

УДК 542.971+550.4+542.97

Фотокатализ и фотосорбция в земной атмосфере

В. Н. ПАРМОН, В. С. ЗАХАРЕНКО

Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: parmon@catalysis.nsk.su

(Поступила 17.05.2001)

Аннотация

Тропосфера Земли содержит во множестве частицы твердых и жидких аэрозолей, которые обладают большой удельной поверхностью и могут быть активированы видимым и мягким ультрафиолетовым (УФ) солнечным излучением. Такая активация способствует протеканию на их поверхности различных фотокаталитических и фотоадсорбционных процессов. Обсуждаются явления гетерогенного фотокатализа и фотоадсорбции, которые происходят на поверхности твердых тропосферных аэрозолей. В природе такие явления могут протекать в условиях окружающей среды и вносить заметный вклад в глобальную химию атмосферы Земли. Например, частицы полупроводниковых оксидов металлов, таких как TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , способны фотокатализировать окисление органических соединений из атмосферы кислородом воздуха и даже минерализовать их. Оксиды-изоляторы, такие как SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , составляющие основу твердых тропосферных аэрозолей, способны к удалению из атмосферы Земли многих галогенсодержащих органических соединений (в том числе фреонов) за счет их деструктивной фотоадсорбции. Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что все перечисленные процессы могут быть инициированы мягким солнечным УФ-излучением и протекать в тропосфере, в отличие от прямых фотохимических реакций газофазных компонентов атмосферы, происходящих лишь в верхних слоях атмосферы.

АБИОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ПРИРОДЕ

В природе широко представлены объекты с высокоразвитой поверхностью. К ним относятся природные коллоиды, частицы почвы, аэрозольные частицы, микрокристаллиты минералов и т.п. Удельная поверхность границ межфазного раздела для таких частиц часто оказывается сравнимой с удельной поверхностью традиционных гетерогенных катализаторов. Несомненно, что поверхность этих частиц также способна оказывать определенное каталитическое воздействие. Таким образом, можно ожидать появления некоторых абиогенных каталитических процессов в условиях окружающей среды, т.е. процессов, которые не инициируются живыми организмами или биологическими энзимами.

Можно полагать, что процессы абиогенного катализа действительно широко распрос-

транены в природе. Такие процессы, инициируемые теплом или солнечным светом, могут протекать в почве, природных водах, атмосфере и даже под землей (см. рис. 1 и [1–6]). Существенно, что типичные процессы абиогенного катализа в природе имеют особенности, заметно отличающие их от биогенных процессов, как ферментативных, так и фо-



Рис. 1. Процессы абиогенного катализа, стимулируемые как нагревом, так и солнечным светом.

тоиндуцированных (типа природного фотосинтеза), а также от традиционных каталитических процессов, используемых в промышленности или изучаемых в лаборатории.

Во-первых, многие абиогенные процессы в природе протекают с очень низкой скоростью (иногда их временная шкала растянута на миллионы лет) по сравнению с гораздо более быстрыми биогенными или промышленными каталитическими процессами. Действительно, абиогенные явления не претерпевали эволюционного отбора в сторону увеличения скорости их протекания, как это происходило с ферментными процессами в живых организмах в ходе химической эволюции жизни. Кроме того, в отличие от промышленных процессов, природные абиогенные процессы в основном протекают при достаточно низких температурах окружающей среды. Тем не менее эта низкая скорость процессов может, по крайней мере частично, компенсироваться широким распространением микрочастиц в природе и их высокой концентрацией. Последнее означает, что природные абиогенные гетерогенные катализаторы обладают развитой границей раздела или, в терминах традиционного катализа, большой удельной поверхностью, сравнимой с этим показателем для искусственных промышленных катализаторов.

Во-вторых, важным свойством некоторых природных абиогенных каталитических процессов является возможность их существенного ускорения под действием квантов ультрафиолетового или видимого света, падающих на Землю в виде мощного и почти непрерывно действующего солнечного излучения. Это способствует сильному ускорению низкотемпературных каталитических процессов, увеличивая также их воздействие на окружающую среду.

Таким образом, результирующее воздействие абиогенных каталитических явлений зависит прежде всего от временной шкалы рассматриваемых превращений. Эта шкала может варьировать от миллиардов лет для пребиотической истории жизни и формирования существующего химического состава земной коры до нескольких часов для минерализации некоторых видов органических загрязнителей в атмосфере [4, 5].

Наиболее специфичным классом абиогенных катализаторов являются фотокатализаторы, которые катализируют низкотемпературные реакции с помощью квантов солнечного света. В качестве фотокатализаторов могут выступать катионы многих переходных металлов (Cu^{2+} , Mn^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$ и др.), капельки водных аэрозолей с растворенными катионами этих же металлов, твердые аэрозоли, содержащие как оксиды полупроводниковой природы (TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO), так и оксиды-изоляторы (MgO , CaO), оксиды Fe и/или Ti, содержащиеся в частицах песка, сажи, сульфиды некоторых металлов и многое другое.

Безусловно, наибольший интерес представляют те абиогенные каталитические реакции, которые не могут быть осуществлены или ускорены более эффективно действующими живыми организмами. В основном это превращения либо химически инертных соединений типа фреонов, либо, напротив, очень реакционноспособных токсичных соединений (например, гербицидов), которые не ассимилируются метаболическими циклами обычных живых организмов. Важно, что абиогенные процессы протекают в условиях, отличающихся от лабораторных при изучении большинства каталитических реакций: при температуре окружающей среды и почти нейтральном pH. Поэтому многие такие процессы оказались недостаточно изучены на экспериментальном уровне. К тому же известно, например, что pH-нейтральность водных растворов стимулирует плохо контролируемое образование многочисленных микрогетерогенных гидроксидов; это сильно осложняет экспериментальное изучение и воспроизводимость результатов исследований многих каталитических процессов в таких условиях.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ДРУГИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПРИРОДЕ, ИНИЦИИРУЕМЫЕ СОЛНЕЧНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Несомненно, по сравнению с очень медленными низкотемпературными термически инициируемыми абиогенными каталитическими явлениями на поверхности Земли большую роль должны играть фотокаталитические реакции, инициируемые солнечным излучением. Такое излучение поглощается частицами почвы или различных минералов,

катионами растворенных либо адсорбированных переходных металлов, а также атмосферными аэрозолями. При этом фотокаталитические реакции могут инициироваться на освещенных солнечным светом поверхностях твердых частиц пыли, сажи, почвы и песка, в верхних слоях открытых природных вод, а также в облаках и капельках жидких аэрозолей.

Весьма низкая температура окружающей среды обычно не создает серьезных препятствий для протекания фотокаталитических процессов, поскольку потенциальный барьер химического превращения легко преодолевается за счет использования большого количества свободной энергии, поставляемой квантами УФ или видимого света. Таким образом, несмотря на обычно предполагаемые необычность и "экзотичность" фотокаталитических явлений, на самом деле они могут играть в природе не меньшую роль, чем обычные термически инициируемые каталитические процессы.

В отличие от прямых фотохимических превращений в верхних слоях атмосферы Земли (стратосфере и мезосфере), происходящих после поглощения высокоэнергетичных квантов вакуумного ультрафиолета непосредственно фотоактивируемыми молекулами газов атмосферы, фотокаталитические явления возникают после косвенного воздействия гораздо более мягких квантов солнечного света, поглощенного не самими молекулами, претерпевающими превращения, а фотокатализаторами, например частицами пыли. Таким образом, фотокаталитическая химия должна быть свойственна в основном запыленной тропосфере и поверхности Земли, где высокоэнергетичные ультрафиолетовые кванты уже отсутствуют в результате их поглощения верхними слоями атмосферы. Следовательно, явление фотокатализа на тропосферных аэрозолях – серьезный пробел в атмосферной фотохимии, хорошо изучившей прямые фотохимические явления в верхних слоях атмосферы, но считавшей фотохимически неактивным нижний слой атмосферы, т. е. тропосферу.

Выделяются по меньшей мере два основных механизма фотоиницирования каталитических процессов в природе. Истинный фо-

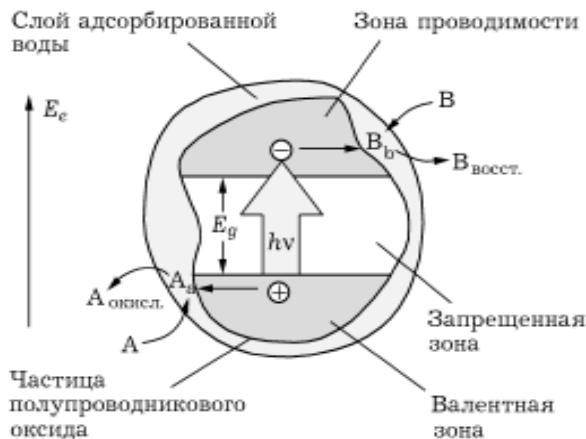


Рис. 2. Принципиальная схема истинного фотокаталитического действия гидратированной полупроводниковой частицы почвы или аэрозоля путем фотогенерации подвижных дырок \dot{A} и электронов \ominus в объеме частицы под действием света с $h\nu > E_g$ и последующих окислительно-восстановительных процессов, обеспечивающих общую реакцию $A + B \rightarrow A_{\text{окисл.}} + B_{\text{восст.}}$ (E_e – энергия электрона, E_g – ширина запрещенной зоны полупроводника).

токатализ [1–4, 6–15] обычно осуществляется путем фотогенерации либо первичной химически реакционноспособной пары реагентов – сильный химический окислитель – сильный восстановитель, либо также химически реакционноспособной электронно-дырочной пары в полупроводниковых частицах (рис. 2). Напротив, так называемый фотоиндуцированный катализ [14] осуществляется путем фотогенерации короткоживущих, но высокоактивных каталитических реакционных центров. В качестве таких центров могут выступать свободные либо связанные ионы некоторых переходных металлов в необычно низких окислительных состояниях, которые проявляют высокую реакционную способность по отношению к кислороду или природным субстратам даже при низкой температуре. Например, как сверхактивные, но короткоживущие каталитические центры известны фотогенерированные на поверхности низковалентные катионы Cu_{ads}^+ , $\text{V}_{\text{ads}}^{3+}$ и некоторых других переходных металлов (см. рис. 3 и [3, 14, 16]).

Кроме фотокатализа в природе существуют и другие инициируемые светом явления, например некоторые процессы фотостимулируемой адсорбции. В контексте данной статьи наибольший интерес представляют в основном фотокаталитические реакции частич-

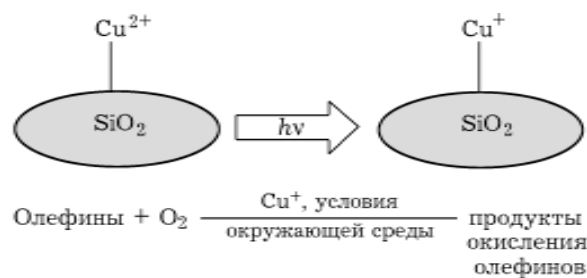


Рис. 3. Схема фотостимулированной каталитической реакции на примере низкотемпературного окисления олефина путем фотообразования высокореакционноспособных поверхностных ионов Cu^{+} .

ного и полного окисления (минерализации), а также процессы фотосорбции на тропосферных аэрозолях, содержащих оксиды металлов как основные компоненты этих аэрозолей. Наиболее вероятными кандидатами на роль фотокатализаторов и фотосорбентов являются пылевые частицы, содержащие Fe_2O_3 , TiO_2 , ZnO , MgO и CaO , а также SiO_2 и Al_2O_3 , что связано с соответствующими фотохимическими свойствами и достаточно высокой концентрацией этих оксидов в атмосфере.

Действительно, многие полупроводниковые оксиды, такие как TiO_2 , ZnO , Fe_2O_3 и др., известны как эффективные фотокатализаторы различных окислительно-восстановительных реакций. Эти фотокатализаторы активны даже при воздействии относительно мягкого светового излучения, включая кванты видимого света (его спектральный диапазон 370–700 нм) (табл. 1, см. также [1–4, 6–15]). Для наиболее распространенных в природе оксидов-изоляторов, таких как SiO_2 ,

ТАБЛИЦА 1

Ширина запрещенной зоны E_g и красная граница l_0 собственного поглощения для типичных оксидов-полупроводников и оксидов-изоляторов, которые могут служить абиогенными фотокатализаторами или фотоадсорбентами [1–5]

Оксид	E_g , эВ	l_0 , нм
NiO	0.93	1340
CuO	1.7	735
CdO	2.1	595
Fe_2O_3	2.2	570
TiO_2	3.0	420
ZnO	3.2	390
MgO	7.2	178
SiO_2	8.6	145
Al_2O_3	9.0	138

Al_2O_3 , MgO , CaO , при облучении солнечным светом более типичны процессы фотоадсорбции [17, 18].

Экспериментальные данные о квантовой эффективности фотокаталитических реакций в лабораторных условиях свидетельствуют о том, что некоторые газо- и жидкофазные фотокаталитические реакции могут оказывать большое воздействие на химический состав атмосферы Земли, земной поверхности и открытых природных вод даже в глобальных масштабах.

В настоящей статье мы рассмотрим в основном возможное фотокаталитическое и фотосорбционное действие твердых атмосферных аэрозолей, поскольку их поведение должно быть аналогично поведению гетерогенных фотокатализаторов и фотосорбентов, изученных в лабораторных экспериментах. К тому же для таких систем легче оценить возможную роль абиогенного катализа в глобальных явлениях природы и его вклад в эти явления. Очевидно, что рассматриваемые вопросы могут представлять интерес и для неатмосферной химии.

ТРОПОСФЕРА КАК ГЛОБАЛЬНЫЙ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ РЕАКТОР

Нижний слой атмосферы Земли – тропосфера – характеризуется высотой примерно 10 км и содержит значительное количество твердого вещества. С точки зрения фотокатализа, тропосфера может рассматриваться как глобальный фотокаталитический реактор с кипящим слоем частиц фотокатализатора (см. рис. 4 и, например, [1–4]). По некоторым оценкам, общая масса твердых частиц аэрозолей в тропосфере Земли превышает 100 млн т, а их суммарная площадь поверхности достигает 10^{14} м^2 [19].

Общая плотность потока солнечного света в верхнем слое освещенной части тропосферы также велика и оценивается в 1 кВт/м^2 [1–4]. Существенно, что до тропосферы доходит солнечная радиация лишь с длиной волны $l > 300 \text{ нм}$, поскольку коротковолновое излучение (жесткое УФ-излучение) поглощается газами уже в верхних слоях атмосферы. Однако даже оставшийся и проникающий в

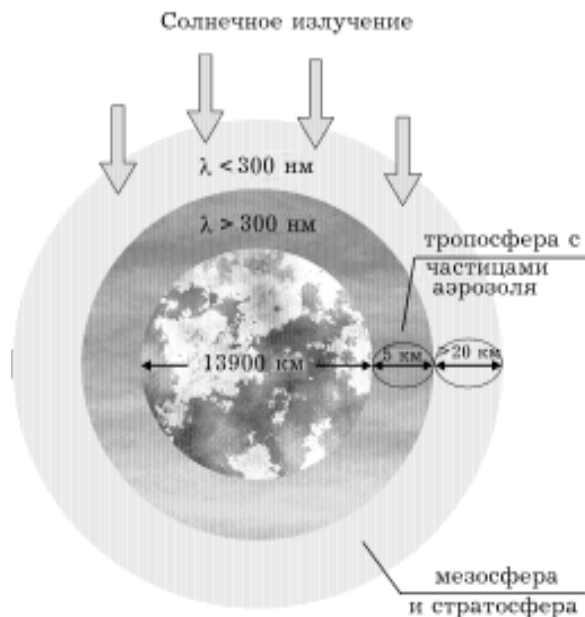


Рис. 4. Тропосфера как природный гетерогенный фотокаatalитический реактор, работающий под воздействием солнечного света с $\lambda > 300 \text{ nm}$.

тропосферу поток солнечных фотонов огромен. В солнечный полдень плотность тропосферной радиации Солнца с длинами волн ближнего УФ-излучения (300–400 нм) соответствует приблизительно 10^{13} квантов/($\text{cm}^2 \cdot \text{с}$), тогда как общий, достигающий поверхности Земли поток солнечного тропосферного УФ-излучения этого спектрального диапазона равен примерно 10^{31} квантов/с.

В случае, когда каждый фотон вызывает химическое превращение, суммарное значение этого огромного потока могло бы рассматриваться как верхний предел максимально возможной общей скорости фотостимулированных химических превращений у поверхности Земли. Эта величина также огромна: около 10^7 моль/с. Однако в действительности прямые фотоиницированные процессы в спектральной области видимого и ближнего УФ-излучения характеризуются очень невысокими квантовыми выходами. Таким образом, фотоиницированные химические превращения в тропосфере могут существовать лишь как не прямые превращения, идущие путем фотовозбуждения фотокатализаторов, а не непосредственно неокрашенных реагентов – компонентов атмосферы. Отметим, что многие оксиды металлов, входящие в состав тропосферных аэрозолей, поглощают кванты мягкого

УФ-излучения с длиной волны $\lambda < 400 \text{ nm}$ и даже кванты видимого света [1–4, 6–15, 20–23]. Поскольку частицы твердых тропосферных аэрозолей высокодисперсны и находятся в быстром броуновском движении, следует ожидать, что солнечный свет освещает всю внешнюю поверхность таких аэрозольных микрочастиц.

Важной особенностью тропосферы является ее в целом умеренно низкая температура. Таким образом, связанные с аэрозолями химические явления протекают не внутри или на поверхности замороженного вещества, состоящего в основном из воды, как это происходит в верхних слоях атмосферы. Поэтому для обсуждения возможных химических превращений в тропосфере можно использовать многие имеющиеся экспериментальные данные, полученные для содержащих воду систем в обычных лабораторных условиях. Существенны также и хорошо известные данные об обычно лишь слабой температурной зависимости скорости гетерогенных фотокаatalитических явлений.

Заметную роль в атмосферных процессах может играть также стимулируемая солнечным светом адсорбция на атмосферных аэрозолях. Действительно, даже небольшая модификация поверхности аэрозольных частиц путем адсорбции соединений в количестве лишь 1 % от массы частицы соответствует огромной общей массе адсорбированных соединений, превышающей 1 млн т. Вследствие непрерывного осаждения твердых аэрозолей из атмосферы на поверхность Земли такая сорбция способна очень существенно уменьшать содержание некоторых газообразных компонентов в атмосфере, что, несомненно, определяет глобальную значимость процессов фотостимулированной сорбции в атмосфере.

Очевидно, что даже невысокие удельные скорости процессов, генерируемых солнечным светом в рассматриваемом глобальном фотокаatalитическом реакторе, могут приводить к образованию значительного количества продуктов реакции и заметно влиять на состав всей тропосферы.

Изменение химического состава тропосферы является важным фактором, воздействующим на живые организмы, жизнь и здоровье людей. Например, некоторые химические

соединения способны, как известно, вызывать разрушение озонового слоя атмосферы, глобальное потепление, необратимое загрязнение чистых природных вод и др. Некоторые из этих соединений могут представлять непосредственную опасность для человека, тогда как другие способны превращаться во вредные продукты, например, на поверхности твердых тропосферных аэрозолей под воздействием солнечного излучения. С другой стороны, многие органические соединения на твердых аэрозольных частицах под действием солнечного света в тропосфере Земли могут подвергаться минерализации, т.е. полному окислению кислородом воздуха до экологически безопасных воды и диоксида углерода.

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В АТМОСФЕРЕ ЗЕМЛИ

Гетерогенные фотокаталитические реакции и фотосорбция на поверхности твердых аэрозольных частиц в тропосфере недавно были рассмотрены с точки зрения их возможного воздействия на глобальную химию атмосферы [1-4, 18, 20, 22]. В работе [1] это воздействие получило полуколичественную оценку. Было показано, что фотостимулированные процессы в тропосфере у поверхности Земли, пока мало принимаемые в расчет при обсуждении различных сценариев эволюции химического состава атмосферы, могут протекать на поверхности пылевых частиц под действием ближнего ультрафиолетового, видимого и даже инфракрасного света и играть существенную роль в инициировании многочисленных важных химических превращений. Основой для такой оценки послужили хорошо известные параметры атмосферы, позволяющие рассматривать ее как глобальный фотокаталитический реактор с хорошо известным фоновым распределением как потоков солнечного света (рис. 5), так и содержания фотокатализаторов, т.е. твердых аэрозольных частиц (рис. 6). Усредненный фоновый химический состав частиц также хорошо известен.

Многочисленные исследования состава твердых аэрозольных частиц (как первичных, так и вторичных) на различных высотах показали, что важной составляющей этих аэрозолей является почва. Например, для высот

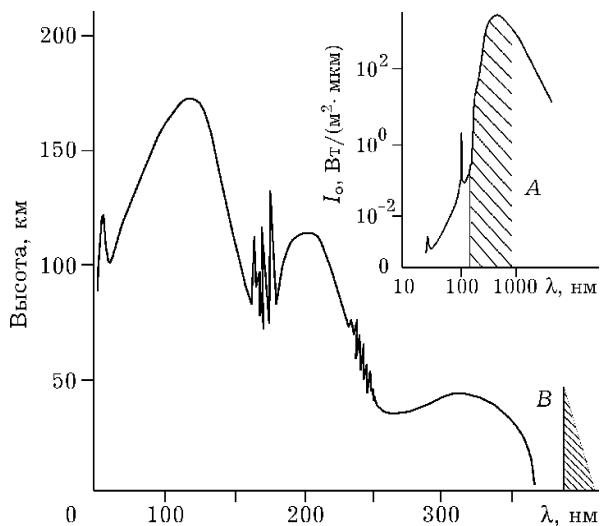


Рис. 5. Спектральная плотность солнечного излучения I_0 на верхней границе атмосферы (А) и глубина двукратного уменьшения солнечного коротковолнового излучения при его проникновении в атмосферу Земли (В). Заштрихованные участки - область видимого света (по [1]).

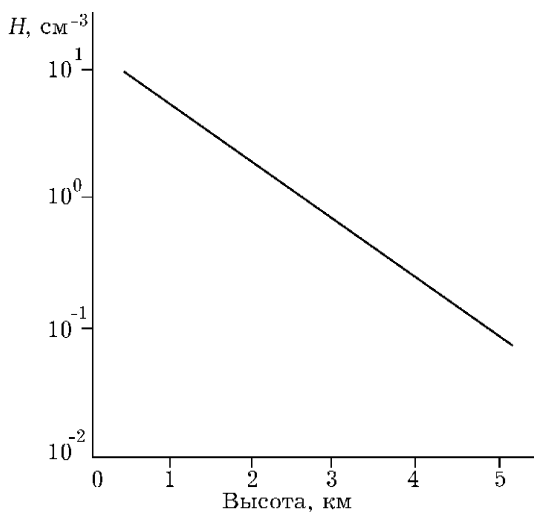


Рис. 6. Усредненные данные по фоновой концентрации твердых аэрозольных частиц с радиусом $r > 2 \times 10^{-7}$ м в континентальном воздухе на средних высотах (по [1]).

ниже 3 км в усредненном составе аэрозолей содержится 50 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 35 % почвы, 15 % морской соли (NaCl), тогда как на высоте более 3 км аэрозоли состоят из 60 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 40 % почвы. Существенно, что стандартный состав почвы включает в основном оксиды металлов: SiO_2 (53 %), Al_2O_3 (17 %), Fe_2O_3 (7 %), другие минералы (23 %). При этом следует отметить, что недавние прямые исследования фазового состава твердых аэрозолей подтверждают присутствие фаз именно этих оксидов даже в аэрозолях очень сложного состава (см., например, [4]).

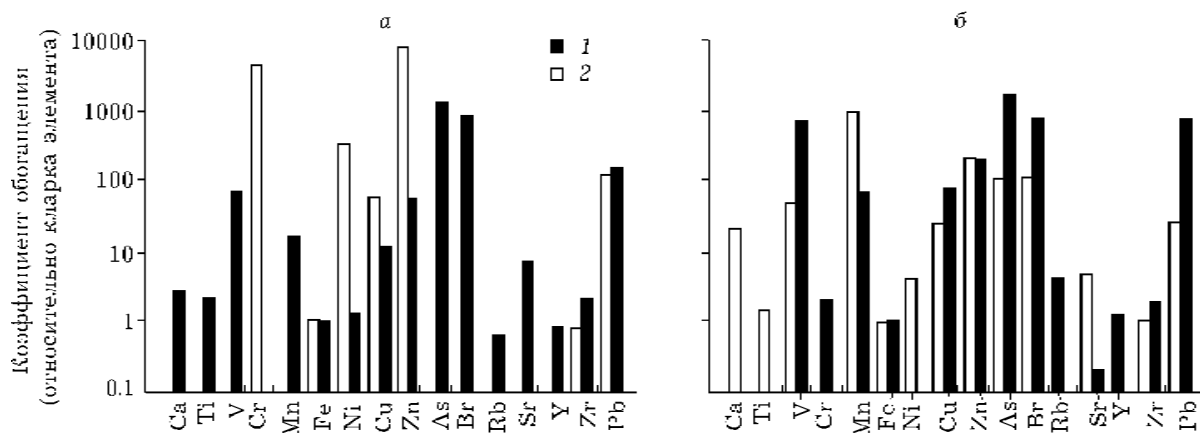


Рис. 7. Элементный состав сибирских материковых аэрозолей размером больше (а) и меньше (б) 1 мкм, по данным рентгеновского флуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (по [4]): 1 - атмосферные аэрозоли в пригородной зоне Академгородка недалеко от Новосибирска; 2 - аэрозоли над таежными пожарами.

Вдали от "стандартных" условий химический состав атмосферных аэрозолей может быть более сложным. Например, аэрозоли над лесными пожарами обогащены соединениями кальция и магния, тогда как аэрозоли над урбанизированными районами насыщены переходными и тяжелыми металлами. Некоторые данные, характеризующие присутствие отдельных химических элементов в твердых аэрозолях, представлены в табл. 2 и 3, а также на рис. 7.

Хорошо известны также данные о среднем природном содержании компонентов га-

зовой фазы атмосферы (табл. 4). Ожидаемое время пребывания этих компонентов в атмосфере тоже известно. Это позволяет оценить среднюю скорость удаления (поступления) R этих компонентов из атмосферы (см. табл. 4), предсказать характерную временную шкалу для химических превращений компонентов и, как следствие, скорость каталитических или фотокаталитических процессов, необходимых для обеспечения их существенного вклада в глобальную химию атмосферы.

Способ оценки минимальных квантовых выходов, необходимых для обеспечения за-

ТАБЛИЦА 2

Интервал концентраций некоторых элементов, находящихся в следовых количествах в атмосферной пыли, нг/м³ (по [1])

Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация	Элемент	Концентрация
Ag	0.005-22	Ga	0.25-1.4	Se	0.004-300
Al	0.32-6200	Gd	0.25-1.6	Si	228-4250
As	3-190	Hf	0.03-1.7	Sm	0.0008-1.4
Au	£ 0.01	Hg	0.12-50	Sn	0.17-71.6
Ba	0.2-140	In	0.03-2.1	Ta	0.11-0.47
Be	0.16-0.50	K	0.14-10400	Tb	0.07-0.3
Bi	£ 0.63	La	0.00021-9.1	Te	£ 4000
Ca	0.15-7000	Lu	0.01-0.24	Th	0.05-4
Cd	0.003-300	Mg	0.32-3000	Ti	30-280
Ce	0.001-20	Mn	0.05-910	U	0.10-1.47
Co	0.0004-23	Na	2.7-7500	V	0.0006-600
Cr	0.0025-144	Nd	3.2-6	W	0.2-18
Cs	0.02-0.76	Ni	0.35-315	Yb	0.02-1.2
Cu	0.025-4000	Rb	1.37-30	Zn	0.008-5800
Eu	0.02-24	Sb	0.001-63		
Fe	0.05-17000	Sc	0.0009-3.8		

ТАБЛИЦА 3

Типичные примеры относительного содержания некоторых химических элементов (в сопоставлении с кларком железа) в твердых аэрозолях во время пожаров сибирской тайги, по данным рентгеновского флуоресцентного анализа (по [4])

Элемент	Образцы аэрозолей*					Кларк, %
	1	2	3	4	5	
Ca	21.0	63.0	0	22.0	16.0	1.1
Ti	2.0×10^{-1}	0	0	1.6×10^{-1}	8.0×10^{-1}	1.0×10^{-1}
V	0	0	0	2.0×10^{-2}	1.7×10^{-1}	4.1×10^{-4}
Cr	8.4×10^{-3}	9.0×10^{-2}	6.8×10^{-1}	0	1.1×10^{-1}	1.4×10^{-4}
Mn	12	2.5	0	1.7	0	1.8×10^{-2}
Fe	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Ni	1.1×10^{-2}	1.0×10^{-2}	4.9×10^{-1}	6.6×10^{-3}	6.8×10^{-2}	1.5×10^{-3}
Cu	1.5×10^{-2}	0	6.5×10^{-2}	3.0×10^{-2}	6.0×10^{-1}	1.1×10^{-3}
Zn	8.5×10^{-2}	1.8×10^{-2}	8.42	2.2×10^{-1}	1.3×10^{-2}	1.0×10^{-3}
As	1.8×10^{-2}	0	0	4.0×10^{-3}	1.4×10^{-2}	3.6×10^{-5}
Br	6.0×10^{-3}	2.6×10^{-3}	0	6.0×10^{-3}	0	5.0×10^{-5}
Rb	9.2×10^{-3}	2.3×10^{-2}	0	8.3×10^{-3}	2.5×10^{-2}	1.8×10^{-3}
Sr	3.2×10^{-2}	2.2×10^{-1}	0	4.0×10^{-2}	8.1×10^{-3}	7.5×10^{-3}
Y	8.6×10^{-4}	0	0	9.1×10^{-4}	0	6.6×10^{-4}
Zr	3.5×10^{-3}	0	2.7×10^{-3}	3.7×10^{-3}	9.0×10^{-2}	3.3×10^{-3}
Pb	4.5×10^{-4}	1.0×10^{-2}	3.2×10^{-2}	7.3×10^{-3}	0	2.6×10^{-4}

*Образцы взяты из разных мест Восточной и Западной Сибири и демонстрируют возможное разнообразие химического состава аэрозолей.

ТАБЛИЦА 4

Среднее содержание газообразных компонентов, находящихся в следовых количествах в атмосфере Земли, время их жизни и скорость (R) удаления (поступления) [1]

Газ	Концентрация		Время жизни	R, моль/ (л х с)
	млрд ⁻¹	моль/л (P = 1 бар, T = 273 K)		
CO ₂	3.3×10^5	1.5×10^{-5}	4 года	1.2×10^{-13}
CO	100	4.5×10^{-9}	0.1 года	1.4×10^{-15}
CH ₄	1600	7.1×10^{-8}	3.6 года	6.3×10^{-16}
CH ₂ O	0.1-1	$4.5 \times 10^{-(11-12)}$	5-10 дней	$(1.0-20) \times 10^{-17}$
N ₂ O	0.3	1.3×10^{-11}	20-30 лет	$(1.4-2.0) \times 10^{-20}$
NO	0.1	4.5×10^{-12}	4 дня	1.3×10^{-17}
NO ₂	0.3	1.3×10^{-11}	4 дня	3.9×10^{-17}
NH ₃	1	4.5×10^{-11}	2 дня	2.6×10^{-16}
SO ₂	0.01-0.1	$4.5 \times 10^{-(12-13)}$	3-7 дней	$(0.7-17) \times 10^{-18}$
H ₂ S	0.05	2.2×10^{-12}	1 день	2.6×10^{-17}
H ₂	550	2.5×10^{-8}	6-8 лет	$(9.9-13) \times 10^{-17}$
H ₂ O ₂	0.1-10	$4.5 \times 10^{-(10-12)}$	1 день	$(0.5-52) \times 10^{-16}$
CH ₃ Cl	0.7	3.1×10^{-11}	3 года	3.3×10^{-19}
HC1	0.001	4.5×10^{-14}	4 дня	1.3×10^{-19}

ТАБЛИЦА 5

Значения квантового выхода $j_{0,1}$ для полупроводниковых оксидов, в присутствии которых скорость фотокаталитического удаления различных атмосферных газов составила бы 10 % общей скорости удаления из атмосферы (по [1])

Компонент	Общая скорость удаления, моль/(л·с)	$j_{0,1}$		
		Fe ₂ O ₃	TiO ₂	ZnO
CO	1.4 × 10 ⁻¹⁵	2.0 × 10 ⁻⁴	1.3 × 10 ⁻²	0.7
CH ₄	6.3 × 10 ⁻¹⁶	9.0 × 10 ⁻⁵	5.7 × 10 ⁻³	0.32
CH ₂	(1.0–20) × 10 ⁻¹⁷	(0.1–2.9) × 10 ⁻⁵	(0.9–18) × 10 ⁻⁴	(0.5–10) × 10 ⁻²
N ₂ O	(1.4–2.0) × 10 ⁻²⁰	(2.0–2.9) × 10 ⁻⁹	(1.3–1.8) × 10 ⁻⁷	(0.7–10) × 10 ⁻⁵
NO	1.3 × 10 ⁻¹⁷	1.9 × 10 ⁻⁶	1.2 × 10 ⁻⁴	6.5 × 10 ⁻³
NH ₃	2.6 × 10 ⁻¹⁶	3.7 × 10 ⁻⁵	2.4 × 10 ⁻³	0.13
SO ₂	(0.7–17) × 10 ⁻¹⁸	(1–24) × 10 ⁻⁷	(0.6–16) × 10 ⁻⁵	(0.4–8.5) × 10 ⁻³
H ₂ S	2.6 × 10 ⁻¹⁷	3.7 × 10 ⁻⁶	2.4 × 10 ⁻⁴	1.3 × 10 ⁻²
H ₂	(9.9–13) × 10 ⁻¹⁷	(1.4–1.9) × 10 ⁻⁵	(9.2–12) × 10 ⁻⁴	(4.9–6.5) × 10 ⁻²
H ₂ O ₂	(0.52–52) × 10 ⁻¹⁶	(0.7–7.4) × 10 ⁻⁵	(0.5–48) × 10 ⁻³	(0.3–26) × 10 ⁻¹
CH ₃ Cl	1.3 × 10 ⁻¹⁹	1.9 × 10 ⁻⁸	1.2 × 10 ⁻⁶	6.5 × 10 ⁻⁵

Примечание. Значения $j_{0,1}$ рассчитаны для стандартных фоновых концентраций твердых аэрозолей.

метного воздействия иницируемого солнечным светом фотокатализа на усредненный состав атмосферы, был предложен в работе [1]. Легко оценить, например, квантовый выход $j_{0,1}$, требующийся для обеспечения 10 %-го вклада фотокатализа на полупроводниках определенного химического состава в наблюдаемую скорость R (см. табл. 4) удаления определенного соединения. Такую оценку можно провести с помощью уравнения

$$j_{0,1} = 0.1 R/N$$

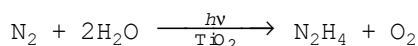
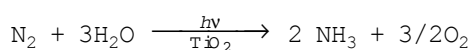
где N – число квантов солнечного света, поглощаемых в секунду частицами полупроводникового аэрозоля определенного вида, присутствующего в единице объема атмосферы.

Очевидно, для Fe₂O₃, TiO₂ и ZnO значение N легко оценить по стандартной фоновой концентрации этих оксидов в тропосферных аэрозолях, по спектральным характеристикам этих оксидов, а также по известным спектру и величине потока солнечного света [1, 2]. Результаты соответствующих расчетов представлены в табл. 5. Следует отметить, что для многих типичных следовых компонентов земной атмосферы вычисленные значения $j_{0,1}$ оказываются крайне низкими (10⁻⁵ и ниже), тогда как типичные значения квантовых выходов для многих фотокаталитических реакций на дисперсных TiO₂ и ZnO, экспериментально изученных *in vitro*, лежат в интервале 10⁻¹–10⁻⁴.

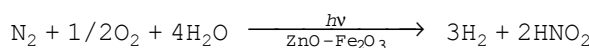
Фотокаталитические реакции компонентов атмосферы удобно разделить на две группы: 1) реакции основных компонентов атмосферы, приводящие к образованию следовых соединений; 2) реакции следовых компонентов, приводящие к их удалению из атмосферы. Многие из таких реакций были зафиксированы и даже подробно изучены в лабораторных условиях.

Из ожидаемых фотокаталитических реакций основных компонентов атмосферы следует отметить прежде всего следующие процессы [1–4].

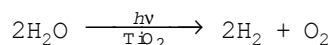
1. Восстановление N₂ водой до аммиака и гидразина:



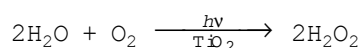
2. Окисление N₂ водой и кислородом воздуха:



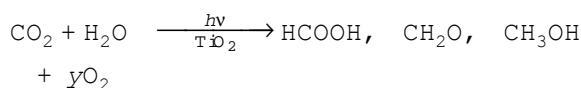
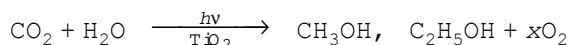
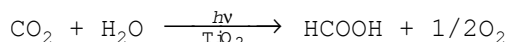
3. Разложение воды на O₂ и H₂:



4. Окисление воды кислородом с образованием пероксида водорода:



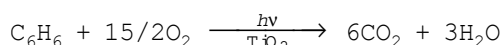
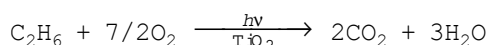
5. Восстановление CO₂ водой с образованием различных органических соединений, например:



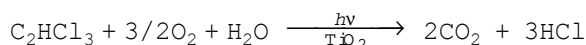
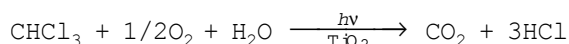
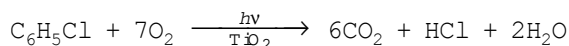
(Под стрелками указан состав фотокатализаторов, для которых реакции были экспериментально зафиксированы.)

Для следовых атмосферных соединений можно ожидать протекания фотокаталитических реакций следующих основных типов.

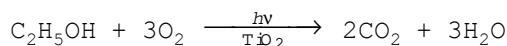
1. Реакции полного окисления (минерализации) углеводородов, например:



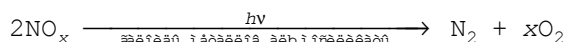
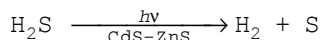
2. Реакции полного окисления (минерализации) галогенсодержащих углеводородов, например:



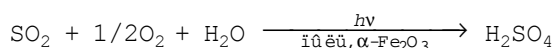
3. Реакции полного окисления (минерализации) кислородсодержащих органических соединений, например спиртов, фенолов, кислот, кетонов, альдегидов, поверхностно-активных веществ и др.:



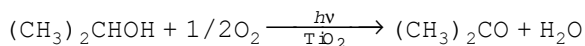
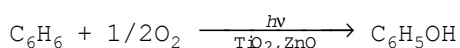
4. Реакции разложения H_2S и NO_x :



5. Реакции окисления SO_2 :



6. Другие более сложные реакции, например селективное окисление некоторых летучих органических веществ:



и т.п. (см. также схему 1).

Следует отметить, что экспериментальные исследования некоторых из перечисленных процессов в условиях реальной атмосферы на естественно влажном дисперсном TiO_2 свидетельствуют о возможном образовании высокореакционноспособных адсорбированных радикалов OH в качестве фотокаталитических интермедиатов и демонстрируют неожиданно высокие квантовые выходы газофазных фотокаталитических реакций. Например, при последовательном (рис. 8) фотокаталитическом окислении паров этанола в воздухе



происходящем при облучении TiO_2 мягким ультрафиолетом с $1 < 400$ нм при комнатной температуре, был зарегистрирован квантовый выход j на уровне 0.09 в расчете на один перенесенный электрон [15, 23]. Квантовые выходы такого же масштаба величин были также зарегистрированы для некоторых других газофазных фотокаталитических реакций.

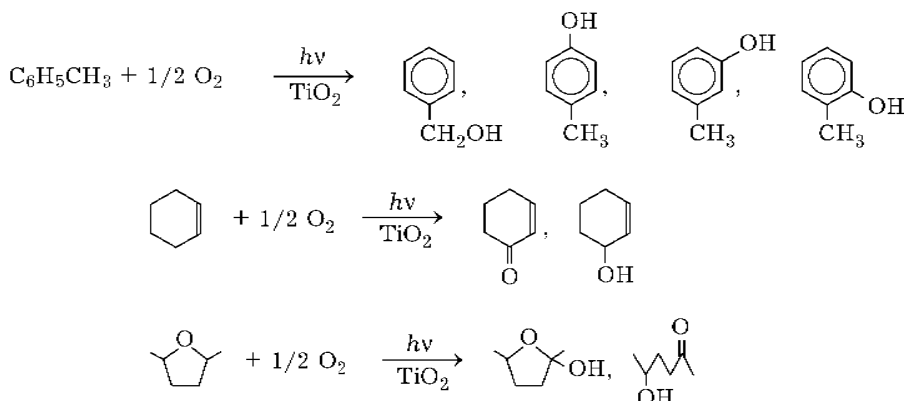


Схема 1.

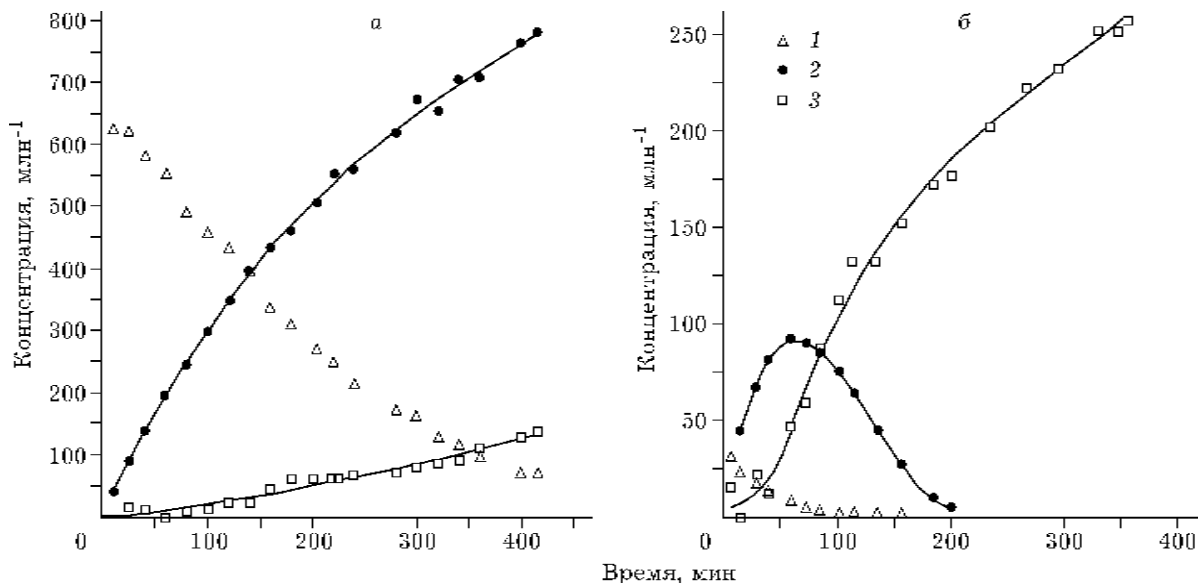


Рис. 8. Кинетика фотокаталитического газофазного гетерогенного окисления воздухом паров этанола высокой (а) и низкой (б) концентрации на дисперсном TiO₂ при комнатной температуре (по [23]). Интермедиатом окисления является ацетальдегид: 1 - CH₃CH₂OH, 2 - CH₃CHO, 3 - CO₂.

**ОСОБЕННОСТИ ФОТОКАТАЛИЗА
КАК ПРИРОДНОГО ЯВЛЕНИЯ**

В настоящее время фотокатализ широко обсуждается (см., например, [1-4, 6-18, 21-23]), несмотря на отсутствие официально принятого определения этого явления (см. [12, 14]).

В данном разделе мы попытаемся пояснить особенности гетерогенного фотокатализа как явления на примере окисления оксида углерода (II) или углеводородов кислородом в газовой фазе на оксидах металлов как фотокатализаторах.

Химическая реакция окисления в газовой фазе может происходить только при непосредственном столкновении (или последовательных столкновениях) реагирующих молекул. На реакционную способность молекул сильно влияют их кинетическая энергия и наличие колебательного возбуждения.

Фотохимическая реакция в газовой фазе может протекать, если одна из реагирующих молекул после поглощения кванта света переходит в электронно-возбужденное состояние. Электронное возбуждение значительно изменяет реакционную способность молекулы и способствует либо ее диссоциации на высокоактивные интермедиаты, либо повышению реакционной способности молекулы как таковой.

Гетерогенная каталитическая реакция может протекать, если по меньшей мере одна из молекул реагирующего вещества после ее адсорбции на поверхности, например, оксида металла изменяет свою реакционную способность благодаря образованию поверхностных интермедиатов. Адсорбция молекулы на поверхности катализатора может изменять структуру молекулы, расположение энергетических уровней, кинетическую энергию, а также энергию колебательного возбуждения в адсорбированном состоянии.

Для протекания фотокаталитической реакции, например на оксиде металла, необходимым условием является поглощение квантов видимого либо УФ-излучения, сопровождаемое образованием подвижных свободных электронов в зоне проводимости и одновременно подвижных свободных дырок в валентной зоне полупроводникового оксида металла. Таким образом, энергия кванта расходуется на перенос электрона из заполненной (так называемой валентной) зоны оксида в "пустую" зону (зону проводимости) твердого тела. Взаимодействие подвижной дырки с адсорбированными или поверхностными формами кислорода изменяет реакционную способность кислорода, при этом может происходить прямое взаимодействие поверхностных активированных форм кислорода с молекулой окси-

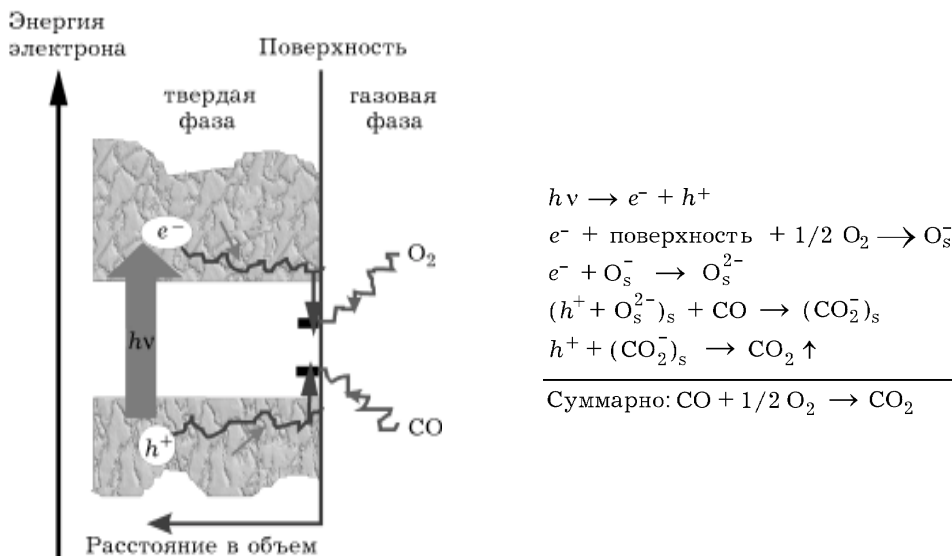


Рис. 9. Предполагаемая схема фотокаталитического действия полупроводниковых оксидов металлов для окислительной реакции $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$.

да углерода (II) или углеводорода (рис. 9). В присутствии адсорбированной воды могут образовываться адсорбированные, но тем не менее высокорекционноспособные радикалы OH. Подвижный электрон зоны проводимости также способен участвовать в некоторых стадиях фотокаталитической реакции, например, способствуя хемосорбции молекулы кислорода из газовой фазы, диссоциации молекулы адсорбированного кислорода, компенсации заряда дырки, появившегося после образования продукта фотокаталитического окисления и т.д.

Исследования фотокаталитической активности оксидов металлов в окислительных реакциях ведутся уже давно. В первое время основной движущей силой исследований в области фотокатализа была серьезная практическая проблема фотоиндуцированного изменения цвета красок, содержащих оксиды цинка и титана (благодаря интенсивному белому цвету эти оксиды являются распространенными компонентами многих промышленных красок) [24]. Одной из первых изученных модельных фотокаталитических реакций стало окисление CO на оксиде цинка [25–28]. Ранние обзоры по гетерогенному фотокатализу [29, 30] свидетельствуют о том, что активность оксидов цинка и титана и в реакциях фотокаталитического окисления углеводородов давно известна.

В экспериментах по фотокаталитическому окислению в реакционной смеси, как правило, находятся и кислород, и окисляемое вещество (например, CO или углеводород). При комнатной температуре каталитическое окисление на оксидах металлов обычно не происходит. Однако при облучении поверхности оксида металла светом с энергией квантов, превосходящей ширину запрещенной зоны оксида, наблюдается расходование кислорода и окисляемого вещества в стехиометрическом соотношении. В отличие от обычных темновых каталитических реакций, гетерогенные фотокаталитические реакции обычно исследуют при низких (комнатных) температурах. В этом случае действие освещения проявляется наиболее ярко: в отсутствие освещения реакция не наблюдается, однако когда освещение включается, в газовой фазе регистрируется расходование кислорода и окисляемого вещества. Существенно, что при этом скорость фотокаталитической реакции зависит от интенсивности и энергии поглощенных квантов.

Изучать явления газофазного гетерогенного фотокатализа при низких температурах нередко затруднительно. Действительно, в условиях полного фотокаталитического окисления детектирование скорости образования продуктов окисления (диоксида углерода и воды) осложняется адсорбцией этих газов на поверхности оксида металла в количествах,

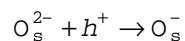
достигающих или даже превышающих монослойное покрытие. Более того, для повышения эффективности изучаемых фотокатализаторов их поверхность перед экспериментом обычно предварительно очищают от воды, диоксида углерода и других адсорбированных соединений путем высокотемпературной кислородно-вакуумной обработки. Поэтому для обнаружения продуктов полного фотокаталитического окисления фотокатализатор нередко также следует нагреть для десорбции продуктов реакции в газовую фазу, поскольку продуктами полного окисления опять являются вода и диоксид углерода. Отметим, что после нагревания фотокатализатора, как правило, происходит обычная "термическая" темновая каталитическая реакция с образованием тех же реакционных продуктов, что и при воздействии облучения.

Гораздо легче обнаружить фотокаталитическое парциальное окисление путем детектирования специфических продуктов этого окисления. Так, например, при фотокаталитическом окислении этанола был обнаружен ацетальдегид [23], тогда как при фотокаталитическом окислении изопропанола [31] и изобутана [32] наблюдали образование ацетона. Газофазное фотокаталитическое окисление кумола давало фенол и ацетон [33], в то время как при фотокаталитическом окислении газообразного толуола основным продуктом является бензальдегид [34].

В условиях, близких к условиям атмосферы Земли, в газовой фазе в качестве типичных компонентов атмосферы кроме O_2 и N_2 постоянно присутствуют пары воды, оксиды углерода (II) и (IV), а также различные оксиды азота. Все эти компоненты способны активно взаимодействовать с поверхностью оксидов многих металлов. До сих пор исследования фотокаталитических явлений в условиях реальной земной атмосферы были весьма немногочисленны. К тому же широкозонные полупроводниковые оксиды металлов, такие как TiO_2 или ZnO , известные как наиболее фотокаталитически активные в окислительных реакциях, обычно присутствуют в твердых аэрозольных частицах тропосферы в относительно малых количествах. Оксиды железа, также относящиеся к полупроводникам, присутствуют в составе твердых

аэрозолей тропосферы в качестве одного из основных компонентов. К сожалению, оксиды железа и оксиды других переходных металлов, таких как кобальт и никель, в стандартных фотокаталитических экспериментах обычно оказываются неактивными в фотокаталитическом окислении (см., например, [35]). Представляется, что меньшая фотокаталитическая активность оксидов железа по сравнению с TiO_2 и ZnO связана с тем, что поглощение света в оксидах переходных металлов фотогенерирует подвижную дырку в валентной зоне, образованной $3d$ -орбиталями переходного металла, тогда как в оксидах непереодных металлов, которые обычно оказываются лучшими фотокатализаторами, валентная зона образована $2p$ -орбиталями кислорода. В последнем случае свободная дырка на поверхности способна активировать поверхностный решеточный кислород. К тому же в оксидах переходных металлов концентрация различных дефектов обычно гораздо выше, чем в TiO_2 и ZnO . Это существенно повышает вероятность рекомбинации генерированной светом электронно-дырочной пары до того, как она достигнет поверхности полупроводниковой частицы. Это также существенно снижает максимально возможный квантовый выход поверхностных реакций.

Таким образом, подвижные дырки, образовавшиеся в полупроводниковых оксидах титана, цинка, а также олова и индия, легко достигают поверхности оксида и могут превратить поверхностный решеточный кислород O_s^{2-} в высокорекреационноспособную форму



способную выступать далее в качестве химического окислителя [36]. Можно предположить, что другие формы поверхностного или адсорбированного кислорода также могут повысить свою окислительную способность путем взаимодействия с подвижной дыркой на поверхности этих оксидов. Из-за значительной концентрации поверхностного решеточного кислорода взаимодействие с ним окисляемой молекулы является, по-видимому, определяющей стадией фотокаталитической реакции окисления. Предполагают, что такое взаимодействие происходит в момент разрядки поверхностного решеточного кислорода

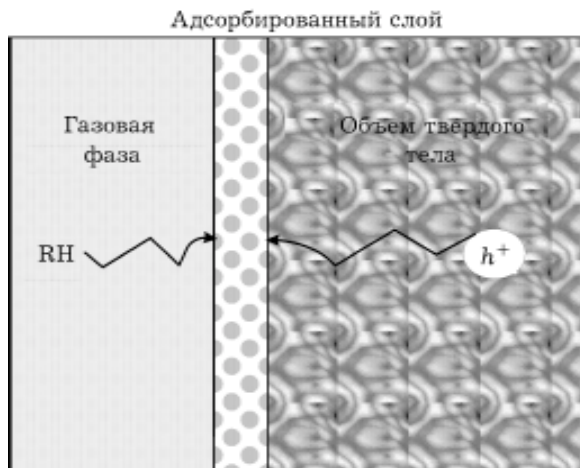


Рис. 10. Взаимодействие подвижной свободной дырки h^+ с молекулой углеводорода RH из газовой фазы в адсорбированном слое.

свободной подвижной дыркой валентной зоны оксида металла. Другими словами, химическое взаимодействие происходит при контакте окисляемой молекулы с подвижной дыркой в слое адсорбированных молекул, как схематично представлено на рис. 10.

Максимально возможный квантовый выход процесса собственного поглощения, выражаемый через отношение числа образовавшихся и вышедших на поверхность электронно-дырочных пар к числу поглощенных квантов УФ-излучения, для этого вида превращения энергии может достигать единицы [37, 38]. Известно, что подвижность носителей заряда в зонах оксидов металлов высока. К тому же линейные размеры микрокристаллов, образующих частицу твердого аэрозоля, весьма малы. Следовательно, в малых аэрозольных частицах почти все носители заряда (электроны и дырки) способны достичь поверхности. В результате суммарный квантовый выход газофазного гетерогенного фотокаталитического окисления может быть достаточно высоким, что подтверждается прямыми экспериментами (см., например, [15, 23, 36]).

Таким образом, эффективность преобразования энергии светового кванта в энергию электронно-дырочной пары, которая достигает поверхности полупроводникового оксида, может приближаться к единице. В свою очередь, реальный квантовый выход фотокаталитической реакции, определяемый как отношение числа молекул продуктов реакции

к числу поглощенных оксидом квантов света, зависит от конкретного маршрута реакции с участием генерированных светом электронов и дырок.

В тропосферных аэрозолях оксиды-изоляторы типа SiO_2 , Al_2O_3 , а также щелочноземельные оксиды являются намного более типичными компонентами, чем полупроводниковые оксиды. Фотокаталитическое поведение SiO_2 и Al_2O_3 в условиях реальной атмосферы еще предстоит изучить. В то же время для щелочноземельных оксидов-изоляторов была обнаружена ярко выраженная фотосорбционная активность.

ВОЗМОЖНАЯ РОЛЬ ТРОПОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ В ОЧИСТКЕ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ

Иницилируемые солнечным светом процессы фотосорбции могут иметь существенное значение для очистки атмосферы от химических соединений, находящихся в следовых количествах. К настоящему времени такие процессы изучены еще явно недостаточно. Тем не менее недавно в работах [17, 18] были представлены количественные экспериментальные данные о необратимой фотоадсорбции некоторых галогенсодержащих углеводородов (в основном фреонов) на порошкообразных оксидах щелочноземельных металлов, таких как MgO и CaO , предварительно подвергнутых длительному воздействию обычного атмосферного воздуха (поэтому в случае CaO правильнее было бы говорить не об оксиде, а о гидроксидкарбонате кальция).

В настоящее время общепризнано, что для атмосферного озона очень опасны слаборазлагающиеся и поэтому накапливающиеся в атмосфере летучие техногенные хлор- и фторсодержащие органические соединения. Техногенными источниками поступления хлора и хлорсодержащих органических соединений в атмосферу являются промышленное производство хлора из хлорида натрия, некоторые хлорированные растворы, инсектициды, полимеры, фреоны. Источниками атмосферного фтора служат производство фтора из флюорита (CaF_2) после его превращения в KHF_2 и электролиза в расплаве, а также фторированные углеводороды типа фреонов, тефлона и других фторсодержащих полимеров.

Фотокаталитическое окисление фтор- и хлорсодержащих органических веществ кислородом воздуха на оксидах железа, титана, цинка и олова не приводит к исчезновению опасности для атмосферного озона, поскольку хлор- и фторсодержащие продукты их окисления остаются в газовой фазе и обычно не менее опасны для озона, чем исходные вещества. Например, при фотокаталитическом окислении трихлорэтана, а также различных хлорированных этиленов на TiO_2 и ZnO [39, 40] образуется высокотоксичный фосген ($COCl_2$).

Более надежным способом удаления хлор- и фторсодержащих соединений из атмосферы было бы связывание галогенов из этих веществ под действием солнечного излучения в твердые хлориды и фториды металлов за счет взаимодействия с поверхностью оксидов распространенных металлов (рис. 11). Реальность такого связывания летучих хлор- и фторорганических соединений под действием солнечного света была доказана лишь недавно.

Экспериментально обнаружено, что на MgO и CaO с высоким квантовым выходом

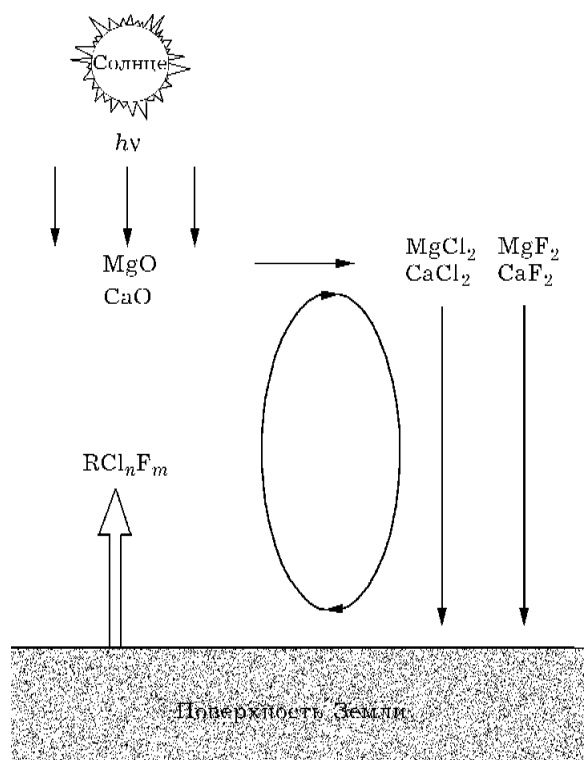
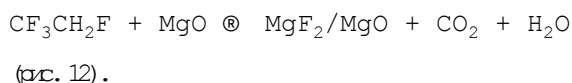


Рис. 11. Возможный путь кругооборота фтор- и хлорсодержащих органических соединений RCl_nF_m в атмосфере Земли.

происходит фотостимулированная деструктивная адсорбция фреонов. Необходимым условием такой фотосорбции является одновременное присутствие в молекуле фреона атомов H и F. Такая деструктивная фотоадсорбция наблюдалась как для метановых фреонов CH_2Cl_2 (фреон 21), CH_2Cl (фреон 22), CH_3 (фреон 23), так и для этанового фреона CF_3CH_2F (фреон 134a) на подвергнутых воздействию воздуха оксидах магния и кальция при облучении мягким ультрафиолетом в присутствии паров воды и/или сухого воздуха. Наблюдаемая при этом фотоадсорбция фреонов оказывается полностью необратимой: фотосорбированные фреоны не десорбируются при нагревании образцов даже до температуры выше 600 К. При фотоадсорбции фреона 134a на оксиде магния квантовый выход оказывается очень высоким и достигает 0.06 для длины волны излучения 313 нм. Скорость фотосорбции практически не зависит от присутствия паров воды и/или сухого воздуха.

Примечательно, что фотосорбция фреонов на оксидах щелочноземельных металлов, таких как MgO и CaO , подвергнутых действию окружающего воздуха, происходит, как выяснилось, при облучении мягким ультрафиолетом, тогда как известно, что чистые оксиды магния и кальция эффективно поглощают лишь гораздо более жесткий ультрафиолет (см. табл. 1). Возможное объяснение этому дано в следующем разделе и в работе [18].

Можно предполагать, что наблюдаемая фотосорбция фреонов происходит путем замещения поверхностного решеточного кислорода оксида или гидроксильных групп гидроксида анионами фтора. При этом суммарный процесс деструктивной фотоадсорбции, например фреона 134a, на дисперсном оксиде магния в атмосферных условиях можно представить как



Озон верхних слоев атмосферы не пропускает в тропосферу солнечное УФ-излучение с длиной волн короче 300 нм. Наиболее распространенные хлор- и фторсодержащие углеводороды не поглощают мягкое УФ и видимое солнечное тропосферное излучение с $\lambda > 300$ нм. Такой свет также не поглощается

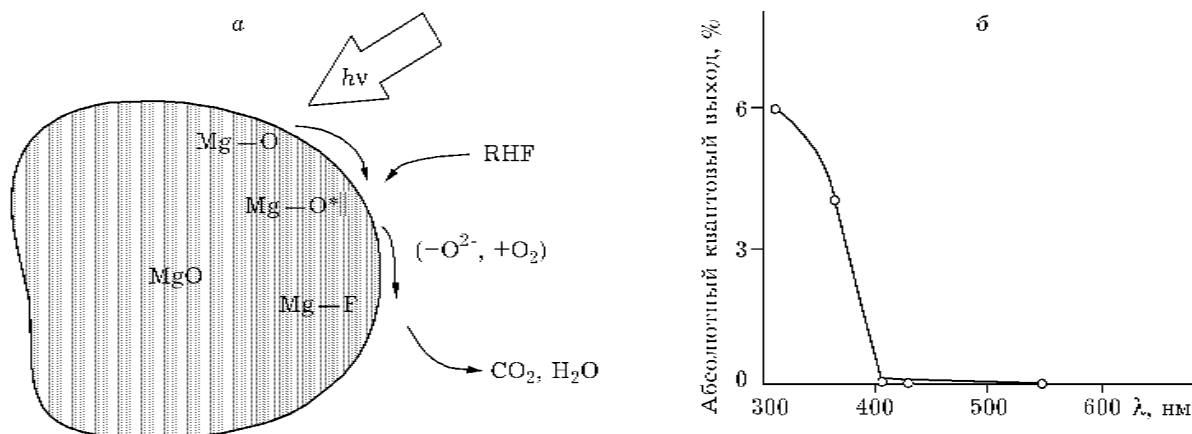


Рис. 12. Возможная схема (а) и полученный спектр действия (б) деструктивной фотосорбции фреона 134а на MgO в условиях реальной атмосферы (по [17, 18]). Спектр действия фотосорбции значительно сдвинут в красную область по сравнению со спектром собственного поглощения MgO, для которого красная граница наблюдается при $\lambda_0 \gg 180$ нм ($T = 300$ К, парциальное давление фреона 1 Па).

и основными компонентами твердых тропосферных аэрозолей, такими как чистые оксиды-изоляторы SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , CaO , а также другими типичными для атмосферы кислородсодержащими соединениями этих металлов (гидроксидами, карбонатами, нитратами, сульфатами и др.). В то же время только поглощение квантов света способно активировать при низкой температуре или оксид металла, или само галогенсодержащее соединение для того, чтобы между ними произошло взаимодействие.

Кванты мягкого УФ-излучения с $\lambda > 300$ нм могут поглощаться вышеназванными оксидами в случае присутствия в них примесей некоторых переходных металлов. Однако эти примеси активируют в основном объем оксида металла и, следовательно, лишь в слабой мере влияют на поверхностные явления типа фотосорбции. Поверхность оксида-изолятора может активироваться образованием подвижных электронов в зоне проводимости и подвижных дырок в валентной зоне за счет поглощения УФ-излучения, относящегося к области собственного поглощения оксида металла, так же как и при возбуждении фотокатализаторов полупроводниковой природы (ZnO , TiO_2 , SnO_2). К сожалению, энергии квантов солнечного излучения в тропосфере обычно недостаточно для такого возбуждения оксидов-изоляторов. Другая возможность образования подвижной дырки в валентной зоне (или подвижного электрона в зоне проводи-

мости) существует в случае сенсibilизации оксида-изолятора к мягкому УФ-излучению за счет адсорбции соответствующих химических соединений. Например, хорошо известна фотосенсибилизация микрокристаллов AgCl в материалах для фотографии. Такая фотосенсибилизация AgCl некоторыми органическими красителями позволяет активировать эти материалы даже для ИК-излучения. Роль фотосенсибилизаторов играют при этом окрашенные соединения, адсорбированные на поверхности микрокристаллов AgCl [41].

Эффективность фотосенсибилизации зависит прежде всего от эффективности поглощения фотосенсибилизаторами длинноволновых квантов света и от эффективности образования подвижных носителей заряда в зоне проводимости или в валентной зоне сенсibilизируемого оксида (рис. 13). В то время как на эффективность поглощения солнечного света тропосферными аэрозолями влияет присутствие в поверхностном слое соединений, образовавшихся в условиях реальной атмосферы и способных поглощать кванты мягкого УФ-излучения, эффективность образования подвижных носителей заряда зависит от эффективности преобразования энергии поглощенного света в энергию образовавшихся подвижных электронов или дырок. Эффективность такого преобразования оказывается высшей в случае резонансного переноса энергии с возбужденного адсорбированного соединения на электрон в поверхностной ловушке

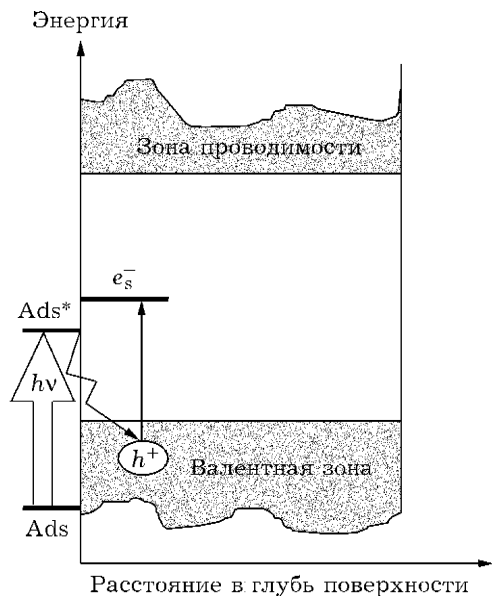


Рис. 13. Возможная схема поверхностной фотосенсибилизации оксидов-изоляторов к видимому и ближнему УФ-излучению. Ads и Ads* – энергетические уровни основного и возбужденного состояний адсорбированного сенсибилизатора, e_s^- – расположение энергетического уровня локализованного электрона. Стрелками отмечен перенос энергии, необходимой для возбуждения электрона.

с образованием подвижного электрона или на электрон в валентной зоне с образованием подвижной дырки [41].

**ФОТОПРОЦЕССЫ НА ПОВЕРХНОСТИ
ОКСИДОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ
В УСЛОВИЯХ РЕАЛЬНОЙ АТМОСФЕРЫ ЗЕМЛИ**

В условиях атмосферы Земли адсорбированные соединения образуются в результате взаимодействия компонентов газовой фазы с поверхностью частиц твердых тропосферных аэрозолей. Поверхностная концентрация адсорбированных соединений и их химический состав зависят от их парциального давления в газовой фазе и от способности фазовых компонентов твердого аэрозоля к селективной адсорбции в отношении газовых компонентов атмосферы.

Так, поверхность высокодисперсного оксида магния после длительного контакта с воздухом содержит приблизительно монослой водородсодержащих соединений, около 10 % монослоя углеродсодержащих соединений и до 1 % монослоя азотсодержащих соединений [42]. Адсорбированные водородсодержа-

щие соединения представлены в основном молекулами воды и гидроксильными группами, связанными с поверхностью MgO. Углеродсодержащие соединения – это главным образом поверхностные карбонаты, а также адсорбированные оксиды углерода (II) и (IV). При длительном воздействии окружающего воздуха на MgO за счет адсорбции оксидов азота из воздуха могут также образовываться поверхностные азотсодержащие соединения. Химическая природа этих азотсодержащих соединений изучена пока недостаточно.

Следует отметить, что область собственного поглощения, т.е. поглощения света с одновременным образованием подвижной дырки в валентной зоне и подвижного электрона в зоне проводимости, для оксидов-изоляторов щелочноземельных металлов расположена в области длин волн короче 200 нм (область спектра вакуумного ультрафиолета) [1, 2]. Тем не менее длительная выдержка оксида магния на воздухе приводит к появлению поглощения в спектральном диапазоне длин волн 300–400 нм (рис. 14, кривая 1), тогда как эти же образцы оксида магния после предварительной высокотемпературной кислородно-вакуумной обработки не обнаруживают поглощения в данном спектральном интервале [42].

Оксид кальция, выдержанный на воздухе, превращается в гидроксидкарбонат кальция благодаря присутствию в атмосфере паров воды и диоксида углерода. Оксид кальция, длительно подвергавшийся воздействию воз-

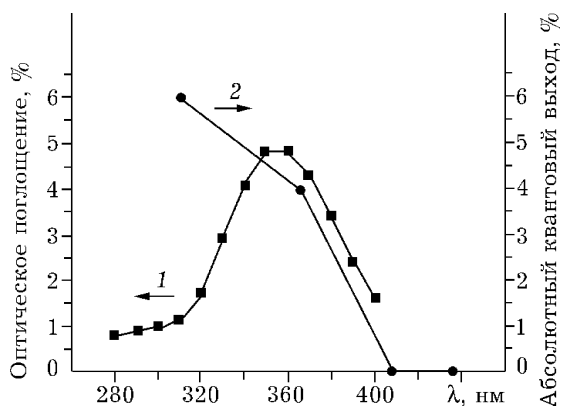


Рис. 14. Спектры оптического поглощения MgO (1), подвергнувшегося воздействию воздуха, и абсолютный квантовый выход фотоадсорбции фреона 134а на этом оксиде при комнатной температуре (2) (по [21]).

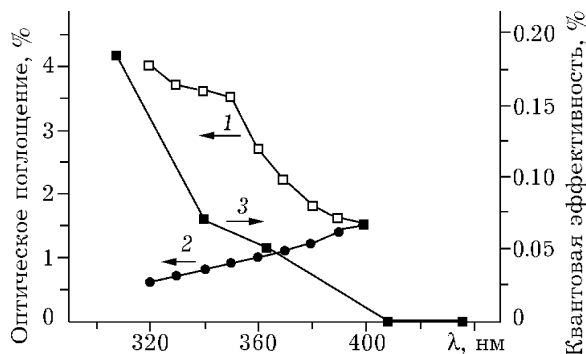


Рис. 15. Спектры оптического поглощения образцов CaO после воздействия воздуха (1) и кислородно-вакуумной обработки (2), а также спектральная зависимость квантовой эффективности фотoadсорбции фреона 134a на CaO после воздействия воздуха при комнатной температуре (3) [18].

духа, так же как и оксид магния, обнаруживает поглощение в диапазоне длин волн 300–400 нм (рис. 15, кривая 1) [18]. Предварительная высокотемпературная обработка оксида кальция, так же как и оксида магния, резко уменьшает поглощение в этом спектральном диапазоне (см. рис. 15, кривая 2) [18].

Таким образом, можно полагать, что поглощение света вышеназванными оксидами в спектральной области 300–400 нм связано с присутствием некоторого поверхностного адсорбированного слоя. Следовательно, спектр наблюдаемого поглощения, инициированного воздействием воздуха, можно назвать полосой поглощения адсорбированного слоя.

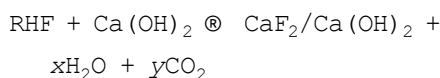
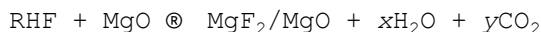
Недавно обнаружено, что поглощение фотонов с длиной волны короче 400 нм выдержанными на воздухе оксидами магния и кальция приводит к эффективной деструктивной фотoadсорбции фторированных и хлорированных органических соединений (фреонов). На рис. 14 (кривая 2) представлена спектральная зависимость абсолютного квантового выхода деструктивной фотосорбции $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (фреон на 134a) на выдержанном на воздухе оксиде магния. Квантовый выход сорбции достигает 0.06 при длине волны около 313 нм. При этом спектр действия фотосорбции фреона близок к спектру поглощения образца оксида магния, полученного при длительном воздействии воздуха. Спектр действия деструктивной фотoadсорбции CHFCl_2 (фреон 21), CHF_2Cl (фреон 22) и CHF_3 (фреон 23) близок к спектру действия фотосорбции фреона 134a, но кванто-

вые выходы оказываются ниже. На рис. 15 (кривая 3) показана спектральная зависимость квантовой эффективности деструктивной фотoadсорбции фреона 134a на выдержанном на воздухе CaO.

Очень существенной характеристикой фотосорбции фреонов при облучении квантами из полосы поглощения адсорбированного слоя является суммарное количество фреона, способное удерживаться на поверхности. Найдено, что покрытие поверхности фотoadсорбированным фреоном может превышать 10 % монослоя. Это представляет большой интерес, поскольку обычно покрытие поверхности оксида металла адсорбированными молекулами не превышает 0.1 % монослоя для фотoadсорбции простых газов даже при облучении в области поверхностного поглощения [43].

Фотосорбция фреонов необратима и деструктивна, поскольку ни сам фреон, ни хлорили фторсодержащие продукты его разложения не выделяются в газовую фазу даже при нагревании фотoadсорбента до 620 K.

Таким образом, приведенные выше данные позволяют предположить следующую возможную схему необратимой деструктивной фотoadсорбции водородсодержащих фреонов на выдержанных на воздухе оксидах магния и кальция:

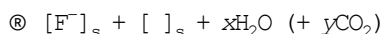
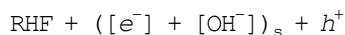
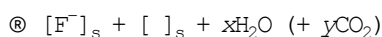
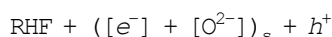
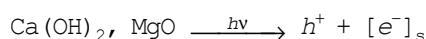


где RnF – молекула фреона в газовой фазе.

Согласно этой схеме, при фотoadсорбции фреонов происходит замещение поверхностного решеточного кислорода или поверхностных гидроксильных групп атомами фтора (и, возможно, хлора). Это объясняет высокий уровень поверхностного покрытия фотoadсорбированными фреонами, а также отсутствие фтор- и хлорсодержащих продуктов в газовой фазе после фотодеструкции фреона или после последующего нагрева сорбента до 620 K. Подтверждением замещения атомов фтора служит значительно меньшая квантовая эффективность фотoadсорбции соединений, не содержащих атомов фтора, таких как хлорформ (CHCl_3), дихлорэтан ($\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$) и

трихлорэтан (CCl_3CH_3). Существенно, что выдержанные на воздухе оксиды магния и кальция не сорбируют фреоны без атомов водорода (такие как CF_4 (фреон 14), CF_2Cl_2 (фреон 12) и $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ (фреон 113)) ни в темноте, ни при облучении ультрафиолетом. Роль атомов водорода в фотоадсорбции еще предстоит прояснить. Возможно, эти атомы необходимы для улучшения энергетики фотоадсорбции путем образования молекулы воды с участием OH-групп на поверхности оксидов.

Приведенные выше экспериментальные данные могут быть представлены в виде упрощенной схемы реакций, протекающих на выдержанных на воздухе оксидах-изоляторах MgO и CaO под действием мягкого ультрафиолета с длиной волны менее 400 нм.



где h^+ – свободная подвижная дырка в валентной зоне оксида; $[e^-]_s$ – электрон в кислородной вакансии или в вакансии гидроксильной группы (локализованный электрон); $[]_s$ – поверхностная вакансия; $[\text{O}^{2-}]$ – поверхностный решеточный кислород MgO, $([e^-] + [\text{O}^{2-}])_s$ – локализованный электрон около решеточного кислорода; $([\text{OH}^-])_s$ – поверхностная гидроксильная группа Ca(OH)₂; $([e^-] + [\text{OH}^-])_s$ – локализованный электрон около гидроксильной группы; $[\text{F}^-]_s$ – атом фтора, замещающий поверхностный кислород MgO или поверхностную гидроксильную группу Ca(OH)₂. Предлагаемая схема может быть иллюстрирована рис. 16.

Для ответа на вопрос о природе поглощения света оксидами магния и кальция, выдержанными на воздухе, в диапазоне длин волн 300–400 нм нужно отметить, что такое поглощение не связано с присутствием объемных примесей типа ионов переходных металлов. Оно не связано также и с присутствием азотсодержащих соединений в адсорбированном слое, поскольку удаление таких соединений с поверхности путем вакуумной обра-

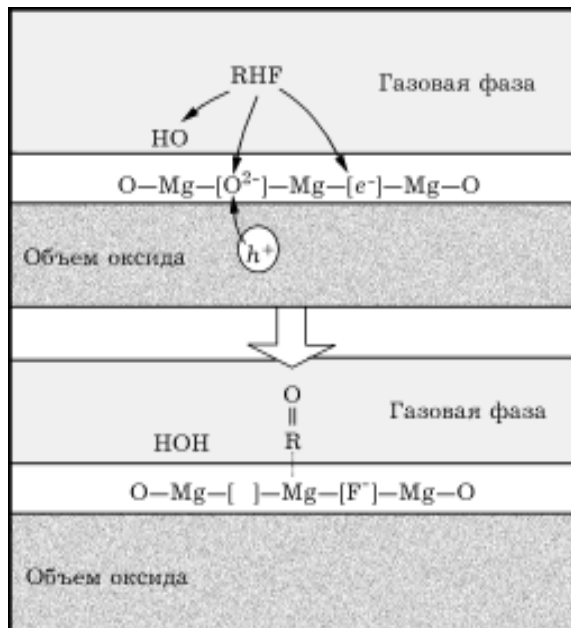


Рис. 16. Предполагаемая схема механизма фотоадсорбции молекулы фреона RHF на MgO: h^+ – подвижная генерированная светом дырка.

ботки образцов при 620 K не изменяет существенно квантовую эффективность и спектры действия рассматриваемых фотопроцессов. Например, продолжает наблюдаться фотоадсорбция фреонов 22 и 134a (а также оксида углерода (II)) оксидом магния при длине волны облучения менее 400 нм.

Длительная выдержка MgO и CaO в окружающем воздухе вызывает поглощение света при 300–400 нм, вероятно, за счет химического изменения состояния поверхности оксида и появления адсорбированных соединений. Известно, например, что выдержка MgO и CaO в оксиде углерода (II) после предварительной высокотемпературной кислородно-вакуумной обработки этих оксидов сопровождается образованием поверхностных кластеров $(\text{CO})_n$ [44], которые поглощают в видимой области спектра. Это же верно и для адсорбции оксида азота (II) [45].

Таким образом, состав атмосферы Земли оказывается благоприятным для формирования на оксидах магния и кальция поверхностного слоя, способного к поглощению солнечного тропосферного излучения. Поглощение квантов света поверхностными соединениями активирует оксид магния и гидроксидкарбонат кальция в случае фотостимулированной

деструктивной сорбции фреонов, имеющих в своем составе одновременно атомы фтора и водорода. Активность этих соединений в фотосорбции галогенуглеводородов, содержащих одновременно только атомы хлора и водорода, существенно меньше и отсутствует в отношении фреонов, не содержащих атомы водорода. Фотосорбция фреонов приводит к образованию поверхностных фторидов магния и кальция. По нашим оценкам, такой канал удаления фторсодержащих углеводородов из атмосферы может быть весьма эффективным, несмотря на то что общее содержание соединений Mg и Ca в твердых тропосферных аэрозолях меньше по сравнению с содержанием SiO_2 , силикатов или Al_2O_3 .

Парциальное давление фторорганических соединений в атмосфере Земли очень мало (не выше 10^{-2} Па), но это обстоятельство не влияет на эффективность деструктивной фотоадсорбции фторорганических соединений. Экспериментальные исследования деструктивной фотоадсорбции водородсодержащих фреонов показывают, что она наблюдается на оксиде магния и гидроксидкарбонате кальция до парциального давления фреона ниже 10^{-6} Па и может происходить в присутствии воздуха. Важно, что снижение парциального давления этих фреонов в газовой фазе не вызывает существенного снижения эффективности наблюдаемой фотодеструкции фреона.

Изучение роли SiO_2 , Al_2O_3 , а также силикатов и алюмосиликатов в атмосферных фотостимулированных явлениях продолжается.

Таким образом, оксид магния и гидроксидкарбонат кальция обладают ярко выраженной фотосорбционной активностью по отношению к органическим соединениям, содержащим одновременно атомы фтора и водорода, и тем самым представляют собой неожиданный канал эффективного удаления этих компонентов из атмосферы Земли под действием солнечного света. В то же время до сих пор не обнаружена ни темновая, ни фотостимулированная адсорбция фреонов, не содержащих водорода, на оксидах щелочноземельных металлов при температуре окружающей среды. К сожалению, твердые тропосферные аэрозоли, содержащие оксиды щелочноземельных металлов, не способны таким способом разрушать фторированные

углеводороды, не содержащие водорода, которые считаются наиболее опасными фреонами, уничтожающими озоновый слой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы абиогенного катализа и сорбции на межфазных границах раздела разнообразных природных образований остаются сравнительно малоизученной областью химии. Однако очевидно, что такие процессы очень важны для глобальной химии земной поверхности и атмосферы, включая естественную нетехногенную очистку и обеззараживание почвы, природных вод и атмосферы.

В области абиогенного катализа наиболее изучены фотокаталитические и фотосорбционные процессы в атмосфере. При этом в настоящий момент на вопрос, важны ли для глобальной и локальной химии атмосферы фотоиндуцированные химические реакции, протекающие в атмосфере на твердых аэрозолях, поглощающих видимое, ближнее ультрафиолетовое и ближнее инфракрасное излучение, следует ответить скорее "да", чем "нет". Согласно количественным оценкам, фотокаталитические и фотосорбционные реакции на межфазных границах частиц пыли в тропосфере, на которые до сих пор не обращали внимания, возможно, не менее важны для химии атмосферы, чем хорошо изученные прямые фотохимические реакции, протекающие лишь в верхних слоях атмосферы под действием жесткого УФ-излучения. Однако для однозначности такого вывода необходимы более широкие и подробные исследования реакций на природных гетерогенных фотокатализаторах и фотосорбентах в условиях, близких к природным. Можно полагать, что фотокаталитические реакции и фотоадсорбция в первую очередь влияют на интенсивность кислотных дождей, концентрацию парниковых и озонразрушающих газов, а также на удаление из атмосферы вредных соединений. Следует отметить, что весьма вероятно также фотокаталитическая очистка поверхностного слоя почвы от нефтяных пятен и других токсичных загрязнений. Косвенным свидетельством в пользу этого явления может служить произошедшее неожиданно

быстро самоочищение пустынь Ближнего Востока, сильно загрязненных нефтью во время войны в Персидском заливе.

Согласно современным представлениям, основной вклад в фотокатализ следует ожидать от оксидов железа, титана и цинка, присутствующих в природных аэрозолях в достаточных количествах. Основной вклад в фотосорбцию ожидается от оксидов магния и кальция. Поскольку основной путь фотокаталитического превращения многих газов, находящихся в атмосфере в следовых количествах, заключается в их полной минерализации, очень важную роль в процессах естественной очистки атмосферы могут играть огромные пустыни мира, служащие основными генераторами материковых твердых аэрозолей и работающие как "почки" атмосферы Земли. Такими же "почками" атмосферы могут служить обширные лесные пожары, выделяющие огромное количество оксидов щелочноземельных металлов, которые являются эффективными фотосорбентами для некоторых фреонов.

Однако следует ли считать, что рассматриваемые атмосферные явления играют только положительную роль, очищая атмосферу от опасных соединений?

Для ответа на этот вопрос важно решить проблему идентификации веществ, которые могут образовываться из различных химических соединений (в частности, из сложных органических соединений, таких как пестициды) на твердых фотокатализаторах в условиях, близких к природным. Имеющихся данных пока явно недостаточно. Более того, не исключено, что в присутствии кислорода такие соединения могут окисляться с образованием не только CO_2 и H_2O , но и гораздо более токсичных или вредных для окружающей среды соединений. Это особенно актуально для соединений, содержащих Cl, P или F. Для того чтобы подтвердить или опровергнуть эти серьезные опасения, нужны экспериментальные исследования газофазного фотокатализа, а также других явлений на поверхности аэрозолей.

Наиболее важными задачами ближайшего будущего являются исследование элементного и фазового состава твердых аэрозолей в различных точках Земли, а также изуче-

ние химического состава поверхности частиц твердых аэрозолей при их длительной выдержке в реальных атмосферных условиях. Разумеется, особый интерес представляют гидратация и гидроксилирование поверхности твердых аэрозолей, а также образование поверхностных карбонатов и совместная адсорбция различных молекул из реальных сложных газовых смесей. Количественные данные по элементному и фазовому составу типичных твердых тропосферных аэрозолей, а также количественные исследования совместной адсорбции тропосферных газов на различных твердых телах необходимы для оценки ожидаемой эффективности процессов фотоадсорбции и фотокаталитического окисления на природных твердых тропосферных аэрозолях основных типов.

Во всяком случае вышеупомянутые экспериментальные исследования эффективности явлений гетерогенного фотокатализа и фотосорбции на частицах твердых аэрозолей, содержащих TiO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , MgO и CaO , позволяют однозначно заключить, что гетерогенный фотокатализ и фотосорбцию в тропосфере, несомненно, следует принимать в расчет при любом рассмотрении природных процессов глобальной и локальной очистки и в любом сценарии глобального изменения климата. Как показано выше, важно также расширить каталитические и фотокаталитические эксперименты в условиях, близких к состоянию реальной почвы или природных вод. Предполагаемая глобальная роль явлений абиогенного катализа на межфазных границах природных частиц почвы и т.п. должна побудить научное сообщество к развитию исследований в данной области.

Существенно, что представляющиеся с первого взгляда чисто схоластическими исследования гетерогенного фотокатализа в атмосфере дают и заметный практический эффект. Сюда следует отнести прежде всего получение важных фундаментальных знаний о существовании значимых факторов, способствующих небиогенной и нетехногенной очистке атмосферы Земли от многих токсичных или озонразрушающих соединений, а также оценке эффективности возможной деструкции фторсодержащих органических соединений на поверхности твердых тропосферных аэрозо-

лей под действием солнечного излучения. В результате возможно формирование рекомендаций по химическому составу фторсодержащих соединений, предназначенных для широкого использования в промышленности и в быту.

Можно предположить возможность использования в будущем искусственно создаваемых твердых аэрозолей на основе оксидов металлов для местной очистки воздуха от галогенсодержащих углеводородов или фреонов в местах расположения предприятий, производящих эти соединения, либо в случае аварий на таких предприятиях. К настоящему времени в России и ряде других стран освоено производство эффективных коммерческих устройств для фотокаталитической минерализации летучих органических соединений в воздухе помещений (рис. 17).

Очень важен ответ на вопрос, действительно ли техногенные фреоны так опасны для атмосферы и ее озонового слоя? В настоящее время широко распространено мнение

о том, что фреоны разрушают озоновый слой атмосферы. Это убеждение основано в основном на сведениях о реакционных свойствах фреонов в гомогенной атмосфере и не учитывает гетерогенные превращения фреонов (и, таким образом, возможность гетерогенного удаления этих соединений). В результате многие страны, включая Россию, подписали Монреальский протокол о сокращении промышленного производства некоторых видов наиболее дешевых фреонов и замене этих фреонов в холодильниках, аэрозольных баллончиках и других объектах безопасными для озона фреонами нового поколения, содержащими, как правило, наряду с атомами галогенов атомы водорода. Фотокаталитические исследования свидетельствуют о существовании мощного пути нетехногенного удаления фреонов из атмосферы, которое, очевидно, необходимо было серьезно рассмотреть перед принятием решения об ограничении широкого использования хлор-, фторорганических соединений, крайне важных для многих технических приложений. Следует отметить, что быстро принятое и научно необоснованное решение о быстрой смене хорошо налаженного производства старых фреонов нанесло непоправимый удар по отечественным производителям хладонов.

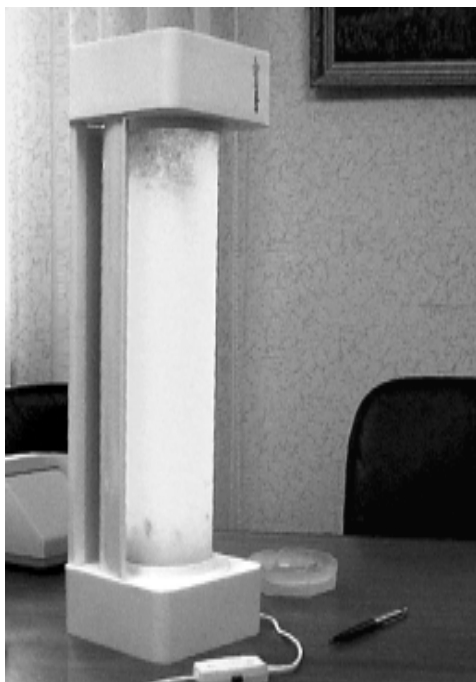


Рис. 17. Устройство для фотокаталитической очистки воздуха помещений путем полного фотоокисления следов летучих органических соединений, а также пылевидных микроорганизмов и аллергенов (производится в России под торговым названием "Аэролайф" с использованием покрытой TiO_2 стеклянной цилиндрической мембраны, освещаемой изнутри ртутной ультрафиолетовой лампой в 40 Вт).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 К. И. Замараев, М. И. Храмов and V. N. Parmon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 36 (1994) 617.
- 2 К. И. Замараев, В. Н. Пармон, *Кинетика и катализ*, 37 (1996) 732.
- 3 V. N. Parmon and K. I. Zamaraev, in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, VCH, Weinheim, 1997, Vol. 4, p. 1686.
- 4 V. N. Parmon, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 151 (1999) 351.
- 5 К. Г. Ионе, В. М. Мясков, В. Г. Степанов, В. Н. Пармон, *Химия в интересах устойчивого развития*, 9 (2001) 129.
- 6 M. Grätzel (Ed.), *Energy Resources through Photochemistry and Catalysis*, Acad. Press, New York, 1983.
- 7 N. Serpone and E. Pelizzetti (Eds.), *Photocatalysis. Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1989.
- 8 D. F. Ollis and H. Al-Ekabi (Eds.), *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- 9 V. N. Parmon (Ed.), *Photocatalysis and Solar Energy Conversion*, *Catal. Today*, 39, 3 (1997).
- 10 D. F. Ollis, *Cattech.*, 4 (1998) 149.
- 11 S. M. Rodriguez, J. B. Galvez and J.-M. Herrmann (Eds.), *Solar Catalysis for Water Decontamination*, *Catal. Today*, 54, 2-3 (1999).

- 12 N. Serpone, A. Salinaro, A. Emeline, V. Ryabchuk, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 130 (2000) 83.
- 13 V. N. Parmon (Ed.), *Photocatalysis and its Application, Catal. Today*, 58, 2-3 (2000).
- 14 V. N. Parmon, *Catal. Today*, 39 (1997) 137.
- 15 Е. Н. Савинов, *Соросовский общ. журн.*, 6 (2000) 52.
- 16 Б. Н. Шелимов, В. Б. Казанский, В сб.: *Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии*, Под ред. К. И. Замаараева, В. Н. Пармона, Наука, Новосибирск, 1991, с. 109.
- 17 В. С. Захаренко, В. Н. Пармон, К. И. Замаараев, *Кинетика и катализ*, 38 (1997) 140.
- 18 V. S. Zakharenko and V. N. Parmon, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 151 (1999) 367.
- 19 Ю. М. Гершензон, А. П. Пурмаль, *Успехи химии*, 59 (1990) 1729.
- 20 В. А. Исидоров, *Органическая химия атмосферы*, Химия, С.-Петербург, 1992.
- 21 V. S. Zakharenko, *Catal. Today*, 39 (1997) 243.
- 22 V. Isidorov, A. Klokoval, V. Povarov, S. Klokoval, *Ibid.*, 39 (1997) 233.
- 23 A. V. Vorontsov, E. N. Savinov and V. N. Parmon, *Ibid.*, 39 (1997) 207.
- 24 И. Н. Борщевский, *ЖФХ*, 33 (1959) 1071.
- 25 G. H. Schwab, H. Noller, F. Steinbach and M. Venugopolan, *Nature*, 193 (1962) 774.
- 26 F. S. Stone, *Adv. Catal.*, 13 (1962) 1.
- 27 T. S. Nagarjunan and J. G. Calvert, *J. Phys. Chem.*, 68 (1964) 17.
- 28 Л. В. Ляшенко, Ю. Б. Гороховатский, *Журн. эксперим. и теорет. химии*, 3 (1967) 218.
- 29 E. R. Yesodharan, V. Ramakrishnan and J. C. Kuriacose, *J. Sci. Ind. Res.*, 35 (1976) 712.
- 30 M. Formenti and S. J. Teichner, *Catalysis (Spec. Per. Rep.)*, 2 (1978) 87.
- 31 R. J. Bickley, G. Munuera and F. S. Stone, *J. Catal.*, 31 (1973) 398.
- 32 M. Formenti, F. Juillet and S. J. Teichner, *Bull. Soc. Chim. France*, 7-8 (1976) 1031.
- 33 F. Mashio, *J. Chem. Soc. Japan*, 67 (1969) 135.
- 34 V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Lodo et al., *Appl. Catal. B: Environ.*, 20 (1999) 15.
- 35 B. S. Faust, M. R. Hoffmann and D. W. Bahnemann, *J. Phys. Chem.*, 93 (1989) 6371.
- 36 В. С. Захаренко, А. Е. Черкашин, Н. П. Кейер, *ДАН СССР*, 211 (1973) 628.
- 37 R. H. Bube, *Photoconductivity of Solids*, J. Wiley, New York, 1960.
- 38 Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии, Под ред. К. И. Замаараева, В. Н. Пармона, Наука, Новосибирск, 1991.
- 39 M. D. Driessen, A. L. Goodman, T. M. Miller et al., *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 549.
- 40 M. R. Nimios, W. A. Jacoby, D. M. Blake and T.A. Milne, *Environ. Sci. Technol.*, 27 (1993) 732.
- 41 И. А. Акимов, Ю. А. Черкасов, М. И. Черкашин, *Сенсибилизированный фотоэффект*, Наука, Москва, 1980.
- 42 В. С. Захаренко, В. Н. Пармон, *ЖФХ*, 73 (1999) 124.
- 43 Л. Л. Басов, В. А. Котельников, А. А. Лисаченко и др., *Успехи фотоники*, 1 (1969) 78.
- 44 R.M.Morris and K. J. Klabunde, *J. Amer. Chem. Soc.*, 105 (1983) 2633.
- 45 F. S. Stone and A. Zecchina, *Proc. 6th Intern. Congress on Catalysis*, Burlington House, London, 1977, Vol. 1, p. 162.