероксида водорода в присутствии фосфатированного алюмосиликата, что связано в первую очередь с избыточной концентрации протонов (рН раствора 2,4), которые могут участвовать в стабилизации ион-радикальных форм молекулярного адсорбированного и растворенного кислорода. Их образование обусловлено стабилизацией молекул  $\text{O}_2$  на координационно ненасыщенных катионах в степенях окисления более низких, чем основное их значение на поверхности или в объеме раствора. Процесс адсорбции сопровождается в этом случае переносом электрона от центра с избыточной электронной плотностью на молекулу кислорода. Эти формы неустойчивы и легко разрушаются, реокисляя поверхность минерала, а в присутствии воды генерируют

собственные окислители, что и вызывает некоторую задержку распада пероксида водорода.

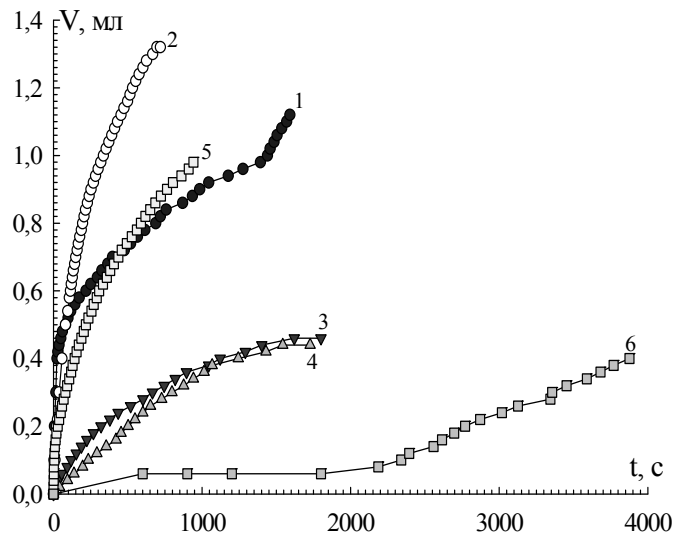


Рис. 1. Разложение 3% раствора  $H_2O_2$  под действием УФ лучей: 1 - природный алюмосиликат  $C = 0,5\%$ ; 2 - природный алюмосиликат  $C = 1\%$ ; 3 - фосфатированный алюмосиликат  $C = 0,5\%$ ; 4 - фосфатированный алюмосиликат  $C = 1\%$ ; 5 - разложение  $H_2O_2$  под действием УФ лучей; 6 - разложение  $H_2O_2$  без доступа УФ лучей.

Результаты измерения кинетики окислительно-восстановительного потенциала (Eh) и водородного показателя (pH) в водных суспензиях природного и фосфатированного минерала подтвердили факт влияния протона на окислительно-восстановительные свойства суспензий. С повышением концентрации протонов окислительные свойства суспензий возрастают (окислительно-восстановительный потенциал снижается от 350 мВ до 90 мВ). Модифицированный фосфат-ионами композит обладает более высоким окислительным потенциалом относительно природного бентонита (рис. 2, 3). Повышение концентрации воды в суспензиях природного бентонита не приводит к изменению значений Eh потенциала, но снижает значение pH на 0,5 единиц без изменения времени наступления динамического равновесия, что подтверждает образование протонов на льюисовских (силикатных) центрах бентонита в избытке воды. Разбавление суспензии модифицированного образца в 2 раза изменяет редокс потенциал на 50 мВ, и увеличивает время наступления динамического равновесия в 5 раз (с 2 мин. до 10 мин.), не изменяя значений pH, следовательно, в этом случае основным источником окислителей будет являться вода.

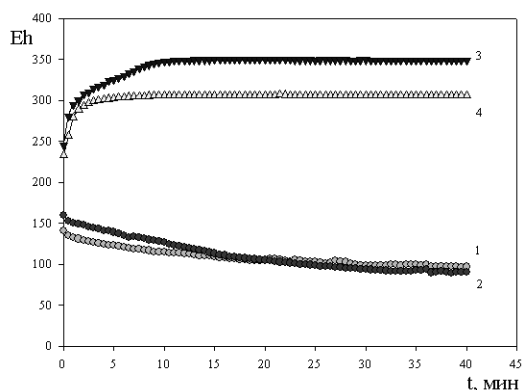


Рис. 2. Кинетика изменения Eh потенциала во времени для: 1 - 0,5% суспензии природного бентонита; 2 - 1% суспензии природного бентонита; 3 - 0,5% суспензия фосфатированного природного бентонита; 4 - 1% суспензия фосфатированного природного бентонита.

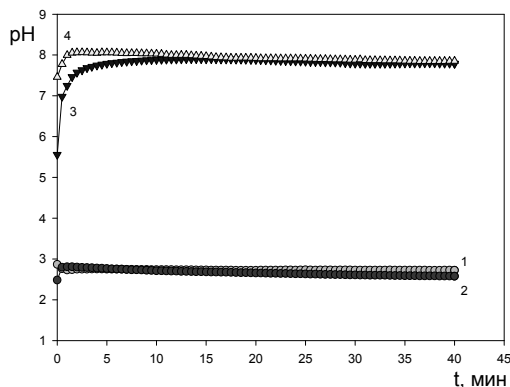


Рис. 3. Кинетика изменения pH потенциала во времени для: 1 - 0,5% суспензия фосфатированного природного бентонита; 2 - 1% суспензия фосфатированного природного бентонита; 3 - 0,5% суспензии природного бентонита; 4 - 1% суспензии природного бентонита.

Эффективность окислительного действия природного и модифицированного минералов, испытанная на обесцвечивании модельных растворов красителя малахитового зеленого — синтетического диаминотрифенилметанового красителя, показала что не смотря на низкий окислительный потенциал (95 мВ), наиболее эффективно обесцвечивали краситель суспензии природного бентонита, но при этом не было обнаружено разницы между УФ фазой и темновой, значения отличаются в пределах ошибки эксперимента. В суспензиях модифицированных минералов в присутствии пероксида водорода интенсивность окраски увеличивалась. Такое поведение связано с собственным редокс-потенциалом малахитового зеленого, который составляет 0,68 мВ. Увеличение разности редокс-потенциалов суспензии и красителя увеличивает степень обесцвечивания. Минимальная разница в суспензиях модифицированного бентонита, содержащего пероксид водорода. По данным кинетического анализа на 10 минуте происходит полный распад пероксида водорода в этой системе, что соответствует времени возрастания оптической плотности красителя. Малая чувствительность к УФ излучению связана с образованием гидроксоформ, образующих водородные связи, интенсивно поглощающие УФ – излучение [7].

## ВЫВОДЫ

1. Обнаружено, что при появлении воды в результате гидролитических процессов увеличивается количество носителей заряда, что сказывается на изменении электрических свойств суспензий бентонитов.

2. Экспериментально установлено, что модифицированный фосфат-ионами бентонит обладает более высоким окислительным потенциалом относительно природного бентонита.
3. Показано различие в окислительно-восстановительных свойствах суспензий природного и модифицированного бентонита, что обуславливает значительное снижение скорости распада пероксида водорода в присутствии модифицированного бентонита относительно природного образца.
4. Установлено, что увеличение разности в редокс-потенциалах суспензии и красителя увеличивает степень обесцвечивания.

#### Список литературы

1. Anatase TiO<sub>2</sub>: single crystals with a large percentage of reactive facets / G.Y. Hua, H.S. Cheng, Z.Q. Shi. [et al] // Letter ACS Chemical & Engineering News. – 2008. – Vol. 22, № 86. – P.638 – 641.
2. Савинов Е. Н. Фотокаталитические методы очистки воды и воздуха / Е. Н. Савинов // Соросовский обзорный журнал. – 2000. – Т. 6, № 11. – С. 52–56.
3. Мельников М.Я. Химия электронно-возбужденных интермедиатов (радикалы, ион-радикалы, возбужденные состояния координационных соединений). Матричные эффекты и молекулярная организация процессов / М.Я. Мельников, В.И. Пергушов, Ю.А. Вайнштейн // Вестн. Моск. ун-та. Серия Химия. – 2005. – Т. 46, № 3. – С. 169–200.
4. Лыгин В.И. Модели «жесткой» и «мягкой» поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнеземов / В.И. Лыгин // Рос. хим. ж.(Ж. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2002. – Т. 46, № 3. – С. 12–18.
5. Патент на винахід № 39623 Україна, МКИ G01F 22/00. Установка для виміру обсягу газу, що виділився. / Костик С.В., Алексашкін І.В., Першина К.Д., Ярошенко М.А.; заявитель и патентообладатель Таврический нац. ун. им. В.И. Вернадского. — № 2000116399; заявл. 13.11.2000; опубл. 15.06.2001, Бюл. №5.
6. Потенциометры постоянного тока измерительные. Методы и средства проверки. ДСТУ ГОСТ 8.478:2009 ГСИ. – [Чинний від 22-12-2009] – К. : Держспоживстандарт України, 2008. – 195 с. – (Національні стандарти України).
7. Робертс Дж. Основы органической химии / Дж. Робертс, М. Касерио. [Пер. с англ. под ред. А. Н. Несмеянова]. М. Мир, – 1978. – Т. 2. – 888 с.

**Коханенко Є.В. Фотохімічні ефекти у системі бентоніт-аргоніт-вода / Є.В. Коханенко, О.С. Кляшторна, К.Д. Першина, Т.Ю. Брановицька // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2010. – Т. 23 (62), № 3. – С. 250-254.**

Встановлено вплив алюмосилікатів на фотокаталітичну активність реакції розпаду пероксиду водню. В досліджуваних системах протон, який утворюється при гідролітичних реакціях, стабілізує пероксид водню, що пов'язано з генерацією активних форм кисню у водних суспензіях алюмосилікатів.

**Ключові слова:** алюмосилікат, суспензія, протонна провідність, редокс-процеси, фотохімічні процеси.

**Kokhanenko E.V. Photochemical effects in the system of bentonite-arhonorit-water / E.V. Kokhanenko, O.S. Klyashtornaya, K.D. Pershina, T.Yu. Branovitskaya // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2010. – Vol. 23 (62), No. 3. – P. 250-254.**

Influence of the aluminum silicates photocatalysts activity to the destruction of the hydrogen peroxide was found. Proton got from hydrolytic reactions and stabilized the hydrogen peroxide in the investigated system due the active forms of oxygen, which generated in the water suspensions of aluminum silicates.

**Keywords:** aluminum silicate, suspension, proton conductivity, redox processes, photochemical processes.

*Поступила в редакцію 27.09.2010 г.*