

Фотопроцессы на поверхности частиц осажденного аэрозоля, полученного диспергированием кристалла минерала кальцита (CaCO_3) на воздухе

В.С. Захаренко¹, Е.Б. Дайбова^{2,3*}

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

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

³Горно-Алтайский государственный университет
649000, г. Горно-Алтайск, ул. Ленкина, 1

Поступила в редакцию 29.01.2015 г.

Проведено исследование состава адсорбированного слоя частиц осажденного аэрозоля, полученного диспергированием кристалла минерала кальцита в условиях тропосферы (окружающего воздуха). Обнаружено, что под действием УФ-излучения на поверхность частиц аэрозоля происходит адсорбция закиси азота и фреона 22. Определена квантовая эффективность процессов, происходящих под действием УФ-излучения на поверхность частиц.

Ключевые слова: кристалл кальцита, диспергирование на воздухе, аэрозоль CaCO_3 , фотодесорбция CO_2 , фотоадсорбция N_2O , квантовый выход; calcite crystal, dispersion under ambient air, CaCO_3 aerosol, CO_2 photodesorption, N_2O photoadsorption, quantum yield.

Введение

Одним из наиболее распространенных в литосфере минералов, играющих важную роль во многих процессах в окружающей среде, является минерал кальцит (CaCO_3). Например, в твердом аэрозоле, собранном из окружающего воздуха на фильтре, содержание карбоната кальция достигает 10% по весу от общего количества собранного на фильтре твердого аэрозоля [1].

Образование большей части твердых частиц атмосферного аэрозоля происходило в результате диспергирования различных минералов литосферы в течение длительного времени в условиях тропосферы. Для имитации таких условий порошкообразный карбонат кальция (CaCO_3) получали измельчением кристалла минерала кальцита в тропосфере (на воздухе).

Методика

Кристалл минерала кальцита был предоставлен Центральным Сибирским геологическим музеем.

Аэрозоль из частиц карбоната кальция получали разломом кристалла минерала кальцита в корун-

довой ступке в условиях окружающего воздуха. Дисперсность полученного образца определяли лазерным анализатором размера частиц LA-950 фирмы HORIBA. Аэрозоль состоял из частиц размером 10–70 мкм.

Исследование кристаллической структуры и фазового состава микрочастиц выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с применением $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Анализ фазового состава с использованием баз данных PCPDWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4 проводили в Материаловедческом центре коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета. Эксперименты выполнены на воздухе на образцах осажденного аэрозоля, полученного диспергированием кристалла минерала кальцита.

Кроме карбоната кальция (содержание 99,8% по объему) в образце обнаружены примеси кремния и железа. Анализ фазового содержания показывал присутствие только фазы CaCO_3 .

Микрочастицы карбоната кальция из кристалла минерала кальцита имели тригональную кристаллическую структуру ромбоэдрического класса симметрии, которая формировалась в условиях медленного роста кристалла минерала кальцита. Плоскость поверхности микрочастиц (рис. 1) в основном соответствовала плоскости совершенной спайности кальцита $\{10\bar{1}1\}$ [2].

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

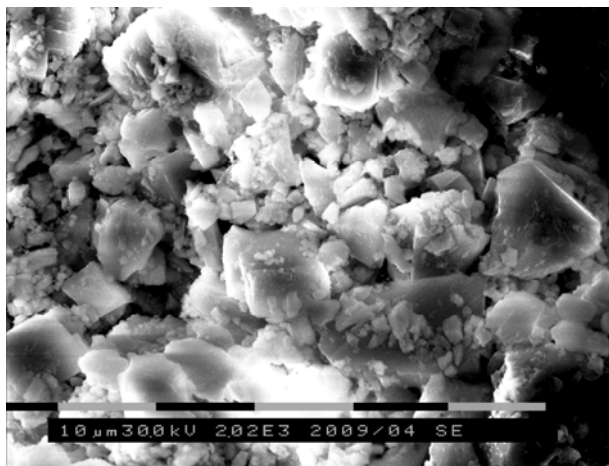


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок осажденного аэрозоля, полученного диспергированием кристалла кальцита CaCO_3

Для определения удельной поверхности образцов использовали анализатор TriStar II 3020 Micromeritics. Удельная поверхность порошкообразного образца карбоната кальция, который был приготовлен размолотом кристалла кальцита, равнялась $2 \text{ м}^2/\text{г}$.

После приготовления водной суспензии полученного аэрозоля и нанесения на внутреннюю стенку кварцевого реактора образец выдерживали в течение длительного времени на воздухе. Далее реактор припаивали к высоковакуумной установке.

Для УФ-облучения поверхности использовали осветитель для люминесцентных микроскопов ОСЛ-1 с ртутной лампой ДРШ-250 (250 Вт), тепловым водяным фильтром (кварцевые окна и слой воды толщиной 5 см) и светофильтром УФС (полоса пропускания от 240 до 400 нм). Для выделения монохроматического излучения применяли интерференционные фильтры.

Эффективный квантовый выход фотосорбции определяли как отношение количества фотосорбированных (фотодесорбированных) молекул к количеству квантов, прошедших через окно в стенке реактора.

Спектры диффузного отражения регистрировали на воздухе с использованием спектрофотометра КСВУ 12 с приставкой диффузного отражения от спектрофотометра Spexord M40. В качестве эталона отражения применяли порошкообразный оксид магния.

Более подробно методики определения концентрации и состава газов в реакционных смесях, а также расчета квантовых выходов и спектральных зависимостей квантовых выходов приведены в [3, 4].

Результаты и обсуждение

Оптическое поглощение

Экспериментам по определению адсорбционной и фотоадсорбционной активности образцов предшествовало исследование поглощения квантов излучения слоем осажденного аэрозоля из карбоната кальция промышленного изготовления (квалифика-

ции «чистый для анализа» (ч. д. а.) и «особо чистый» (ос. ч.) и полученного диспергированием кристалла минерала кальцита. На рис. 2 приведены спектры поглощения для этих образцов карбоната кальция.

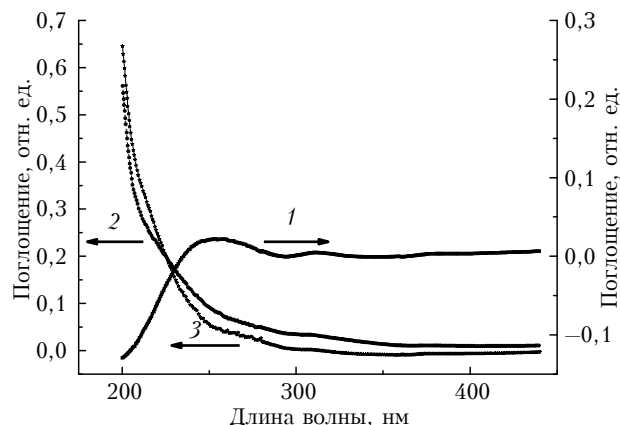


Рис. 2. Спектры поглощения для образцов карбоната кальция: 1 – осажденный аэрозоль, полученный диспергированием кристалла минерала кальцита (CaCO_3); 2 и 3 – карбонат кальция промышленного производства квалификации ч. д. а. и ос. ч. соответственно

В видимой области спектра (длина волны $\lambda > 370 \text{ нм}$) поглощение CaCO_3 (ос. ч.) меньше (рис. 2, кривая 3), чем поглощение эталона MgO и CaCO_3 (ч. д. а.), т.е. CaCO_3 содержит меньше примесей, чем эти два образца. В то время как образец осажденного аэрозоля из кристалла минерала кальцита содержит больше примесей, влияющих на поглощение в видимой области спектра, чем образец CaCO_3 (ос. ч.). Это может быть связано с присутствием примеси железа, обнаруженной нами в природном кристалле кальцита.

Так как ширина запрещенной зоны CaCO_3 по данным [5] равна 5,02 эВ (соответствует $\lambda = 247 \text{ нм}$), резкий рост поглощения образцами CaCO_3 (ос. ч. и ч. д. а.) связан с собственным поглощением карбоната кальция. Поглощение в этой области самого эталона отражения также наблюдается [6], но соответствует поверхностному поглощению порошкообразного оксида магния, которое менее эффективно, чем собственное поглощение CaCO_3 или MgO [7].

В отличие от поглощения образцами CaCO_3 (ос. ч. и ч. д. а.) поглощение осажденным аэрозолем из кристалла кальцита в области спектра с длинами волн излучения $\lambda < 250 \text{ нм}$ снижается с уменьшением длины волны (рис. 2, кривая 1). Можно предположить, что диспергирование кристалла кальцита на воздухе приводит к разложению части карбоната кальция до оксида кальция и диоксида углерода. Образование в приповерхностном слое микрочастиц осажденного аэрозоля оксида кальция, имеющего ширину запрещенной зоны, равную 7 эВ (соответствует 177 нм) [8], приводит к уменьшению поглощения исследуемого аэрозоля из кальцита при $\lambda < 250 \text{ нм}$ (кривая 1), но при этом регистрируется меньшее по величине поверхностное поглощение эталона MgO .

Состав адсорбированного слоя

После откачки реактора с образцом осажденного аэрозоля в течение 30 мин при комнатной температуре объем реактора отделяли от измерительного объема ловушкой с охлаждающей смесью (температура 173 К). В этом случае при откачке образца с его поверхности десорбировались CO и CO₂ в соотношении 2:3 при общем давлении в реакционном объеме $1 \cdot 10^{-4}$ торр. При накоплении десорбирующихся в темноте газов до давления $1 \cdot 10^{-3}$ торр в газовой фазе реакционного объема регистрировали присутствие N₂O и CO в соотношении 5:1. Реакционный объем равен сумме объемов реактора и измерительного объема.

При освещении поверхности образца осветителем ОСЛ-1 через светофильтр УФС в течение 10 мин общее давление в реакционном объеме равнялось $1 \cdot 10^{-3}$ торр, а при температуре жидкого азота в ловушке измерительного объема уменьшалось до $5 \cdot 10^{-4}$ торр. В этом случае масс-спектрометрический анализ состава газа обнаруживал только метан (CH₄), а вымерзающим при температуре жидкого азота газом был диоксид углерода. Кинетика увеличения общего давления в реакционном объеме при освещении образца через светофильтр УФС приведена на рис. 3, кривая 1.

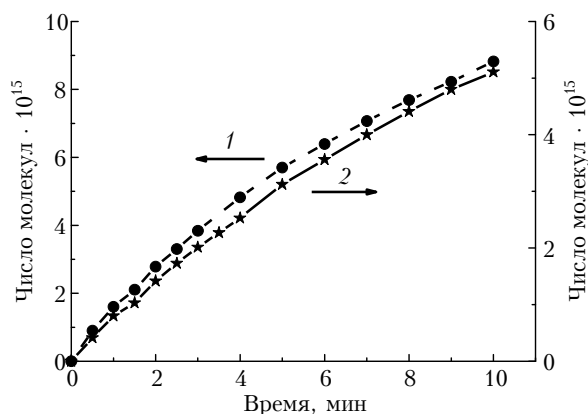


Рис. 3. Кинетика десорбции с поверхности микрочастиц кальцита под действием освещения через светофильтр УФС: 1 — в отсутствие, 2 — в присутствии N₂O

Выделение CO₂ в темноте и под действием освещения наблюдалось на всех исследованных в наших работах образцах осажденного аэрозоля, полученных диспергированием на воздухе кристаллов минералов периклаза MgO [9], магнезита MgCO₃ [10], брусита Mg(OH)₂ [11] и кристалла рутила TiO₂ [3], выращенного в лабораторных условиях. Десорбция и фотодесорбция CO₂ связаны с адсорбцией на поверхности аэрозолей CO₂ из газовой фазы атмосферы после диспергирования кристаллов минералов, и только для минералов магнезита и кальцита они могут быть обусловлены присутствием на поверхности CO₂, образующегося в результате разложения карбонатов при диспергировании этих кристаллов. Разложение карбоната кальция с образованием оксида кальция предложено нами для интер-

претации спектра поглощения осажденного аэрозоля из кристалла кальцита (см. рис. 2, кривая 1).

Спектральная зависимость эффективного квантового выхода фотодесорбции CO₂ с поверхности микрокристаллов осажденного аэрозоля, полученного диспергированием (размолом) кристалла минерала кальцита, приведена на рис. 4 (кривая 1). Там же (кривая 2) для сравнения изображен спектр поглощения этого образца. Из сравнения спектров следует, что фотодесорбционная активность образца регистрируется в той части спектра, в которой происходит поглощение квантов излучения. И на одной и на другой спектральной кривой наблюдаются по две полосы поглощения. Одна полоса расположена в области длин волн 350–400 нм (полоса I) и вторая — в области 250–350 нм (полоса II).

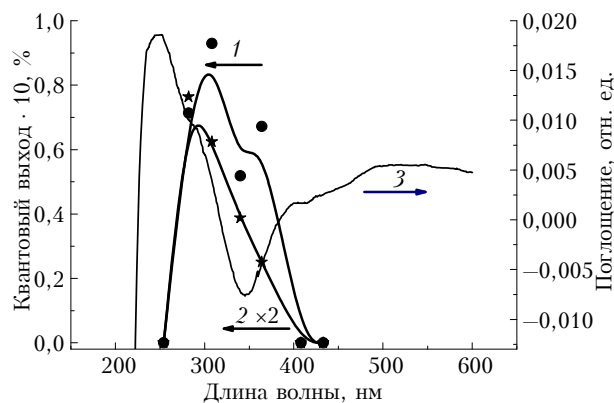


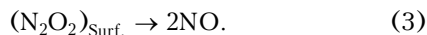
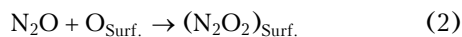
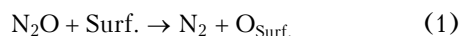
Рис. 4. Спектральные зависимости для осажденного аэрозоля: 1 — квантовый выход фотодесорбции CO₂; 2 — квантовый выход фотодесорбции в присутствии N₂O (увеличено в два раза); 3 — поглощение относительно порошкообразного MgO

Диоксид углерода — электронно-акцепторная молекула и при адсорбции на поверхности оксида металла может адсорбироваться в результате взаимодействия с электроном на поверхности твердого тела, образуя (CO₂)_S [12, 13]. При поглощении квантов излучения возможен перенос электрона из валентной (заполненной) зоны твердого тела с образованием свободной, подвижной дырки, которая разрывает адсорбированные заряженные молекулы диоксида углерода. В результате происходит десорбция CO₂. В полосе I при поглощении кванта излучения происходит перенос электрона на поверхностный свободный уровень, а в полосе II — перенос электрона в результате непрямого перехода валентная зона — зона проводимости [5].

Темновая и фотоадсорбция газов

N₂O. Темновая адсорбция закиси азота при измерении общего давления в реакционном объеме манометром Пирани после перепуска N₂O из измерительного объема в объем реактора не наблюдается. Охлаждение ловушки в измерительном объеме до температуры жидкого азота ($T_{ж.а.}$) приводило к вымораживанию закиси азота. После темновой адсорбции закиси азота масс-спектрометрический анализ состава невымерзающих при $T_{ж.а.}$ газов по-

казал присутствие N_2 и NO . Последнее свидетельствует о протекании темновой адсорбции N_2O на поверхности (Surf.) микрочастиц аэрозоля по следующей схеме:



При освещении аэрозоля через светофильтр УФС в присутствии N_2O манометром регистрировали увеличение давления в реакционном объеме (фотодесорбция). Кинетика фотодесорбции приведена на рис. 3 (кривая 2). Ход кривой аналогичен ходу кривой фотодесорбции диоксида углерода с поверхности аэрозоля в отсутствие N_2O (см. рис. 3, кривая 1). Анализ состава газа после освещения в атмосфере N_2O показывал присутствие CO_2 , т.е. наблюдается его фотодесорбция с поверхности аэрозоля. В свою очередь о фотоадсорбции N_2O свидетельствовали данные масс-спектрометрического анализа, полученные при $T_{ж.а.}$ ловушки в измерительном объеме, которые показали присутствие N_2 и NO . Таким образом, при освещении протекали реакции (1)–(3), как и при темновой адсорбции N_2O , но более эффективно. Количество невымерзающих при $T_{ж.а.}$ газов после освещения в N_2O на порядок больше, чем после темновой адсорбции N_2O .

Спектральная зависимость квантового выхода фотодесорбции при освещении поверхности аэрозоля в присутствии N_2O при давлении $1 \cdot 10^{-2}$ торр приведена на рис. 4 (кривая 2). В этом случае фотодесорбция наблюдается в той же области спектра, что и фотодесорбция CO_2 (см. рис. 4, кривая 1), но квантовый выход приблизительно в 2 раза меньше. Уменьшение квантового выхода связано с уменьшением количества диоксида углерода со временем освещения поверхности аэрозоля.

CHF_2Cl (фреон 22). Темновая адсорбция фреона 22 на образце осажденного аэрозоля, как и адсорбция N_2O , не наблюдалась при измерении давления в реакционном объеме после перепуска фреона 22 в объем реактора. При освещении образца через светофильтр УФС в присутствии фреона 22 регистрировали фотодесорбцию по увеличению давления в реакционном объеме. Начальная скорость ($8 \cdot 10^{12}$ молек. $\cdot c^{-1}$) была близка к начальной скорости фотодесорбции в отсутствие и в присутствии N_2O при освещении в тех же условиях. По истечению 1,5 мин освещения фотодесорбция CO_2 сменялась фотоадсорбцией фреона 22 с установлением постоянной скорости $2 \cdot 10^{12}$ молек. $\cdot c^{-1}$. Измерение скорости фотоадсорбции фреона 22 при освещении монохроматическим излучением (фильтр 308 нм) позволило рассчитать квантовый выход фотоадсорбции, который равнялся $1 \cdot 10^{-3}\%$.

Заключение

Таким образом, поглощение кванта света с переносом электронов на поверхностные уровни, количество которых резко возрастает после приготовления аэрозоля диспергированием кристалла минерала кальцита $CaCO_3$, приводит к взаимодействию с поверхностью частиц аэрозоля молекул N_2O и фреона 22. Это способствует удалению закиси азота и CHF_2Cl и, возможно, других галогенсодержащих соединений из газовой фазы атмосферы Земли.

Работа выполнена в рамках проекта базового бюджетного финансирования V44.2.11.

1. Малахов В.В., Власов А.А., Довлитова Л.С. Определение фазового состава атмосферных аэрозолей безэталонным стехиографическим методом дифференцирующего растворения // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10, № 3. С. 643–650.
2. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
3. 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.
4. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Фотокаталитические свойства осажденного окисно-титанового аэрозоля, получаемого из кристалла рутила в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 6. С. 515–518.
5. 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.
6. Zecchina A., Lefthouse M.G., Stone F.S. Reflectance spectra of surface states in magnesium and calcium oxides // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1975. V. 71, N 6. P. 1476–1490.
7. Вавилов В.С. Действие излучений на полупроводники. Москва: Физматгиз, 1963. 352 с.
8. Daude N., Jouanin C., Gout C. Electron band structure of magnesium and calcium oxides // Phys. Rev. B. 1977. V. 15, N 4. P. 2399–2405.
9. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Фотохимическая активность осажденного аэрозоля, полученного из кристалла периклаза (MgO) в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 8. С. 516–520.
10. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Физико-химические свойства осажденного аэрозоля, полученного из кристалла минерала брусита $Mg(OH)_2$, в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 8. С. 738–742.
11. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Адсорбция и фотоадсорбция газов на поверхности частиц осажденного аэрозоля, получаемого из кристалла магнезита $MgCO_3$, в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосфер. и океана. 2013. Т. 26, № 9. С. 754–758.
12. Lunsford J.H., Jayne J.P. Formation of CO_2^- radical ions when CO_2 is adsorbed on irradiated magnesium oxide // J. Phys. Chem. 1965. V. 69, N 7. P. 2182–2184.
13. He H., Zapol P., Curtiss L.A. Theoretical study of CO_2 anions on anatase (101) surface // J. Phys. Chem. 2010. V. 114, N 49. P. 21474–81.

V.S. Zakharenko, E.B. Daibova. Photoprocesses on the surface of the deposited aerosol produced by dispersing a $CaCO_3$ crystal in air.

The investigation of adsorption layer of deposited aerosol particles obtained by dispersion of a mineral calcite crystal under tropospheric conditions (ambient air) was carried out. It was revealed that the nitrous oxide and Freon 22 adsorption occurred on aerosol particle surface under UV irradiation. The quantum efficiency of processes under UV irradiation was determined.