Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. А. НИКОЛАЕВ и И. Н. БАРЩЕВСКИЙ

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕНСИБИЛИЗАТОРОВ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 26 VI 1954)

Катализаторы, действующие в реакциях, вызываемых светом, способны ускорять как процессы, в которых световая энергия аккумулируется, повышая химический потенциал вещества, так и процессы, в которых энергия света служит лишь для преодоления активационного барьера реакции.

Классическим примером фотокатализатора первого типа является хлорофилл, причисляемый обычно к фотосенсибилизаторам (1). А. А. Красновский исследовал свойства катализаторов второго типа (окись цинка, двуокись титана) в реакциях образования лейкоформ и выцветания красителей (3). А. Н. Теренин (2) предложил схему фотокаталитического действия окиси цинка, существенной чертой которой является допущение о переводе электронов окиси цинка в зону проводимости в результате поглощения света. Далее, в молекуле красителя, как следствие ее фотовозбуждения создается вакантный уровень, на который и переходит электрон окиси цинка. Затем происходит присоединение протона и образование лейкоформы; донором протонов могут служить различные вещества: формальдегид, глюкоза и т. п.

Е. К. Пуцейко и А. Н. Теренин, изучая фотопроводимость красителей, нанесенных на окись цинка, обнаружили внутренний фотоэффект (4). А. А. Красновский и Р. Н. Гуревич установили, что окись цинка является фотосенсибилизатором образования перекисных соединений при окислении льняного масла (5). По данным В. И. Веселовского, ультрафиолетовое излучение возбуждает каталитическое действие электрода $Fe \cdot Fe_2O_3$ в реакции разложения перекиси водорода (6). А. Н. Теренин и А. А. Красновский (7), а также А. А. Красновский и Р. Н. Гуревич (8), А. А. Красновский, Г. П. Брин (9) высказали мнение, что в процессах фотокатализатора акты восприятия и отдачи электронов могут быть связаны с различными типами активных центров. Авторы допускают возможность превращения части поглощенного кванта света в вибрационную энергию решетки и частичного использования его для преодоления активационного барьера фотокаталитической реакции.

Цель нашего исследования заключалась в выяснении природы активных центров на поверхности окиси цинка; весь процесс, таким образом, рассматривался с позиций катализа. С этой точки зрения очень важно выяснить, имеют ли значение для фотокаталитического эффекта электронные уровни примесей, каковы особенности отравления фотокатализаторов и, наконец, в каком отношении находятся «центры катализа» к «центрам люминесценции». Методика работы была описана нами в статьях (10).

Наиболее существенные результаты наших исследований сводятся к следующему.

1. Чистая окись цинка, свободная от примесей тяжелых металлов, не является фотокатализатором и не ускоряет заметно процесса восста-

новления красителя формальдегидом на свету (видимая часть спектра). Исследованная нами красная разновидность окиси цинка и в чистом виде обладает слабой активностью.

2. Окись цинка, содержащая примесь ионов тяжелых металлов, является активным фотокатализатором. Активирующее действие ионов тяжелых металлов убывает в следующей последовательности: $Bi''' > Pb''' > Tl''' > Cu'' > Mn''$, т. е. в порядке убывания их радиусов. Количество указанных активаторов в приготовленных нами образцах окиси цинка составляло от 0,1 до 0,001%.

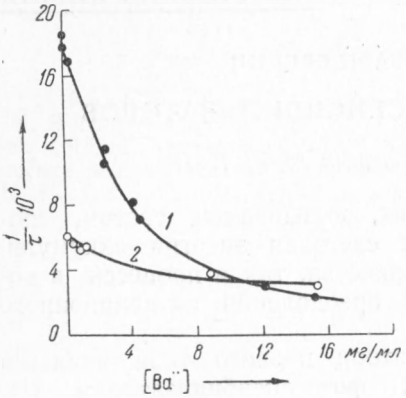


Рис. 1. Зависимость активности окиси цинка, активированной ионами свинца (*1*), и окиси цинка, активированной ионами меди (*2*), от концентрации ионов бария

3. Активность, отнесенная к 1 атому активатора (удельная активность), возрастает с уменьшением концентрации активатора *. Это возрастание делается особенно резким в области малых концентраций активатора. Таким образом, сближение ионов активатора понижает эффективность каждого из них (см. рис. 1 и 2).

4. Характер люминесценции фотокатализатора в ультрафиолете также изменяется по мере уменьшения концентрации активатора. Образцы, содержащие очень малые количества иона активатора люминесцируют красным светом. Повышение концентрации активатора вызывает появление зеленой люминесценции. Таким образом, зеленая люминесценция свойственна катализаторам, обладающим наименьшей удельной активностью.

5. Сероводород является каталитическим ядом для фотокатализаторов, содержащих свинец и медь. После обработки сероводородом указанных фотокатализаторов изменяется и характер люминесценции. Это изменение особенно отчетливо заметно у образцов, содержащих малые количества активатора. Характерное для них красное люминесцентное излучение сменяется после отравления зеленым. Ионы кальция, бария, свинца или меди также являются ядами для активированной окиси цинка. Особенно интересно, что ионы свинца, введенные в решетку окиси цинка, играют роль сильнейшего активатора, в то время как те же ионы, введенные в раствор, где происходит реакция, полностью уничтожают каталитическую активность. С другой стороны, адсорбция нитрат- и нитрит-иона гасит люминесценцию активированной окиси цинка и вместе с тем отравляет фотокатализатор.

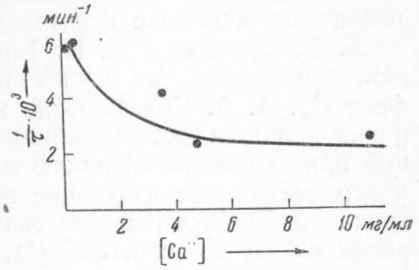


Рис. 2. Зависимость активности окиси цинка, активированной ионами меди, от концентрации ионов кальция

Отравляющее действие ионов тяжелых металлов безусловно связано с их адсорбцией на поверхности окиси цинка. Следует отметить, что активированная окись цинка обладает по отношению к этим ионам большей адсорбционной способностью, чем чистая.

6. Зависимость количества красителя, адсорбированного окисью цинка, от концентрации красителя в растворе удовлетворительно выражается

* Мерой активности является обратная величина времени обесцвечивания определенного объема раствора красителя известной концентрации.

адсорбционной изотермой типа Лэнгмюра. Такой же вид имеет и кинетическая кривая, т. е. кривая зависимости средней скорости реакции от концентрации красителя. Значения адсорбционного коэффициента метиленовой сини, определенные из изотермы адсорбции и из кинетической кривой, удовлетворительно совпадают. Это дает основание утверждать, что реакция проходит в адсорбированном слое на поверхности окиси цинка.

Формальдегид адсорбируется сильнее, чем краситель. При избытке формальдегида реакция немного замедляется. Измерения показали, что формальдегид вытесняет краситель с поверхности окиси цинка.

7. Каталитическая активность образцов окиси цинка, активированных свинцом, уменьшается при прокаливании образцов. Так, 2-часовое прокаливание при 600° уменьшает активность на 50%, прокаливание при 800° понижает активность на 90%. К таким же результатам приводит и энергичное механическое воздействие на фотокатализатор. Сжатие образцов при давлении 4000 кГ/см² снижает активность на 50%, давление в 10 000 кГ/см² вызывает падение активности на 80%.

Термообработка и механические воздействия изменяют характер люминесценции. У исследованных образцов окиси цинка, содержащих свинец и медь в малых концентрациях, красная люминесценция сменилась после указанных воздействий зеленой.

8. Окись цинка в описанном случае фотокатализа является высокоспецифичным фотокатализатором. Результаты испытания других полупроводников: окиси титана, окиси кадмия, окиси и закиси меди и окиси свинца показали, что ни одно из этих веществ не обнаруживает фотокаталитического действия. Однако в качестве донора водорода можно вместо формальдегида с успехом применять глицерин или янтарную кислоту.

Выводы. На основании данных в пп. 1 и 2, можно сделать заключение, что ионы тяжелых металлов входят в состав активного центра фотокатализатора, создавая специфическое распределение энергетических уровней (ср. 5). Это предположение подтверждается и резко выраженной зависимостью удельной активности от содержания активатора (п. 3) и отравлением катализатора теми веществами, которые дают с ионами активатора прочные соединения (сероводород, п. 5).

Несомненно, имеется параллелизм между повышением каталитической активности фотокатализатора и смещением длины волны люминесцентного излучения в красную сторону. Все факты, вызывающие изменение цвета люминесценции из красного в зеленый (нагревание до 600—800°, механическая обработка), понижают каталитическую активность. Отсюда следует, что активные центры представляют собой относительно лабильные образования, в которых нарушена регулярная, равновесная структура кристалла. Внедрение ионов активатора деформирует решетку тем сильнее, чем больше радиус иона; отсюда естественная последовательность наблюдавшегося нами активирующего действия (п. 2).

Эффект отравления фотокатализаторов ионами кальция и бария не сопровождается изменением характера люминесценции (п. 5). С другой стороны, нитрат и нитрит-ионы являются и ядами и гасителями. Это обстоятельство показывает, что активный центр фотокатализатора должен иметь двойственное строение: в его состав должны входить участки, в которых сосредотачивается процесс высвечивания (ионы активатора), и участки иной природы, необходимые для катализа, но не имеющие прямого отношения к люминесценции.

Возможно, что зона вокруг иона активатора, обладающего избытком ионов противоположного знака, играет известную роль в каталитическом процессе.

Поразительна крайняя лабильность активных центров; повидимому, лишь очень неустойчивые взаимные расположения структурных элемен-

тов этого центра обусловливают каталитическое действие. Возможно, что характерной чертой такого действия является частичное использование «блуждающей» энергии для преодоления активационного барьера катализируемой реакции.

Что касается природы отдельных участков на поверхности активированной окиси цинка, то здесь следует ограничиться лишь осторожными предположениями. Можно думать, что на поверхности фотокатализатора имеется по крайней мере три вида участков: собственно решетка окиси (регулярная); места, где находятся ионы активатора, и зоны, окружающие места этих дефектов.

Несмотря на всю сложность фотокаталитических процессов, в них более ясно, чем в обычном гетерогенном катализе, обрисовываются взаимоотношения активного центра и основной массы катализатора, «питающей» центр энергией возбуждения. Если фотокатализатор черпает энергию из того потока света, который падает на его поверхность, и пути странствования этой энергии в кристалле бесструктурны, то, очевидно, можно себе представить случай, когда источником энергии будет не свет, а какая-либо химическая реакция, а пути перехода энергии возбуждения можно будет сопоставить с определенной совокупностью возбуждаемых связей («проводниковые пути»). Такого рода сопряжения, повидимому, играют большую роль в жизни организмов и в то же время представляют собой один из наименее изученных аспектов науки о катализе.

Московский институт инженеров железнодорожного транспорта им. И. В. Сталина

Поступило 15 III 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. Рабинович, Фотосинтез, 1, ИЛ, 1951, стр. 61. [2] А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, Изд. АН СССР, 1947, стр. 217 и 302. [3] А. А. Красновский, Дисс., МХТИ, 1940. [4] Е. К. Пуцейко, А. Н. Теренин, ЖФХ, 23, 676 (1949). [5] А. А. Красновский, Р. Н. Гуревич, ДАН, 74, № 3, 569 (1950). [6] В. И. Веселовский, ЖФХ, 23, 1095 (1949). [7] А. Н. Теренин, А. А. Красновский, Усп. физ. наук, 37, 65 (1949). [8] А. А. Красновский, Р. Н. Гуревич, ДАН, 75, 715 (1950). [9] А. А. Красновский, Г. П. Брин, ДАН, 53, 447 (1946). [10] Л. А. Николаев, И. Н. Барщевский, ЖФХ, 28, № 2, 265, 271 (1954).