

## Фотокаталитические свойства осажденного окисно-титанового аэрозоля, получаемого из кристалла рутила в условиях окружающего воздуха

В.С. Захаренко<sup>1</sup>, Е.Б. Дайбова<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090, г. Новосибирск, просп. Академика М.А. Лаврентьева, 5  
<sup>2</sup>Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 15.02.2010 г.

Предложен простой способ, который позволяет моделировать образование частиц твердого аэрозоля в тропосфере Земли, заключающийся в диспергировании кристаллов минералов на воздухе.

Исследовано взаимодействие поверхности полученного таким образом из кристалла рутила TiO<sub>2</sub> с галогенсодержащими органическими соединениями, ацетоном и СО, обогащенным изотопом <sup>13</sup>СО, в темноте и под действием квантов излучения из солнечного спектра. Предложены механизмы этих процессов.

*Ключевые слова:* тропосферная фотохимия, аэрозоль микрокристаллов TiO<sub>2</sub>, фотоадсорбция, фотокатализ, органические соединения; tropospheric photochemistry, TiO<sub>2</sub> microcrystal aerosol, photoadsorption, photocatalysis, organic compounds.

### Введение

Для оценки способности атмосферы Земли к самоочистке от загрязняющих ее химических соединений, которая происходит в результате протекания процессов их деструкции на поверхности частиц твердого атмосферного аэрозоля под действием солнечного излучения, необходимы исследования таких процессов в условиях, возможно более близких к атмосферным условиям. Кроме того, необходимо имитировать условия получения частиц аэрозоля тропосферы, их фазовый химический состав и кристаллическую структуру.

Условия газовой фазы (концентрация и состав газов, температура, давление), а также условия облучения солнечным излучением (интенсивность, спектральный состав) моделировать достаточно просто. Известен состав газовой фазы атмосферы, основными активными в химических превращениях в атмосфере компонентами которого являются кислород, вода, диоксид углерода, оксиды азота [1].

В состав частиц твердого аэрозоля тропосферы входит большое количество соединений определенного химического состава (фазовые химические компоненты) и кристаллической структуры. Суммарная химическая активность частиц аэрозоля может быть определена суммой химических активностей отдельных фазовых химических компонентов частиц аэрозоля. Определение фазового состава

частиц твердого аэрозоля является сложной задачей, нерешенной к настоящему времени, хотя в некоторых работах предпринимаются попытки его определения [2, 3].

Из экспериментальных данных известно, что элементный состав частиц твердого аэрозоля тропосферы качественно [4], а для многих элементов и количественно [5] соответствует элементному составу основных пород земной коры. Это дает основания предполагать, что некоторая часть данных о химическом фазовом составе частиц твердого аэрозоля может быть получена из данных о минералогическом составе земной коры.

Значительная часть частиц твердого аэрозоля тропосферы образовалась в результате длительного разрушения кристаллов различных минералов земной коры в условиях атмосферы Земли [6]. В результате такого процесса образовались частицы аэрозоля, представляющие собой микрокристаллы с достаточно совершенной кристаллической структурой.

В работе [7] было проведено исследование фотoadсорбционных свойств осажденного окисно-титанового аэрозоля, полученного из кристалла диоксида титана кристаллической модификации рутила. В настоящей статье исследованы фотокаталитические свойства таких же порошкообразных образцов диоксида титана в отношении галогенорганических соединений, ацетона и оксида углерода.

### Методика эксперимента

Порошкообразный диоксид титана с удельной поверхностью 1,6 м<sup>2</sup>/г получали размолотом кристалла

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

TiO<sub>2</sub> на воздухе. Рентгеновский дифракционный спектр (рис. 1) регистрировали с помощью дифрактометра HZG-4C с использованием CuK<sub>α</sub>-излучения. Образец диоксида титана соответствует диоксиду титана кристаллической структуры рутила.

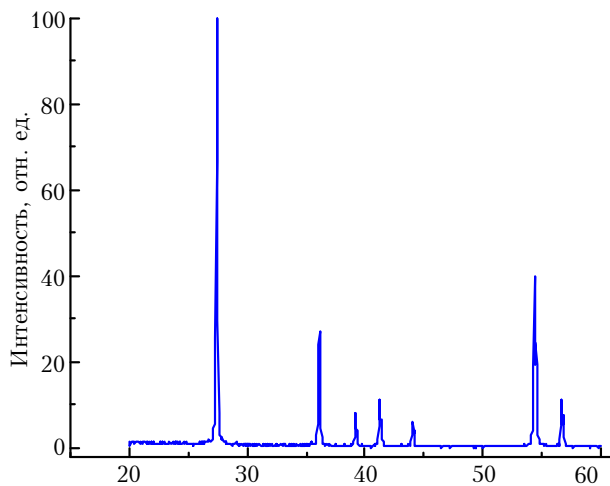


Рис. 1. Спектр рентгеновской дифракции для порошкообразного образца, полученного размолотом кристалла TiO<sub>2</sub> на воздухе

Диоксид титана наносили в виде водной суспензии на внутреннюю стенку цилиндрического кварцевого реактора. Более подробно методика получения и обработки TiO<sub>2</sub> перед проведением экспериментов приведена в работе [7].

Количество молекул кислорода, галогенсодержащих углеводородов, ацетона, оксида углерода, содержащего 52,5% изотопа <sup>13</sup>CO, и продуктов их взаимодействия определяли с помощью манометра Пирани и масс-спектрометра путем отбора газа из реакционного объема через вентиль-натекатель.

## Результаты и обсуждение

### 1. Галогенсодержащие соединения (фреоны)

На порошкообразном диоксиде титана, полученном из кристалла рутила, наблюдается темновая адсорбция фреона-134а (CF<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>F) и фреона-22 (CHF<sub>2</sub>Cl), незначительная по величине (0,03% монослоя поверхности оксида при давлении в реакционном объеме ~10<sup>-2</sup> торр). Однако при освещении поверхности диоксида титана через фильтр УФС (полоса пропускания от 300 до 400 нм) фотоадсорбции вышеупомянутых фреонов не наблюдается. Отсутствуют и изменения их концентрации при освещении поверхности в присутствии смесей с кислородом фреона-134а и фреона-22, в то время как фиксируется фотодесорбция CO<sub>2</sub> с поверхности диоксида титана и фотоадсорбция кислорода из смесей кислорода с фреонами. Кинетики десорбции CO<sub>2</sub> при освещении поверхности TiO<sub>2</sub> характеризуются быстрой десорбцией диоксида углерода в начальный период времени освещения и затем

медленной десорбцией с постоянной скоростью. Таким образом, фотодесорбция связана с «классической» фотодесорбцией CO<sub>2</sub> при освещении поверхности квантами с энергией из полосы собственного поглощения TiO<sub>2</sub> (малое время освещения) [8].

При увеличении времени освещения образование CO<sub>2</sub> происходит в результате протекания фотокаталитической реакции окисления кислородом самого оксида адсорбированных углеродсодержащих соединений (например, оксида углерода из воздуха) с последующим восстановлением поверхности диоксида титана [9]. Во время этого процесса увеличивается количество CO<sub>2</sub> в газовой фазе в несколько раз. Однако фотокаталитического окисления кислородом поверхности TiO<sub>2</sub> фреонов метанового (фреон-22) или этанового (фреон-134а) рядов не происходит.

Таким образом, осажденный окисно-титановый аэрозоль, полученный из кристалла рутила, а также порошкообразный диоксид титана, полученный традиционными методами [10], не обладают фотокаталитической активностью в окислении галогенпроизводных метана и этана, к которым относятся фреон-134а (CF<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>F) и фреон-22 (CHF<sub>2</sub>Cl).

### 2. Ацетон (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)

Темновая адсорбция ацетона на диоксиде титана, приготовленном из кристалла, по величине более значительна, чем темновая адсорбция фреонов, и достигает 1% монослоя поверхности TiO<sub>2</sub> при равновесном давлении ацетона в газовой фазе реакционного объема 10<sup>-2</sup> торр. Кинетика адсорбции ацетона (манометрические данные) после последнего перепуска ацетона в реакционный объем приведена на рис. 2 (кривая 1).

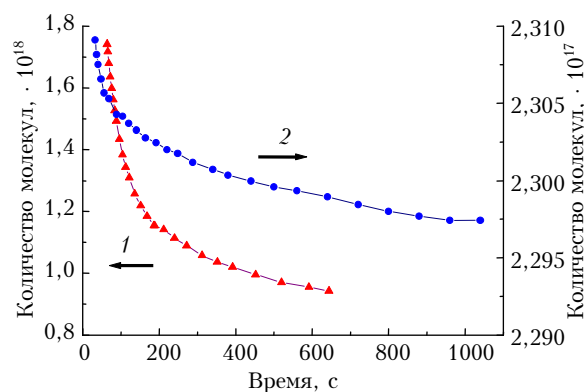


Рис. 2. Кинетика адсорбции ацетона (1) и фреона-22 (2) на образце, полученном из кристалла TiO<sub>2</sub>

Для сравнения изображена кинетика темновой адсорбции фреона-22 (кривая 2). Масс-спектрометрический анализ также подтверждает, что адсорбция ацетона происходит без вытеснения (десорбции) других газов с поверхности диоксида титана.

При последующем освещении поверхности диоксида титана в присутствии ацетона происходит незначительная его десорбция, фиксируемая по

увеличению 43-й массы (рис. 3, кривая 1). Как и при освещении в атмосфере фреонов, одновременно наблюдается фотодесорбция  $\text{CO}_2$  (рис. 3, кривая 2).

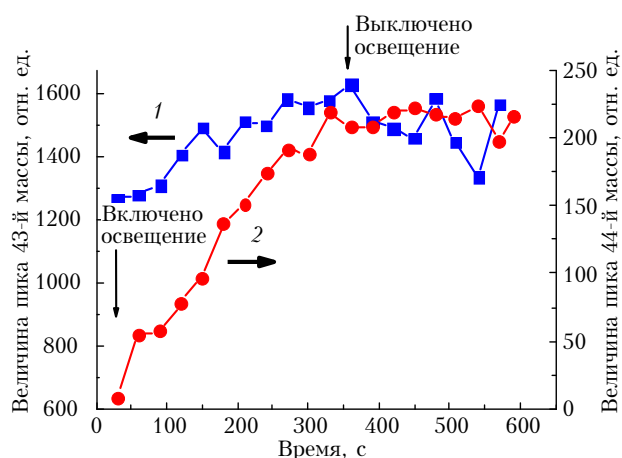


Рис. 3. Кинетика фотодесорбции ацетона (1) и  $\text{CO}_2$  (2) при освещении поверхности  $\text{TiO}_2$  полным излучением осветителя ОСЛ-1

После выключения освещения фотодесорбированный ацетон адсорбируется в темноте на поверхности диоксида титана. Те же процессы происходят и при освещении в присутствии смеси ацетона и осушенного воздуха (или кислорода), и, кроме того, регистрируется расходование кислорода из смеси (рис. 4, кривые 1 и 2 соответственно для ацетона и кислорода из воздуха). При этом изменения за одинаковый промежуток времени освещения (10 мин) для фотодесорбции ацетона составляли 70 отн. ед., для фотодесорбции  $\text{O}_2$  – 20 отн. ед. и фотодесорбции  $\text{CO}_2$  – 10 отн. ед.

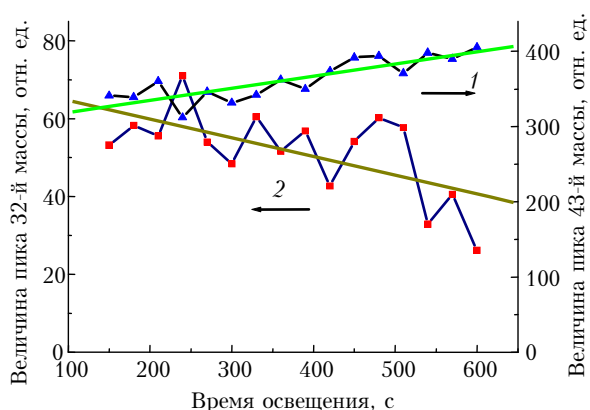


Рис. 4. Кинетика изменения величин пиков 32-й массы кислорода (1) и 43-й массы ацетона (2) при освещении поверхности  $\text{TiO}_2$  через фильтр УФС в присутствии смеси ацетона с кислородом

Таким образом, можно предполагать, что эти процессы не связаны между собой, т.е. образование в газовой фазе  $\text{CO}_2$  не является результатом фотокаталитического окисления ацетона кислородом [11].

Кислород из реакционной смеси (кислород + ацетон) расходуется на его фотодесорбцию на  $\text{TiO}_2$  (в основном, в области длин волн более 400 нм). Кроме того, происходит фотокаталитическое окисление поверхностных адсорбированных органических соединений с образованием диоксида углерода (область собственного поглощения  $\text{TiO}_2$ , соответствующая длинам волн менее 400 нм). Эффективные квантовые выходы расходования кислорода в этих процессах приведены на рис. 5.

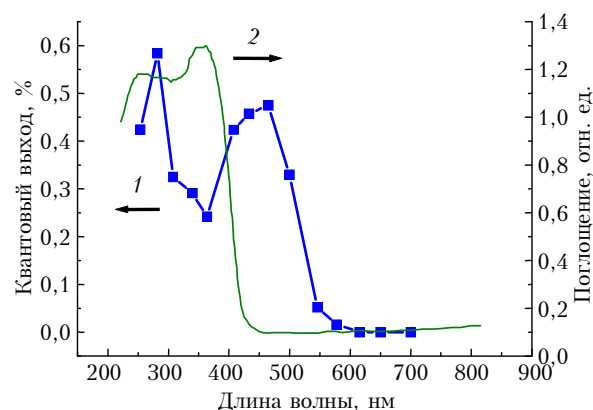


Рис. 5. Спектральные зависимости для образца диоксида титана, полученного разломом кристалла: 1 – квантовый выход фотодесорбции  $\text{O}_2$  в присутствии смеси ацетона с кислородом в газовой фазе; 2 – оптическая плотность порошкообразного  $\text{TiO}_2$  относительно  $\text{MgO}$

Однако фотокаталитического окисления ацетона ни кислородом газовой фазы, ни кислородом решетки диоксида титана не происходит, так как концентрация ацетона в газовой фазе изменяется незначительно.

Таким образом, длительное освещение поверхности исследованного порошкообразного  $\text{TiO}_2$  в вакууме и в присутствии в газовой фазе ацетона приводит к уменьшению активности  $\text{TiO}_2$  в реакции фотокаталитического окисления ацетона кислородом воздуха или чистым кислородом.

### 3. Оксид углерода

Освещение поверхности  $\text{TiO}_2$  в вакууме, в присутствии в газовой фазе паров воды, галогенсодержащих соединений, ацетона, оксида углерода, а также кислорода приводит к выделению в газовую фазу диоксида углерода. Использование в экспериментах оксида углерода, обогащенного изотопом  $^{13}\text{C}$ , показало, что адсорбция оксида углерода в темноте и под действием квантов света не приводит к образованию в газовой фазе  $^{13}\text{CO}_2$ . Не образуется он и при освещении поверхности  $\text{TiO}_2$  в присутствии смеси кислорода и оксида углерода, несмотря на расходование кислорода из смеси и фотодесорбцию обычного  $\text{CO}_2$ .

В исходном состоянии (до проведения освещения поверхности  $\text{TiO}_2$ ) темновая адсорбция кислорода на  $\text{TiO}_2$  отсутствовала как по манометрическим, так и по масс-спектрометрическим данным, так как поверхность при ее образовании разломом

кристалла была насыщена кислородом воздуха [7]. После длительного освещения полным излучением осветителя ОСЛ-1 поверхности  $\text{TiO}_2$  в вакууме, в восстановительной атмосфере (галогенорганические соединения, ацетон) поверхность диоксида титана восстанавливается в результате расхода кислорода решетки на образование  $\text{CO}_2$ . При этом образование нестехиометрического  $\text{Ti}^{3+}$  фиксируется методом электронного парамагнитного резонанса по поглощению квантов света с длиной волны более 400 нм в спектре диффузного отражения и даже визуально. Кроме того, на восстановленной поверхности  $\text{TiO}_2$  наблюдается темновая адсорбция кислорода.

После частичного восстановления поверхности  $\text{TiO}_2$ , а также при длительном проведении фотокаталитических реакций окисления ацетона или оксида углерода активность  $\text{TiO}_2$  уменьшается [11, 12]. Для восстановления исходной активности необходимо проведение регенерации катализатора (адсорбента). Фотокаталитическая активность диоксида титана возрастает после его прогрева в кислороде при высокой температуре (750–850 К). Очистка поверхности  $\text{TiO}_2$  от адсорбированных соединений, которая включает высокотемпературные кислородно-вакуумные обработки с заключительной кислородной обработкой и охлаждением в кислороде, также способствует увеличению фотокаталитической активности диоксида титана [13].

Известно, что длительное облучение поверхности оксидов металлов при температурах порядка комнатной на воздухе приводит не только к очистке их поверхности от органических адсорбированных соединений, но и к деструкции органических соединений в воздухе до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  [10, 14].

Мы предположили, что облучение частично восстановленного диоксида титана в кислороде приведет к восстановлению его фотокаталитической активности в окислении оксида углерода. Диоксид титана облучали в кислороде при давлении  $10^{-1}$  торр полным излучением осветителя ОСЛ-1 в течение порядка 10 ч. После добавления к кислороду в реакционном объеме  $\text{CO}$ , обогащенного  $^{13}\text{C}$ , освещение приводит к появлению в газовой фазе не только  $\text{CO}_2$ , но и  $^{13}\text{CO}_2$ , т.е. к фотокаталитическому окислению оксида углерода.

Таким образом, в условиях газовой фазы атмосферы высокое давление кислорода и присутствие солнечного излучения будут способствовать длительному протеканию фотокаталитических реакций окисления органических соединений, в том числе и  $\text{CO}$ , и тем самым очистке атмосферы от органических загрязнений.

**V.S. Zakharenko, E.B. Daibova. Photocatalytic properties of the precipitated titanium oxide aerosol produced from rutile cristal under ambient air.**

A simple method for modulation of aerosol particle formation in Earth's atmosphere is suggested. In this way a crystal of natural mineral is dispersed under ambient air.

Interactions between the surface of such obtained  $\text{TiO}_2$  and halogen-containing organic compounds, acetone and  $\text{CO}$ , enriched by isotope  $^{13}\text{C}$ , under darkness and irradiation were investigated. The mechanisms of investigation processes are suggested.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований по проекту № 09-03-90739 «моб\_ст».

1. Бримблкунд П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
2. Малахов В.В., Власов А.А., Болдырева Н.Н., Довлитова Л.С., Пушкин С.Г. Анализ химического состава атмосферных аэрозолей стехиографическим методом дифференцирующего растворения // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. Т. 3. № 2. С. 253–260.
3. Розова В.П., Киселев В.Я., Чурсин Д.А., Федорова Н.В., Скворцов В.А. Минеральный состав твердофазных частиц аэрозолей в городах Южного Прибайкалья // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 555–557.
4. Baryshev V.P., Bufetov N.S., Koutzenogii K.P., Makarov V.I., Smirnova A.I. Synchrotron radiation measurements of the elemental composition of Siberian aerosols // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. A. 1995. V. 359. P. 297–301.
5. Ковальская Г.А. Элементный состав атмосферных аэрозолей в массовых единицах как функция типов почвы, подвергшейся ветровой эрозии // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 506–510.
6. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
7. Захаренко В.С., Филимонов А.П. Фотохимические свойства порошкообразного диоксида титана, полученного из монокристалла рутила в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосфер. и океана. 2009. Т. 22. № 6. С. 611–614.
8. Vanhieu N., Lichtman D. Band gap radiation-induced photodesorption from titanium oxide surface surfaces // Surface Sci. 1981. V. 103. N 2–3. P. 535–541.
9. Захаренко В.С., Пармон В.Н. Спектральные зависимости совместного фотогенерированного выделения  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  из суспензии  $\text{Pt/TiO}_2$  в 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  // Кинет. и катал. 1996. Т. 37. № 2. С. 427–430.
10. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahneman D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis // Chem. Rev. 1995. V. 95. N 1. P. 69–96.
11. Vorontsov A.V., Kurkin E.N., Savinov E.N. Study of  $\text{TiO}_2$  deactivation during gaseous acetone photocatalytic oxydation // J. Catal. 1999. V. 186. N 2. P. 318–324.
12. Zakharenko V.S. Cherkashin A.E., Keier N.P. Зависимость фотокаталитической активности окиси цинка в реакции окисления окиси углерода от времени контакта с реакционной смесью // React. Kinet. Catal. Lett. 1974. V. 1. N 3. P. 381–387.
13. Muggli D.S., Falconer J.L. Role of lattice oxygen in photocatalytic oxidation on  $\text{TiO}_2$  // J. Catal. 2000. V. 191. N 2. P. 318–325.
14. Zakharenko V.S. Photoadsorption and photocatalytic oxidation on the metal oxide. Components of tropospheric solid aerosols under the Earth's atmosphere condition // Catal. Today. 1997. V. 39. N 3. P. 243–249.