

Я.І. Лепіх, І.К. Дойчо

Каталітичне окислення ароматичних сполук наноструктурованим діоксидом рутенію

*Міжвідомчий науково-навчальний фізико-технічний центр МОН і НАН України при ОНУ ім. І.І.Мечникова,
м. Одеса, Україна, ndl.lepikh@onu.edu.ua*

Розглянуто фізико-хімічні процеси, які можуть бути використаними для звільнення промислових витоків від забруднення ароматичними сполуками. Продемонстровано, що ефективним способом очищення може бути каталітичне окислення діоксидом рутенію. Запропоновано оригінальний спосіб фіксування завершення процесу каталітичного окислення фотолюмінесцентним методом. Наведено блок-схему очисної споруди. Результати можуть бути використаними для розв'язання проблеми захисту довкілля від певних шкідливих забруднювачів.

Ключові слова: каталітичне окислення, шпаристе силікатне скло, фотолюмінесценція, очисні споруди, захист довкілля.

Подано до редакції 12.05.2023; прийнято до друку 13.09.2023.

Вступ

Диспергування напівпровідникових сполук до рівня ансамблю наночастинок суттєво збільшує їхню ефективну поверхню. Це призводить до підсилення світіння більшості оксидів металів [1-2], а також низки двоатомних напівпровідників [3-5], що розширює можливості їхнього застосування у оптоелектроніці та люмінесцентній сенсоріці. Разом із тим оксиди деяких металів через особливості своєї атомної будови не люмінесціюють взагалі. Це твердження стосується, перш за все, металів платинової групи, які мають дві незавершені електронні оболонки із неоднаковим головним квантовим числом, але близькими енергіями йонізації [6]. Такі речовини можуть спричиняти перерозподілення внутрішньомолекулярного заряду у хімічно досить стійких сполуках, отже, стимулювати деякі реакції, що вимагають каталізу. Каталітичні властивості речовини теж є поверхневими явищами [7], а через це перетворення у ансамбль наночастинок підсилює їх. Зрозуміло, що такі системи не застосовуються у оптоелектроніці, проте, вони можуть виявитися досить корисними для створення інших пристроїв

мікро- та наноелектроніки, зокрема, сенсорів різного функціонального призначення, а також в системах нейтралізації забруднюючих довкілля витоків.

I. Дослідження і обговорення результатів

Як відомо, що головними складовими більшості промислових викидів є ароматичні сполуки, а саме, феноли та їхні похідні. Для фенолів притаманні вельми значні дезінфікуючі властивості і вони при цьому добре розчинні у воді, отже, легко поширюються у довкіллі, згубно впливаючи на флору та фауну. Обидві тавтометричні форми гідрокінонів, які є похідними фенолу, теж добре розчинні у воді і через власну токсичність теж є небезпечними забруднювачами довкілля. Разом із тим окиси цих речовин практично нерозчинні у воді і випадають у осад. Отже перетворення фенолу у гідрокінони із каталітичним окисленням останніх дозволить позбавити витоків від ароматичних забруднювачів шляхом звичайного відстоювання. Зазначені реакції можливі при взаємодії із киснем, що міститься у

повітрі [7], проте, через хімічну стійкість бензолних кілець, такі реакції можливі лише при умові перерозподілу зарядової щільності всередині кільця. Отже задача забруднення від ароматичних сполук залишається не вирішеною.

Нами пропонується застосувати ансамбль наночастинок відповідного каталізатора, що стимулюватиме зазначений перерозподіл. Найслухнішим для цієї ролі стає рутеній [8]. Щоправда, оскільки це метал, ним навряд чи можливо наситити будь-яку шпаристу матрицю, але у цьому і нема особливої потреби. Адже нас цікавитиме не рутеній, як метал, а лише його атоми, що містяться у певній недоокисленій сполуці які можуть бути нанесені на підкладку різними методами, такими як хімічне окислення, ALD, MOCVD та інші [9]. Недоокисленою вона має бути, щоб зберегти атомну будову рутенію із двома незавершеними оболонками. Отже, насичуючи матрицю розчинним трихлоридом рутенію із наступною обробкою у слухному термодинамічному режимі, можна безпосередньо всередині шпарин перетворити його у нерозчинні наночастинок RuO_2 . У цьому оксиді атоми рутенію зберігають дві незавершені електронні оболонки, тож така система здатна бути використаною для каталітичного окислювання ароматичних сполук.

Зазначена система найкращим чином працюватиме при слухному виборі матриці, адже остання являє собою невід'ємну частину сформованого ансамблю наночастинок. Оскільки система розміщуватиметься у потоці рідини, має мати місце висока адгезія наночастинок до стінок матриці, щоб мінімізувати їхнє вимиття, яке призводитиме до виснаження каталізатора. Наші попередні дослідження [10] показали, що найкраща адгезія виникає, якщо використовувати як матрицю шпаристе силікатне скло із залишковим силікагелем всередині шпарин. Це скло, до того ж, є хімічно неактивним і механічно досить тривким, що забезпечує надійність системи.

При каталітичному окисленні важливим є вчасне фіксування завершення процесу: адже заранне припинення реакції означатиме неповне знешкодження забруднювача, а запізніле припинення процесу призведе до непродуктивного використання каталізатора, що прискорить його виснаження. Про закінчення процесу каталітичного окислення неможливо бути впевненим заздалегідь, адже цей процес залежить від багатьох факторів. Перш за все, це концентрація ароматичних сполук і густина їхнього розподілення у розчині. Крім того, це об'єм камери реактора і кількість матриць із ансамблями наночастинок каталізатора в ній. Розподіл наночастинок всередині матриці також є певною мірою випадковим. Зважаючи на це, деякі автори [11] радять використовувати досить високовартісне обладнання для підрахунку окислених та неокислених частинок у розчині.

Проте, використання такого обладнання для фіксування закінчення процесу каталізу зовсім не є обов'язковим, якщо взяти до уваги особливості будови молекул фенолів та їхніх оксидів. Молекулу фенолу за її будовою можна уявити як гідразонний

фрагмент із гідроксильним замісником барвника на базі 4-валентного стану [12], в якому роль координаційного вузла відіграє атом водню. Так само молекули обох тавтомерних форм гідрокінону можна уявити, як барвники того ж типу, у якій роль координаційного вузла відіграє гідроксильна група. Наші попередні люмінесцентні дослідження барвників зазначеного типу [13] показали, що при гідроксильному заміщенні у гідразонному фрагменті має місце найбільш інтенсивне світіння, яке виникає за рахунок випромінювальних переходів між електронно-коливальними підрівнями системи, і майже не залежить від будови координаційного вузла, але залежить від тавтомерної форми.

Фенол не має тавтомерних форм і, на першій стадії каталітичного окислення, спочатку перетворюється у якусь з тавтометричних форм гідрокінону, а надалі обидві тавтометричні форми гідрокінону втрачають водень з гідроксильних груп і на їхньому місці виникають звичайні кисневі замісники, що й свідчить про закінчення процесу окислення. Зазначені замісники є пов'язаними із бензолним кільцем тривким подвійним зв'язком. Такі системи не містять електронно-коливальних підрівнів, отже, практично не люмінесцюють. Звернемо увагу на те, що наночастинок RuO_2 теж не є люмінесцюючими, отже не додають до спектру жодного внеску.

Таким чином, слідкуючи за світінням розчину в камері реактора за допомогою розташованої біля неї стандартної люмінесцентної установки, можна по зникненню зазначеного світіння стверджувати про закінчення процесу окислення.

Стандартна люмінесцентна установка складається з кварцового монохроматора СФ-4, фотоелектронного помножувача ФЭУ-69, що має чутливість 280-850 нм і відіграє роль фотоприймача, та селективного підсилювача для синхронізації із частотою збуджуючого лазера. Для збудження спектрів фотолюмінесценції використовується ультрафіолетовий лазер LCS-DTL-374QT, що має довжину хвилі 335 нм і потужність 1.5 мВт. Результат з допомогою аналого-цифрового перетворювача передається програмою USB-oscillography на монітор комп'ютера [14].

На рис.1. зображено типові спектри фотолюмінесценції розчину ароматичних сполук, з яких можна зробити висновок щодо закінчення процесу окислення. Досить широкий спектр суміші фенолу та двох тавтометричних форм гідрокінону в процесі каталітичного окислення весь час змінюється через перетворення фенолу випадковим чином у одну або іншу форму гідрокінону. Внесок у підсумковий спектр кожної з зазначених речовин також випадковий, оскільки перетворення фенолу у гідрокінон неможливо регулювати, отже відокремлювати відповідні спектри у кожний конкретний проміжок часу недоцільно, адже оскільки основною метою дослідження каталітичного окислення ароматичних сполук з метою очищення промислових витоків, зазначені особливості спектрів люмінесценції гідрокінону в нашому випадку не є суттєвими. Відзначимо, що інтенсивність світіння системи постійно зменшується, оскільки в процесі

окислення усі ароматичні сполуки, що містяться у витокі, поступово перетворюються на люмінесцентно неактивні оксиди. Нарешті світіння сходить нанівець, як можна побачити з рис.1., і це й є сигналом про завершення реакції каталітичного окислення.

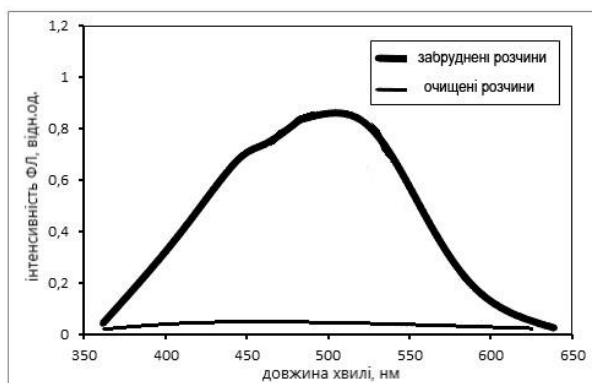


Рис.1. Типові спектри фотолюмінесценції розчинів, забруднених ароматичними сполуками та очищених від них.

На підставі результатів досліджень можна запропонувати очисну споруду побудовану згідно схемі, наведеній на рис. 2. Промислові витoki, які забруднені ароматичними сполуками накопичуються в резервуарі певних розмірів (1). Оскільки реакцію каталітичного окислення можна ефективно здійснювати у обмеженому об'ємі, зазначений резервуар із допомогою патрубку має з'єднуватися із реакторною камерою (3), в якій встановлено певну кількість шпаристих пластин із ансамблями наночастинок каталізатора RuO_2 (5), і відокремлюватися від неї відповідною затулкою (2). Відсуваючи її, для очищення забруднених витоків певну їх частину вміщують у реакторну камеру (3), де й відбувається каталітичне окислення. При цьому затулка (2) закривається і окислення відбувається за рахунок кисню з повітря [15], яким збагачується реакторна камера за допомогою компресорної установки (4). Після закінчення реакції, яке фіксується по спектрах фотолюмінесценції (рис.1.) за допомогою люмінесцентної установки (8), очищена вода із сумішшю окисів гідроксону шляхом відсунення вихідної затулки (6) зливається у резервуар-відстійник (7). Після повного осаду окисидів гідроксону чиста вода зливається з відстійника самопливом або за допомогою спеціальних насосів і є цілком придатною для повторних застосувань.

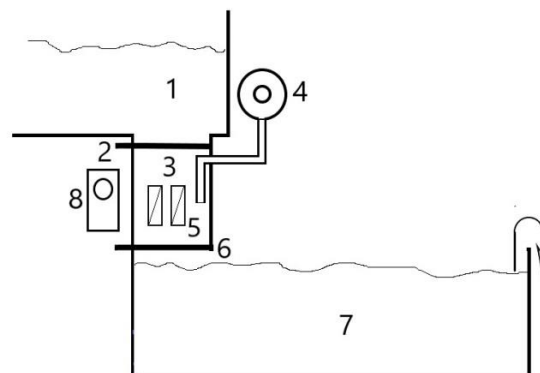


Рис.2. Структурна схема очисної споруди від ароматичних забруднень промислових витоків: 1 – резервуар із забрудненими виточними водами; 2 – вхідна затулка у реакторну камеру; 3 – реакторна камера; 4 – компресор для збагачення реакторної камери киснем; 5 – матриці із наночастинками каталізатора; 6 – вихідна затулка з реакторної камери; 7 – резервуар-відстійник окисів гідроксону; 8 – люмінесцентна установка.

Висновки

Оксиди ароматичних речовин, на відміну від самих речовин, не є розчинними у воді, отже, не забруднюють довкілля. Проте, вони мають інший, менш енергетично вигідний розподіл зарядової щільності в молекулі, аніж самі речовини, через що процес окислення має бути каталітичним.

В якості каталізатора доцільно використовувати діоксид рутенію, який сприяє перерозподілу заряду в молекулі забруднювача, але задля ефективності каталізу він має мати максимально розгорнуту поверхню. Найкращим способом розгорнути поверхню каталізатора є перетворення його у форму ансамблю наночастинок у слухній матриці, якою слід вважати дрібношпаристе силікатне скло із залишковим силікагелем всередині шпарин.

Закінчення процесу каталітичного окислення можна ефективно фіксувати фотолюмінесцентним методом по зникненню світіння системи.

Леніх Я.І. – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач лабораторії електронних, йонних та молекулярних процесів;

Дойчо І.К. – кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторією некрystalічних середовищ.

- [1] R. V. Viter, S. A. Geveluk, V. A. Smyntyna, I. K. Doycho, E. Rysiakiewicz-Pasek, J. Buk, K. Kordás, *Optical properties of nanoporous glass filled with TiO_2 nanostructures*, *Optica Applicata*, 42(2), 307 (2012); <https://doi.org/10.5277/oa120208>.
- [2] S. A. Geveluk, V. S. Grinevich, I. K. Doycho, Ya. I. Lepikh, L. M. Filevska, *The radiation peculiarities of nanoscale SnO_2 in a porous matrix*, *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 12(3), 03020 (2020); [https://doi.org/10.21272/jnep.12\(3\).03020](https://doi.org/10.21272/jnep.12(3).03020).
- [3] I. K. Doycho, S. A. Geveluk, O. O. Ptashchenko, E. Rysiakiewicz-Pasek, T. N. Tolmachova, O. V. Tyurin, S. O. Zhukov, *Photoluminescence features of AgBr nanoparticles formed in porous glass matrixes*, *Optica Applicata*. – 40(2), 323 (2010); <https://opticaapplicata.pwr.edu.pl/article.php?id=2010200323>.

- [4] E. Rysiakiewicz-Pasek, J. Polańska, S. A. Gevelyuk, I. K. Doycho, V. T. Mak, S. A. Zhukov, *The photoluminescent properties of CdS clusters of different size in porous glasses*, *Optica Applicata*, 38(1), 93 (2008); <https://opticaapplicata.pwr.edu.pl/article.php?id=2008100093>.
- [5] S. A. Gevelyuk, I. K. Doycho, V. T. Mak, S. A. Zhukov, *Photoluminescence and structural properties of nano-size CdS inclusions in porous glasses*, *Photoelectronics*, 16, 75 (2007); <https://doi.org/10.18524/0235-2435>.
- [6] H. Suzuki, S. Nitta, O. Tomita, M. Higashi, and R. Abe, *Highly Dispersed RuO₂ Hydrates Prepared via Simple Adsorption as Efficient Cocatalysts for Visible-Light-Driven Z-Scheme Water Splitting with an IO₃⁻/I⁻ Redox Mediator*, *ACS Catal.*, 7(7), 4336 (2017); <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00953>.
- [7] V.G. Lytovchenko, A.A.Evtukh, Ya.I.Lepikh, T.I.Horbanyuk, *Fizyka ta khimiia napivprovodnykovykh adsorbtsiinykh sensoriv*, Monohrafiia. Kyiv. «Naukova dumka», 2021, 286 p. ISBN 978-966-00-1791-7.
- [8] P. Gallezot, S. Chaumet, A. Perrard, P. Isnard, *Catalytic wet air oxidation of acetic acid on carbon-supported ruthenium catalysts*, *J. Catal.*, 168(1), 104 (1997); <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1633>.
- [9] I. Brytavskiy, K. Hušeková, V. Myndrul, M. Pavlenko, E. Coy, K. Zaleski, D. Gregušová, L. Yate, V. Smytyna, I. Iatsunskiy, *Effect of porous silicon substrate on structural, mechanical and optical properties of MOCVD and ALD ruthenium oxide nanolayers*, *Applied Surface Science*, 471, 686 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.022>.
- [10] I. K. Doycho, S. A. Gevelyuk, L. M. Filevska, and V. S. Grinevych, *Catalysis of Wastewater Pollutants by Ruthenium Nanooxide in Porous Glass*, In book: *Nanooptics and Photonics, Nanochemistry and Nanobiotechnology, and Their Applications*, Chapter 3, 39 (2023); https://doi.org/10.1007/978-3-031-18104-7_3.
- [11] O. P. Taran, E. M. Polyanskaya, C. Descorme, O. L. Ogorodnikova, and M. Besson, *Ruthenium Carbon-Based Catalysts for Catalytic Wet Air Oxidation of Phenol*, *Journal of Siberian Federal University, Chemistry*, 3(3), 245 (2010); <http://journal.sfu-kras.ru/en/article/2182>.
- [12] I. K. Doycho, *Issledovanie fotoluminescentnykh svoystv ansamblei nanochastich krasitelei*, Chap. 3 in *Neravnovesnye Processy v Sensornykh Strukturah*, Ed. V. A. Smytyna, ONU, Odesa, 120 (2015).
- [13] I. K. Doycho, S. A. Gevelyuk, E. Rysiakiewicz-Pasek, *Photoluminescence of tautomeric forms of nanoparticle ensembles of dyes based on the 4-valence stannum complexes in porous silica glass*, *Photoelectronics*. 24, 30 (2015); <https://doi.org/10.18524/0235-2435.2015.24.158014>.
- [14] I. K. Doycho, S. A. Gevelyuk, Ya. I. Lepikh, E. Rysiakiewicz-Pasek, *Osoblyvosti hazochutlyvosti barvnykh na bazi kompleksiv 4-valntnoho stanumu*, *Sens. electron. mikrosist. tekhnol.*, 14(1), 31 (2017); (in Ukrainian, Abstract in English); <https://doi.org/10.18524/1815-7459.2017.1.96436>.
- [15] F. Luck, *Wet air oxidation: past, present and future*, *Catal. Today*, 53(1), 81 (1999); [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00112-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00112-1).

Ya.I. Lepikh, I.K. Doycho

Catalytic oxidation of aromatic compounds by nanostructured ruthenium dioxide

Interdepartmental scientific-educational physics and technical center of MES and NAS of Ukraine at the Odesa I.I. Mechnikov National University, Odesa, Ukraine, ndl_lepikh@onu.edu.ua

Physico-chemical processes that can be used to free industrial leaks from contamination with aromatic compounds were considered in this work. It has been demonstrated that catalytic oxidation with ruthenium dioxide can serve as an effective purification method. An original way of detection of the catalytic oxidation process completion by the photoluminescent method is proposed. A block diagram of the purification setup is given. The results can be used to solve the problem of protecting the environment from certain harmful pollutants.

Keywords: catalytic oxidation, porous silicate glass, photoluminescence, environmental protection.