

И.В. Соколова, О.Н. Чайковская

# **ФОТОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ**



**ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

**И.В. Соколова, О.Н. Чайковская**

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ  
ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ**

Томск  
Издательский Дом Томского государственного университета  
2016

**УДК 535.37:539.19:541.14**

**ББК 24.5**

**С59**

**Соколова И.В., Чайковская О.Н.**

**С59** Фотохимические методы для решения природоохранных задач. – Томск : Издательский Дом ТГУ, 2016. – 90 с.

ISBN 978-5-94621-593-0

В монографии рассмотрено применение фотохимических методов для решения природоохранных задач, экологических проблем гидросферы, фоторазложения органических экотоксикантов в водных средах, на поверхности и в газовой фазе.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов и студентов, специализирующихся в области фотохимии, спектроскопии, экологической химии и охраны окружающей среды.

**УДК 535.37:539.19:541.14**

**ББК 24.5**

**Рецензенты:**

член-корреспондент РАН, профессор *Л.И. Инишева*;  
профессор *Л.В. Горчаков*

*Монография подготовлена при финансовой поддержке Минобрнауки России (задание № 2014/223 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России, код проекта 1766)*

ISBN 978-5-94621-593-0

© Томский государственный университет, 2016

© И.В. Соколова, О.Н. Чайковская, 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение .....</b>	<b>4</b>
Природа и свойства электронно-возбужденных состояний .....	8
Фотолиз .....	17
Источники света .....	24
Ультрафиолетовые технологии для решения природоохранных задач .....	32
Метод обработки воды УФ-излучением .....	34
Применение УФ-технологий в задачах обеззараживания и очистки воздуха .....	36
Применение УФ-излучения в технологиях очистки сред .....	39
Фотокатализ .....	41
Типы фотореакторов .....	48
Фотохимические иммерсионные реакторы .....	50
Проточные реакторы .....	52
Фотохимические реакторы, работающие по принципу падающей пленки .....	54
Низкотемпературные иммерсионные фотохимические реакторы .....	57
Применение фотореакторов к решению различных прикладных задач .....	59
Применение фотореакторов для решения задач, связанных с загрязнением окружающей среды .....	63
Особенности процессов фотодегradации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при действии излучения KгСl-эксилампы .....	70
Исследование процессов фотодегradации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с добавлением перекиси водорода .....	77
Создание солнечных ячеек .....	81
<b>Заключение .....</b>	<b>88</b>

Человеческая деятельность резким и радикальным образом изменяет течение естественных процессов и преобразует то, что мы называем законами природы.

*В.И. Вернадский*

...больше света!

*Иоганн Вольфганг фон Гёте*

## ВВЕДЕНИЕ

Современная фотохимия представляет собой быстро развивающуюся область физической химии. Фотохимия – это химия возбужденных частиц, и её предметом является изучение различных превращений возбужденной частицы: химические реакции либо излучательный или безызлучательный распад. Фотохимические процессы имеют огромное значение для жизни на Земле. И человек использует фотоактивацию светом в различных областях химии и физики: от создания новых сложных соединений и различных супрамолекулярных систем до накопления солнечной энергии. Элементарные процессы в возбужденных состояниях, химические реакции, диссоциация, изомеризация при воздействии естественных и искусственных источников возбуждения, а также излучение света электронно-возбужденными молекулами составляют основное содержание фотохимии. Исследуются кинетика фотохимических реакций и зависимость квантовых выходов фото процессов от различных условий, перенос энергии электронного возбуждения, сенсibilизированные фотопревращения. С использованием современных методов квантовой химии исследуются проблемы связи строения молекул с реакционной способностью возбужденных состояний. Изучаются лазерно-индуцированная флуоресценция и низкотемпературный фотолиз. Проводятся идентификация и количественное определение промежуточных про-

дуктов фотохимических реакций. Разрабатываются новые типы сенсibilizаторов для фототехнологических и фотомедицинских задач, а также процессы эффективного фоторазложения веществ, загрязняющих окружающую среду.

Фотохимия является частью химии высоких энергий – области науки, которая объединяет радиационную химию, фотохимию и плазмохимию. Важным для химии высоких энергий является то, что в систему вводится энергия, превышающая тепловую. В результате появляются термодинамически неравновесные концентрации высокоактивных интермедиатов – электронов, радикалов, ионов и возбужденных молекул. Экспериментальные методы, используемые в этих дисциплинах, позволяют выявлять структуру этих интермедиатов, изучать кинетику и устанавливать механизмы процессов с их участием.

К фотохимии очень близко подходит и фотофизика, фактически фотохимия и фотофизика представляют собой взаимопроникающие науки, в которых используются похожие методики, подходы и оборудование. Происходит постоянное совершенствование техники фотохимических и фотофизических исследований.

Вовлечение в производственную сферу огромного количества природных ресурсов, синтез новых материалов и веществ, неуклонный рост количества и объемов выпускаемой продукции привели к появлению глобальной проблемы, связанной с утилизацией и захоронением отходов производства и потребления. Загрязнению подвергаются атмосфера, гидросфера и литосфера Земли. Атмосфера – гигантский открытый безстеночный реактор, где при разных локальных температурах и общем давлении, различных концентрациях веществ и интенсивностях облучения с разными длинами волн протекают сотни фотохимических и темновых, газо- и жидкофазных, гомо- и гетерогенных реакций с участием всех типов частиц. Гидроксильные радикалы преобладают в химии тропосферы так же, как атомы кислорода и озона – в химии стратосферы.

Кроме того, фотохимические процессы происходят и в поверхностных водах, и в литосфере в верхних слоях почв. Антропогенное давление на природу уже приводит к необратимым последствиям. В результате человеческой деятельности в окружающую среду попадает много типов загрязнителей. Химия загрязненных атмосфер городов по необходимости включает фотохимические процессы. Характерными загрязнителями, присутствующими в фотохимическом (или лос-анджелесском) смоге, являются озон и диоксид азота в сочетании со множеством органических соединений. Концентрации  $O_3$  и  $NO_2$  бывают столь велики, что озон легко чувствуется по запаху, а большое скопление аэрозольных частиц вызывает появление бурой дымки в воздухе. Загрязнение приводит к таким последствиям, как деструкция материалов, например резины, подавление растительности, уменьшение видимости и рост респираторных заболеваний. Наиболее очевидным, сразу проявляющимся следствием фотохимического смога является раздражение глаз, вызываемое такими соединениями как формальдегид, акролеин и пероксиацетилнитрат.

Поверхность твердых и внутренний объем жидко-капельных аэрозолей также могут служить ареной различного рода темновых и фотостимулированных химических реакций, скорости которых во многом определяются каталитическими свойствами поверхности и образующих частицы компонентов. В составе аэрозолей обнаружены многие токсичные примеси: соединения тяжелых металлов, канцерогенные полиядерные ароматические углеводороды, полихлорированные соединения различных классов – пестициды, бифенилы, дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны. Наибольшие количества многих из этих токсикантов содержатся в самых мелких фракциях аэрозолей, способных проникать глубоко в дыхательный тракт и, далее, в кровеносную систему.

Широкое использование пестицидов и гербицидов в сельском хозяйстве в течение прошлых нескольких десятилетий привело к значительному увеличению числа устойчивых органических со-

единений в природной воде и почве. Появилась необходимость в пересмотре старых и разработке новых технологий, направленных на сбережение ресурсов и охрану окружающей среды. Экспериментальное изучение вышеперечисленных процессов в окружающей среде связано с большими трудностями, для преодоления которых создаются фотореакторы и другие специальные реакторы, а также разрабатываются новые фотохимические методы для решения возникающих проблем.



## ПРИРОДА И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ

Фотохимические реакции вызываются поглощением видимого или ультрафиолетового (УФ) света. Возможно поглощение и в инфракрасной (ИК) области. При поглощении кванта света прежде всего изменяются распределение и энергетические состояния электронов в молекуле [1]. Энергии высшего занятого и низшего свободного электронных уровней в молекуле обычно настолько сильно отличаются, что вызвать возбуждение термически нельзя. Согласно фотохимическому закону Гротгуса (1817) и Дрепера (1843) фотохимические превращения вызывает лишь поглощенный веществом свет. Этот закон определяет необходимое, но недостаточное для протекания фотохимической реакции условие. Требуется сформулировать ещё два закона [2]:

– Закон Вант-Гоффа (1904). Количество превратившегося в фотохимической реакции вещества пропорционально количеству поглощенной энергии света.

– Закон Штарка–Эйнштейна (закон фотохимической эквивалентности) (1912). Каждый поглощенный квант света в первичном акте вызывает активацию только одной молекулы.

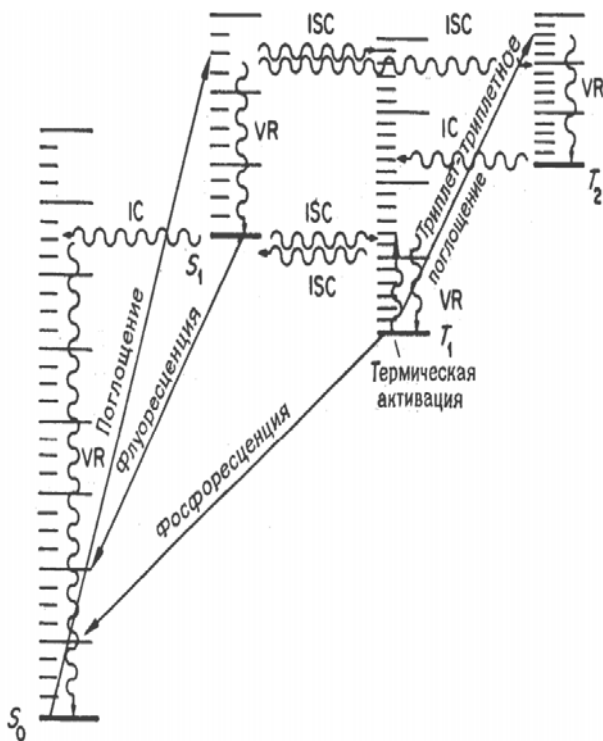
Для планирования фотохимических экспериментов необходимо знать области поглощения (максимумы поглощения) и молярные коэффициенты экстинкции соответствующих веществ, чтобы можно было выбрать подходящие источники излучения, материал реактора, фильтр, растворитель и т.д. Протекание фотохимических реакций зависит и от типа реакционноспособного возбужденного состояния молекулы. Поэтому при выяснении механизмов фотохимических реакций прежде всего следует установить, протекают они через синглетное или через триплетное состояние. Электронно-возбужденные состояния содержат два неспаренных электрона

на различных орбиталях, причем спины этих электронов могут быть одинаковы (параллельны) или различны (антипараллельны). Такие состояния будут соответственно триплетными и синглетными и будут отличаться друг от друга, имея различные физические и химические свойства.

Первоначально образованные при поглощении фотона возбужденные состояния почти всегда являются синглетными, поскольку практически все молекулы, встречающиеся, по крайней мере, в органической химии, имеют синглетное основное состояние (т.е. состояние с полностью спаренными электронами), а правила отбора требуют строгого сохранения спина при процессах поглощения. Полосы синглет-триплетного поглощения в спектрах поглощения некоторых соединений можно зарегистрировать на чувствительных спектрофотометрах. Эти полосы обычно усиливаются в присутствии парамагнитных частиц, таких, как молекулярный кислород, или при наличии тяжелых атомов, но в основном они намного слабее полос синглет-синглетного поглощения. То, что синглет-триплетные переходы вообще происходят, обусловлено спин-орбитальным взаимодействием. Влияние спин-орбитального взаимодействия проявляется в примешивании небольшого количества состояний синглетного характера к триплетным состояниям, и наоборот, так что в этом случае уже не будет существовать «чисто» синглетных и триплетных состояний.

Согласно правилу Гунда [3], триплетные уровни лежат ниже, чем соответствующие им синглетные уровни. Излучательный переход между состояниями разной мультиплетности называется фосфоресценцией. Молекулы в триплетном состоянии в твердых растворах имеют большое время жизни, но в жидких растворах легко теряют свою энергию в различных безызлучательных процессах. Они могут дезактивироваться молекулами с неспаренными электронами, например кислородом, или в столкновениях с другими окружающими молекулами. Поэтому фосфоресценция в жидких растворах при комнатной температуре наблюдается чрезвы-

чайно редко. Как правило, флуоресценцию наблюдают в жестких средах или при пониженных температурах. Синглет-триплетное поглощение, как отмечено выше, очень слабо, поэтому заселение триплетного уровня происходит не через прямое поглощение света в полосе синглет-триплетного перехода, а путем интеркомбинационной конверсии через синглетное состояние (рис. 1).



**Рис. 1.** Диаграмма Яблонского, показывающая излучательные и безызлучательные переходы в молекулах (VR – колебательная релаксация; IC – внутренняя конверсия; ISC – интеркомбинационная конверсия)

Важное значение для установления механизма имеет не только мультиплетность, но и орбитальная природа возбужденного состо-

яния [4]. Если состояния  $S_1$  и  $T_1$  молекулы имеют сходные электронные распределения, то можно ожидать, что они будут обладать близкой химической активностью. Однако синглет-триплетное расщепление, т.е. разность энергий синглета и соответствующего триплета, и отражает различие электронных распределений.

Таким образом, в состояниях  $(n, \pi^*)$ , в которых синглет-триплетное расщепление мало, распределения зарядов должны быть очень похожи. При этом оба состояния будут иметь сходные фотохимические свойства. Напротив, в случае большого синглет-триплетного расщепления, как, например, для состояния  $\pi, \pi^*$  бензола, следует ожидать различия в фотохимических свойствах синглетов и триплетов.

За энергию синглетного или триплетного возбужденных состояний ( $E_S$  или  $E_T$ ) обычно принимают разность энергий уровней  $v = 0$  возбужденного и соответствующего основного состояний. Поэтому спектроскопическими методами величину этих энергий определяют по положению 0,0-перехода. При наличии колебательной тонкой структуры легко провести измерения для состояний  $S_1$  и  $T_1$ , записывая спектры поглощения и (или) испускания, соответствующие переходам  $S_0 \rightarrow S_1$  и  $S_0 \rightarrow T_1$ . В отсутствие колебательной структуры энергии состояний грубо можно оценить из положения длинноволнового хвоста спектра поглощения, полученного при низкой температуре во избежание «горячих» полос.

Значительно сложнее определить энергии высших синглетов и триплетов. В этом случае нельзя использовать спектры испускания, поскольку молекулы обычно (если не наблюдается исключений) люминесцируют с нижних возбужденных состояний (правило Каша [5]). В переходах  $S_0 \rightarrow S_n$  тонкая структура, как правило, отсутствует и, кроме того, такие переходы сливаются с коротковолновым поглощением, соответствующим  $S_0 \rightarrow S_1$ . То же самое справедливо для высших триплетов. Однако для многих целей доста-

точно знать энергию только нижних возбужденных состояний, представляющих наибольший интерес для фотохимиков.

При увеличении полярности растворителя длина волны  $\lambda_{\max}$  спектра поглощения некоторых систем сдвигается в сторону больших длин волн (красный или батохромный сдвиг), а для других систем – в обратную сторону (голубой или гипсохромный сдвиг). Такие сдвиги дают информацию о природе переходов и позволяют оценить дипольные моменты возбужденных состояний. Это довольно трудная задача, и для правильной интерпретации необходимо учитывать взаимодействие растворенного вещества с растворителем (диполь–диполь, диполь–наведенный диполь, водородная связь), а также принцип Франка–Кондона [2, 6].

Этот принцип состоит в том, что электронные переходы являются настолько быстрыми ( $10^{-14}$ – $10^{-15}$  с) по сравнению с движением ядер в молекуле ( $10^{-12}$ – $10^{-13}$  с), что за время электронного перехода относительное расположение ядер и их кинетическая энергия практически не изменяются. Отсюда следует, что переход можно представить вертикальной линией, соединяющей различные поверхности потенциальной энергии, причем наиболее вероятным окажется переход на тот колебательный уровень, который имеет то же значение межъядерного расстояния в точке поворота колебаний. Только в том случае, если равновесные межъядерные расстояния в основном и возбужденных состояниях равны, наиболее интенсивным является переход 0–0.

В конденсированной фазе релаксация электронной и колебательной энергий возбужденных состояний является быстрым по сравнению с излучением процессом. Поэтому излучательный переход осуществляется с нулевого колебательного уровня самых нижних возбужденных состояний. Поскольку с увеличением энергии колебательные уровни сближаются вплоть до достижения континуума и, кроме того, в многоатомной молекуле кривая потенциальной энергии переходит в многомерную поверхность, то данному электронному переходу соответствует множество колебатель-

ных переходов, расположенных достаточно близко и перекрывающихся с образованием широкой полосы поглощения. Несмотря на это, общая форма полосы поглощения определяется принципом Франка-Кондона, ее огибающая называется огибающей Франка-Кондона.

Таким образом, принцип Франка-Кондона – «основной принцип внутримолекулярной энергетики» по А.Н. Теренину [7] – позволяет объяснить куполообразную форму полос электронного поглощения. Если учесть, что минимум потенциальной поверхности верхнего электронного состояния обычно находится при больших расстояниях, чем нижнего, то отсюда следует, что при электронном возбуждении верхнее состояние приобретает большой запас колебательной энергии [8]. Эта энергия приводит к неравновесным заселенностям колебательных уровней верхнего электронного состояния. Поэтому электронное возбуждение всегда сопровождается последующими процессами колебательной релаксации.

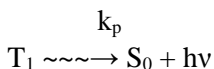
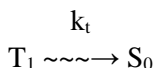
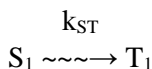
Рассмотрим теперь колебательную релаксацию и другие безызлучательные переходы более подробно. Если возбужденные состояния возникают не в результате (0–0) перехода, то в момент образования помимо энергии электронного возбуждения они получают также избыточную колебательную и вращательную энергию. Поскольку скорость спонтанного испускания пропорциональна кубу частоты перехода, то испускание в инфракрасной области в результате перехода между колебательными состояниями имеет малую вероятность.

В конденсированной среде избыточная колебательная энергия молекул быстро теряется при столкновениях с окружающими молекулами, приводя к колебательной релаксации.

При нормальных температурах процесс колебательной релаксации протекает за  $10^{-12}$ – $10^{-14}$  с. В случае возбужденных молекул, слабо обменивающихся колебательной энергией со средой, или в парах низкого давления может наблюдаться флуоресценция с колебательных уровней возбужденного синглетного состояния.

Внутренняя конверсия представляет собой разрешенный по спину безызлучательный переход между двумя состояниями одной мультиплетности. При этом переходы между верхними возбужденными состояниями являются очень быстрыми (константа скорости для этих процессов имеет величину порядка  $10^{11}$ – $10^{13}$  с<sup>-1</sup>) и являются причиной крайне редкого испускания из верхних состояний. Вследствие высокой плотности возбужденных состояний  $S_n$  ( $n > 1$ ) соответствующие поверхности потенциальной энергии расположены близко друг к другу или перекрываются, что заметно увеличивает скорость внутренней конверсии. Внутренняя конверсия  $S_1 \rightsquigarrow S_0$  происходит достаточно медленно, в том числе и из-за большой разницы в энергиях состояний  $S_0$  и  $S_1$ , и с ней может конкурировать флуоресценция.

Спин-орбитальное взаимодействие оказывает влияние на следующие интеркомбинационные процессы:



Увеличение спин-орбитального взаимодействия приводит к:

- 1) росту заселенности состояния  $T_1$  вследствие увеличения константы  $k_{ST}$ ;
- 2) росту выхода фосфоресценции по сравнению с выходом флуоресценции;
- 3) уменьшению времени жизни фосфоресценции.

Запрет интеркомбинационных переходов основан на предположении о том, что спиновый и орбитальный моменты валентных электронов не взаимодействуют друг с другом (квантуются раздельно). Это приближение выполняется для легких атомов и моле-

кул, содержащих такие атомы (например, атомы водорода и углерода). В действительности спиновый и орбитальный магнитные моменты электрона взаимодействуют, и эффективность этого взаимодействия можно охарактеризовать величиной константы спин-орбитального взаимодействия  $\zeta$ , которая возрастает с увеличением заряда ядра (эффект тяжелого атома).

Кроме того, величина спин-орбитального взаимодействия обратно пропорциональна величине синглет-триплетного расщепления. Спин-орбитальное взаимодействие проявляется уже в соединениях, содержащих такие гетероатомы, как O, N, S. Поскольку  $p$ -орбитали в этих соединениях локализованы на относительно тяжелых атомах и обладают повышенной по сравнению, например, с  $p$ -орбиталями электронной плотностью вблизи ядра, то процессы интеркомбинационной конверсии заметно облегчаются. Парамагнитные вещества, в частности кислород и закись азота, также существенно увеличивают спин-орбитальное взаимодействие и делают возможным при достаточно высоких их парциальных давлениях наблюдение спектров синглет-триплетного поглощения для некоторых веществ.

При фотовозбуждении в отличие от термической активации, заключающейся в молекулярных столкновениях, молекула, поглощая квант световой энергии в ИК-, видимом или УФ-диапазонах, переходит из основного в одно из электронно-возбужденных состояний. Энергии, при которых происходит такой переход, соответствуют интервалу длин волн от 100 до 1000 нм, или 120–1200 кДж/моль и вплоть до величин энергий, соответствующих их ионизации. Так, для молекул  $H_2$  и  $CH_4$  – это 15 и 13 эВ соответственно (1 эВ = 96,47 кДж/моль). Таким образом, в результате фотовозбуждения молекула получает на порядок больше энергии, чем при термической активации [9].

При поглощении кванта света увеличивается потенциальная энергия электронов в молекуле, а вращательно-колебательная энергия ядер может, вообще говоря, и не измениться. С другой



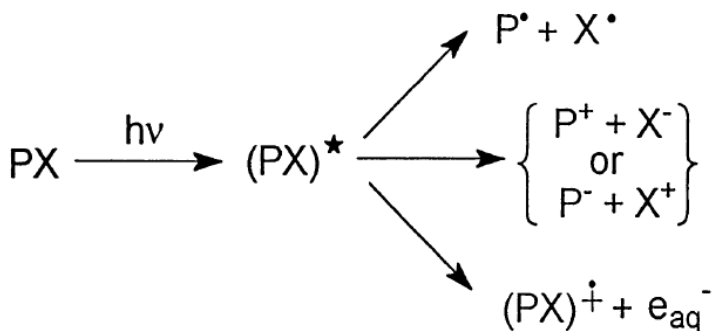
стороны, возбужденное состояние может оказаться разрыхляющим, т.е. не имеющим минимума потенциальной энергии, и потому неустойчивым, сразу же приводящим к разрыву связи. Кроме того, в электронно-возбужденной молекуле энергия связи часто оказывается более низкой, а равновесное межъядерное расстояние – более длинным, чем в основном состоянии. Все эти факторы способствуют повышению реакционной способности молекулы в электронно-возбужденном состоянии по сравнению с основным, поэтому фотохимические реакции часто позволяют получать вещества, которые невозможно получить при помощи методов темновой химии. Человек использует такие процессы в различных областях: от создания новых сложных соединений до накопления солнечной энергии.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Введение в фотохимию органических соединений / под ред. проф. Г.О. Беккера и проф. А.В. Ельцова. Л. : Химия, 1976. 384 с.
2. Экспериментальные методы химии высоких энергий : учеб. пособие / под общ. ред. М.Я. Мельникова. М. : Изд-во МГУ, 2009. 824 с.
3. Applied Photochemistry / eds by R.C. Evans, P. Douglas, H.D. Burrows. Springer Netherlands, 2013. 598 p.
4. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М. : Мир, 1978. 446 с.
5. Takao I. Fluorescence and Phosphorescence from Higher Excited States of Organic Molecules // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 4541–4568.
6. Imhof P., Kleinermanns K. Dispersed fluorescence spectra of chlorobenzene // Chem. Phys. 2001. Vol. 270. P. 227–236.
7. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л. : Наука, 1967. 616 с.
8. Наберухин Ю.И. Лекции по молекулярной спектроскопии. Новосибирск : НГУ, 1973. 293 с.
9. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М. : Экзамен, 2006. 415 с.

## ФОТОЛИЗ

Термин *фотолиз* используется в фотохимии двояко: с одной стороны – для обозначения процесса, при котором поглощение света приводит к разрыву химической связи. Продуктами фотолиза могут, молекулы и атомы (фотодиссоциация), свободные радикалы и ионы (фотоионизация). С другой стороны, под фотолизом понимается метод исследования фотопревращений. В этом случае различают прямой и сенсibilизированный фотолиз, а также импульсный. Некоторые возможные химические превращения при прямом фотолизе приведены на рис. 2.



**Рис. 2.** Возможные фотопревращения при прямом фотолизе [1]

При люминесцентных измерениях возникают ситуации, когда необходимо предупредить возможное фоторазложение (фотолиз) образца. В таком случае рекомендуется облучать анализируемый объект лишь в течение короткого периода времени, необходимого для измерения. Фотолиз можно также уменьшить путем подбора длины волны возбуждающего света и понижения его интенсивности в результате использования более узких щелей монохроматора или введения нейтрального оптического светофильтра [2].

Кроме *прямого фотоллиза* во многих случаях возможно протекание *сенсibilизированного фотоллиза*. Фотосенсibilизаторы – соединения, которые поглощают свет и переходят в возбужденное состояние, а затем переносят энергию возбуждения на другие молекулы или на кислород (с образованием синглетного кислорода).

Сенсibilизированный фотоллиз (сенсibilизированная реакция) имеет важное значение из-за высокой эффективности процессов переноса энергии и относительно большого времени жизни триплетных состояний. Приступая к изучению таких процессов, исследователь должен задать себе следующие вопросы [3]:

- Что представляют собой спектры поглощения донора и акцептора энергии?
- Какую энергию имеют триплетные уровни донора и акцептора энергии?
- Каков выход интеркомбинационной конверсии из состояния  $S_1$  в молекуле сенсibilизатора?
- Какие химические реакции могут претерпевать триплетные молекулы сенсibilизатора и акцептора?
- Могут ли продукты реакции поглощать свет или тушить триплетные состояния?

Очень важно знать спектры поглощения, так как желательно, чтобы весь возбуждающий свет или по крайней мере большая его часть поглощалась сенсibilизатором. Если же акцептор имеет значительное поглощение в той же области, что и сенсibilизатор, то может доминировать прямая фотохимическая реакция акцептора.

Информация о положении триплетных уровней донора и акцептора энергии имеет большое значение потому, что триплет-триплетный перенос идет с диффузионной константой скорости только тогда, когда триплетный уровень донора лежит выше триплетного уровня акцептора. Величину триплетной энергии можно найти по спектрам фосфоресценции, по спектрам поглощения (синглет-триплетный переход, усиленный влиянием возмущения), а также из закономерностей протекания фотосенсibilизирован-

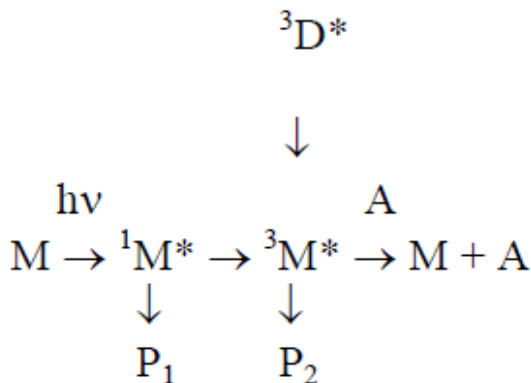
ных реакций. Необходимо также, чтобы у предполагаемого сенсibilизатора был велик выход триплетов.

Перечисленным требованиям хорошо удовлетворяют карбо-нильные соединения, имеющие высокий триплетный уровень, длинноволновую полосу поглощения и высокий выход триплетов. Данные по характеристикам триплетных сенсibilизаторов можно найти в работах [3–5].

Различают химическую и физическую сенсibilизацию [6]. Суть химической сенсibilизации заключается в том, что возбужденные молекулы сенсibilизатора вступают в химическую реакцию с каким-либо реагентом, например растворителем, образуя при этом активную промежуточную частицу (чаще всего радикал). Затем в результате термических реакций эта промежуточная частица приводит к образованию продуктов и регенерации сенсibilизатора, т.е. при химической сенсibilизации не происходит образования возбужденных молекул реагентов. Примером такого процесса может служить сенсibilизированное бензофеноном фотоокисление спиртов.

Физическая сенсibilизация – перенос электронной энергии от возбужденной молекулы сенсibilизатора (донора) к невозбужденным молекулам реагента (акцептора). Поскольку молекулы в состояниях  $S_1$  и  $T_1$  могут вступать в разные реакции, возникает необходимость преимущественного заселения того или иного состояния с использованием процессов переноса энергии (тушения возбужденных состояний), т.е. осуществления фотосенсibilизированных процессов. В частности, в случае протекания процесса по схеме, приведенной ниже, можно либо подавить образование продукта  $P_2$ , используя тушитель  $A$  с энергией триплетного состояния меньше, чем у  $^3M^*$ , или, наоборот, получить только этот продукт, используя фотосенсibilизатор  $D$  с большей энергией триплетного состояния.

Достаточно подробная сводка данных об энергиях синглетных и триплетных состояний соединений, используемых в качестве сенсibilизаторов, приведена в монографии [4].

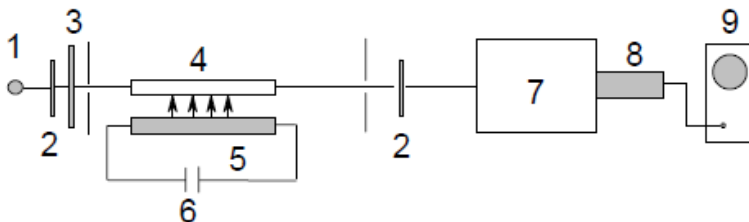


*Импульсный фотоллиз* является наиболее типичным методом проведения экспериментов с временным разрешением в фотохимии. Метод был первоначально разработан Дж. Портером в конце 1940-х гг. с целью идентификации промежуточных продуктов реакции в фотохимических системах. Стационарные концентрации промежуточных продуктов – атомов, радикалов или возбужденных соединений – обычно слишком малы для того, чтобы зарегистрировать их по спектрам поглощения. Однако при использовании импульсного источника света высокой интенсивности удастся получить концентрации короткоживущих промежуточных соединений, достаточные для спектроскопического наблюдения [7].

По спектру оптического поглощения можно следить за изменением концентрации промежуточного соединения в зависимости от времени и получать кинетические данные, например времена жизни радикалов. С помощью информации, полученной в экспериментах по импульсному фотоллизу и касающейся природы и химической активности промежуточных продуктов, устанавливаются механизмы фотохимических реакций. Возможности этого метода, с помощью которого можно регистрировать образование короткоживущих возбужденных состояний молекул, радикалов, ионрадикалов, ионов, комплексов и других нестабильных частиц, были высоко оценены и Дж. Портер получил Нобелевскую премию в

1967 г. В настоящее время импульсный фотолиз является основным и наиболее популярным методом изучения быстрых и сверхбыстрых фотохимических и фотофизических процессов. Он используется для исследования реакций в газовой фазе, в молекулярных пучках, растворах, замороженных средах и твердых полимерных пленках [6]. За 50 лет развития временное разрешение импульсного фотолиза увеличилось на 12 порядков: с миллисекунд до фемтосекунд.

Принципиальная схема импульсного фотолиза приведена на рис. 3. Конденсатор (6) заряжается до определенного напряжения, а затем разряжается через импульсную лампу (5), свет которой поглощается реакционной системой, находящейся в кювете (4). Образующиеся короткоживущие продукты регистрируются обычно спектральным методом, хотя могут использоваться и другие методы, например кондуктометрия, ЭПР. Для этого используется свет спектроскопической лампы (1). Свет, прошедший через кювету, регистрируется после прохождения через монохроматор (7) фотоумножителем (8), выход которого соединен с осциллографом (9).



**Рис. 3.** Принципиальная схема лампового импульсного фотолиза [8]:

1 – спектроскопическая лампа; 2 – линза; 3 – фильтр; 4 – кювета с образцом;  
5 – фотолитическая лампа; 6 – высоковольтный конденсатор; 7 – монохроматор;  
8 – фотоумножитель; 9 – осциллограф

Импульсный фотолиз с использованием импульсных ламп позволяет исследовать короткоживущие промежуточные продукты фотохимических процессов начиная с микросекундного диапазона.

Изучение промежуточных продуктов в наносекундной области проводится на установках импульсного фотолиза с использованием света лазеров.

Принципиальная схема лазерного импульсного фотолиза, работающего в наносекундной области, практически не отличается от лампового импульсного фотолиза. При использовании пикосекундных или более коротких лазерных импульсов для возбуждения реакционной системы принципиально меняется система регистрации короткоживущих продуктов. Световая вспышка, вызывающая возбуждение или фотолиз молекул исследуемого вещества, генерируется лазером с пассивной синхронизацией мод, оснащенный системой выделения одиночного импульса из цуга. Хотя пикосекундная импульсная спектроскопия опирается на методику двух вспышек – возбуждающей и зондирующей, – импульс зондирующего света обычно получается за счет преобразования части света возбуждающей вспышки, а необходимая короткая временная задержка легко достигается благодаря конечной скорости света. Зондирующий световой пучок направляется по варьируемому более длинному оптическому пути. Прорыв в фемтосекундную область впервые осуществлен с лазером непрерывного действия на красителе, когда удалось получить импульсы длительностью 0,1 пс, 100 фс. Дальнейшее развитие фемтосекундных лазеров связано с использованием нелинейных свойств среды, возникающих в поле мощного лазерного излучения [6].

Нелинейные свойства среды проявляются в том, что ее показатель преломления начинает зависеть от интенсивности излучения. Впервые эффекты нелинейных свойств среды использовали для получения сверхкоротких импульсов в лазере непрерывного действия на титан-сапфире. Эти лазеры могут генерировать импульсы длительностью от десятков до 5–6 фемтосекунд (такие предельные значения соответствуют двум-трем периодам световых колебаний). Использование пико- и фемтосекундных импульсов для возбуждения реакционной системы должно сопровождаться суще-

ственным изменением системы регистрации. От кинетической фотометрии, которая обычно используется в микро- и наносекундном диапазоне, переходят к импульсной спектроскопии с регистрацией спектра промежуточного поглощения в определенный момент времени. Временная развертка осуществляется введением оптической линии задержки между фотолизирующим и зондирующим импульсами. Эксперименты в фемтосекундной временной шкале касаются процесса поглощения света и самых ранних стадий превращения энергии, вызывающего химические и физические изменения вещества.

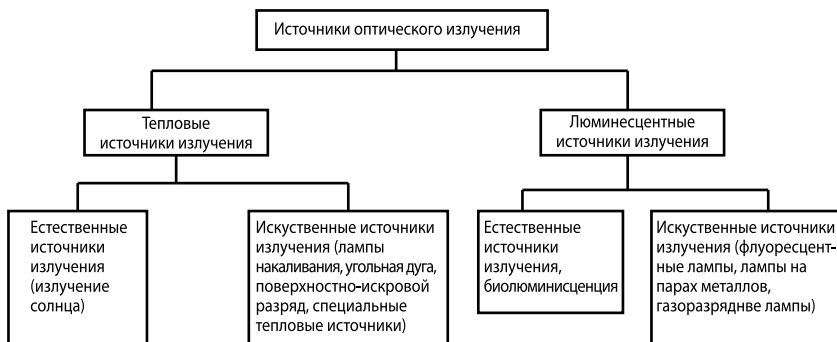
## ЛИТЕРАТУРА

1. Applied Photochemistry / eds by R.C. Evans, P. Douglas, H.D. Burrow. Springer Netherlands, 2013. 598 p.
2. Гришаева Т.И. Методы люминесцентного анализа : учеб. пособие для вузов. СПб. : Химиздат, 2003. 226 с.
3. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М. : Мир, 1967. 328 с.
4. Введение в фотохимию органических соединений / под ред. проф. Г.О. Беккера и проф. А.В. Ельцова. Л. : Химия, 1976. 384 с.
5. CRC Handbook of organic photochemistry and photobiology / ed. by William M. Horspool, Francesco Lenci. 2<sup>nd</sup> ed. London ; New York ; Washington : CRC PRESS, 2003. 2896 p.
6. Экспериментальные методы химии высоких энергий : учеб. пособие / под общ. ред. М.Я. Мельникова. М. : Изд-во МГУ, 2009. 824 с.
7. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. М. : Мир, 1991. 304 с.
8. Мельников М.Я., Иванов В.Л. Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия : учеб. пособие. М. : Изд-во Моск. ун-та, 2004. 125 с.



## ИСТОЧНИКИ СВЕТА

При подборе подходящего источника оптического излучения для фотохимических исследований необходимо учитывать спектральные характеристики исследуемого объекта (спектр поглощения) и спектральные характеристики источника света: в области поглощения изучаемого объекта источник должен иметь достаточную излучательную мощность [1]. Для повышения точности и чувствительности фотохимических и люминесцентных измерений большое значение имеет стабильность работы источника. Источники оптического излучения обычно классифицируют на группы согласно природе используемого в них явления излучения [2] (рис. 4).



**Рис. 4.** Общая классификация источников оптического излучения

Прежде всего необходимо охарактеризовать естественное излучение. Спектральное распределение излучения солнца очень близко к распределению излучения черного тела при температуре  $T_v = 6200$  К. Энергия солнечного излучения, достигающая верхних слоев атмосферы Земли, составляет приблизительно  $0,135$  Вт см<sup>-2</sup>. Поверхности земли на уровне моря в ясный день достигает около 75% этой величины на ширине экватора. Свет, достигающий поверхности земли, состоит из двух компонентов:

1) собственно солнечного света, т.е. излучения, поступающего непосредственно от солнца;

2) света небосвода, т.е. солнечного света, рассеянного в атмосфере Земли молекулами газов, каплями воды, частицами пыли, дыма, солей.

Облака очень эффективно отражают и рассеивают излучение солнца и излучение от поверхности земли.

Спектр дневного света у поверхности земли из-за влияния аэрозолей и облаков очень переменчив. Он также сильно разнится для разных мест и разных времен года. Ультрафиолетовая часть спектра дневного света является переменной ввиду того, что солнечное излучение в атмосфере в определенных диапазонах спектра поглощается молекулами озона, углекислого газа и воды. Ультрафиолетовая граница спектра дневного света находится около 290 нм.

Иногда УФ-излучение разделяют на три диапазона: ближнее УФ-излучение 310–380 нм; дальнее УФ-излучение 200–310 нм; вакуумное УФ-излучение 10–200 нм. Природное УФ-излучение и УФ-излучение, получаемое от искусственных источников, вызывают многообразные фотобиологические явления.

В основе этих явлений лежат фотопревращения белков, липидов, нуклеиновых кислот и других соединений [3]. В биологических и медицинских исследованиях УФ-излучение по биологическому критерию (по различию в способности вызывать эритему – покраснение кожи) разделяют на три диапазона:

1) УФ-А – диапазон 315–400 нм; в него включают часть видимого фиолетового спектра;

2) УФ-В – диапазон 280–315 нм;

3) УФ-С – длины волн меньше 280 нм.

Одним из наиболее широко используемых источников ультрафиолетового и видимого света для проведения фотохимических экспериментов являются ртутные лампы.

Излучение, возникающее при работе ртутных ламп, связано с переходами между соответствующими энергетическими уровнями

возбужденного атома ртути. В зависимости от давления паров ртути, развивающегося при работе, различают лампы низкого давления – 0,1–100 Па (БУВ), среднего давления – 0,01–0,1 МПа и высокого давления – более 0,1 МПа (ДРШ и ПРК). Распределение энергии по спектру для разных ртутных ламп приведено в табл. 1. Кроме ртутных ламп широкое применение в фотохимических исследованиях находят ксеноновые лампы. Ксеноновые лампы в отличие от ртутных ламп излучают непрерывный спектр в ультрафиолетовой и видимой областях (см. рис. 3). В качестве источников света в видимой области могут быть использованы лампы накаливания. Для фотохимических исследований в видимой области наиболее удобными являются галогенные лампы.

Таблица 1

**Спектральное распределение энергии излучения ртутных ламп**

$\lambda$ , нм	Относительная энергия, %	
	Ртутная лампа низкого давления	Ртутная лампа высокого давления
254	100	36
265	0,9	14
297	0,6	17
302	0,4	30
313	2,8	60
365	2,2	100
405	1,6	42
436	1,1	61
546	1,6	89
578	0,5	87

В качестве источников света можно использовать светодиоды, которые излучают в узкой части спектра с перекрытием области от ближнего УФ до ИК [4]. Светодиоды имеют высокий квантовый выход по свету – 55% в красной области и 35% – в синей. Они механически прочны, срок их службы может достигать 100 тысяч часов. Светодиоды разных конструкций излучают в телесном угле от

4 до 140 градусов. Параметры светодиодов сильно зависят от тока, поэтому его необходимо стабилизировать.

При фотохимических методах чрезвычайно большое значение имеют характеристики источников излучения.

Наряду с исследованиями вышеописанных источников и лазеров изучались также условия получения спонтанного УФ-излучения или вакуумного УФ-излучения (ВУФ) эксимерных и эксиплексных молекул. Было обнаружено, что часто способы и режимы возбуждения эксимерных и эксиплексных сред, имеющие ограниченные возможности для получения лазерной генерации, пригодны для формирования спонтанного излучения различных длин волн (табл. 2).

Таблица 2

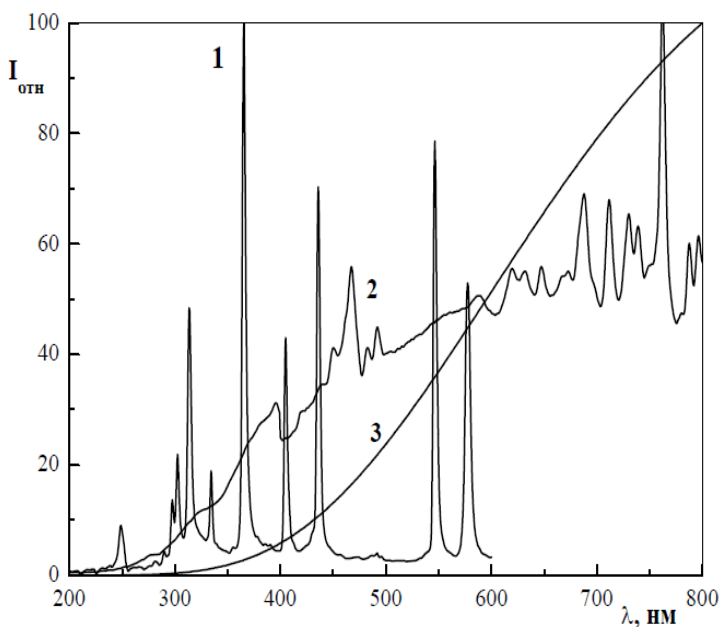
Длины волн излучения некоторых эксиламп

Эксимер	Длина волны, нм	Эксимер	Длина волны, нм
Хе <sub>2</sub> *	172	Cl <sub>2</sub> *	259
ArF*	193	ХеBr*	283
KrCl*	222	ХеCl*	308
KrF*	248	I <sub>2</sub> *	342

В последнее время все больше внимания уделяется эксилампам в качестве источников света. Эксилампы, как источники спонтанного излучения, являются сравнительно молодым семейством источников света. Они оказались достаточно недорогими источниками излучения (цена эксилампы, по крайней мере, на порядок меньше цены УФ- или ВУФ-лазера). Значительных успехов в исследовании и разработке эксиламп достигли ученые Института сильноточной электроники СО РАН (г. Томск) [5].

Получать эксимерную и эксиплексную люминесценцию можно различными способами (электроразрядное возбуждение в сверхзвуковом потоке плазмы, возбуждение мощными рентгеновскими вспышками, пучком электронов в тлеющем и коронном разрядах). Для эксиламп с рабочими средами на основе смесей инертных га-

зов с галогенами наибольшие ресурсы достигнуты в случае безэлектродных типов разряда – емкостного и барьерного (рис. 5) [6].



**Рис. 5.** Относительное излучение источников света: 1 – ртутная лампа высокого давления ДРШ-250; 2 – ксеноновая лампа (150 Вт); 3 – галогенная лампа накаливания КГМ-100

При этом рабочая смесь находится в замкнутой кварцевой колбе, форма которой зависит от типа разряда. Эксплексы и эксимеры, излучающие в лампах, являются неустойчивыми химическими соединениями, имеющими прочную химическую связь в электронно-возбужденных состояниях и легко диссоциирующими в основном состоянии. Их спонтанный распад на отдельные атомы сопровождается высвечиванием характерного для данной молекулы кванта света с энергией от 3 до 10 эВ. Свет излучается за счет распада эксимерных молекул (эксимеров) от англ. *excited dimer*;

*eximer* – возбужденный димер, если речь идет о молекуле, состоящей из двух одинаковых атомов (например,  $\text{Xe}_2^*$ ) или эксиплексных молекул (эксиплексов, от англ. *excited complex*; *exciplex* – возбужденный комплекс), если речь идет о гетероатомной молекуле (например,  $\text{XeCl}^*$ ). В зависимости от сорта газа и условий возбуждения рабочей среды и эксимеры, и эксиплексы могут образовываться по различным механизмам, а характерное время жизни возбужденных молекул составляет  $10^{-7}$ – $10^{-9}$  с [6]. Природа химической связи в эксимерной или эксиплексной молекуле может быть различной: ковалентной (димеры атомов II группы), ридберговской (димеры инертных газов) или связью с переносом заряда (галогениды инертных газов).

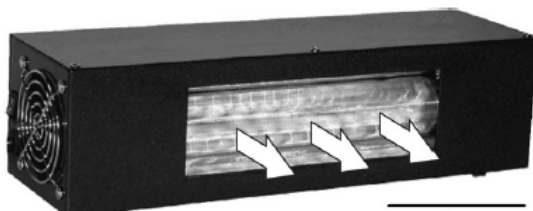
Физическими и техническими предпосылками для фотохимических применений являются следующие свойства эксиламп:

- узкополосный спектр излучения (за исключением многополосных эксиламп);
- высокая энергетическая светимость в областях длин волн, где отсутствуют эффективные источники излучения других типов;
- отсутствие ртути в составе газовой смеси, что лучше соответствует экологическим стандартам (исключая эксилампы на галогенидах ртути  $\text{HgX}^*$ );
- широкие возможности в конструктивном исполнении, так как эксилампы обладают определенной геометрической гибкостью, обеспечивая возможность облучения различных объектов и сред;
- энергии фотонов от 3 до 10,5 эВ, достаточные для применения практически во всех известных фотопроцессах, в которых необходимо УФ или ВУФ-излучение;
- значительные полезные сроки службы (от 1 000 до 10 000 часов).

Общий вид одной из конструкций эксилампы изображен на рис. 6.

Осуществление формирования излучения эксимерных и эксиплексных молекул, используемых в эксилампах, возможно различными путями. Это может быть фотовозбуждение (люминесцен-

ция), возбуждение электронным и ионным пучком, возбуждение электрическим полем (электролюминесценция) и другими способами.



**Рис. 6.** Общий вид портативного облучателя

Электролюминесцентный способ возбуждения выгодно отличается относительной простотой, технологичностью и широкой временной модуляцией импульсов возбуждения. Большинство других способов возбуждения эксиламп не позволяют обеспечить импульсно-периодический режим работы с высокой частотой повторения импульсов излучения. Поэтому сегодня на практике наиболее часто применяется электроразрядное возбуждение. В зависимости от требуемых выходных параметров эксилампы используются тот или иной тип электрического разряда, соответствующая рабочая среда и источник питания [5].



**Рис. 7.** Общая картина применения эксиламп [7]

Применение эксиламп в фотохимии, микроэлектронике, фотобиологии, фотомедицине и аналитической химии постоянно расширяется (рис. 7). Во всём мире наблюдается экспоненциальный рост числа патентов на эксилампы и их использование [8, 9]. Ежегодно появляются новые фирмы и группы, занятые исследованием или выпуском эксиламп или использующие их в качестве компонентов для различного оборудования. Как мы увидим ниже, такие лампы часто используются и для эффективного удаления органических загрязняющих веществ и патогенной микрофлоры, а также обеспечения экологической безопасности в современных типах фотореакторов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гришаева Т.И. Методы люминесцентного анализа : учеб. пособие для вузов. СПб. : Химиздат, 2003. 226 с.
2. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. М. : Мир, 1985. Т. 1. 608 с.
3. Рошупкин Д.И., Артюхов В.Г. Основы фотобиофизики : учеб. пособие. Воронеж : ВГУ, 1997. 116 с.
4. Экспериментальные методы химии высоких энергий : учеб. пособие / под общ. ред. М.Я. Мельникова. М. : Изд-во МГУ, 2009. 824 с.
5. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения / А.М. Бойченко, М.И. Ломаев, А.Н. Панченко, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко. Томск : STT, 2011. 512 с.
6. Соснин Э.А. Эксилампы и новое семейство излучателей на их основе // Светотехника. 2006. № 6. С. 25–31.
7. URL: <http://www.hcei.tsc.ru/index.html>
8. Соснин Э.А. Закономерности развития газоразрядных источников спонтанного излучения: руководство для разработчика. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2004. 106 с.
9. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Вершинин Н.О. Фотореакторы : учеб.-метод. пособие. Томск : Томский государственный университет, 2014. 68 с.



## **УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ**

Истории изучения и применения ультрафиолетового излучения (УФ) уже более 100 лет (обеззараживание воды и воздуха). Однако научно-техническое осознание того факта, что УФ-излучение (когда энергия кванта сопоставима с энергией химической связи) являет собой уникальный инструмент для инициирования либо проведения многих физико-химических процессов на поверхности и в объеме различных сред, появилось лишь в 70–90-е гг. прошлого века [1].

В это время, с одной стороны, обозначился спектр задач в химии, биологии, медицине, материаловедении, экологии и т.д., где химические методы оказались бессильны, либо дороги, либо не экологичны, а с другой стороны, стала понятна природа многих химических, физических и биологических процессов на атомно-молекулярном уровне. «Мотором» развития УФ-технологий в последние 20 лет явилась задача обработки и обеззараживания природных и сточных вод. Именно масштаб этой задачи привел к подъему на новый качественный уровень разработок и производства УФ-источников излучения. Фактически были созданы новые типы источников (о некоторых из них рассказано выше), которые обеспечили и новые возможности применения УФ-технологий в других областях.

Актуальность обработки воды нехимическими методами возникла в конце 80-х – начале 90-х гг. XX в., когда был выявлен тотальный вред, наносимый человеку и природе хлором и его производными при традиционном хлорировании природных и сточных вод. Жесткие нормативные ограничения на содержание в воде хлорпроизводных, с одной стороны, а также существенно возросшие в те же 1990-е гг. общие гигиенические требования, в том числе по микробиологии (вирусы и т.д.), с другой, заставили ме-

нять как общие технологические подходы в очистке природных и сточных вод, так и подходы к обеззараживанию [2]. Несмотря на то что хлорирование до сих пор является самым распространенным методом обеззараживания воды, в настоящее время его использование для обработки воды постоянно сокращается. Это вызвано следующими причинами [1]:

- в результате хлорирования в обрабатываемой воде образуются галогенсодержащие соединения, при этом употребление такой воды приводит к угнетению иммунной системы, заболеваниям печени, почек, поджелудочной железы, щитовидной железы, центральной нервной системы, но главное – ряд галогенсодержащих соединений являются канцерогенами;

- традиционные схемы хлорирования во многих случаях не являются барьером на пути проникновения некоторых бактерий и вирусов в питьевую воду;

- хлор является сильнодействующим ядовитым веществом, и при его транспортировке, хранении и использовании необходимо соблюдение специальных мер по обеспечению безопасности обслуживающего персонала, населения и окружающей среды;

- рабочие растворы хлорсодержащих реагентов коррозионно активны и являются причиной быстрого износа оборудования и трубопроводов.

Недостатки хлорирования – реагентного метода обеззараживания воды – инициировали использование физических методов очистки и обеззараживания воды. В настоящее время развиваются и широко используются два физических метода – это УФ-облучение и мембранные технологии. Они часто комбинируются с химическими технологиями и друг с другом в задачах очистки природных, сточных и промышленных вод. УФ-технологии динамично развиваются в последние годы. Так, ежегодные затраты на УФ-технологии на рынке США начиная с 2011 г. начали обгонять расходы на технологию озонирования. Поскольку обработка кубометра воды озоном в несколько раз дороже, чем УФ-

излучением, то при одинаковых финансовых затратах объемы воды, обрабатываемой УФ, в несколько раз превосходят объемы воды, обрабатываемой озоном.

### *Метод обработки воды УФ-излучением*

Метод обработки воды УФ-излучением имеет ряд преимуществ перед другими методами обеззараживания [1]:

- УФ-облучение эффективно инактивирует не только большинство бактерий, но и вирусы и споры простейших, в том числе резистивных к воздействию хлора и других окислителей.

- УФ-обеззараживание воды не приводит к образованию в ней вредных побочных продуктов в отличие от окислительных технологий даже в случае многократного превышения требуемой для обеззараживания дозы. УФ-излучение не ухудшает органолептические свойства воды.

- УФ-излучение не меняет свойства обрабатываемой воды, а именно, нет изменений по содержанию общего органического углерода, pH, коррозионной активности.

- На процесс УФ-обеззараживания не влияют pH и температура воды, в отличие от окислительных технологий обеззараживания.

- Время обеззараживания при УФ-облучении составляет 1–10 с, осуществляется в проточном режиме, поэтому нет необходимости в создании контактных емкостей.

- Метод УФ-обеззараживания принципиально более безопасен и экологичен по сравнению с химическими технологиями (отсутствует необходимость создания и эксплуатации складов токсичных хлорсодержащих реагентов).

- При применении УФ-технологии не возникает проблем, связанных с коррозией технологического оборудования.

- УФ-оборудование компактно, требует минимальных площадей и обычно легко встраивается в уже существующие водоочистные сооружения.

– Современные УФ-комплексы на основе дуговых ламп низкого давления работают на промышленном энергопитании с напряжением 110, 220, 380 В, тогда как озонаторные комплексы используют напряжение до 8–30 кВ, что приводит к обеспечению более высоких требований по электробезопасности.

– Современные бактерицидные ламповые системы имеют высокий эксплуатационный ресурс и обеспечивают высокую степень технологической надежности УФ-комплексов дезинфекции.

Для УФ-обеззараживания характерны простота в эксплуатации и низкие эксплуатационные расходы.

Источниками УФ-излучения, реально широко применяемыми в промышленности для обработки средних и больших объемов воды, по-прежнему являются две категории ламп на основе разряда в парах ртути. Это лампы низкого и среднего давления. Другие типы ламп (импульсные ксеноновые, эксимерные, ВЧ-безэлектродные и др.) представляют в значительной степени перспективу для различных специальных применений.

Оптические свойства веществ в УФ-области спектра значительно отличаются от их оптических свойств в видимой области. Характерной чертой является уменьшение прозрачности (увеличение коэффициента поглощения) большинства тел, прозрачных в видимой области. Обычное стекло непрозрачно при  $\lambda < 320$  нм, в более коротковолновой области прозрачны лишь увиолевое стекло, сапфир, фтористые магний и литий, кварц, флюорит и некоторые другие материалы. Наиболее далекую границу прозрачности (105 нм) имеет фтористый литий. Для  $\lambda < 105$  нм прозрачных материалов практически нет. Из газообразных веществ наибольшую прозрачность имеют инертные газы (He до 50,4 нм). Воздух практически непрозрачен при  $\lambda < 190$  нм в первую очередь из-за поглощения кислородом и парами воды.

Для характеристики проницаемости воды для УФ-лучей используется такой показатель как коэффициент пропускания, который показывает (в долях или процентах), какая часть излучения с

данной длиной волны проходит через слой воды толщиной 1 см. Часто используют также коэффициент поглощения, который показывает, какая доля излучения поглощается слоем воды толщиной 1 см. Если коэффициенты измеряются в процентах, то их сумма равна 100%.

Вода разного состава по-разному поглощает УФ-излучение разных длин волн. Из-за сильного поглощения воды вклад коротковолнового излучения 200–230 нм в собственно процесс обеззараживания будет мал, несмотря на рост поглощения коротковолнового УФ-излучения молекулами ДНК. Поэтому обеззараживание в воде осуществляется в основном УФ-излучением в диапазоне 240–280 нм с максимумом в области 260 нм. Диапазон физико-химических показателей качества воды, приемлемых для применения метода УФ-обеззараживания, является достаточно широким. Однако присутствие в воде ряда органических и неорганических веществ приводит к снижению фактической дозы УФ-облучения, воздействующей на микроорганизмы. Влияние качества воды на коэффициент пропускания излучения должно быть учтено при выборе УФ-оборудования.

### ***Применение УФ-технологий в задачах обеззараживания и очистки воздуха***

В последние годы началось применение УФ-излучения в задачах обеззараживания и очистки воздуха. Глобальные миграции населения по всей планете с их концентрацией в урбанизированном пространстве кардинально обострили ситуацию с распространением инфекционных заболеваний, передающихся воздушно-капельным путем. Промышленные и автомобильные выбросы приводят к увеличению загрязнения воздуха экотоксикантами. Человек в современном мире все больше времени проводит в замкнутом пространстве: дома, на работе, в школе, в транспорте. Появились современные экологичные и компактные УФ-системы

обеззараживания и очистки воздуха практически любой производительности. Обеззараживание воздуха закрытых помещений имеет свои особенности: невозможность применения химических средств в присутствии людей, наличие источников инфицирования (человек, животные и др.), возможность повторного инфицирования [3]. Воздушная среда не поддерживает размножение микроорганизмов из-за отсутствия питательных веществ и недостатка влаги. В атмосферном воздухе, кроме того, более выражено бактерицидное действие солнечных лучей УФ-спектра. Жизнеспособность микроорганизмов в воздухе определяется наличием частиц воды, почвы и пыли.

Для обеспечения качества воздуха в системах используются несколько стадий очистки и обеззараживания [1]: механическая фильтрация; УФ-обработка (как средство обеззараживания воздуха и поверхности, фильтров, жидкостей, применяемых в этих системах); электрофильтрация различного типа; озонирование; фотокаталитические системы; различные сорбирующие системы.

Мы видим, что УФ-технологии занимают значительное место в ряду способов очистки воздуха. Только правильное сочетание физических и химических методов обеспечивает эффективное удаление всех вредных компонентов. Метод УФ-обработки имеет ряд преимуществ [1]: высокая эффективность обеззараживания в отношении широкого спектра микроорганизмов, в том числе устойчивых к хлорсодержащим соединениям; отсутствие влияния на физико-химические и органолептические свойства воздуха; не образуются побочные продукты; высокая скорость обеззараживания (практически любая, в зависимости от УФ-мощности применяемого аппарата); компактность УФ-оборудования [4] и простота его эксплуатации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ультрафиолетовые технологии в современном мире / под ред. Ф.В. Кармазина, С.В. Костюченко, Н.Н. Кудрявцева, С.В. Храменкова. Долгопрудный : Интеллект, 2012. 392 с.
2. Stringer R., Johnston P. Chlorine and the Environment. An Overview of the Chlorine Industry. 2001, XIII, 429 p.
3. Вильк М.Ф., Полякова В.А., Лебедева Н.С. и др. Применение ультрафиолетового облучения воздуха в Московском метрополитене // Гигиена и санитария. 2007. № 2. С. 17–23.
4. Василяк Л.М. Современные передвижные открытые бактерицидные облучатели // Светотехника. 2011. № 5. С. 48–50.

## **ПРИМЕНЕНИЕ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИЯХ ОЧИСТКИ СРЕД**

Ультрафиолетовое излучение можно применять не только для обеззараживания воды и воздуха, т.е. для удаления патогенных микроорганизмов, но и использовать для разложения сложных органических соединений. Данный метод можно применять как самостоятельно, так и в комбинации с другими технологиями. Среди комплексных методов наиболее перспективны технологии на основе комбинированных окислительных процессов, или АОР (Advanced Oxidation Processes) [1, 2]. Методы АОР заключаются в жидкофазном цепном окислении органических соединений генерированными высокореакционными активными формами кислорода (АФК), в первую очередь гидроксильными радикалами ( $\text{OH}\bullet$ ). Такие методы очистки сред являются экологически чистыми, так как при их использовании достигается полная минерализация трудноокисляемых примесей без образования вторичных загрязнителей. Общей чертой этих методов, в которых задействовано УФ-излучение, является наработка гидроксильных радикалов  $\text{OH}\bullet$  и радикалов атомарного кислорода  $\text{O}\bullet$ . Эти радикалы имеют окислительный потенциал выше, чем у хлора и озона, чем и объясняется повышенная окислительная способность данных методов. Скорость окислительных процессов с участием этих радикалов намного превышает скорость окисления стандартными окислителями (хлор, озон, перманганат калия и др.), что позволяет работать с малыми концентрациями как загрязнителей, так и реагентов. Радикалы  $\text{OH}\bullet$  могут генерироваться при обработке воды УФ-излучением в присутствии таких окислителей как пероксид водорода, озон или в присутствии катализаторов (например, диоксида титана). Основные типы методов АОР приведены в табл. 3.



Таблица 3

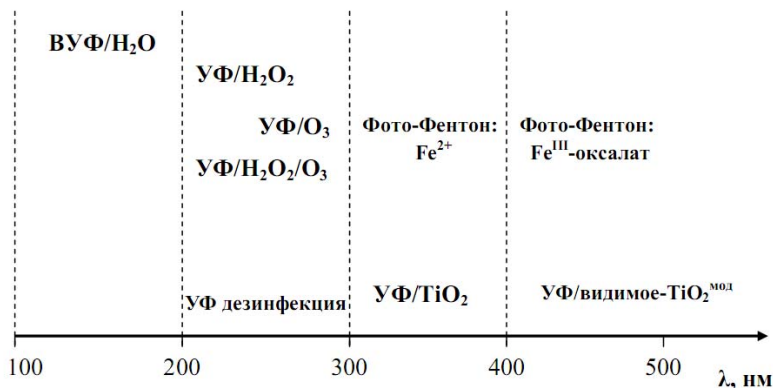
**Фотоиндуцированные АОР [1]**

Инициирование	Фотолитическое	Каталитическое
	Фотокаталитическое	
Окислитель		
O <sub>2</sub>	УФ/O <sub>2</sub>	УФ/TiO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	УФ/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	УФ-Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
O <sub>3</sub>	УФ/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
	УФ/O <sub>3</sub>	
Без окислителя	ВУФ/H <sub>2</sub> O	

Универсальность методов АОР обусловлена тем фактом, что возможны различные способы получения радикалов ОН•. Поскольку гидроксильные радикалы являются химически активными и нестабильными, они должны постоянно производиться посредством фотохимических (что предпочтительнее) или химических реакций. В табл. 3 приведены различные комбинации методов АОР с использованием фотохимических реакций.

Существует классификация фотоиндуцированных методов АОР и по спектральной области, включающей ВУФ, УФ-С, УФ-В, УФ-А диапазоны и часть видимого спектра (рис. 8). Модифицированный диоксид титана, допированный переходными металлами, обозначен как TiO<sub>2</sub><sup>мод</sup>.

Фотоиндуцированные методы АОР разделяют также на гомогенное и фотокаталитическое окисление при обработке ВУФ и УФ-излучением. Среди эксиламп выделяют эксимерную лампу Хе<sub>2</sub>, излучающую поглощаемый молекулами воды вакуумный УФ свет.



**Рис. 8.** Классификация фотоиндуцированных АОР в зависимости от используемой области спектра [1]

Фотокаталитическое окисление может протекать как в гомогенной (Фото-Фентон), так и в гетерогенной фазе (например,  $\text{TiO}_2$ ). В этих методах используют лампы, излучающие в УФ-А области спектра, или солнечное излучение [2, 3].

### **Фотокатализ**

Фотокатализ – это ускорение фотохимических реакций в присутствии фотокатализаторов – веществ, которые поглощают кванты света и участвуют в химических превращениях, многократно вступая в промежуточные взаимодействия и регенерируя свой химический состав после каждого цикла таких взаимодействий [4, 5]. Представляют интерес такие каталитические технологии, в которых происходит разрушение молекул загрязняющих веществ с образованием малотоксичных или нетоксичных продуктов. Согласно более подробному определению ИЮПАК (IUPAC, Международный союз теоретической и прикладной химии) фотокатализ – это изменение скорости химической реакции под действием УФ-, видимого или инфракрасного излучений в присутствии вещества –

фотокатализатора, которое поглощает свет и вступает в химические превращения с участниками реакции. При этом фотокатализатор определяется как вещество, способное при поглощении квантов света переходить в возбужденное состояние, взаимодействовать с участниками реакции с образованием продуктов химического превращения и восстанавливать свое исходное состояние после каждого цикла таких превращений.

При использовании в качестве поглощающего свет фотокатализатора полупроводников, в которых при поглощении света возникают пары электрон – дырка, способные генерировать свободные радикалы, говорят о фотогенерируемом катализе. В этом случае образованные свободные радикалы способны вступать во вторичные реакции. На поверхности при воздействии света могут интенсивно проходить окислительно-восстановительные реакции.

В гетерогенных системах (твердое тело – газ или твердое тело – жидкость) в качестве фотокатализаторов используют полупроводниковые оксиды или сульфиды ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$  и др.). В полупроводниках электроны могут находиться в двух состояниях: в связанном (валентная зона) и свободном (зона проводимости). В первом состоянии, которое является основным, электроны связаны с каким-либо ионом кристаллической решетки и участвуют в образовании химической связи. В свободном состоянии электроны находятся в зоне проводимости и движутся по кристаллической решетке, которая, например, в  $\text{TiO}_2$  образована катионами  $\text{Ti}^{4+}$  и анионами кислорода  $\text{O}^{2-}$ . Для перевода электрона из связанного состояния в свободное необходимо затратить энергию (для  $\text{TiO}_2$  в состоянии анатаз не менее 3,2 эВ). При поглощении УФ-излучения в объеме частицы полупроводника рождаются свободный электрон  $e^-$  и электронная вакансия – дырка  $h^+$ . Электрон и дырка – достаточные подвижные образования и, двигаясь в частице полупроводника, часть из них рекомбинирует с выделением тепла, а часть выходит на поверхность и захватывается ею. На поверхности они могут рекомбинировать или вступить в реакцию с молекулами, ад-

сорбированными на поверхности, например с органическими молекулами, которые могут являться вредными примесями в воде или в воздухе. Вследствие рекомбинации свободных электронов с дырками, как в объеме полупроводника, так и на его поверхности, эффективность (доля по отношению к фотообразованным) фотоэлектронов и дырок по отношению к реакциям на поверхности мала  $\sim 0,01\text{--}0,5\%$ .

Для увеличения количества электронов, выходящих на поверхность, необходимо уменьшить потери свободных носителей заряда в объеме полупроводника, поэтому используют полупроводниковые частицы с возможно меньшими размерами – наночастицы, (например, частицы  $\text{TiO}_2$  в кристаллической форме анатаза марки Degussa 25 имеют размер 25 нм), которые используют в виде порошка или тонкой пленки. Свободные электроны на поверхности полупроводника могут либо непосредственно прореагировать с адсорбированными молекулами примеси, либо сначала попасть в неглубокие потенциальные ямы на поверхности, природа которых зависит от способа приготовления, и вступить в реакцию из этого слабосвязанного состояния. Процессы рекомбинации слабо связанных носителей заряда существенно замедляются.

Если на поверхности присутствует акцептор электронов А, тогда поверхностный электрон может прореагировать с ним, в результате чего получится восстановленная частица  $A^-$ . Соответственно, электронный донор D после реакции с дыркой на поверхности образует окисленный продукт  $D^+$ . Акцептором электронов А обычно является кислород (растворенный в воде кислород), а донором D является примесь в воде или воздухе.

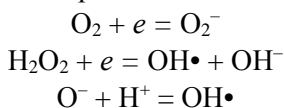
Следует иметь в виду, что в настоящее время вопросы применения наноразмерных частиц недостаточно изучены с точки зрения попадания их в окружающую среду и возможного влияния на экологию и здоровье. Еще одним фактором, требующим изучения, является в случае применения фотокатализа в системах очистки воздуха возможность попадания в воздушную среду и, как след-

ствие, в живой организм активных окислителей, радикалов и др. В качестве фотокатализаторов используются широкозонные полупроводники (ширина запрещенной зоны составляет, как правило, 2–3,5 эВ). Это приводит к увеличению энергии образовавшихся реакционноспособных частиц и увеличению их окислительно-восстановительных потенциалов.

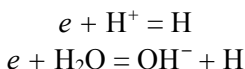
На эффективность фотокаталитических реакций влияет не только энергетическая ширина зоны, но и расположение самой низкой точки в зоне проводимости и самой высокой точки в валентной зоне. Этим объясняется более высокая эффективность анатаза по сравнению с рутилом. Зона проводимости у обоих расположена около потенциала водорода, следовательно, восстановительная способность у обоих относительно слабая. Однако у анатаза зона проводимости ближе к отрицательной границе, поэтому восстановительная способность анатаза выше, чем рутила. Поэтому анатаз и эффективнее. По-видимому, сказывается еще и то, что реакции с кислородом самые медленные, поэтому эти процессы и определяют общую эффективность. Эффективность фотокаталитических процессов зависит от строения полупроводника и окислительно-восстановительных потенциалов образующихся частиц. Полупроводник должен быть химически и биологически инертным, фотокаталитически активным, быть стабильным и не разрушаться под действием излучения, должен быть простым в изготовлении и использовании. Лучшее из этих условий удовлетворяет  $\text{TiO}_2$  в кристаллической форме анатаз.  $\text{ZnO}$  работает при более длинноволновых фотонах, чем  $\text{TiO}_2$ , однако для очистки воды он не используется, поскольку медленно растворяется в воде. По этим причинам чаще всего используют  $\text{TiO}_2$  в кристаллической форме анатаз.

Захваченные поверхностью электрон и дырка являются вполне конкретными химическими частицами. Так, дырка локализуется на решетчатом поверхностном кислороде, образуя  $\text{O}^-$ . На поверхности оксида образуются чрезвычайно реакционно-способные части-

цы. В терминах окислительно-восстановительных потенциалов реакционная способность электрона и дырки на поверхности  $\text{TiO}_2$  характеризуется следующими величинами: потенциал электрона – 0,1 В, потенциал дырки +3 В относительно нормального водородного электрода. Электрон способен реагировать с кислородом, рождая последовательность реакций:



При этом могут образовываться такие мощные окислители, как  $\text{O}^-$  и  $\text{OH}\bullet$ -радикал. Вторым возможным механизмом реакций электрона являются реакции



Но второй механизм реализуется только в водных растворах и при низких концентрациях кислорода. Основным же каналом исчезновения электрона являются реакции с кислородом.

В большинстве экспериментов и применений кислород работает как первичный акцептор электрона. В результате восстановления кислорода двумя электронами образуется  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Этот процесс может быть особенно интересен, поскольку есть предположение, что передача электрона кислороду является лимитирующей стадией.  $\text{H}_2\text{O}_2$  также участвует в разрушении примесей, либо воздействуя как акцептор электронов, либо образуя радикалы гидроксила.  $\text{OH}$  радикалы формируются на поверхности при реакции дырок с адсорбированной водой, гидроокисью и поверхностно связанными радикалами  $\text{OH}$ . Органические примеси, адсорбированные на поверхности, будут окисляться радикалами  $\text{OH}$ .

В последнее время накоплено большое количество работ в области фотокатализа под видимым светом ( $\lambda > 420$  нм). Результатом этих работ стали малоактивные образцы, часто неспособные проводить полную минерализацию органических субстратов. Такие катализаторы не представляют практического интереса, поэтому

стала очевидной необходимость разработки новых высокоактивных фотокатализаторов окисления под видимым светом и данное направление исследований продолжает эффективно развиваться [6].

В фотокатализе можно говорить о нескольких устоявшихся направлениях: фотокаталитическом разложении воды и воздуха; самоочищающихся поверхностях и материалах; технологиях разрушения боевых отравляющих веществ. Эти направления находятся на разных этапах реализации, однако ни одна область фотокатализа, за исключением разработки самоочищающихся материалов, не вышла на этап масштабной коммерциализации, и большинство направлений находятся на этапе фундаментальных исследований или изготовления и испытания опытных образцов реакторов [7]. Главной причиной такого положения, по мнению автора обзора [7] Д.В. Козлова, является дезактивация  $\text{TiO}_2$  в процессах фотокаталитического окисления органических веществ.

Как показал автор обзора, такая дезактивация в процессах фотокисления паров веществ обусловлена двумя причинами:

1) Накоплением трудно окисляемых промежуточных продуктов окисления, приводящим к блокировке поверхности двуокиси титана. Эта дезактивация является обратимой и наблюдается при окислении ароматических соединений.

2) Накоплением остатков минеральных кислот (серной, фосфорной и азотной) на поверхности фотокатализатора. Такая дезактивация является необратимой (исключение составляет азотнокислая дезактивация [7]), единственным способом реактивации двуокиси титана может быть отмывка водой.

Избежать обратимой дезактивации фотокатализатора можно путем уменьшения концентрации паров окисляемого ароматического субстрата до уровня, когда значительная часть поверхности  $\text{TiO}_2$  остается свободной и может принимать участие в окислении либо молекул субстрата, либо образовавшегося интермедиата. Уменьшить дезактивацию двуокиси титана можно также путем введения в систему дополнительного источника высокореакцион-

носпособных частиц (озона, пероксида водорода, атомарного хлора). Этим же способом можно реактивировать отработавший  $\text{TiO}_2$ , в особенности если дополнительно облучать его поверхность УФ-светом [7].

Практика применения фотокатализа предполагает, помимо синтеза высокоактивных катализаторов, разработку конструкций реакторов, способных проводить эффективную очистку требуемой среды, а также отвечать необходимым техническим и экономическим критериям.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Oppenländer T. Photochemical Purification of Water and Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH KGaA, 2003. 383 p.
2. Матафонова Г.Г. Комбинированные окислительные методы защиты водных экосистем от органических загрязняющих веществ и патогенных микроорганизмов с использованием ультрафиолетовых эксиламп : дис. ... д-ра хим. наук. Улан-Удэ, 2015. 357 с.
3. Sosnin E.A., Oppenländer T., Tarasenko V.F. Applications of capacitive and barrier discharge excilamps in photoscience // J. Photochem. Photobiol. C : Photochem. Rev., 2006. V. 7. P. 145–163.
4. Ультрафиолетовые технологии в современном мире / под ред. Ф.В. Кармазинов, С.В. Костюченко, Н.Н. Кудрявцев, С.В. Храменков. Долгопрудный : Интеллект, 2012. 392 с.
5. Козлов Д.В. Новые высокоактивные материалы на основе  $\text{TiO}_2$  для фотокаталитического окисления паров органических веществ и очистки воздуха : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск, 2014. 40 с.
6. Special reports on sunlight photocatalysis // European Photochemistry Association (EPA) Newsletter. Italy, Potenza : Università della Basilicata, 2016. P. 154–204.
7. Козлов Д.В. Диоксид титана в процессах газофазного фотокаталитического окисления ароматических и гетероароматических органических веществ: дезактивация и реактивация фотокатализатора // Теорет. эксперим. химия. 2014. Т. 50, № 3. С. 133–151.



## ТИПЫ ФОТОРЕАКТОРОВ

Реактор – аппарат, в котором осуществляют химические реакции. Химические реакторы – самый важный вид химической аппаратуры. Соответственно, фотохимический реактор – аппарат, в котором осуществляют фотохимические реакции. В них не только совершаются превращения, но и протекают сопутствующие процессы массо- и теплообмена и интенсивное движение среды. От правильности выбора типа и конструкции реактора и режима его работы в наибольшей степени зависят эффективность и безопасность процесса в целом. К фотохимическим реакторам предъявляются следующие требования [1–3]:

эффективному облучению в них должны подвергаться большие объемы реагентов;

- расположение источника излучения по отношению к реагентам должно обеспечивать максимальную вероятность поглощения ими света;

- конструкционные материалы должны пропускать свет требуемого диапазона;

- избыточное тепло должно отводиться;

- перемешивание смеси должно быть достаточно интенсивным, особенно при работе с концентрированными растворами, когда свет не может проникать через всю толщину раствора.

Для достижения при фотохимической реакции высокой степени превращения вещества необходимо, чтобы свет, являющийся участником реакции, возможно полнее поглощался фотохимически активным исходным соединением. Этим определяются особенности конструкции аппаратов и методов проведения реакций.

Выбор наиболее подходящего источника излучения для данной фотохимической реакции начинают с изучения спектров поглощения реагентов и растворителя в том фазовом состоянии, в котором

они будут участвовать в фотохимической реакции. Затем подбирают источник излучения, дающий максимальную энергию при длине волны найденной полосы поглощения. Длины волн полос излучения источника и поглощения реагентов должны совпадать. Все излучение, испускаемое помимо этого, приводит к побочным фотохимическим реакциям. Чтобы получить более чистый продукт, часто бывает достаточно установить нужный светофильтр.

Свет, попадающий в реактор через входное окно, обычно полностью поглощается в тонком слое непосредственно вблизи этого окна. В соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера интенсивность параллельного пучка света, падающего на образец, экспоненциально уменьшается с увеличением толщины образца [3]. Для поглощения 90% (оптическая плотность  $D = 1$ ) толщина слоя составляет  $d_{90} = 1/\epsilon c$ , где  $\epsilon$  – молярный коэффициент экстинкции;  $c$  – концентрация поглощающего вещества. Раствор вещества с  $\epsilon = 10^4$  при концентрации  $10^{-3}$  моль/л поглощает 90% света уже в слое толщиной 1 мм. Поэтому в статических условиях в тонком слое, где происходит реакция, исходное вещество очень быстро расходуется, поэтому слой необходимо обновлять.

Так, при интенсивности облучения  $0,01$  эйнштейн/(ч  $\text{см}^{-2}$ ) и квантовой эффективности, равной 1, запас вещества в слое  $d_{90}$  израсходуется уже через  $0,017$  с. Кроме того, безызлучательные процессы дезактивации и поглощение ИК-составляющей светового потока вызывают значительное выделение тепла, которое может привести к локальному повышению температуры. Поэтому необходимо очень эффективное перемешивание реакционной массы (мешалки, встряхивание, барботирование газа). Выход реакции уменьшается, если в реакторе кроме фотохимически активного вещества присутствуют другие, которые могут поглощать возбуждающий свет (реагенты, продукты реакции, растворитель, примеси). Необходимо применять растворители и исходные вещества высокой частоты и быстро выводить из реактора поглощающие свет продукты реакции и неактивные вещества.

Этим определяются различия и конструктивные особенности фотореакторов.

### ***Фотохимические иммерсионные реакторы***

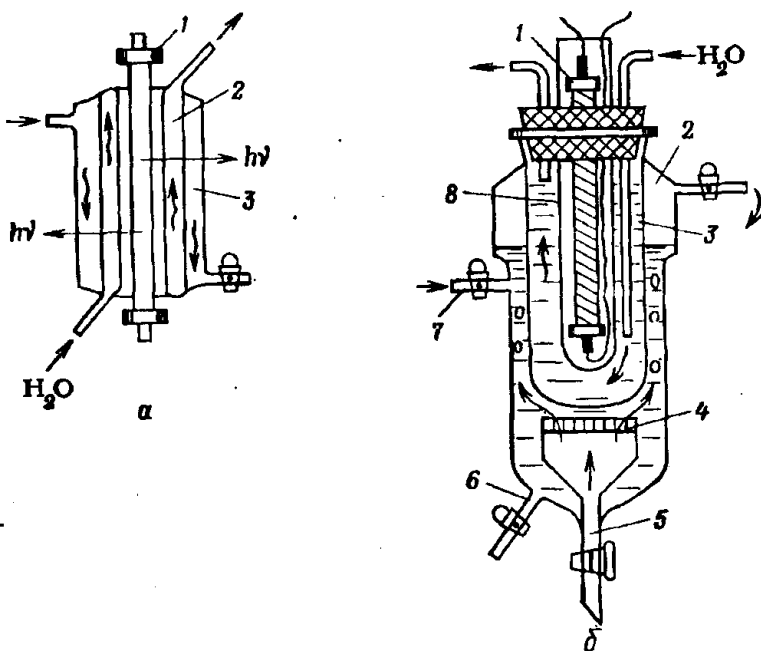
В фотохимических реакторах этого типа источник излучения погружен в сосуд с реагентами, поэтому такие реакторы называют также реакторами с погружными лампами. Такие реакторы очень эффективны, так как в них используется почти все излучение источника света. Для таких реакторов необходимо компактное объединение источника света, фильтрующего устройства и охлаждения. Так как корпус погружной лампы находится в непосредственном контакте с реакционной массой, большое значение имеет регулирование температуры. При этом вблизи лампы поддерживается температура, оптимальная для ее работы, и одновременно в реакционном объеме – температура, выбранная для реакционной массы.

В простейшем фотореакторе излучатель *1* (рис. 9, *а*) погружают в коаксиально расположенные цилиндрические сосуды, один из которых (*2*) является охлаждающей рубашкой, а *3* – фотохимическим реактором. Охлаждающая рубашка предотвращает непосредственный контакт нагретой поверхности излучателя с поверхностью реактора; она особенно сильно охлаждает ближайший слой реакционной массы, где скорость реакции максимальна. Очень мощные лампы заранее оборудуются воздушным или водяным охлаждением для отвода тепла при работе лампы. Иногда вместо охлаждающей воды в рубашку *2* подают из термостата окрашенный раствор, выполняющий одновременно функции хладагента и цветного светофильтра, отсекающего свет нежелательного диапазона длин волн. Для выполнения роли хладагента температуру раствора регулируют, перекачивая через термостат.

Кинетику фотореакций в реакторах с погружными лампами контролировать очень трудно, так как нельзя точно определить

квантовую интенсивность и степень превращения из-за плохой монохроматичности и трудностей непрерывного определения концентраций [4].

Для постоянного обновления слоя в непосредственной близости от погружной лампы необходимо очень интенсивное перемешивание. Магнитная мешалка пригодна для этого лишь при достаточно больших размерах. Так как рабочий объем реактора имеет форму полого цилиндра, то движение жидкости только у дна малоэффективно для перемешивания всей реакционной массы. Этот недостаток устраняется, если перемешивание производить струей газа, который вводится в нижнюю часть реактора.



**Рис. 9.** Фотохимические реакторы для ртутных ламп среднего давления с водяной рубашкой (а) и фильтром (б) [5]: 1 – лампа; 2 – реакционный сосуд; 3 – рубашка холодильника; 4 – пористая стеклянная пластинка; 5 – трубка для ввода газа; 6 – трубка для вывода продуктов реакции; 7 – трубка для ввода реагентов; 8 – гильза излучателя

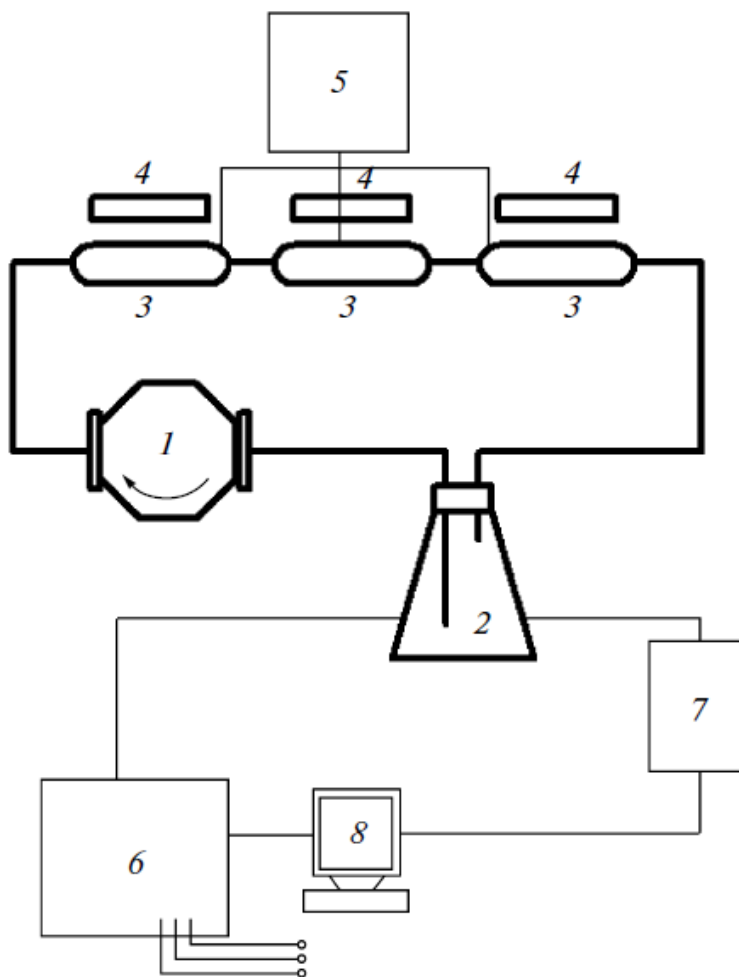
В случае, если в жидкую реакционную смесь надо вводить газ (окисление, хлорирование и др.), для чего служит пористая стеклянная пластинка 4, дробящая газ на мельчайшие пузырьки, одновременно перемешивающие раствор, то используется фотореактор 2 другого типа (рис. 9, б). Излучатель 1 охлаждается проточной водой в холодильнике 3, от которого он отделен кварцевой гильзой 8. Для реакций, при которых газ реагирует с жидкостью или которые проводят в инертной атмосфере, такой вид перемешивания наиболее удобен.

Поднимающиеся пузырьки газа рассеивают свет (полное внутреннее отражение) и тем самым увеличивают активный путь света в реакционной смеси. Продувание реактора газом может, однако, приводить и к нежелательному испарению больших объемов растворителя, реагентов или продуктов реакции [2]. Чтобы свести этот эффект к минимуму, необходимо пользоваться специальными конденсирующими устройствами.

### ***Проточные реакторы***

Наилучшее перемешивание и постоянное обновление реагирующего слоя достигается при рециркуляции реакционной массы. При этом «мертвый объем», в котором реакция не протекает, получается относительно небольшим.

Лабораторный макет проточного кольцевого реактора представлен на рис. 10. В состав комплекса входят системы контроля и регистрации убыли токсичных веществ после УФ обработки (б). С помощью спектрометра регистрируются спектры поглощения и флуоресценции, по которым можно судить о процессах, происходящих в основном и возбужденных состояниях исследуемых молекул и их фотопродуктах. Центральное место в реакторе занимает  $KrCl^*$  эксилампа с длиной волны излучения 222 нм, имеется также  $HeCl^*$  эксилампа с длиной волны 308 нм. Кроме того, к установке можно подключать вакуумноультрафиолетовую (ВУФ) эксилампу.



**Рис. 10.** Схема проточного реактора [5]: 1 – перистальтический насос; 2 – стеклянный сосуд с исследуемым раствором; 3 – эксилампы; 4 – вентиляторы; 5 – блок питания эксиламп; 6 – система диагностики; 7 – сосуд для сбора CO<sub>2</sub>; 8 – компьютер

Для сбора диоксида углерода, образование которого указывает на степень эффективности утилизации токсичных соединений, служит стеклянный сосуд 7. Энергопотребление не превышает 100 Вт. Реактор разработан для учебных целей, однако его можно применять при создании промышленных реакторов [5]. Возможно дополнение системы блоком для фотокаталитической деградации (частицы  $\text{TiO}_2$  и  $\text{SnO}_2$ ). Описанный проточный реактор удобен и прост в эксплуатации и может быть использован для учебных целей, а также в длительных экспериментах для изучения механизмов воздействия УФ излучения различной длины волны и мощности на органические устойчивые токсичные соединения. Реактор может быть адаптирован для работы по исследованию влияния УФ излучения на последующую биотрансформацию органических соединений.

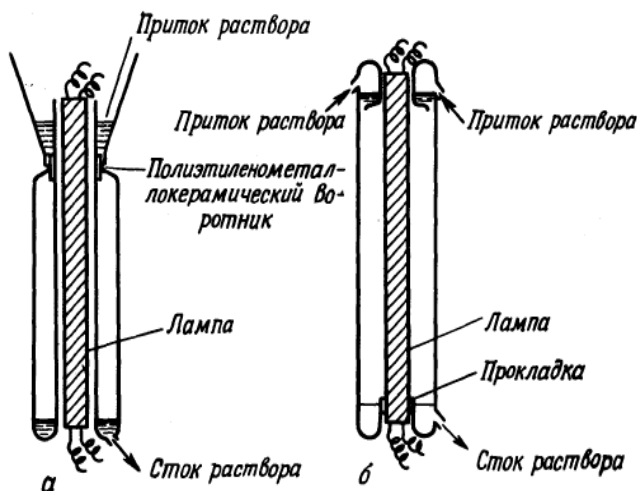
Возможно использование нескольких связанных между собой реакторов, в этом случае можно говорить о каскадных схемах облучения. Использование проточных реакторов и дает наилучшие результаты либо когда концентрация растворенного органического вещества невелика, либо когда применяется каскад из нескольких фотореакторов. Применение рециркуляции позволяет, во-первых, быстрее осуществлять минерализацию, во-вторых, приводит к образованию значительно меньшего количества недоокисленных и, возможно, токсичных продуктов [6].

### ***Фотохимические реакторы, работающие по принципу падающей пленки***

В классических фотореакторах (иммерсионных или с внешним расположением источника излучения), несмотря на энергичное перемешивание реакционной смеси, может происходить осаждение продуктов на стенках реакторов.

Образующиеся при этом пленки или слои фотопродуктов поглощают или рассеивают свет, что может существенно уменьшать

выход фотохимической реакции [1, 2]. Одним из возможных способов борьбы с этой проблемой является применение реакторов, построенных на принципе падающей пленки. Два таких реактора, один с внутренней стенкой, другой без нее, изображены на рис. 11. Оба реактора работают с вертикально установленным источником излучения.



**Рис. 11.** Работающие на принципе падающей пленки фотохимические реакторы, в которых используются флуоресцентные лампы, с внутренней стенкой (а) и без внутренней стенки (б) [2]

Реакционная смесь со дна фотореактора накапливается в верхний отсек, откуда падает вниз вдоль стенок в виде жидкой пленки. Фотореакторы, построенные на принципе падающей пленки, могут работать как с иммерсионными, так и с внутренними флуоресцентными источниками излучения. Для того чтобы предотвратить адгезию продуктов фотореакций и других осадков на внутренних стенках реакторов, можно в ряде случаев наносить на эти стенки тонкий слой силиконового покрытия. Фотохимические реакторы,



работающие на принципе падающей пленки, во многих случаях предназначены для облучения малых объемов реагентов, а также облучения концентрированных растворов, в которых излучение может проникать только на глубину 1 мм. Раствор реагентов накачивается в реактор из специального резервуара через стеклянную форсунку, а затем тонкая пленка жидкости под действием силы тяжести падает вниз вдоль полых стенок сосуда из кварца или боросиликатного стекла. Внутри сосуда находится ртутная лампа низкого давления, люминесцентная лампа или какая-либо другая лампа, которая обеспечивает равномерное освещение падающей пленки. Путем обращения направления циркуляции жидкости можно превратить в обычный проточный реактор для облучения растворов в слое толщиной 5 мм. В тонких пленках взаимодействие с газами протекает очень эффективно и без образования пузырьков в жидкости. Концентрацию активного вещества нужно выбирать такой, чтобы в тонком слое происходило полное поглощение.



**Рис. 12.** Внешний вид цилиндрического микрореактора с падающей пленкой и его стандартной версии

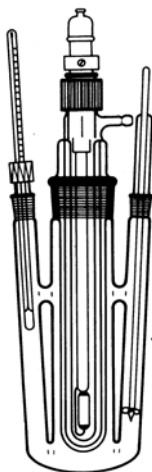
Необходимо отметить еще одну появившуюся разновидность реакторов, построенных на принципе падающей пленки. Это так

называемые микроструктурные реакторы, известные также как микроканальные или просто микрореакторы. Они стали применяться и в фотохимических исследованиях [7]. На рис. 12 приведен внешний вид цилиндрического микрореактора с падающей пленкой и стандартной версии такого устройства [7].

Фотохимия в микрореакторах вызывает все возрастающий интерес и является полезным дополнением к традиционным фотохимическим экспериментам.

### ***Низкотемпературные иммерсионные фотохимические реакторы***

Существуют фотохимические реакции, которые необходимо проводить при низких температурах. Кроме того, и короткоживущие продукты фотохимических реакций часто значительно легче исследовать при низких температурах, чем при комнатных.



**Рис. 13.** Чертеж одного из промышленно производимых иммерсионных фотореакторов, предназначенных для облучения реагентов при низких температурах

Низкотемпературные контролируемые условия можно создавать, помещая иммерсионный фотореактор в сосуд, содержащий смесь этиленгликоля, льда и воды, или в сосуд Дьюара, наполненный сухим льдом. На рис. 13 показан чертеж одного из промышленно производимых иммерсионных фотореакторов, предназначенных для облучения реагентов при низких температурах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Соколова И.В., Чайковская О.Н., Вершинин Н.О. Фотореакторы : учеб.-метод. пособие. Томск : Томский государственный университет, 2014. 68 с.
2. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. М. : Мир, 1985. Т. 2. 544 с.
3. Введение в фотохимию органических соединений / под ред. проф. Г.О. Беккера и проф. А.В. Ельцова. Л. : Химия, 1976. 384 с.
4. URL: <http://www.himikatus.ru/art/htlab/143fotohimic.php>
5. Чайковская О.Н., Соколова И.В., Артюшин В.Р., Соснин Э.А., Майер Г.В. Применение эксиламп в проточном реакторе для утилизации устойчивых токсичных соединений // Приборы и техника эксперимента. 2011. № 6. С. 100–104.
6. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения / А.М. Бойченко, М.И. Ломаев, А.Н. Панченко, Э.А. Соснин, В.Ф. Тарасенко. Томск : STT, 2011. 512 с.
7. Coyle E.E., Oelgemeoller M. Microphotochemistry: photochemistry in microstructured reactors. The new photochemistry of the future? // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. Vol. 7. P. 1313–1322.

## ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОРЕАКТОРОВ К РЕШЕНИЮ РАЗЛИЧНЫХ ПРИКЛАДНЫХ ЗАДАЧ

Известно, что природные фотохимические явления влияли на эволюцию жизни и продолжают оказывать влияние на ее нынешнее существование на Земле. Применения фотохимии, простирающиеся от фототехнологий до фототерапии, имеют очень важное значение. Для различных прикладных задач в мире разрабатываются специальные конструкции фотореакторов. Ниже мы приведем ряд примеров их использования в прикладных задачах, которые продемонстрируют разнообразие этих применений.

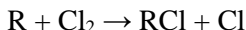
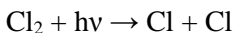
Фотохимия имеет важные приложения в процессах синтеза в лабораторных условиях и химической промышленности [1]. С точки зрения синтеза основные преимущества фотохимических реакций заключаются в том, что свет может вызывать высокоселективные реакции, приводящие к образованию продуктов, которые было бы трудно или невозможно получить с помощью термических реакций. В лабораторных условиях фотохимические методы широко применяются для образования соединений с четырехчленными циклами при помощи меж- и внутримолекулярного [2+2] – циклоприсоединения и электроциклического замыкания колец сопряженных диенов. Фотохимические методики используются также для получения сильно напряженных соединений, термодинамическая нестабильность которых не допускает применения термических методов. Что касается применения фотохимии в промышленном синтезе, то в этом случае фотохимический процесс должен превосходить по выходу или чистоте продукта обычные методы производства, чтобы конкурировать с ними.

Особенно подходящими кандидатами для промышленного применения являются цепные реакции (часто с радикальными переносчиками цепи) с фотохимической начальной стадией, напри-

мер реакции фотополимеризации [2]. Использование фотохимической реакции может быть экономически оправданным даже в случае, когда ее квантовый выход низок, если выход химического продукта выше, чем у обычных процессов. В производстве веществ методами тонкой химической технологии расходы на свет составляют незначительную часть общей стоимости продукта высокого качества. Вследствие относительно малых количеств используемого материала серийный процесс может представлять увеличенную копию лабораторного метода. В широкомасштабном химическом производстве часто применяются реакторы непрерывного действия, ставящие перед фотохимией проблемы, связанные с их конструкцией. Необходимо использовать прозрачные реакторы или прозрачные кожухи ламп, стенки которых часто загрязняются образующимися смолообразными (и светопоглощающими) побочными продуктами. Размер реактора также может ограничиваться поглощением света реагентами. Этим недостаткам фотохимического синтеза должны быть противопоставлены более высокая селективность получения продуктов и лучший контроль за их образованием. Процесс производства отличается меньшими тепловыми нагрузками, поскольку реагенты не нужно нагревать, а затем охлаждать.

Были разработаны и технологии преодоления проблем, связанных с фотохимическими реакторами. Они включают: освещение поверхности падающих тонких слоев реагентов; использование ламинарных потоков несмешивающихся жидкостей, причем ближайшей к стенке реактора должна быть жидкость, поглощающая свет; применение пузырьков газа, вызывающих турбулентность, для улучшения обмена реагента. Не следует и преувеличивать стоимость используемой световой энергии. В благоприятных случаях, даже для реакций, не включающих цепного процесса, на каждый израсходованный киловатт-час электроэнергии можно получить более одного моля продукта.

Цепные реакции играют существенную роль в одном из важных применений – в хлорировании углеводородов. При таком процессе происходят реакции



Длины кинетических цепей могут достигать 1000. При этом общий квантовый выход очень высок и для получения высоких выходов хлорированного материала может использоваться относительно слабый источник света. В алкилированных ароматических системах (например, толуол) фотохлорирование допускает замещение в алкильной группе, не затрагивая ароматического кольца. В случае бензола происходит присоединение с образованием гексахлорциклогексана.  $\gamma$ -Изомер является ценным биологически деструктурируемым инсектицидом, известным как гамма-ГХЦП или линдан. Преимущество фотохимического хлорирования по сравнению с тепловым синтезом состоит в том, что при относительно низких требуемых температурах  $\gamma$ -изомер образуется с более высоким выходом, чем другие изомеры, которые являются загрязняющими примесями.

Экономически оправданным примером крупномасштабного процесса, несмотря на квантовый выход меньше единицы, является фотохимический процесс образования  $\epsilon$ -капролактама из циклогексана. Капролактама представляет собой циклический амид, из которого путем раскрытия кольца и присоединения получается нейлон-6, являющийся разновидностью нейлона, нашедшего многоотраслевые применения. В производстве капролактама используется фотохимически активное соединение нитрозилхлорид (NOCl). Видимый свет вызывает разрыв слабой связи Cl–NO, а последующие реакции фрагментов Cl и NO с циклогексаном приводят к образованию оксима и, в конце концов, капролактама. Стоимость фотохимического способа производства капролактама из «инертного» углеводорода конкурентоспособна по сравнению со стоимостью его обычного производства из соединений типа фенола или толуола.

При получении продуктов тонкой химической технологии фотохимический способ может быть представлен производством витамина D<sub>3</sub>. Под действием УФ-излучения происходит электроциклическое раскрытие кольца 7-дегидрохолестерина, приготовленного из холестерина. Получающийся триен, предшественник витамина D<sub>3</sub>, превращается в собственно витамин D<sub>3</sub> при нагревании.

Фотохимическим способом можно приготовить и ряд других физиологически активных соединений. Например, это простагландиды – имеющие большое химиотерапевтическое значение гормоны, – которые можно синтезировать начиная с фотолиза циклических кетонов. В другой сфере производства путем фотоокисления цитронеллола получают стереоизомеры окисленного розового, применяемые в парфюмерии. Фотография одного из действующих фотореакторов приведена на рис. 14.



**Рис. 14.** Действующий фотореактор

## **ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОРЕАКТОРОВ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ, СВЯЗАННЫХ С ЗАГРЯЗНЕНИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Для химиков атмосфера – гигантский открытый безстеночный реактор, где при разных локальных температурах и общем давлении, различных концентрациях веществ и интенсивностях облучения с разными длинами волн протекают сотни фотохимических и темновых, газо- и жидкофазных, гомо- и гетерогенных реакций с участием всех типов частиц. Кроме того, химические и фотохимические процессы происходят и в поверхностных водах, и в литосфере в верхних слоях почв [3, 4].

Фотохимические реакции сыграли определяющую роль в эволюции атмосферы и жизни на Земле. Наше понимание первичных фотохимических процессов позволяет представить правдоподобную картину истории атмосферного и биосферного развития. Около 90% общей массы атмосферы содержится в тропосфере. Большая часть следовых газов также находится здесь [1].

Гидроксильные радикалы преобладают в химии тропосферы так же, как атомы кислорода и озона, – в химии стратосферы. Свободнорадикальные цепные реакции, инициированные ОН, окисляют  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , другие углеводороды, а также СО и  $\text{H}_2\text{O}$ . Свободнорадикальные цепные процессы запускаются фотохимически, хотя стратосферный озон ограничивает солнечное излучение на поверхности Земли областью длин волн более 280 нм. На этих длинах волн наиболее важными фотохимически активными соединениями являются  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$  и  $\text{HCHO}$ . Все три соединения могут далее давать ОН (или  $\text{HO}_2$ ) и тем самым инициировать окислительные цепи. Однако критической стадией служит фотолиз озона, поскольку другие фотолитические процессы обязаны ему либо про-



исхождением, либо тем, что в его присутствии они протекают более эффективно. Хотя только 10% атмосферного озона находится в тропосфере, все случаи первичного инициирования окислительных цепей в естественной атмосфере зависят от этого озона. Часть озона переносится в тропосферу из стратосферного озонового слоя, но в самой тропосфере также существует механизм генерации озона.

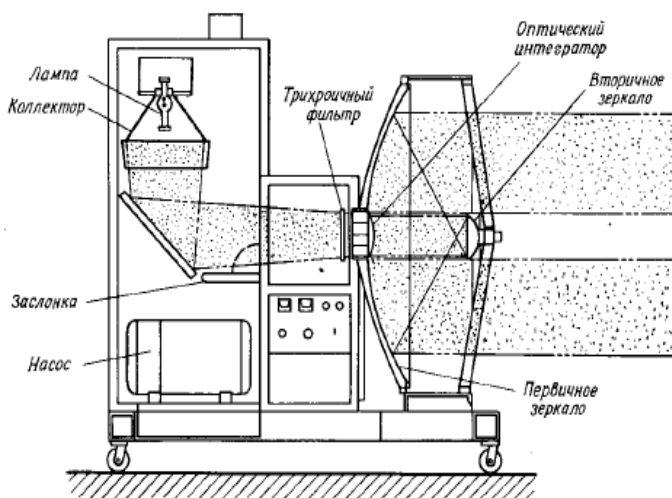
В результате человеческой деятельности в тропосферу попадают много типов загрязнителей. Химия загрязненных атмосфер городов по необходимости включает фотохимические процессы. Характерными загрязнителями, присутствующими в фотохимическом (или лос-анджелесском) смоге, являются озон и диоксид азота в сочетании со множеством органических соединений. Концентрации  $O_3$  и  $NO_2$  бывают столь велики, что озон легко чувствуется по запаху, а большое скопление аэрозольных частиц вызывает появление бурой дымки в воздухе. Загрязнение приводит к таким последствиям, как деструкция материалов, например резины, подавление растительности, уменьшение видимости и возрастание количеств респираторных заболеваний. Наиболее очевидным, сразу проявляющимся следствием фотохимического смога является раздражение глаз, вызываемое такими соединениями, как формальдегид, акролеин и пероксиацетилнитрат.

Под атмосферным аэрозолем понимают совокупность взвешенных частиц с размерами, превышающими молекулярные, т.е. с радиусом более  $10^{-9}$  м. Эти частицы вместе с вмещающим дисперсную фазу воздухом образуют коллоидную систему со всеми характерными для нее особенностями, определяемыми главным образом наличием межфазной поверхности раздела и высоким значением удельной свободной энергии [5]. Аэрозоли, в зависимости от размера и состава частиц, вносят существенный вклад в отражение, рассеяние и поглощение коротковолновой радиации Солнца, влияя на климатические изменения.

Поверхность твердых и внутренний объем жидко-капельных аэрозолей могут служить ареной различного рода темновых и фотостимулированных химических реакций, скорости которых во многом определяются каталитическими свойствами поверхности и образующих частицы компонентов. В составе аэрозолей обнаружены многие токсичные примеси: соединения тяжелых металлов, канцерогенные полиядерные ароматические углеводороды, полихлорированные соединения различных классов – пестициды, бифенилы, дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны. Наибольшие количества многих из этих токсикантов содержатся в самых мелких фракциях аэрозолей, способных проникать глубоко в дыхательный тракт и, далее, в кровеносную систему. Экспериментальное изучение вышеперечисленных процессов в окружающей среде связано с большими трудностями, для преодоления которых создаются специальные фотореакторы.

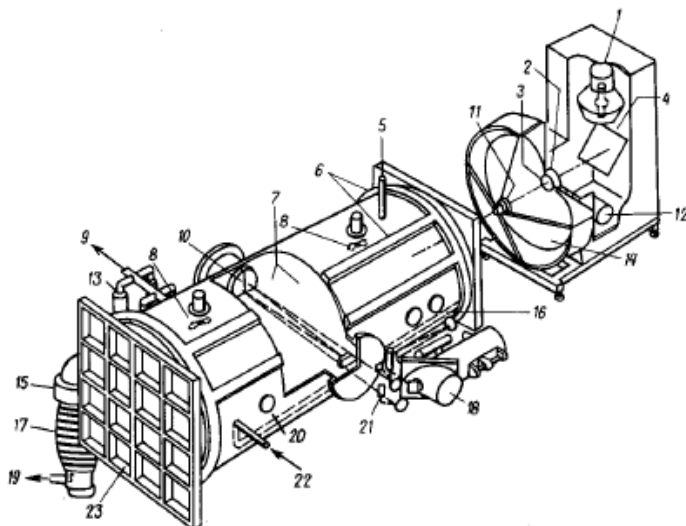
Фотореакторы, предназначенные для исследования фотохимических реакций, протекающих в загрязненной атмосфере, состоят из двух частей: 1) излучателя, моделирующего солнечный свет; 2) камеры, моделирующей окружающую среду (фотореактор) [6]. Конструкция такого излучателя показана на рис. 15. Свет от 25 кВт ксеноновой лампы собирается параболическим вогнутым зеркалом и с помощью плоского зеркала, расположенного под углом 45°, подается на оптический интегратор. Перед интегратором можно установить специальный фильтр, поглощающий излучение ближнего инфракрасного диапазона, и тем самым сделать спектр излучения системы более приближенным к спектру солнечного света. Оптический интегратор проектирует свет на сферическое вторичное зеркало коллимирующей системы, в состав которой входит первичное параболическое зеркало. На поверхности вторичного зеркала имеется область суперпозиции каналов интегратора. С помощью первичного параболического зеркала изображение этой области переносится на исследуемую плоскость, расположенную на расстоянии 4 м от вторичного экрана.

Камера, моделирующая окружающую атмосферу, или фотореактор (рис. 16), состоит из цилиндрического корпуса с прозрачными окнами на концах. Путем соответствующего подбора поперечного сечения камеры можно добиться равномерного освещения ее внутреннего объема. Из камеры можно откачивать воздух и вводить туда контролируемые порциями или непрерывным потоком исследуемые вещества (например, вещества, загрязняющие атмосферу). Можно также моделировать изменения погодных условий, связанные с изменением интенсивности света, относительной влажности и температуры. Такие эксперименты могут продолжаться в течение многих дней.



**Рис. 15.** Излучатель, моделирующий солнечный свет

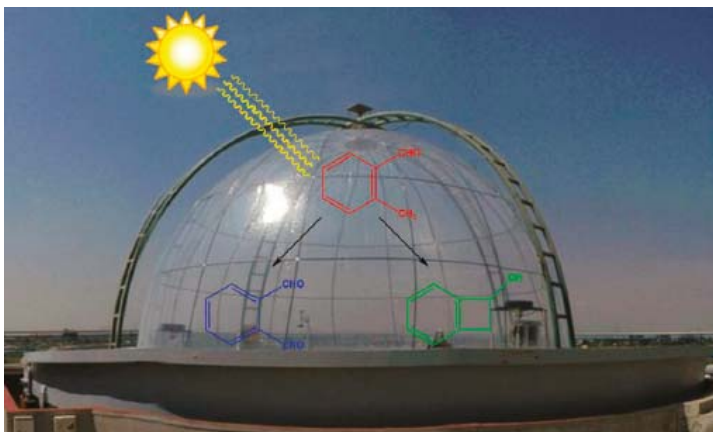
Кроме использования источника, моделирующего солнечный свет, возможен и другой подход: изучение атмосферных процессов под влиянием естественного солнечного света. В рамках научного международного сотрудничества создан большой наружный Европейский фотореактор (EUPHORE) в испанской провинции Валенсия [7], позволяющий исследовать фотопревращения в тропосфере (рис. 17).



**Рис. 16.** Камера, моделирующая окружающую атмосферу: 1 – ксеноновая дуговая лампа и коллектор излучения; 2 – спектральный фильтр; 3 – кварцевая фокусирующая линза; 4 – поворотное зеркало (плоское); 5 – отверстие для входа окружающего воздуха; 6 – температурный контроль; 7 – внутренние поверхности, покрытые фторопластом; 8 – магнитно-сопряженные вентиляторы для перемешивания газов в камере; 9 – к жидкостному кольцевому насосу; 10 – оптика многократного отражения; 11 – вторичное зеркало; 12 – насос для охлаждающей воды; 13 – криогенные сорбционные насосы; 14 – первичное зеркало; 15 – ловушка с жидким азотом; 16 – трубка дозирующего устройства; 17 – диффузионные насосы; 18 – интерферометр Майкельсона; 19 – к центробежному насосу; 20 – отверстие для ввода образцов; 21 – HgCdTe-детектор; 22 – отверстие для притока чистого воздуха; 23 – окна камеры, изготовленные из кварца, пропускающего ультрафиолетовое излучение

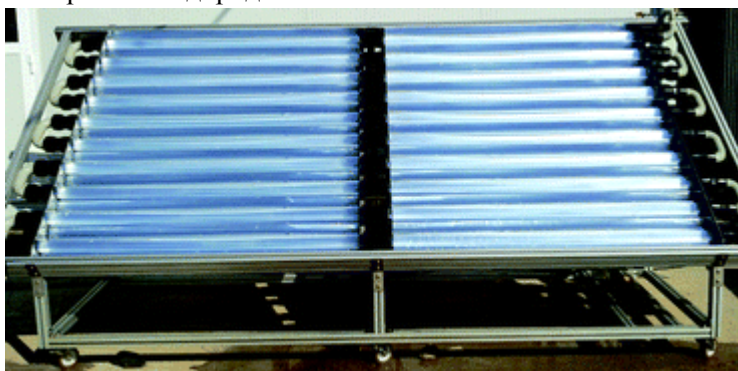
Солнце является, вероятно, и наиболее привлекательным источником энергии. В течение светового времени дня в солнечных районах на поверхность земли попадает огромное количество солнечной энергии. Эту энергию мы получаем свободной, незагрязненной и бесконечно возобновляемой для различных практических целей. Однако она находится в очень рассеянном состоянии,

поэтому ее концентрирование и превращение полезную форму являются трудными и дорогими [3].



**Рис. 17.** Наружный фотореактор в Валенсии (Испания) [7]

Однако есть уже примеры использования естественного солнечного света для дезинфекции воды [8]. Создан, например, фотореактор с параболическим концентратором солнечной энергии, применяемый для очистки воды (рис. 18), загрязненной спорами хламидий *Fusarium*; в качестве дополнительного реагента используется перекись водорода.



**Рис. 18.** Фотореактор для дезинфекции воды [8]

## ЛИТЕРАТУРА

1. Уэйн Р. Основы и применения фотохимии. М. : Мир, 1991. 304 с.
2. Ligon S.C., Husa B., Wutzel H., Holman R., Liska R. Strategies to Reduce Oxygen Inhibition in Photoinduced Polymerization // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 557–589.
3. Джирард Дж.Е. Основы химии окружающей среды. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2008. 640 с.
4. The Handbook of Environmental Chemistry. Vol. 2: Environmental Photochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. 481 p.
5. Исидоров В.А. Экологическая химия. СПб. : Химиздат, 2001. 304 с.
6. Рабек Я. Экспериментальные методы в фотохимии и фотофизике. М. : Мир, 1985. Т. 2. 544 с.
7. Clifford G.V., Hadj-Aïssa A., Healy R.M. et al. The Atmospheric Photolysis of o-Tolualdehyde // Environ. Sci. Technol. 2011. Vol. 45. P. 9649–9657.
8. Polo-Lopez M.I., Garcia-Fernandez I., Oller I., Fernandez-Ibanez P. Solar disinfection of fungal spores in water aided by low concentrations of hydrogen peroxide // Photochem. Photobiol. Sci. 2011. Vol. 10. P. 381–388.

# **ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ФОТОДЕГРАДАЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ ПРИ ДЕЙСТВИИ ИЗЛУЧЕНИЯ KrCl-ЭКСИЛАМПЫ**

Каждый год синтезируются тысячи различных органических веществ для дальнейшего использования в качестве инсектицидов, гербицидов, детергентов, изолирующих материалов и для многих других целей. Они сохраняются в окружающей среде длительное время, и если попадают в атмосферу или водные источники, могут приводить к серьезным экологическим проблемам [1]. Эти вещества могут переноситься с ветром и водой, многие из них могут оказывать воздействие на людей и представителей дикой природы далеко от места использования. Молекулы многих из этих веществ очень устойчивы, сохраняются неизменными в природе в течение длительного времени и могут переходить от одного вида к другому по пищевой цепи. В условиях все возрастающей антропогенной нагрузки на окружающую среду необходимы исследования процессов деградации экотоксикантов.

2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) является хлорированным гербицидом, широко используемым для контроля за широколиственным сорняком главным образом в хлебных злаках, травах, растениях, табаке и хлопке. Многие исследования показали, что эти гербициды – одни из наиболее часто встречающихся фотодеградирующих органических веществ в подземной и питьевой воде [1]. В результате фотодегградации 2,4-Д формируется одно очень важное промежуточное соединение: 2,4-дихлорфенол [2]. Хлорфенолы встречаются во всех компонентах окружающей среды. Это результат различных процессов: естественное хлорирование органических соединений, биодегградация различных химика-

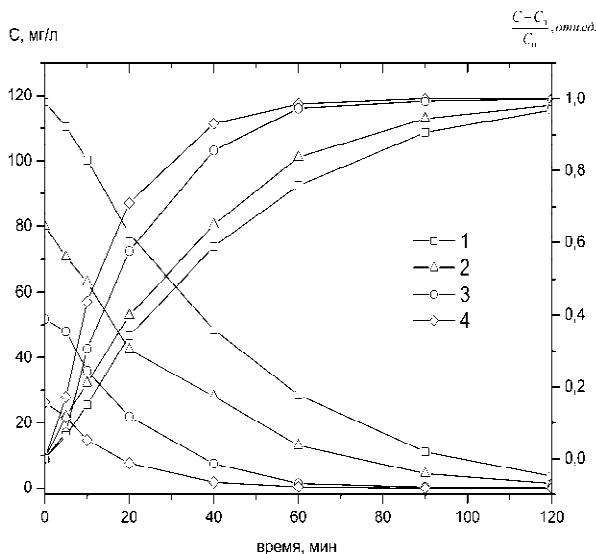
тов, дезинфекция питьевой воды. Хлорфенолы являются слабыми кислотами, таким образом, в водных средах они встречаются как в диссоциированной, так и в недиссоциированной формах. Фотохимия хлорфенолов включает в себя фотодиссоциацию, фотоизомеризацию, фотозамещение, фототрансформацию, фотоокисление. В основном фотодеградация какого либо вещества в природных средах – это суперпозиция нескольких типов реакций, скорость и квантовый выход которых зависят от различных факторов. Характеристики спектра поглощения, длина волны и время облучения, и физико-химические свойства соединения играют главную роль в определении происходящих в нем фотохимических процессов [3, 4].

Исследовались водные растворы 2,4-Д и 2,4-ДХФ ( $C = 50$  мг/л; фирмы «Aldrich»). Для полного растворения загрязнителей использовали ультразвуковую ванну («Сапфир», 35 кГц, 120 Вт) при 30–40°C в течение 15 мин. В качестве источников излучения для фотохимических исследований использовалась эксимерная лампа на рабочих молекулах  $KrCl$  с параметрами:  $\lambda_{изл} \sim 222$  нм;  $\Delta\lambda = 5\text{--}10$  нм;  $W_{пик} = 18$  мВт/см<sup>2</sup>;  $f = 200$  кГц; длительность импульса 1 мкс. Время облучения водных растворов, содержащих токсичные вещества, составило 1–150 мин. Выбор источника излучения был обусловлен тем, что, как следует из спектра поглощения, излучение с длиной волны 222 нм поглощается высоколежащими электронно-возбужденными состояниями исследуемой молекулы. Из этих состояний за счет фотофизических процессов, протекающих в молекуле, возможно заселение фотодиссоциативных состояний, которые участвуют в реакции фоторазрыва связей O–H, O–C и C–Cl. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) позволяет нам анализировать водные растворы без пробоподготовки. ВЭЖХ анализ проводили на приборе «Waters» со спектрофотометрическим детектором на диодной матрице. Хроматографическое разделение осуществляли на колонке C18, 5 мкм, 4,6 мм × 25 см. Состав подвижной фазы: метанол – 70%, серная кислота 4 мМ – 30%. Скорость фазы 1 мл/мин. УФ поглощение



смотрели в области от 220 до 380 нм. Хромато-масс-спектрометрический анализ образцов проводили на приборе «Finnigan», модель Trace DSQ («Thermo Electron Chromatography and Mass Spectrometry Division», США). Хроматографическое разделение осуществляли на колонке C18, 5 мкм, 4,6 × 150 мм (США) при комнатной температуре. Элюирование проводили в изократическом режиме. Состав подвижной фазы: ацетонитрил – 20%, уксусная кислота 0,1–80%. Скорость потока 0,5 мл/мин.

Схема проточного реактора с использованием эксиламп была приведена в работе [5], где были также представлены спектры поглощения 2,4-Д и возможность фоторазложения гербицида при действии КгСl эксилампы. В настоящей работе мы хотели приблизиться к пониманию механизма и кинетики фотодеградаци 2,4-Д под действием излучения КгСl эксилампы.



**Рис. 19.** Зависимость изменения концентрации и степени превращения водных растворов 2,4-Д в течение облучения эксилампой КгСl (222 нм) при различных начальных концентрациях: 1 – при концентрации 110 мг/л; 2 – 75 мг/л; 3 – 50 мг/л; 4 – 25 мг/л

Были использованы водные растворы как модельные объекты, подобные встречающимся в природной среде, подверженной антропогенному загрязнению. Проводилась серия анализов по выбору оптимальной скорости фотореактора, объема облучаемого раствора, начальной концентрации гербицида. На рис. 19 представлены спектры поглощения, а также кинетические кривые 2,4-Д в зависимости от начальной концентрации облучения.

Дальнейший анализ проводился для концентрации 50 мг/л. Ультрафиолетовый (УФ) детектор позволяет увидеть 2 пика поглощения молекулы 2,4-Д: на 222 и 283 нм. Данные хромато-масс-спектрометрического (ХМС) анализа 2,4-Д показали наличие основных фотопродуктов и накопление в системе фотопродукта с временем удерживания 1,95 мин. В табл. 4 представлены результаты эксперимента относительно 2,4-Д.

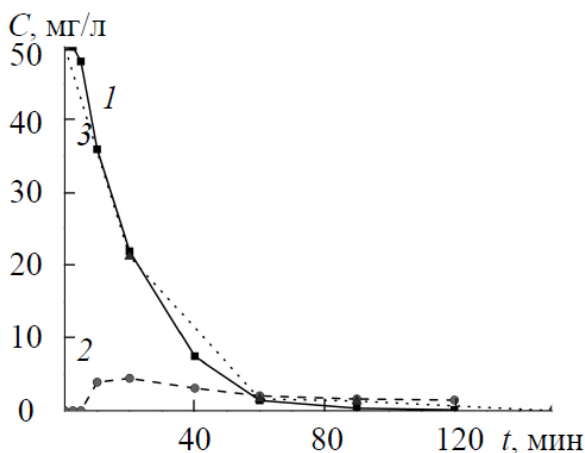
Таблица 4

**Концентрация 2,4-Д и 2,4-ДХФ (мг/мл) в течение облучения  
КгСl эксилампой**

t <sub>обл</sub> , МИН	С 2,4-Д (ВЭЖХ)	С 2,4-ДХФ (ВЭЖХ)	С 2,4-Д (ХМС)
0	50	0	50
2,5	50	0	–
5	47,992	0	–
10	35,932	3,925	–
20	21,92	4,465	21,21
40	7,456	3,103	–
60	1,4115	2,05	1,62
90	0,343	1,617	1,34
120	0,117	1,46	–
150	–	–	–

Как видно из экспериментальных данных, 2,4-Д подвергается фоторазложению под действием КгСl эксилампы. Эффективное время облучения составляет 60 мин. Данные ВЭЖХ и ХМС согласуются между собой. Основной фотопродукт 2,4-ДХФ также подвергается фоторазложению. Кроме того, обоими методами был зафиксирован фотопродукт, образующийся в течение всего облуче-

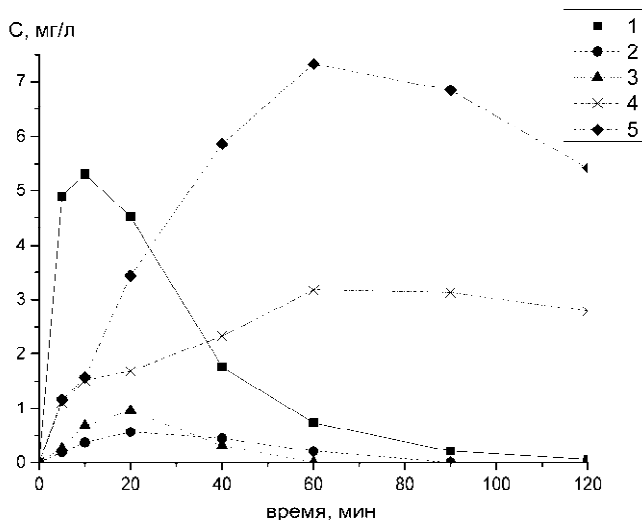
ния, выходящий на хроматограмме перед 2,4-Д. На рис. 20 представлена динамика изменения концентрации основных фотопродуктов, образующихся в течение облучения. Как видно из рисунка, 2,4-ДХФ наблюдается с первых минут. Начиная с 10-й минуты концентрация 2,4-ДХФ падает. Схожий характер имеют 2-хлорфенол и 4-хлорфенол. Для фотопродуктов, не содержащих хлор (гидрохинон и бензохинон), характерно накопление в системе до 60 мин, затем небольшое уменьшение концентрации. Таким образом, зафиксированные нами фотопродукты, накапливающиеся в системе, были частично расшифрованы.



**Рис. 20.** Изменения концентрации исследуемых соединений, полученные методом ВЭЖХ и ХМС: 1 – 2,4-Д, метод ВЭЖХ; 2 – 2,4-Д, метод ХМС; 3 – 2,4-ДХФ, метод ВЭЖХ

Наиболее вероятным местом присоединения  $\cdot\text{ОН}$  к 2,4-Д является атом  $\text{C}_1$  (атом углерода бензольного кольца, связанный с атомом кислорода). За этим следует реакция отрыва заместителя. Затем возможно несколько путей реакции. Первый путь – это отрыв атома хлора и образование гидрохинонов (рис. 21).

Второй путь – это образование дибензодиоксинов. Полученные данные позволяют приблизиться к пониманию кинетики и механизма процесса деградации органических загрязнителей.



**Рис. 21.** Кривые убывания концентрации фотопродуктов при облучении КгСl эксилампой 2,4-Д (50 мг/л) в зависимости от времени облучения; 1 – 2,4-дихлорфенол (-■-); 2 – 2-хлорфенол (-●-); 3 – 4-хлорфенол (-▲-); 4 – бензохинон (-х-); 5 – гидрохинон (-◆-)

Таким образом, были получены результаты по деградации 2,4-Д (50 мг/л) при помощи проточного фотореактора. Данные, полученные с помощью ВЭЖХ и МСД, согласуются между собой. Показано, что использование фотореактора с КгСl эксилампой позволило произвести деградацию гербицида. Эффективная фотодеградация под действием эксилампы КгСl достигается за 60 мин. Была получена динамика изменения концентрации основных фотопродуктов, образующихся в течение облучения.

Содержание этого раздела более подробно опубликовано в статье [6].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Джирард Дж.Е. Основы химии окружающей среды / пер. с англ.; под ред. В.А. Иванова. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2008. 640 с.
2. Вершинин Н.О., Чайковская О.Н., Каретникова Е.А., Соколова И.В. Особенности совмещения фотохимических и биологических методов деградации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты и 2,4-дихлорфенола // Вода: химия и экология. 2013. № 4. С. 84–91.
3. The Handbook of Environmental Chemistry. V. 2. Environmental Photochemistry. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. 481 p.
4. Введение в фотохимию органических соединений / под ред. Г.О. Беккера и А.В. Ельцова. Л. : Химия, 1976. 384 с.
5. Vershinin N.O., Sokolova I.V., Tchaikovskaya O.N. Degradation of the herbicide (2,4-dichlorophenoxyacetic acid) using a photoreactor with exciplex lamps // J. Appl. Spectrosc. 2013. Vol. 80. P. 600–603.
6. Вершинин Н.О., Соколова И.В., Чайковская О.Н., Неволina К.А. Особенности процессов фотодегradации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при действии излучения KrCl – эксилампы // Журн. прикл. спектр. 2015. Т. 82, № 5. С. 772–775.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОТОДЕГРАДАЦИИ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С ДОБАВЛЕНИЕМ ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

Эффективность фотореактора на основе  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  возможно повысить добавлением перекиси водорода в количестве, необходимом для полного удаления 2,4-Д.

На рис. 22 представлены кинетические кривые зависимости степени деградации 2,4-Д при добавлении перекиси водорода различной концентрации.

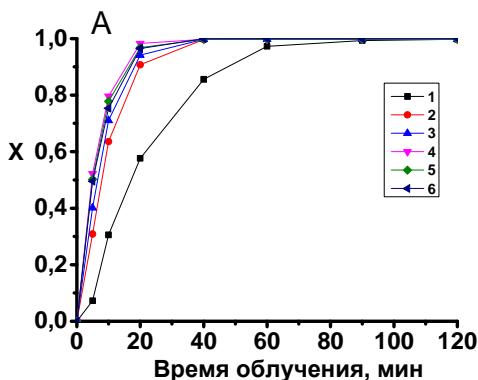


Рис. 22. Зависимость степени деградации (X) 2,4-Д 50 мг/л от концентрации перекиси: 1 – 25 мг/л; 2 – 50 мг/л; 3 – 75 мг/л; 4 – 100 мг/л; 5 – 125 мг/л; 6 – 150 мг/л

Из предложенного ранее механизма реакции [10] следует, что кажущаяся константа скорости реакции  $k_r$  определяется как сумма трех различных скоростей:

$$k_r = k_{01} + k_{02} + k_{03}.$$

Изменение концентрации 2,4-Д с учетом начальных условий от времени описывается уравнением, согласно первому порядку реакции:

$$C = C_0 e^{-k_r t}.$$

Степень деградации  $X$  определяется по уравнению

$$X = 1 - e^{-k_r t}.$$

Последнее соотношение представляет собой уравнение кривой фотопроцесса в зависимости от времени облучения.

В присутствии перекиси водорода скорость деградации 2,4-Д увеличивается (табл. 5), время жизни гербицида уменьшается. При концентрации перекиси водорода, равной 100 мг/л, скорость реакции максимальна (рис. 22), время жизни 2,4-Д сократилось практически в 4 раза. Совмещение УФ-излучения с добавлением перекиси водорода сопровождается образованием гидроксильных радикалов, участвующих в реакции фотодегradации 2,4-Д. Эффективное соотношение массовых концентраций  $H_2O_2$  и 2,4-Д 2:1 также подтверждается стехиометрически. Перекись водорода в случае полного окисления реагирует с 2,4-Д в молярном соотношении по уравнению

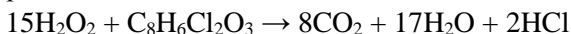


Таблица 5

**Результаты УФ-облучения 2,4-Д (50 мг/л) КгСl эксилампой  
с добавлением перекиси водорода**

Эксперимент	X <sub>5</sub> , %	X <sub>10</sub> , %	X <sub>40</sub> , %	t <sub>1/2</sub> , мин
2,4-Д (50 мг/л)	0,073	0,306	0,856	16,6
2,4-Д + (25 мг/л)H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,273	0,511	0,972	9,6
2,4-Д + (50 мг/л)H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,308	0,635	0,997	7,2
2,4-Д + (75 мг/л)H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,402	0,711	0,998	5,9
2,4-Д + (100 мг/л)H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,522	0,796	0,998	4,5
2,4-Д + (125 мг/л)H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,502	0,778	0,997	4,7
2,4-Д + (150 мг/л)H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,495	0,753	1,000	4,9

Таким образом, мольное соотношение  $[H_2O_2]:[2,4-Д]$  составляет 15:1. Соответственно, зная значения молекулярных масс 2,4-Д (221,04 г/моль) и  $H_2O_2$  (34 г/моль), находим необходимое соотношение для полного разложения 2,4-Д – 2:1 (точнее 2,3:1). Характерные пики поглощения 2,4-Д уменьшаются более интенсивно по сравнению со спектрами в отсутствии перекиси водорода. Добавление перекиси водорода в соотношении 2:1 дает примерно такие же результаты, как и действие Хе<sub>2</sub> эксилампы [5]. Таким образом, добавление 100 мг/л перекиси водорода в фотореакторе с КrCl эксилампой позволяет максимально увеличить степень деградации.

Показано, что в проточном фотореакторе под действием излучения КrCl эксилампы с добавлением перекиси водорода в массовом соотношении  $[H_2O_2]_0:[2,4-Д]_0$  2:1 время жизни 2,4-Д уменьшается практически в 4 раза. Образование гидроксильных радикалов в системе за счет фотолиза перекиси является определяющим фактором, влияющим на скорость деградации 2,4-Д.

Основные результаты, изложенные в этом разделе, доложены на конференциях, опубликованы в работах [2–6].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Murcia M. D., Vershinin N.O., Briantceva N., Gomez M., Gomez E., Cascales E., Hidalgo A.M. Development of a kinetic model for the UV/ $H_2O_2$  photodegradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid // Chem. Eng. J. 2015. Vol. 266. P. 356–367.
2. Соколова И.В., Вершинин Н.О. Исследование кинетики фотодegradации 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты при действии фотореактора на основе КrCl эксилампы. Международная научная конференция «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 21–22 мая 2015 г.). Томск : Издательский Дом ТГУ, 2015. Т. 3. С. 207–210.
3. Vershinin N.O., Sokolova I.V., Nevolina K.A., Tchaikovskaya O.N. Degradation of the phenoxyacetic acids using a photoreactor with exciplex lamps The 12th International Conference «Atomic and Molecular Pulsed Lasers». Tomsk : Publishing House of IAO SB RAS, 2015. P. 109.



4. Sokolova I.V., Tchaikovskaya O.N. Influence of humic substances on the photolysis of organic contaminants The 12th International Conference «Atomic and Molecular Pulsed Lasers». Tomsk : Publishing House of IAO SB RAS, 2015. P. 54–55.
5. Соколова И.В., Вершинин Н.О., Чайковская О.Н., Неволina К.А. Применение проточного фотореактора с эксилампами для деградации органических экотоксикантов. VI Всероссийская конференция (с приглашением специалистов стран СНГ) «Актуальные проблемы химии высоких энергий». М. : Граница, 2015. С. 318–321.
6. Вершинин Н.О. Фотодеградация водных растворов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты под действием УФ-излучения : автореф. дис. канд. хим. наук. Томск : ТГУ, 2015. 24 с.

## СОЗДАНИЕ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК

Кроме использования естественного солнечного света для дезинфекции и очистки воды, для нагревания зданий и воды, а также изучения атмосферных процессов под влиянием солнечного света существует еще один чрезвычайно важный аспект применения солнечной энергии. Возрастающие потребности в экологически чистой и возобновляемой энергии привели к повышению интереса к созданию преобразователей солнечного света в электричество. Солнце является, вероятно, наиболее привлекательным источником энергии [1].

В течение светового времени дня на поверхность Земли попадает огромное количество солнечной энергии. Эту энергию человечество получает свободной, незагрязненной и бесконечно возобновляемой для практических целей. Она находится, однако, в очень рассеянном состоянии, поэтому ее концентрирование и превращение в полезную форму являются трудным и дорогим. Для превращения солнечной энергии непосредственно в электрическую используется фотогальванический элемент (или солнечный элемент). Большинство солнечных элементов состоят из практически чистого кремния. В верхнем, очень тонком слое содержатся следовые количества мышьяка. В расположенном ниже более толстом слое содержится галлий также в следовых количествах (легирование).

В результате легирования кремния мышьяком образуется полупроводник  $n$ -типа, потому что образуются переносчики отрицательного заряда (электроны). В результате легирования кремния галлием образуется полупроводник  $p$ -типа, содержащий пустоты – носители положительного заряда. Когда полупроводник  $p$ -типа соединяется с полупроводником  $n$ -типа, образуется  $p$ – $n$ -переход. Возникает возможность перехода свободных электронов из леги-

рованного мышьяком слоя в слой, легированный галлием, в результате которого дырки заполняются электронами. После того как дырки вблизи двух слоев заполняются, переход прекращается. Если в результате действия солнечного света подвижные электроны обладают достаточно высокой энергией и слои соединены внешним проводником, то электроны начинают перетекать по внешнему контуру, создавая электрический ток, способный совершать работу. Солнечные элементы используются для обеспечения энергией космических спутников и других устройств (калькуляторы, часы и т.п.). Стоимость получения электричества с помощью солнечных элементов снижается, а их эффективность увеличивается. Построены автомобили и яхты на солнечной энергии и даже самолет. Уже существуют и электростанции на солнечных элементах (например, в штате Калифорния, США). Хотя электростанции, работающие на солнечной энергии, не являются конкурентоспособными по сравнению с обычными электростанциями на ископаемых видах топлива, они обладают рядом преимуществ. Их создание сравнительно недорого. Они не производят загрязняющих веществ, требуют малых затрат на обслуживание. Для них не требуется затраты на топливо.

Солнечные элементы являются очень многообещающими для будущего, разрабатываются более дешевые структуры для ячеек. Опубликовано обзор Е.А. Князевой и О.А. Ракитина по созданию относительно недорогих солнечных батарей [2] на основе sensibilizированных красителем ячеек. Такие ячейки (dye-sensitized solar cells, DSSC) представляют собой одну из наиболее перспективных фотовольтаических технологий. Солнечный свет в этих ячейках поглощается органическим красителем, который отвечает за поглощение фотонов и перенос электрона на пористую поверхность наночастиц полупроводникового оксида металла (чаще всего диоксида титана), имеющего широкую запрещенную зону. Молекула красителя действует как sensibilizатор и путем фотовозбуждения переводит электроны в зону проводимости оксида

металла, откуда они попадают во внешнюю электрическую цепь. Далее окисленный краситель регенерируется путем восстановления в электролите [3]. Именно такие ячейки DSSC являются сейчас наиболее перспективными экологически чистыми источниками энергии, так как они обладают высокой эффективностью, легкостью в изготовлении и относительно низкой стоимостью [4]. Фотосенсибилизаторы играют ключевую роль в этих ячейках, поскольку они управляют, с одной стороны, поглощением фотонов, а с другой – генерированием и разделением зарядов. Среди органических сенсибилизаторов хорошие результаты показали комплексы рутения с органическими лигандами и системы на основе порфиринов и кобальтового электролита [2]. Но возникли проблемы с их практическим применением, связанные с высокой стоимостью рутения и сложностью в очистке порфириновых красителей.

Значительные усилия предпринимаются в настоящее время по созданию безметалльных сенсибилизаторов. Они имеют высокие молярные коэффициенты поглощения, низкую стоимость, их легко очищать и варьировать их структуру. Исследуются органические сенсибилизаторы, имеющие строение  $D - \pi - A$  и состоящие из донора (D),  $\pi$ -мостика (спейсера) и акцептора (A). Акцептор выполняет роль связующего звена с поверхностью электрода (чаще всего диоксида титана). Особенностью рассматриваемых молекул является значительная делокализация  $\pi$ -электронов, которая увеличивает поляризуемость молекулы и уменьшает энергетический интервал (щель) между энергетическими зонами твердого тела, соответствующими высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), т.е. шириной запрещенной зоны.

Изменяя строение D, A и спейсера, можно варьировать способность системы к поглощению света, но возникают проблемы нежелательной агрегации молекул красителя, приводящей к затуханию возбужденного состояния. Поэтому продолжается совершенствование структуры  $D - \pi - A$ -красителей [5], при этом значи-

тельное внимание уделяется органическим сенсibilизаторам, которые играют ключевую роль в структурах DSSC.

Исследуются следующие свойства стабилизаторов [2]: а) область поглощения света и коэффициент поглощения, т.е. абсорбционные свойства; б) уровни молекулярных орбиталей, влияющие на инжекцию электронов и регенерацию красителя; в) конфигурационные и агрегационные состояния на полупроводниковой поверхности, ответственные за конкуренцию между инжекцией электрона и процессом рекомбинации; фото- и термическая стабильность, определяющие в большой степени время жизни солнечной ячейки. Вопрос о необходимости создания органических сенсibilизаторов новых структурных типов является актуальным. Требуется улучшать их способность поглощать свет для более эффективного его преобразования в энергию. Возможны разные подходы для решения таких задач: а) расширение  $\pi$ -сопряжения для увеличения молярного коэффициента поглощения; б) улучшение электронных характеристик донора и акцептора для увеличения области поглощения; в) увеличение количества красителя, которое адсорбируется на поверхности диоксида титана.

Исследуя такие подходы, Чжу с соавторами [6] предложил новые эффективные и стабильные сенсibilизаторы структуры  $D - A^1 - \pi - A^2$ . Введение дополнительной группы между донором и  $\pi$ -мостиком, обладающей акцепторными свойствами ( $A^1$ ), должным образом влияет на энергетические уровни, абсорбционные и фотовольтаические характеристики, а также существенно увеличивает фотостабильность сенсibilизаторов. В качестве  $A^1$  предложены электроноакцепторные гетероциклические фрагменты, такие как бензотиадиазол, бензотриазол, хиноксалин, фталимил, дикетопиррол и др.

Еще один путь улучшения структуры органических сенсibilизаторов – создание систем типа  $D^1 - D^2 - \pi - A$ . Такие сенсibilизаторы по сравнению со структурами  $D - \pi - A$  отличаются bathochromным сдвигом в спектре поглощения, повышенными значени-

ями молекулярных коэффициентов поглощения и высокой термической стабильностью. Изменяя заместители в удаленном от акцептора донорном фрагменте  $D^1$ , можно должным образом влиять на энергии ВЗМО и НВМО.

В последние годы предложено много других комбинаций D и A для построения органических сенсibilизаторов. Так, например, синтезированы 2A-красители; сенсibilизаторы, обладающие несколькими концевыми группами, которые могут адсорбироваться на поверхности диоксида титана более чем одной точкой, увеличивая количество каналов поглощения электронов, что приводит к возрастанию фототока, а также устойчивости ассоциатов [7]. Показано, что красители типа  $A - \pi - D - \pi - A$  с двумя концевыми акцепторными группами имеют более высокие значения фототока, чем системы с одной акцепторной группой, благодаря лучшему поглощению света, т.е. более широкой полосе и более интенсивной абсорбции. Преимущество таких соединений в возможности использования более тонких пленок наноструктурированного полупроводника. Системы такого типа созданы, например, для сенсibilизаторов на основе фенотиазина и цианакриловой кислоты в качестве концевых групп. Усовершенствование структур органических сенсibilизаторов продолжается, разные пути их построения имеют свои преимущества и недостатки [2].

Еще одним направлением поиска эффективных сенсibilизаторов является разработка дендримерных структур. Структурой дендримеров можно легко управлять. Благодаря хорошей растворимости и пленкообразующим свойствам сопряженных дендримеров на их основе разработаны перспективные материалы для оптоэлектронных устройств. Чаще всего сопряженные дендримеры содержат структурные фрагменты бензола, карбазола, тиюфена [5]. Хорошие свойства переноса заряда обнаружены в тиюфенсодержащих структурах. Ветви дендримера исходят из общей центральной группы. Дендример первого поколения имеет одну точку

ветвления в каждой ветви, а дендример второго поколения – две точки ветвления.

Представляет интерес и разработка сопряженных полимеров, содержащих тяжелые атомы брома и иода. При появлении в системе таких атомов усиливается интеркомбинационная конверсия, что приводит к генерированию триплетных электрон-дырочных пар, которые с гораздо большей вероятностью образуют носители зарядов, чем аналогичные синглетные пары, и, следовательно, усиливают фотовольтаический эффект [5].

Одним из главных преимуществ безметалльных органических сенсibilизаторов является их невысокая стоимость, и производство их существенно проще, чем неорганических аналогов. Важна и относительная легкость, с которой можно изменять структуру и химический состав соединений, что позволяет целенаправленно оптимизировать их свойства в зависимости от специфики применения конечного материала. Это позволяет создавать тонкопленочные гибкие панели больших размеров на основе органических соединений, которые необходимы для решения задач гелиоэнергетики [8]. С целью продления срока эксплуатации фотовольтаических материалов необходимо работать над уменьшением их фото- и электрохимической деструкции, которые возникают в процессе работы устройства.

В последние годы появился новый важный класс люминофоров – квантовые точки [9]. Это наночастицы полупроводников, электронные свойства которых существенно отличаются от свойств объемного вещества. При уменьшении размера наночастицы от 10 нм энергия электронного перехода может постепенно увеличиваться на 1–2 эВ по сравнению с ее значением в объемном веществе. Спектры поглощения и люминесценции таких наночастиц в зависимости от их размера непрерывно сдвигаются в пределах видимого и ближнего ИК-диапазона длин волн. Данное явление названо квантово-размерным эффектом, и был обнаружен целый класс объектов с уникальными свойствами. Стало понятно,

что квантовые точки представляют не только фундаментальный интерес, но и могут иметь перспективы практического применения в различных областях. Для фотовольтаики квантовые точки прежде всего важны тем, что их фотофизическими и электрофизическими свойствами можно управлять путем изменения размеров и формы частиц. При этом можно обеспечить поглощение солнечного излучения в значительно более широком спектральном диапазоне, чем с помощью сопряженных органических соединений, а высокая фотохимическая стойкость квантовых точек обеспечит долговечность фотовольтаических устройств [5].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Джирард Дж. Е. Основы химии окружающей среды / пер. с англ. ; под ред. В.А. Иванова. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2008. 640 с.
2. Князева Е.А., Ракиitin О.А. Влияние структурных факторов на фотовольтаические свойства сенсibilизированных красителем солнечных ячеек // Успехи химии. 2016. Т. 85. С. 1146–1183.
3. Grätzel M. Dye-sensitized solar cells // J. Photochem. Photobiol. 2003. С. Vol. 4. P. 145–153.
4. Hagfeldt A., Boschloo G., Sun L., Kloo L., Pettersson H. Dye-Sensitized Solar Cells // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 6595–6663.
5. Булавко Г.В., Ищенко А.А. Органические фотовольтаические структуры с объемным гетеропереходом: дизайн, морфология и свойства // Успехи химии. 2014. Т. 83 (7). С. 575–599.
6. Zhu W., Wu Y., Wang S., Li W., Li X. Chen J., Wang Z., Tian H. Organic D-A- $\pi$ -A Solar Cell Sensitizers with Improved Stability and Spectral Response // Advanced Functional Materials. 2011. Vol. 21 (4). P. 756–763.
7. Ramkumar S., Manoharan S., Anandan S. Synthesis of D-( $\pi$ -A)<sub>2</sub> organic chromophores for dye-sensitized solar cells // Dyes and Pigments. Vol. 94 (3). P. 503–511.
8. Алферов Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. С. 937–948.
9. Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. Коллоидные квантовые точки: синтез, свойства и применение // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 12. С. 1297–1312.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При подборе подходящего источника оптического излучения для фотохимических исследований и для применения фотохимических методов в природоохранных технологиях необходимо учитывать спектральные характеристики исследуемого объекта (спектр поглощения) и спектральные характеристики источника света: в области поглощения изучаемого объекта источник должен иметь достаточную излучательную мощность. Для повышения точности и чувствительности фотохимических и люминесцентных измерений большое значение имеет стабильность работы источника. Источники оптического излучения обычно классифицируют на группы согласно природе используемого в них явления излучения. Особое внимание в последнее время уделяется эксилампам в качестве источников света. В работе описаны различные виды воздействия УФ-излучения и технологии на их основе. Обсуждено применение УФ-технологий для обеззараживания и очистки различных сред.

Рассмотрены типы фотореакторов, описаны их возможности в изучении кинетики и механизмов различных фотохимических процессов. Сформулированы требования к фотохимическим реакторам. Обсуждены конструктивные особенности разных фотореакторов. В том числе отмечено, что быстрый прогресс в создании недорогих светоизлучающих диодов поставил вопрос и о создании фотореакторов, использующих их в качестве источников излучения. Подчеркнуты их следующие преимущества для фотохимии: новый источник «перестраиваемого» монохроматического света; большое время жизни; малый нагрев.

При использовании фотореакторов для решения различных прикладных задач эффективному облучению в них должны подвергаться большие объемы реагентов. Расположение источника излучения по отношению к реагентам должно обеспечивать максимальную вероятность поглощения ими света. Конструкционные материалы должны пропускать свет требуемого диапазона. Избы-

точное тепло должно отводиться. Перемешивание смеси должно быть достаточно интенсивным.

При фотохимических исследованиях и применении фотохимических методов для решения прикладных задач необходимо иметь в виду, что электромагнитное излучение, создаваемое обычными оптическими источниками или лазерами, может вызывать повреждение глаз и кожи. Повреждающее действие электромагнитного излучения может быть обусловлено: фотохимическими эффектами; тепловыми эффектами; хроническими эффектами, приводящими к ускоренному старению кожных покровов и прогрессирующему ухудшению зрения. В связи с этим при работе с источниками излучения необходимо принимать меры предосторожности, защищая глаза и кожу от действия электромагнитного излучения. Необходимо носить специальные защитные очки, закрывать незащищенные участки кожи, пользоваться специальными экранами при работе с источниками света и фотореакторами.

Кроме того, возрастающие потребности в экологически чистой и возобновляемой энергии привели к повышению интереса к созданию преобразователей солнечного света в электричество. В работе обсуждены также современные подходы к созданию солнечных ячеек, отмечена ключевая роль фотосенсибилизаторов в этих ячейках, поскольку они управляют, с одной стороны, поглощением фотонов, а с другой – генерированием и разделением зарядов. Подчеркнуты преимущества и недостатки различных типов сенсибилизаторов. Как было отмечено на прошедшем недавно XII Новосибирском инновационно-инвестиционном форуме «Инновационная энергетика», роль всех видов возобновляемых источников (солнечная, геотермальная, ветро- и малая гидроэнергетика, биомасса, как специально выращенная, так и древесина) будет возрастать, так как за этими видами энергетики будущее.

Важное значение современных природоохранных технологий подчеркивает и тот факт, что 2017 г. объявлен в Российской Федерации годом экологии.

*Научное издание*

СОКОЛОВА Ирина Владимировна  
ЧАЙКОВСКАЯ Ольга Николаевна

**ФОТОХИМИЧЕСКИЕ  
МЕТОДЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ  
ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ**

Редактор К.В. Полькина  
Оригинал-макет А.И. Лелююр  
Дизайн обложки Л.Д. Кривцовой

Подписано к печати 25.12.2016 г. Формат 60×84<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Бумага для офисной техники. Гарнитура Times.

Усл. печ. л. 5,2.

Тираж 250 экз. Заказ № 2265.

Отпечатано на оборудовании  
Издательского Дома  
Томского государственного университета  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36  
Тел. 8+(382-2)–53-15-28  
Сайт: <http://publish.tsu.ru>  
E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

ISBN 978-5-94621-593-0



9 785946 215930