

Фотохимическая активность осажденного аэрозоля из микрочастиц гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в условиях тропосферы

В.С. Захаренко¹, Е.Б. Дайбова^{2*}

¹ Институт катализа им. Г.К. Берескова СО РАН
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5

² Сибирский институт сельского хозяйства и торфа
634050, г. Томск, ул. Гагарина, 3

Поступила в редакцию 25.01.2016 г.

На осажденном аэрозоле из гидроксида кальция, не содержащем примеси карбоната кальция, проведено исследование поверхностного состава адсорбированных соединений, десорбирующихся в темноте и в присутствии облучения. Определены величины квантовых выходов и спектральные зависимости квантовых выходов фотодесорбции с поверхности микрочастиц аэрозоля и фотоадсорбции кислорода.

Ключевые слова: аэрозоль $\text{Ca}(\text{OH})_2$, состав поверхности, фотодесорбция, фотоадсорбция O_2 , квантовый выход, вакансии аниона решетки; $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aerosol, surface composition, photodesorption, O_2 photoadsorption, quantum yield, lattice anion vacancies.

Введение

При высокой температуре в период формирования атмосферы и литосферы Земли оксид кальция был основным из кислородсодержащих соединений кальция в литосфере. По мере остывания земной коры и образования конденсированной воды оксид кальция превращался в гидроксид кальция, который затем трансформировался в более стабильное в условиях атмосферы соединение — карбонат кальция (минерал кальцит) [1].

Таким образом, гидроксид кальция является промежуточным соединением перехода CaO в CaCO_3 в присутствии воды и диоксида углерода. В данной работе получен осажденный аэрозоль $\text{Ca}(\text{OH})_2$, не содержащий примеси CaCO_3 , и проведено исследование его фотохимических свойств в условиях, близких к условиям тропосферы.

Методика

В природе гидроксид кальция как минерал порландит находится в виде кристаллов малого размера, включенных в породы земной коры. Вследствие этого в геологических музеях кристаллов минерала порландита нет.

Исходным соединением для получения гидроксида кальция был порошкообразный оксид кальция (квалификация «ч») промышленного производ-

ства. Чтобы исключить присутствие в CaO карбоната кальция, образующегося при длительном хранении CaO , оксид кальция прогревали на воздухе при температуре 930 К в течение 4,5 ч. Это обеспечивало разложение карбоната кальция до оксида кальция и углекислого газа. После охлаждения порошка до комнатной температуры готовили суспензию CaO в дистиллированной воде, которую наносили на внутреннюю стенку кварцевого реактора. При этом оксид кальция превращался в гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Затем воду из реактора откачивали форвакуумным насосом, так как вода способствует превращению гидроксида кальция в карбонат кальция на воздухе [2, 3]. Таким образом, был получен не содержащий примеси карбоната кальция плотный слой гидроксида кальция на стенке реактора. Далее реактор припаивали к высоковакуумной установке для проведения экспериментов.

Методики экспериментов не отличались от методики, описанных в [4] и более ранних публикациях в журнале «Оптика атмосферы и океана».

Результаты и обсуждение

В ряду превращений, происходящих в условиях тропосферы, $\text{CaO} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ изменяется ширина запрещенной зоны этих соединений от 7,03 эВ (оксид кальция) [5] до 7,3–7,6 эВ (гидроксид кальция) [6] и 5,0 эВ (карбонат кальция) [7]. Оксид кальция на воздухе из-за высокого содержания паров воды (в сравнении с диоксидом углерода) превращается в гидроксид кальция, спектр поглощения которого приведен на рис. 1 (кривая 1).

* Валерий Семенович Захаренко (zakh@catalysis.nsk.su); Елена Борисовна Дайбова (edaibova@yandex.ru).

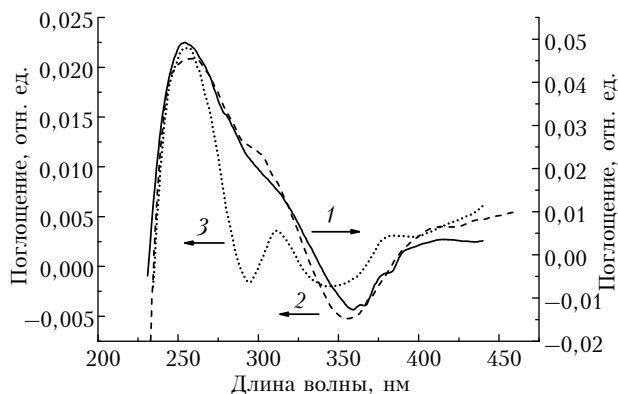


Рис. 1. Спектры поглощения для образцов кислородсодержащих соединений кальция. 1 – осажденный аэрозоль из микрочастиц гидроксида кальция; 2 – осажденный аэрозоль, полученный диспергированием кристалла минерала кальцита (CaCO_3); 3 – после выдержки последнего образца в кювете в течение месяца на воздухе

Спектральная зависимость поглощения близка к спектральной зависимости поглощения карбоната кальция (кривая 2), полученного диспергированием кристалла минерала кальцита, если спектр поглощения зарегистрирован через возможно короткое время после размола кристалла. В то же время если кювету с образцом порошкообразного кальцита выдержать на воздухе в течение месяца, то на спектральной зависимости поглощения появляется максимум при длине волны 326 нм (кривая 3). Для гидроксида кальция (кривая 1) и кальцита (кривая 2) в этой области спектра регистрируется перегиб в спектральных зависимостях поглощения. Для образцов карбоната кальция промышленного получения поглощения в этой области спектра не наблюдается [8].

В работе [8] было предположено, что диспергирование кристалла минерала кальцита приводит к разложению карбоната кальция до CaO и CO_2 . В свою очередь, CaO в присутствии паров воды в воздухе превращается в гидроксид кальция. Это объясняет близость спектральных зависимостей поглощения $\text{Ca}(\text{OH})_2$, приготовленного в нашем эксперименте, и CaCO_3 из кристалла минерала кальцита.

После кратковременной (~2 мин) откачки через ловушку с охлаждающей смесью (температура 173 К) реактора с образцом осажденного аэрозоля из гидроксида кальция с поверхности частиц аэрозоля десорбируются в основном оксиды азота (NO и N_2O в соотношении 1 : 1). Следует отметить, что диоксид углерода в газовой фазе не обнаружен. Общее количество молекул, десорбированных за длительное время, составляло 10^{17} или соответствовало 0,2% монослоя общей поверхности аэрозоля в реакторе.

Масс-спектрометрический анализ состава газов, выделяющихся с поверхности аэрозоля, показал присутствие в основном оксида азота (NO) при общем количестве молекул в реакционном объеме, равном $3 \cdot 10^{14}$.

Освещение поверхности частиц осажденного аэрозоля полным излучением осветителя ОСЛ-1

через фильтр УФС приводит к фотодесорбции газов с поверхности аэрозоля. Кинетика фотодесорбции приведена на рис. 2 (кривая 1). Согласно данным масс-спектрометрического анализа основным газом в объеме реактора после проведения фотодесорбции с поверхности аэрозоля в течение 70 мин был оксид азота NO .

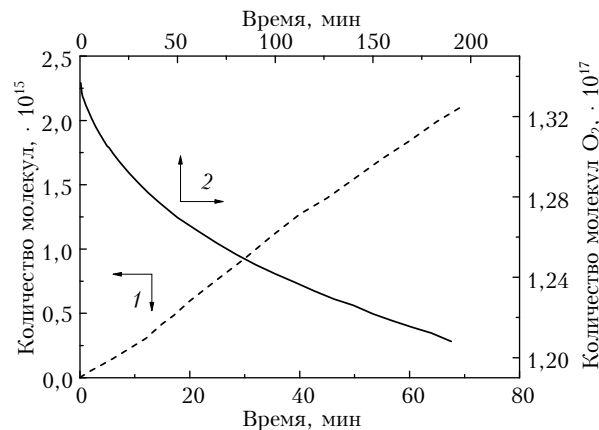


Рис. 2. Кинетики для осажденного аэрозоля из микрочастиц гидроксида кальция. 1 – десорбция с поверхности под действием освещения через светофильтр УФС; 2 – темновая адсорбция кислорода

На адсорбционных центрах поверхности, которые занимала акцепторная молекула NO , после ее фотодесорбции происходит темновая адсорбция акцепторной молекулы кислорода. Кинетика этой адсорбции также изображена на рис. 2 (кривая 2).

Центров адсорбции, занимаемых в результате темновой адсорбции кислорода, на порядок величины больше, чем освобождающихся центров после фотодесорбции NO . Это является свидетельством того, что кислород, адсорбированный из окружающего воздуха в темноте при приготовлении образца, также освобождает поверхностные акцепторные центры, например, при взаимодействии с молекулами воды газовой фазы реактора с образованием перекиси водорода во время облучения микрочастиц аэрозоля. Подтверждением этого является значительное увеличение пика 17-й массы (OH^+) от следовых количеств перекиси водорода ($\text{HO}-\text{OH}$) в масс-спектре при анализе состава газов в реакторе после фотодесорбции.

После проведения темновой адсорбции кислорода измеряли начальную скорость его фотоадсорбции при давлении 10^{-2} торр. Скорость была равной $6 \cdot 10^{13}$ молек. $\cdot \text{с}^{-1}$ при облучении через фильтр УФС. Для сравнения отметим, что начальная скорость фотодесорбции была в 20 раз меньше при тех же условиях освещения.

Различаются и спектральные зависимости квантовых выходов фотоадсорбции кислорода и фотодесорбции для образца осажденного аэрозоля из гидроксида кальция (рис. 3, кривые 1 и 2 для фотоадсорбции и фотодесорбции соответственно).

Фотодесорбция с поверхности микрочастиц аэрозоля из $\text{Ca}(\text{OH})_2$ наблюдается в области спектра от 275 до 400 нм (рис. 3) с максимумом около

300 нм, т.е. в той же спектральной области, что и фотодесорбция с поверхности осажденного аэрозоля, полученного диспергированием кристалла минерала кальцита (CaCO_3) [8].

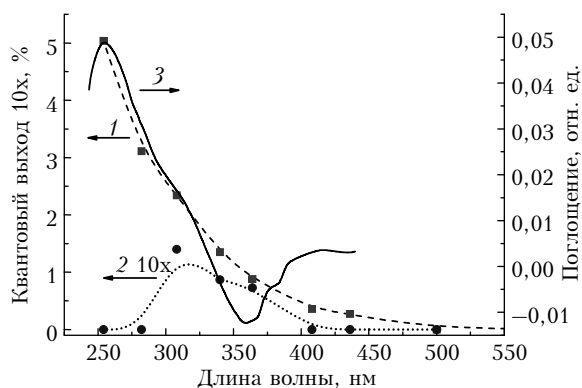


Рис. 3. Спектральные зависимости для осажденного аэрозоля из микрочастиц $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 1 – квантовый выход фотоадсорбции O_2 ; 2 – квантовый выход фотодесорбции (увеличен в 10 раз); 3 – поглощение относительно порошкообразного MgO

В свою очередь, спектральная зависимость фотоадсорбции кислорода для образца, исследованного в данной работе, близка к спектральной зависимости фотоадсорбции кислорода для образца кальцита, как следует из рис. 4 (кривые 1 и 2 для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 соответственно). Более того, по данным [9], фотоадсорбция кислорода на образце оксида кальция, после его высокотемпературной кислородно-вакуумной обработки, также наблюдается при длинах волн короче 400 нм (рис. 4, кривая 3).

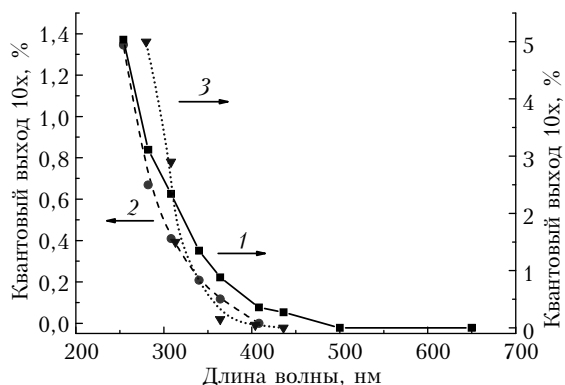


Рис. 4. Спектральные зависимости квантовых выходов фотоадсорбции кислорода: 1 – гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2 – карбонат кальция CaCO_3 [8]; 3 – оксид кальция CaO [9]

Согласно данным работы [9] фотоадсорбция кислорода на CaO происходит после поглощения кванта света и переноса электрона на поверхностный уровень (поверхностное поглощение оксида кальция). Кислород газовой фазы образует с этим электроном адсорбированную форму кислорода (O_2^-). Как для темновой адсорбции кислорода на оксиде кальция [10, 11], так и для фотоадсорбции кислорода на оксиде кальция [9] необходимым яв-

ляется присутствие вакансий аниона кристаллической структуры CaO – кислорода. В этом случае перенос электрона из вакансии аниона при поглощении кванта света приводит к последующей адсорбции кислорода.

Можно предположить, что близость спектральных зависимостей квантового выхода фотоадсорбции кислорода для гидроксида (рис. 4, кривая 1) и карбоната кальция (рис. 4, кривая 2) к спектральной зависимости для оксида кальция (рис. 4, кривая 3) связана с образованием близких по энергетике вакансий аниона в решетках оксида, гидроксида и карбоната кальция. Вакансии образуются в результате разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ под действием излучения и при диспергировании кристалла минерала CaCO_3 до CaO и восстановления последнего при облучении в присутствии воды как восстановителя.

Заключение

Таким образом, исследование гидроксида кальция, не содержащего примеси карбоната кальция, показало, что на поверхности микрочастиц аэрозоля из гидроксида кальция отсутствует диоксид углерода. Фотохимическая активность в отношении фотоадсорбции кислорода и фотодесорбции газов с поверхности частиц аэрозоля наблюдается при длинах волн квантов света короче 400 нм. Фотоадсорбция кислорода на кислородсодержащих соединениях кальция CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaCO_3 имеет сходные механизмы, связанные с образованием вакансий анионов в структуре решетки этих соединений.

Работа выполнена в рамках базового бюджетного финансирования.

1. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
2. Theocharis Ch., Yeates D. Changes tile surface properties of calcium hydroxide upon ageing. A spectroscopic and gas sorption study // Colloids Surf. 1991. V. 58, N 2. P. 353–361.
3. Montes-Hernandez G., Pommerol A., Renard F., Beck P., Quirico E., Brissaud O. In situ kinetic measurements of gas-solid carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by using an infrared microscope coupled to a reaction cell // J. Chem. Eng. 2010. V. 161, N 2. P. 250–256.
4. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Физико-химические свойства осажденного аэрозоля, полученного из кристалла минерала брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$, в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 8. С. 738–742.
5. White R.C., Walker W.C. Exciton spectra of CaO and MgO // Phys. Rev. Lett. 1969. V. 22, N 26. P. 1428–1430.
6. Pishchev A., Karazhanov S.Zh., Klepov M. Materials properties of magnesium and calcium hydroxides from first-principles calculation // Comput. Mater. Sci. 2014. V. 95, N 4. P. 693–705.
7. Brik M.G. First-principles calculation of structural, optical and elastic properties of magnesite MgCO_3 and calcite CaCO_3 // Phys. B. 2011. V. 406, N 4. P. 1004–1012.
8. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Фотопроцессы на поверхности частиц осажденного аэрозоля, полученного диспергированием кристалла минерала кальцита

- (CaCO₃) на воздухе // Оптика атмосф. и океана. 2015. Т. 28, № 6. С. 540–543.
9. *Volodin A.M., Bolshov V.A., Kononova T.A.* Photo-stimulated of radicals on oxide surfaces // Mol. Eng. 1994. V. 4, N 2. P. 221–226.
10. *Cordishi D., Indovina V., Occhiuzzi M.* Electron spin resonance studies of the formation and thermal stability of oxygen radical on CaO and some other oxides // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. V. 74. P. 883–892.
11. *Che M., Coluccia S., Zecchina A.* Electron paramagnetic resonance study of electron transfer at the surface of alkaline earth oxides. Reversible pyridine-induced formation of superoxide ions labeled with ¹⁷O // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. V. 74. P. 1324–1328.

V.S. Zakharenko, E.B. Daybova. **Photochemical activity of precipitating aerosol of Ca(OH)₂ microparticles under tropospheric conditions.**

The composition of surface compounds desorbing in darkness and under irradiation from microparticles of precipitated aerosol Ca(OH)₂ without calcium carbonate were investigated. The quantum yield quantities and its spectral dependencies for the photodesorption from aerosol microparticles and the oxygen photoadsorption were determined.