= КАТАЛИЗ =

УДК 544.773.432

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИОКСИДА ТИТАНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО В ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГИДРОГЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ СЕТЧАТОСТИ

© Р. Р. Мансуров¹, А. П. Сафронов^{1,2}, С. Д. Чернюк¹, В. С. Зверев¹

 Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
² Институт электрофизики УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106 E-mail: renat.mans@gmail.com

> Поступила в Редакцию 8 декабря 2020 г. После доработки 14 апреля 2021 г. Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Синтезированы композитные гидрогели нитевидной формы на основе сиштого полиакриламида, наполненные частицами TiO₂. Степень сетчатости полимерной матрицы гидрогеля задавали мольным соотношением сишвающего агента и мономера, которое составило 1:50, 1:100, 1:200 и 1:300. Методом спектрофотометрии была исследована диффузия молекул красителя метилового оранжевого в полимерной матрице в зависимости от ее степени сетчатости и рассчитан коэффициент диффузии, который составил $1.4 \cdot 10^{-6}$, $1.8 \cdot 10^{-6}$, $3.4 \cdot 10^{-6}$ и $4.8 \cdot 10^{-6}$ см²·c⁻¹ соответственно. Исследована фотокаталитическая активность композитных гидрогелей по отношению к реакции разложения модельного красителя метилового оранжевого при УФ-облучении. Определены значения эффективной константы скорости реакции фотокаталитического разложения красителя для композитных гидрогелей полиакриламид/TiO₂, а также водных суспензий TiO₂. Установлено, что наличие полимерной матрицы гидрогеля снижает фотокаталитическую активность частиц TiO₂ по сравнению с водной суспензией, содержащей то же количество частиц. При этом как в случае водной суспензии TiO₂, так и в случае композитного гидрогеля полиакриламид/TiO₂ в системе.

Ключевые слова: фотокатализ; диоксид титана; композитные гидрогели; диффузия DOI: 10.31857/S0044461821060025

Нанодисперсный диоксид титана TiO₂ является оптимальным фотокатализатором для практического применения благодаря дешевизне, отсутствию токсичности, стабильности и эффективности [1]. Для некоторых практических приложений, например для очистки воды, необходима иммобилизация наночастиц в различных матрицах [2]. Данное требование обусловлено способностью наночастиц TiO₂ образовывать в водной среде устойчивые суспензии, процесс коагулирования которых является энергозатратным.

Полимерные матрицы как природного, так и искусственного происхождения являются перспективным материалом для иммобилизации в них наночастиц фотокатализаторов. Для очистки воды от органических красителей наиболее эффективны матрицы на основе гидрофильных полимеров из-за увеличения площади контакта поверхности наночастиц TiO₂ с красителем, что обусловлено частичным набуханием полимерной матрицы в воде [3, 4]. В связи с этим представляется интересным использовать в качестве матрицы для иммобилизации наночастиц TiO₂ полимеры, полностью набухающие в воде, — гидрогели.

В последнее время наблюдается значительный интерес к гидрогелям как иммобилизирующим матрицам, что обусловлено рядом их уникальных свойств. Например, наличие сорбционной активности у гидрогеля, проявляющееся в концентрировании растворенных в воде «целевых» веществ около поверхности иммобилизованных частиц. Отмечается, что в отличие от классической иммобилизации на плоских подложках при иммобилизации в гидрогелях частицы фотокатализатора имеют большую суммарную активную поверхность [5].

В большинстве работ, посвященных фотокаталитической активности композитных гидрогелей, в качестве иммобилизирующей матрицы для частиц фотокатализаторов используется полиакриламид [6-10]. Установлено, что наночастицы TiO2, иммобилизованные в гидрогель, обладают фотокаталитической активностью, проявляющейся в обесцвечивании различных органических красителей в воде при УФ-облучении. При этом следует отметить, что в данной области исследований присутствует неопределенность в описании механизма фотокаталитической активности наночастиц TiO₂, иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля. Существует несколько спорных вопросов, главный из которых — возможна ли фотокаталическая активность наночастиц фотокатализатора в объеме гидрогеля или это возможно только для наночастиц, прилегающих к поверхности гидрогеля.

Ранее [11] нами было показано, что взаимодействие полимерной сетки полиакриламида с поверхностью частиц TiO₂ в композитном гидрогеле термодинамически невыгодно, что не способствует адсорбции макромолекул полиакриламида на поверхности TiO₂. Таким образом, поверхность частиц TiO2, иммобилизованных в объеме гидрогеля, открыта для сорбции молекул красителя с их последующим фотокаталитическим разложением при УФ-облучении на поверхности частиц TiO2. При этом наличие полимерной сетки создает диффузионные затруднения для транспорта молекул красителя к поверхности наночастиц, что обусловливает снижение величины фотокаталитической активности композитных гидрогелей в сравнении с величиной фотокаталитической активности индивидуальных наночастиц суспензии TiO₂, свободных от полимерной матрицы гидрогеля.

Таким образом, на фотокаталитическую активность иммобилизованных в гидрогеле частиц TiO_2 существенное влияние оказывает полимерная матрица гидрогеля. Известно, что степень сетчатости является важнейшей характеристикой гидрогеля, влияющей на большинство его функциональных свойств, в том числе и на массоперенос растворенных в воде веществ [12].

Цель работы — изучение влияния степени сетчатости полимерной матрицы полиакриламида на фотокаталитическую активность композитных гидрогелей полиакриламид/TiO₂ в реакции разложения красителя метилового оранжевого (MO) в водной среде при УФ-облучении.

Экспериментальная часть

В качестве фотокатализатора был использован нанодисперсный диоксид титана TiO₂ марки P25 (Evonik). Удельная поверхность (S_{yg}) была определена методом низкотемпературной равновесной сорбции паров азота на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3020 и составила величину 45.2 м²·г⁻¹. Электронно-микроскопические фотографии порошка получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM 2100 (рис. 1).

Методом графического анализа микрофотографий определяли распределение частиц по размерам, считая частицы квази-сферическими. Распределение



Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография порошка TiO₂-P25.

На врезке — количественное распределение частиц по размерам.

частиц по размерам близко к логарифмически нормальному (рис. 1). Среднечисловой диаметр наночастиц $d_n(\Pi \ni M)$, вычисленный из гистограммы распределения, составил 39 нм, средневзвешенный диаметр $d_w(\Pi \ni M) - 115$ нм.

Фазовый состав порошка был охарактеризован методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Discover в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 2.1 с ритвельдовским уточнением параметров. Установлено, что доминирующей в составе была фаза анатаза (ОКР = 25 нм, периоды a = 3.786 Å, c = 9.507 Å), содержание которой составляло 88 мас%. Согласно литературным данным [1], именно фаза анатаза обусловливает проявление фотокаталитической активности наночастиц ТіО₂. Помимо фазы анатаза была обнаружена фотокаталитически неактивная фаза рутила (ОКР = 36 нм, периоды a = 4.594 Å, c = 2.959 Å), содержание которой составило 12 мас%.

Эффективную оптическую ширину запрещенной зоны (ШЗЗ) образца определяли по методике [13] на основе спектров диффузного отражения, которые были получены на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu) с помощью приставки «интегрирующая сфера» модели isr-2600 plus. Полученное значение ШЗЗ для образца TiO₂ составило величину 3.38 эВ.

Синтез композитных гидрогелей проводили в тонкостенных стеклянных капиллярах с внутренним диаметром 2 мм методом радикальной полимеризации акриламида в водной среде в присутствии сшивающего агента и частиц фотокатализатора. Предварительно готовили водную суспензию частиц TiO2 концентрацией 10 г·л⁻¹. Отдельно в воде растворяли навеску мономера — акриламида (х.ч., Merck) и сшивающего агента — N,N'-метилендиакриламида (х.ч., Merck) в мольном соотношении 1:50, 1:100, 1:200 и 1:300. В дальнейшем это соотношение задавало степень сетчатости геля. В реакционную смесь при перемешивании вводили суспензию частиц TiO₂, инициатор полимеризации — персульфат аммония и ускоритель — N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (х.ч., Merck), после чего реакционную смесь шприцем заливали в стеклянный капилляр. Конечная концентрация акриламида в реакционной смеси составляла 1 моль·л⁻¹, концентрация частиц $TiO_2 - 4 \ r \cdot n^{-1}$. Синтез проводили в течение 5 мин при комнатной температуре. После синтеза капилляр разбивали и извлекали нитевидный образец композитного гидрогеля. Образцы нитевидной формы (рис. 2) промывали в течение двух недель дистиллированной водой при ежедневной смене воды для удаления олигомерных фракций полиакриламида и достижения равновесной степени набухания.

Степень набухания (а) композитных гидрогелей определяли весовым методом по формуле

$$\alpha = \frac{(m_{\rm g} - m_{\rm p})}{m_{\rm p}},$$

где $m_{\rm g}$ — масса набухшего гидрогеля, $m_{\rm p}$ — масса сухого остатка после высушивания до постоянной массы при 70°С.

Помимо интегральной степени набухания рассчитывали также степень набухания полимерной матрицы геля α' по формуле

$$\alpha' = \frac{\alpha}{\omega_p},$$

где ω_p — массовая доля полиакриламида в высушенном образце композитного гидрогеля.

На основании величины степени набухания полимерной матрицы с использованием уравнения Флори–Ренера [14] было рассчитано среднее количество мономерных звеньев между узлами сшивки (N_c) в геле:

$$N_{\rm c} = \frac{V_1(0.5\alpha^{-1} - \alpha^{-1/3})}{V_2[\ln(1 - \alpha^{-1}) + \alpha^{-1} - \chi_1\alpha^{-2}]},$$
 (1)

где V_1, V_2 — парциальный мольный объем растворителя и полимера соответственно; χ_1 — термодинамический параметр Флори–Хаггинса взаимодействия полимера с растворителем.

В расчетах использовали следующие значения величин: $V_1 = 18 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ (вода), $V_2 = 56.2 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ (звено полиакриламида), $\chi_1 = 0.12$. Значения V_2 и χ_1 были получены при помощи молекулярного моделирования в программном пакете квантово-химических расчетов CAChe 7.5.



Рис. 2. Внешний вид композитных гидрогелей полиакриламид/ТіО₂.

Коэффициент диффузии (D) модельного красителя метилового оранжевого (х.ч., АО «Химреактивснаб») в объеме гидрогеля определяли на основании измерения скорости вымывания красителя из объема окрашенного гидрогеля нитевидной формы. Измерения были выполнены на основании работы [15] с некоторыми отличиями, касающимися размера образцов гидрогелей и, как следствие, объемов и концентрации раствора метилового оранжевого в измерительной кювете. Образец гидрогеля длиной 4.5 см объемом V_g (табл. 1) выдерживали в течение 1 сут в водном растворе красителя MO концентрации 200 мкмоль·л⁻¹ до достижения равновесного насыщения гидрогеля красителем. Окрашенный гидрогель помещали в измерительную кювету с магнитной мешалкой, содержащую дистиллированную воду объемом 10 мл $(V_{\rm s})$. В настоящей работе для определения концентрации красителя в отличие от работы [15] был использован оптоволоконный зонд спектрофотометра (Thorlabs Transmission Dip Probe TP22), при помощи которого непосредственно в измерительной кювете через определенные промежутки времени t определяли оптическую плотность раствора красителя с целью установления его концентрации в промежутки времени $t[c_s(t)]$. Спектрофотометрическое измерение концентрации красителя осуществляли до достижения неизменной концентрации красителя в водном растворе ($c_{s,\infty}$), характеризующего сорбционное равновесие между гидрогелем и водной средой, в которую он помещен. Предварительно проводили калибровку спектрофотометра по концентрации метилового оранжевого в водном растворе при длине волны 464 нм. Измерения проводили при температуре 25°C.

Фотокаталитическую активность образцов композитных гидрогелей определяли по обесцвечиванию водного раствора красителя метилового оранжевого [16]. При этом равновесная концентрация красителя в кювете с гидрогелем ($c_{s,\infty}$) была исходной для исследования реакции фотокаталитического разложения молекул красителя в водной среде при УФ-облучении. В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали светодиод мощностью 5 Вт, спектр излучения которого имеет пик в районе 365 нм (рис. 3), интенсивность светового потока составляла 60 мВт·см⁻² по данным фотометра термопильного типа Thorlabs PM16-401. Данным источником света облучали нитевидный образец гидрогеля, помещенный в измерительную кювету с раствором (рис. 3, врезка). Фотокаталитическое разложение красителя под действием УФ-облучения происходило внутри нитевидного образца гидрогеля. По мере протекания реакции новые порции красителя диффундировали из раствора в гидрогель. Через определенные промежутки времени облучения при помощи зонда спектрофотометра замеряли оптическую плотность водного раствора с целью установления остаточной концентрации красителя. Измерения проводили при непрерывном перемешивании раствора магнитной мешалкой.

Фотокаталитическую активность наночастиц ТіО₂, иммобилизованных в композитном гидрогеле, сопоставляли с фотокаталитической активностью наночастиц TiO₂ в водной суспензии, которую определяли в отдельном эксперименте. Для этого готовили суспензии частиц в 10 мл 3 мкМ водного раствора метилового оранжевого, проводили перемешивание магнитной мешалкой в течение 15 мин и выдерживали в темном месте в течение 1 ч для установления адсорбционного равновесия. Суммарное весовое содержание наночастиц в суспензии было таким же, как и суммарное содержание наночастиц в образцах композитных гидрогелей. Облучение суспензий проводили в тех же условиях, что и облучение образцов композитных гидрогелей. После облучения суспензии наночастиц TiO₂ разрушали центрифугированием в течение 15 мин при 9000 об∙мин⁻¹ и спектрофотометрическим методом определяли остаточную концен-

Мольное соотношение сшивающего агента и мономера	Диаметр, мм	Объем образца длиной 45 мм V _g , мл	Содержание ТіО ₂ в гидрогеле, мас%	Степень набухания композита α	Степень набухания гидрогеля α'	Количество мономерных звеньев между узлами сшивки N _c
1:50	3.0	0.32	0.34	14.5	15.3	69
1:100	3.2	0.36	0.24	20.9	22.1	132
1:200	3.6	0.46	0.13	39.8	42.0	401
1:300	4.0	0.57	0.11	54.3	57.4	685

Таблица 1 Характеристики образцов композитных гидрогелей полиакриламид/TiO₂

трацию метилового оранжевого в водном растворе после УФ-облучения.

Обсуждение результатов

Для оценки доступности поверхности частиц фотокатализатора, помещенных в гидрогелевую матрицу, для светового потока УФ-спектра были получены спектры поглощения гидрогеля и испускания УФ-светодиода (рис. 3). Полимерная матрица гидрогеля полиакриламида интенсивно поглощает УФ-излучение с длиной волны ниже 300 нм. При этом наблюдается незначительное перекрывание со спектром испускания используемого светодиодного источника УФ-излучения. Таким образом, излучение используемого УФ-светодиода способно достигать поверхности иммобилизованных наночастиц TiO₂.

Определение коэффициента диффузии молекул красителя в полимерной матрице композитного гидрогеля проводили на основании измерений фотокаталитической активности композитных гидрогелей. В ходе эксперимента концентрация красителя в измерительной кювете непрерывно усреднялась в результате перемешивания. В то же время в объеме образца гидрогеля транспорт молекул красителя к поверхности частиц фотокатализатора был обусловлен диффузией. По методике, описанной выше, были получены кинетические зависимости относительной концентрации $c_s/c_{s,\infty}$, описывающие процесс десорбции в диффузионном режиме молекул МО из композитных гидрогелей полиакриламид/TiO₂ различной степени сшивки (рис. 4).



Рис. 3. Спектр поглощения гидрогеля полиакриламида (1) и спектр испускания УФ-светодиода (2).

На врезке — схема измерительной кюветы для определения фотокаталитической активности образца композитного гидрогеля. Согласно работе [16], процесс диффузии вещества из гидрогеля нитевидной формы в перемешиваемый раствор ограниченного объема может быть описан следующим уравнением:

$$\frac{c_{\rm s}(t)}{c_{\rm s,\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4+4\alpha+\alpha^2 q_n^2} \exp(-Dtg_n^2/r^2), \qquad (2)$$
$$\alpha = \frac{V_{\rm s}}{V_{\sigma}} K,$$

где $c_{\rm s}(t)$ — концентрация красителя в водном растворе в измерительной кювете в момент времени $t, c_{{\rm s},\infty}$ — конечная установившаяся концентрация красителя в кювете, r — радиус образца геля, D — коэффициент диффузии красителя в геле, $V_{\rm g}$ — объем образца геля, $V_{\rm s}$ — объем водного раствора красителя в измерительной кювете, K — коэффициент распределения красителя между гидрогелем и раствором в состоянии равновесия.

Ввиду отсутствия специфической адсорбции метилового оранжевого на сетчатом полиакриламиде коэффициент *К* принимали равным единице. Безразмерные параметры *q_n* — положительные корни следующего уравнения [16]:

$$2J_1(q) + \alpha q J_0(q) = 0, \tag{3}$$

где $J_1(q)$ и $J_0(q)$ — функции Бесселя первого рода и нулевого порядка соответственно.



Рис. 4. Зависимость относительной концентрации красителя в водном растворе от длительности выдержки окрашенных композитных гидрогелей со степенями сшивки 1:50 (1), 1:100 (2), 1:200 (3), 1:300 (4) в водной среде.

Линии — результат аппроксимации экспериментальных зависимостей уравнением (2).

Коэффициент диффузии D рассчитывали путем нелинейного фитинга экспериментальных зависимостей $c_{\rm s}/c_{\rm s,\infty}$ от длительности выдержки окрашенных композитных гидрогелей в воде (2). При проведении аппроксимации число слагаемых в ряду ограничивали n = 6, поскольку коэффициент перед экспонентой становился малым и дальнейшими слагаемыми можно было пренебречь. Линии на рис. 4 отвечают данной аппроксимации, а соответствующие значения коэффициентов диффузии D красителя метилового оранжевого в объеме композитных гидрогелей полиакриламид/TiO₂ с различной степенью сетчатости представлены в табл. 2.

При уменьшении степени сетчатости, т. е. при уменьшении плотности полимерной сетки в единице объема гелевой матрицы, коэффициент диффузии красителя в объеме гидрогеля возрастает (табл. 2). Это говорит о том, что полимерные цепи тормозят движение молекул метилового оранжевого, вероятно, из-за физической адсорбции на цепях за счет межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, коэффициент диффузии красителя прямо пропорционален содержанию воды в сетке геля (рис. 5).

При УФ-облучении концентрация красителя в объеме измерительной кюветы экспоненциально снижается (рис. 6). Наибольшее разложение наблюдается в первый час УФ-облучения. Таким образом, композитные гидрогели полиакриламид/TiO₂ при всех исследованных степенях сетчатости проявляют фотоактивность.

Реакция фотокаталитического разложения молекул красителя в водной среде в присутствии наночастиц фотокатализатора может быть описана уравнением псевдопервого порядка [17]



Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии молекул красителя в объеме композитных гидрогелей полиакриламид/TiO₂ от степени набухания полимерной матрицы.

$$-\ln(c/c_0) = k\tau, \tag{4}$$

где c_0 — начальная концентрация красителя в водном растворе, τ — длительность УФ-облучения, c — текущая концентрация красителя в водном растворе в процессе УФ-облучения.

Полученные зависимости $-\ln(c/c_0) = k\tau$ являются линейными (рис. 6, врезка), из угла наклона которых были вычислены значения эффективных констант скорости фотокаталитического разложения красителя композитными гидрогелями различной степени сшивки (табл. 2).

Равновесная концентрация $c_{s,\infty}$, являющаяся начальной концентрацией красителя для реакций фотокаталитического окисления метилового оранжевого, зависела от степени сшивки образца композитного

Таблица 2

Параметры диффузии молекул метилового оранжевого в объеме композитного гидрогеля полиакриламид/TiO₂ и параметры скорости реакции фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого

Мольное соотноше- ние сши- вающего агента и мономера	Равновесная концен- трация метилового оранжевого в растворе в результате вымы- вания красителя из образца гидрогеля	Коэффициент диффу- зии молекул мети- лового оранжевого в объеме композитно- го гидрогеля <i>D</i> , ×10 ⁻⁶ см ² ·с ⁻¹	Концентрация ча- стиц TiO ₂ в расчете на объем раствора метилового оранже- вого в измеритель- ной кювете $c_g(TiO_2)$,	Эффективная констан- та скорости реакции фотокаталитического разложения метилово- го оранжевого в при- сутствии гидрогеля полиакриламил/ТЮ2.	Эффективная констан- та скорости реакции фотокаталитического разложения мети- лового оранжевого в присутствии частиц суспензии ТіО ₂ ×10 ⁻³
n monomepu	$\mathcal{C}_{\mathrm{S},\infty}$, МКМОЛЬ \cdot Л ^{-1}		г∙л ^{−1}	×10 ⁻³ мин ⁻¹	мин ⁻¹
1:50	2.8	1.4	0.105	13.2	146
1:100	3.0	1.8	0.083	10.1	126
1:200	3.6	3.4	0.057	8.9	107
1:300	4.0	4.8	0.057	8.5	107



Рис. 6. Зависимость относительного уменьшения концентрации красителя метилового оранжевого от времени УФ-облучения в присутствии композитных гидрогелей полиакриламид/TiO₂ со степенью сшивки 1:50 (*1*), 1:100 (*2*), 1:200 (*3*), 1:300 (*4*).

гидрогеля (табл. 2). Это связано с различным объемом образцов разной степени сшивки из-за различий в степенях набухания (табл. 1). Представляет интерес определить величину фотокаталитической активности композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO₂ при одной исходной концентрации красителя в измерительной кювете. Были проведены реакции фотокаталитического разложения молекул метилового оранжевого в водном растворе концентрации 3 мкмоль·л⁻¹ в присутствии композитных гидрогелей полиакриламид/ТіО2 при УФ-облучении. Полученные значения k для композитных гидрогелей с соотношениями сшивающий агент:мономер 1:50, 1:100, 1:200 и 1:300 составили 12.6, 10.5, 9.0 и 8.6 мин⁻¹ ×10⁻³ соответственно. Они практически равны полученным выше значениям k (табл. 2). Таким образом, разница в исходной концентрации красителя ± 1 мкмоль·л⁻¹ не оказывает значительного влияния на кинетику фотоактивности композитных гидрогелей.

Из полученных данных следует, что с увеличением коэффициента диффузии D значение константы скорости k фотокаталитического окисления красителя снижается (табл. 2). Этот результат противоречит ожидаемому. Логично было предположить, что реакция фотокаталитического разложения красителя должна ускоряться при облегчении диффузии к реакционным центрам на поверхности частиц TiO₂ в матрице гидрогеля. Зарегистрированная обратная зависимость, очевидно, обусловлена каким-то иным фактором, кроме диффузии.

Степень сетчатости определяет не только величину D, но и степень набухания гидрогеля (табл. 1). При синтезе композитных гидрогелей всех степеней сетчатости использовали суспензию частиц TiO2 одной концентрации, т. е. начальная концентрация частиц TiO₂ в реакционной смеси была одинакова. Однако в ходе промывки гелей после синтеза степень их набухания в воде увеличивалась тем в большей степени, чем меньше была степень сетчатости. В результате дополнительного набухания до равновесного состояния конечная концентрация частиц TiO₂ в единице объема гидрогелей с низкой степенью сетчатости оказалась меньше, чем в образцах с высокой степенью сшивки, поскольку последние набухли в меньшей степени. Образцы композитных гидрогелей для измерения фотокаталитической активности были одинаковой длины, поэтому общее содержание частиц TiO₂ образцах композитных гидрогелей с низкой степенью сетчатости оказалось меньше, чем в образцах с высокой степенью сетчатости. Соответственно в композитных гидрогелях с низкой степенью сетчатости меньше суммарная поверхность частиц TiO₂, т. е. наблюдаемое увеличение константы скорости реакции фотокаталитического разложения красителя при увеличении степени сетчатости гидрогелей обусловлено большей суммарной поверхностью частиц TiO₂ в более плотных гелях. Очевидно, что этот фактор превалирует над облегчением диффузии молекул красителя при разрыхлении сетки геля.

Значения фотокаталитической активности композитных гидрогелей были сопоставлены со значениями фотокаталитической активности суспензий TiO_2 с той же суммарной концентрацией частиц фотокатализатора в объеме измерительной кюветы. В случае композитных гидрогелей частицы TiO_2 были распределены в объеме образца гидрогеля, а в случае суспензии — по всему объему кюветы.

Полученные зависимости уменьшения концентрации метилового оранжевого в суспензии частиц TiO₂ от длительности УФ-облучения имеют вид экспоненциально спадающих кривых (рис. 7). На их основании были рассчитаны константы скорости реакции фотокаталитического разложения метилового оранжевого в суспензиях частиц TiO₂.

При одной и той же суммарной концентрации частиц в измерительной кювете $c_{\rm g}({\rm TiO}_2)$ скорость реакции в суспензии приблизительно в 12 раз больше, чем в композитном гидрогеле полиакриламид/TiO₂ (табл. 2). Интересно отметить, что данное различие в скоростях реакции в случае суспензии и гидрогеля сохраняется для каждой концентрации $c_{\rm g}({\rm TiO}_2)$. Было установлено, что при увеличении концентра-



Рис. 7. Зависимость относительного уменьшения концентрации красителя метилового оранжевого от времени УФ-облучения в присутствии водных суспензий TiO₂ концентрацией 0.1 (1), 0.08 (2) и 0.06 г·л⁻¹ (3).

ции частиц в измерительной кювете наблюдается увеличение скорости реакции фотокаталитического разложения красителя как в случае водной суспензии TiO₂, так и в случае композитного гидрогеля полиакриламид/ TiO₂ (рис. 8).

Таким образом, можно предположить, что механизм фотокаталитического разложения красителя на



Рис. 8. Влияние концентрации частиц TiO₂ в расчете на объем раствора красителя в измерительной кювете на эффективную константу скорости реакции фотокаталитического разложения молекул красителя метилового оранжевого в присутствии частиц TiO₂ суспензии (1) и

частиц TiO_2 , иммобилизованных в гидрогель (2).

поверхности частиц TiO₂ является единым независимо от наличия полимерной матрицы. Снижение же скорости реакции в случае иммобилизации частиц в композитном гидрогеле полиакриламид/TiO2, вероятно, обусловлено ограниченной пропускной способностью полимерной матрицы гидрогеля полиакриламида молекул красителя метилового оранжевого, а также продуктов реакции его фотокаталитического разложения.

Выволы

Наличие полимерной сетки гидрогеля полиакриламида создает диффузионные затруднения для транспорта молекул красителя метилового оранжевого к поверхности частиц TiO₂, что сказывается на снижении величины фотокаталитической активности композитных гидрогелей полиакриламид/TiO2 в сравнении с величиной фотокаталитической активности суспензий индивидуальных частиц TiO₂. Независимо от наличия полимерной матрицы величина фотокаталитической активности линейно зависит от концентрации частиц TiO₂ в системе. При уменьшении степени сшивки полимерной матрицы диффузия молекул красителя метилового оранжевого в объеме гидрогеля возрастает, увеличения скорости фотокаталитического разложения красителя в объеме гидрогеля при УФ-облучении не наблюдается. Кажущееся противоречие объясняется тем, что при уменьшении степени сшивки увеличивается не только коэффициент диффузии красителя в геле, но и степень набухания геля, что обусловливает снижение концентрации частиц TiO₂ в образцах композитных гидрогелей одной длины. В исследованных образцах композитных гидрогелей полиакриламид/ТіО2 концентрация TiO₂ оказывает наибольшее влияние на величину фотокаталитической активности иммобилизованных частиц TiO₂.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-60015.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. М. С. Валовой за помощь в измерении ширины запрещенной зоны образца TiO₂ с использованием оборудования центра коллективного пользования ИОС УрО РАН «Синтез и анализ органических соединений».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Мансуров Ренат Русланович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3333-1917

Сафронов Александр Петрович, д.ф-м.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0725-7015

Чернюк Семен Дмитриевич,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5865-2210

Зверев Владимир Сергеевич, к.ф-м.н., доцент,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0422-1436

Список литературы

- [1] Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials // Chem. Rev. 2014. V. 114. N 19. P. 9919–9986. https://doi.org/10.1021/cr5001892
- [2] Lučić M., Milosavljević N., Radetić M. Z., Šaponjić Z., Radoičić M., Krušić M. K. The potential application of TiO₂/ hydrogel nanocomposite for removal of various textile azo dyes // Sep. Purif. Technol. 2014. V. 122. P. 206-216. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.11.002
- [3] Lei P., Wang F., Gao X., Ding Y., Zhang S., Zhao J., Liu S., Yang M. Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multicycle photodegradation of organic pollutants // J. Hazard. Mater. 2012. V. 227–228. P. 185–194. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.029
- [4] Colmenares J. C., Kuna E. Photoactive hybrid catalysts based on natural and synthetic polymers: A comparative overview // Molecules. 2017. V. 22. N 5. P. 790-806. https://doi.org/10.3390/molecules22050790
- [5] Katzenberg A., Raman A., Schnabel N. L., Quispe A. L., Silverman A. I., Modestino M. A. Photocatalytic hydrogels for removal of organic contaminants from aqueous solution in continuous flow reactors // React. Chem. Eng. 2020. V. 5. N 2. P. 377–386. https://doi.org/10.1039/c9re00456d
- [6] Kangwansupamonkon W., Jitbunpot W., Kiatkamjornwong S. Photocatalytic efficiency of TiO₂/ poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dye degradation // Polym. Degrad. Stab. 2010. V. 95. N 9. P. 1894–1902.

https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.019

[7] Tang Q., Lin J., Wu Z., Wu J., Huang M., Yang Y. Preparation and photocatalytic degradability of TiO₂/ polyacrylamide composite // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. N. 6. P. 2214-2220.

https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.01.054

- [8] Kazemi F., Mohamadnia Z., Kaboudin B., Karimi Z. Photodegradation of methylene blue with a titanium dioxide/polyacrylamide photocatalyst under sunlight // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. N 19. P. 43386-43395. https://doi.org/10.1002/app.43386
- [9] Wei S., Zhang X., Zhao K., Fu Y., Li Z., Lin B, Wei J. Preparation, characterization, and photocatalytic degradation properties of polyacrylamide/calcium alginate/TiO₂ composite film shuxin // Polym. Polym. Compos. 2016. V. 16. N 2. P. 101-113. https://doi.org/10.1002/pc.23295
- [10] Morsi R. E., Elsalamony R. A. Superabsorbent enhanced-catalytic core/shell nanocomposites hydrogels for efficient water decolorization // New J. Chem. 2016. V. 40. N 3. P. 2927–2934. https://doi.org/10.1039/C5NJ02823J
- [11] Мансуров Р. Р., Сафронов А. П., Лакиза Н. В., Бекетов И.В. Фотокаталитическая активность наночастиц диоксида титана, иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля полиакриламида // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 10. С. 1399–1409 [Mansurov R. R., Safronov A. P., Lakiza N. V., Beketov I. V. Photocatalytic activity of titanium dioxide nanoparticles immobilized in the polymer network of polyacrylamide hydrogel // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 10. P. 1712-1721. https://doi.org/10.1134/S1070427217100238].
- [12] Amsden B. Solute diffusion within hydrogels. Mechanisms and models // Macromolecules. 1998. V. 31. N 23. P. 8382-8395. https://doi.org/10.1021/ma980765f
- [13] López R., Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. V. 61. N 1. P. 1-7. https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9
- [14] Quesada-Pérez M., Maroto-Centeno J. A., Forcada J., Hidalgo-Alvarez R. Gel swelling theories: The classical formalism and recent approaches // Soft Matter. 2011. V. 7. N 22. P. 10536-10547. https://doi.org/10.1039/C1SM06031G
- [15] Haggerty L., Sugarman J. H., Prud'homme R. K. Diffusion of polymers through polyacrylamide gels // Polymer (Guildf). 1988. V. 29. N 6. P. 1058–1063. https://doi.org/10.1039/C1SM06031G
- [16] Al-Qaradawi S., Salman S. R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2002. V. 148. N 1-3 P. 161-168.

https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00086-2

[17] Ong S. A., Min O. M., Ho L. N., Wong Y. S. Comparative study on photocatalytic degradation of mono azo dye acid orange 7 and methyl orange under solar light irradiation // Water. Air. Soil Pollut. 2012. V. 223. N 8. P. 5483-5493.

https://doi.org/10.1007/s11270-012-1295-1