

Физико-химические свойства осажденного аэрозоля, полученного из кристалла минерала брусита $Mg(OH)_2$, в условиях окружающего воздуха

В.С. Захаренко¹, Е.Б. Дайбова^{2*}

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

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 30.01.2012 г.

Исследованы адсорбционные и фотосорбционные свойства микрочастиц аэрозоля, полученных размолом (диспергированием) кристалла минерала брусита, гидроксида магния, в условиях окружающего воздуха. Проведен анализ состава адсорбированного слоя микрочастиц гидроксида, формируемого в процессе размола кристалла на воздухе. Изучены кинетические закономерности фотодесорбции молекул с поверхности частиц микрокристаллов и взаимодействия фреона 22 (CHF_2Cl) с их поверхностью в темноте и под действием света. Определены квантовые выходы и спектральные зависимости квантовых выходов фотодесорбции диоксида углерода и фотоадсорбции оксида углерода.

Ключевые слова: адсорбция, фотоадсорбция, фотокатализ, фреон 22, минерал брусит; adsorption, photodesorption, freon 22, mineral brucite.

Введение

Содержание магния в земной коре (литосфере) превышает 2 ат.%. Магний входит в состав химических соединений (минералов) литосферы, наиболее распространенными из которых являются брусит $Mg(OH)_2$, минералы групп магнезита ($MgCO_3$) и кизерита на основе гидратированного сульфата магния, а также силикаты, содержащие магний [1].

Возможность получения твердого аэрозоля, который соответствует по структуре и составу адсорбированного слоя частиц аэрозоля химическим фазовым компонентам твердого аэрозоля тропосферы, была обоснована в наших предыдущих работах [2, 3].

В настоящей статье рассмотрены адсорбционные и фотоадсорбционные свойства частиц осажденного аэрозоля, полученных размолом кристалла минерала брусита $Mg(OH)_2$.

Методика эксперимента

Кристалл минерала брусита размалывали в корундовой ступке на воздухе при комнатной температуре. Кристалл из тувинского месторождения был предоставлен Геологическим музеем Института геологии и минералогии СО РАН.

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

Микрочастицы гидроксида магния из кристалла минерала брусита имеют кристаллическую структуру, близкую к структуре гиббсита $Al(OH)_3$, которая формировалась в условиях медленного роста кристалла брусита. Плоскость поверхности микрочастиц в основном соответствует плоскости совершенной спайности брусита $\{0001\}$ [1].

Из порошкообразного образца гидроксида магния с удельной поверхностью $\sim 2 \text{ м}^2/\text{г}$ готовили суспензию в дистиллированной воде и наносили ее на внутреннюю стенку цилиндрического кварцевого реактора. Затем слой адсорбента сушили на воздухе, и реактор, который содержал 1,7 г $Mg(OH)_2$, припаивали к высоковакуумной установке, состоящей из системы напуска различных газов, датчика давления Пиранни и масс-спектрометра АПДМ-1.

Методики определения концентрации и состава газов в реакционных смесях, а также методики расчета квантовых выходов и спектральных зависимостей квантовых выходов приведены в работах [2, 3].

Результаты и обсуждение

Состояние поверхности микрочастиц $Mg(OH)_2$

Эксперименты начинались после откачивания газовой фазы из объема реактора V_{rect} , содержащего $Mg(OH)_2$ при комнатной температуре, через ловушку, охлаждаемую до температуры 173 К. Продукты

десорбции копили в реакционном объеме V_{rate} , включающем объем реактора V_{rect} и измерительный объем V_{ment} . Измеряли общее давление и проводили масс-спектрометрический анализ состава десорбированного газа при комнатной температуре. В продуктах десорбции наблюдали присутствие CO_2 , NO и CO . После 20 мин накопления соотношение между количествами этих газов равнялось 10 : 0,1 : 1 соответственно для CO_2 , NO и CO , в то время как при длительном накоплении продуктов десорбции в течение 24 ч соотношение изменялось до 20 : 10 : 1. Кинетика накопления оксида углерода имела характерное время порядка нескольких минут, а парциальное давление десорбированного CO в газовой фазе достигало равновесного значения. Это может свидетельствовать о слабом взаимодействии CO с поверхностью гидроксида магния. Более медленная кинетика десорбции NO (характерное время порядка сотен минут) предполагает его образование в результате медленной реконструкции поверхности $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образованной при разрушении кристалла минерала брусита на воздухе. Других газов, кроме NO и CO , не вымерзающих при температуре жидкого азота (77 К), в продуктах газовой выделения с поверхности гидроксида магния не регистрировалось.

Десорбция оксида азота ранее наблюдалась и для осажденных аэрозолей из TiO_2 и MgO , получаемых разломом кристаллов (соответственно рутила и периклаза) на воздухе [2, 3].

Образующаяся при разрушении кристалла $\text{Mg}(\text{OH})_2$ поверхность (0001) адсорбирует в темноте при комнатной температуре (кроме молекул воды) также молекулы диоксида углерода и закиси азота, содержащиеся в атмосфере воздуха в значительных количествах [4]. Количество адсорбированных молекул этих газов зависит от величины парциального давления газа в атмосфере и от адсорбционной способности поверхности гидроксида магния в отношении этих газов.

При диспергировании кристаллов брусита, периклаза и рутила образующиеся поверхности микрористаллических частиц аэрозолей различаются по структуре плоскостей спайности {0001}, {001} и {110} соответственно для $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [1], MgO [5] и TiO_2 [6]. Различаются они также и по химической природе поверхностных атомов, остающихся после разрыва связей: $\text{Mg}-\text{OH}$ для $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}-\text{O}$ для MgO и $\text{Ti}-\text{O}$ для TiO_2 . Однако соотношения количества монооксида азота к монооксиду углерода близки для этих трех порошкообразных образцов (таблица).

Состав газов, десорбирующихся с поверхности микрочастиц, полученных разломом различных кристаллов на воздухе

Аэрозоль	Поверхность	Разрыв связи	Соотношение NO : CO	Ссылка
MgO	(001)	$\text{Mg}-\text{O}$	От 0,5 : 1 до 2 : 1	[3]
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	(0001)	$\text{Mg}-\text{OH}$	От 0,1 : 1 до 10 : 1	Настоящая статья
TiO_2	(110)	$\text{Ti}-\text{O}$	От 2 : 1 до 10 : 1	[2]

Кроме того, десорбция газов с поверхности частиц этих трех образцов аэрозолей характеризуется общими признаками, а именно:

1) монооксид углерода слабо связан с поверхностью микрочастиц, которая образована в результате диспергирования монокристалла на воздухе;

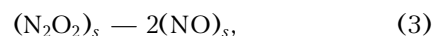
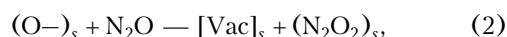
2) монооксид азота медленно выделяется с поверхности в результате ее реконструкции;

3) диоксид углерода является основным продуктом, который десорбируется с поверхности в газовую фазу.

Если диоксид углерода может являться результатом десорбции атмосферного диоксида углерода [4], то адсорбированные CO и NO — это, вероятно, результат взаимодействия молекул газовой фазы атмосферы с поверхностью, которая образуется при диспергировании кристалла на воздухе. Так, монооксид углерода может образовываться при восстановлении диоксида углерода (содержание CO_2 в воздухе около 340 млн^{-1}) поверхностным атомом металла с ненасыщенной связью:



В то время как монооксид азота образуется при окислении N_2O кислородом с последующим разложением димера N_2O_2 до монооксида азота:



N_2O адсорбируется из газовой фазы атмосферы во время приготовления образца ($0,25-0,35 \text{ млн}^{-1} \text{ N}_2\text{O}$ в составе незагрязненного воздуха).

Освещение поверхности $\text{Mg}(\text{OH})_2$ через фильтр УФС (длина волны от 280 до 420 нм) приводит к дополнительной десорбции в основном диоксида углерода и небольшого количества монооксида углерода (в соотношении 1 : 10). Количество монооксида углерода определялось при вымораживании диоксида углерода в ловушке, охлажденной до температуры жидкого азота. При освещении через фильтр УФС скорость фотодесорбции составляла $1,1 \cdot 10^{13} \text{ молек.} \cdot \text{с}^{-1}$. Общее количество фотодесорбированных молекул достигало $1,2 \cdot 10^{16} \text{ молек.}$ и соответствовало покрытию 0,1% монослоя поверхности гидроксида магния. Фотодесорбция имела необратимый характер, так как после выключения света обратной темновой адсорбции не происходило.

После расчета квантовых выходов фотодесорбции диоксида углерода для различных длин волн монохроматического излучения была определена спектральная зависимость квантового выхода (рис. 1, кривая 1). Спектральная зависимость диффузного отражения порошкообразного гидроксида магния изменена относительно оксида магния (кривая 2).

Согласно этим результатам фотодесорбционная активность $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в отношении диоксида углерода наблюдается в той же части спектра, в которой регистрируется поглощение света адсорбированным слоем гидроксида магния (длины волн меньше 400 нм).

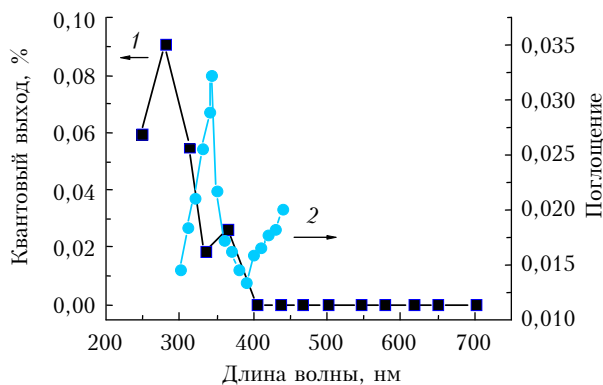


Рис. 1. Спектральные зависимости для образцов гидроксида магния: 1 – квантовый выход фотодесорбции CO_2 на $\text{Mg}(\text{OH})_2$, полученном из кристалла минерала брусита; 2 – поглощение гидроксида магния, измеренное относительно оксида магния

В противоположность необратимой фотодесорбции CO_2 , при освещении через фильтр УФС поверхности $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в присутствии CO наблюдается его обратимая фотодесорбция с начальной скоростью $4,2 \cdot 10^{13}$ молек. $\cdot \text{с}^{-1}$. При этом количество фотодесорбированного CO достигало $7,1 \cdot 10^{13}$ молек. После выключения освещения фотодесорбированный CO полностью выделяется в газовую фазу.

Спектральная зависимость квантового выхода фотодесорбции CO (рис. 2, кривая 1) близка к спектральной зависимости фотодесорбции CO_2 (см. рис. 1, кривая 1) и к спектру поглощения адсорбированным слоем гидроксида магния (рис. 2, кривая 2).

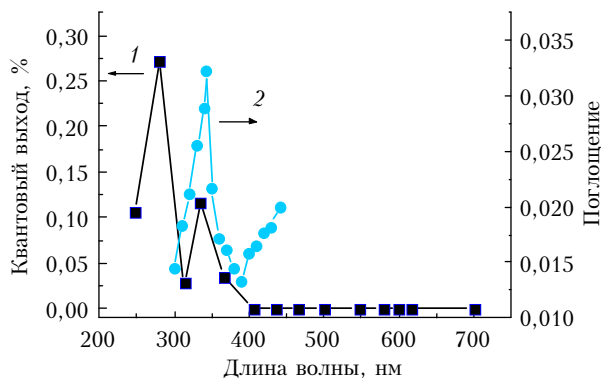
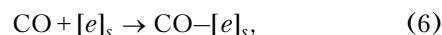


Рис. 2. Спектральные зависимости для образцов гидроксида магния: 1 – квантовый выход фотодесорбции CO на $\text{Mg}(\text{OH})_2$, полученном из кристалла минерала брусита; 2 – поглощение гидроксида магния, измеренное относительно оксида магния

Таким образом, поглощение квантов излучения из области длин волн меньше 400 нм приводит как к фотодесорбции CO_2 , так и к фотодесорбции CO , но образование CO_2 на поверхности гидроксида магния не связано с фотодесорбцией CO . Можно предположить следующую схему протекания фотопротессов:



где $V.V.$ – валентная зона гидроксида магния; $[\text{Vac}]_s$ – вакансии на поверхности; $h_{V.B.}$ – свободная «дырка» в валентной зоне; $[e]_s$ – электрон в поверхностной вакансии; $\text{CO}-[e]_s$ – слабо связанный моноксид углерода.

Взаимодействие частиц аэрозоля $\text{Mg}(\text{OH})_2$ с фреоном 22

Во время адсорбции фреона 22 скорость его темновой адсорбции превышает скорость одновременной десорбции с поверхности $\text{Mg}(\text{OH})_2$ монооксида углерода. Если на MgO промышленного изготовления скорость темновой адсорбции фреона 22 в 4 раза меньше скорости одновременной десорбции CO [7], то на $\text{Mg}(\text{OH})_2$ скорость адсорбции фреона 22, наоборот, больше в 2 раза, чем скорость десорбции монооксида углерода. Согласно масс-спектрометрическим данным, при втором напуске фреона 22 как кинетика его адсорбции, так и кинетика десорбции CO аппроксимируются уравнениями первого порядка (рис. 3, кривые 1 и 2 соответственно для фреона 22 и CO) с постоянными времени $\tau_1 = 2,1$ и $\tau_2 = 4,8$ мин.

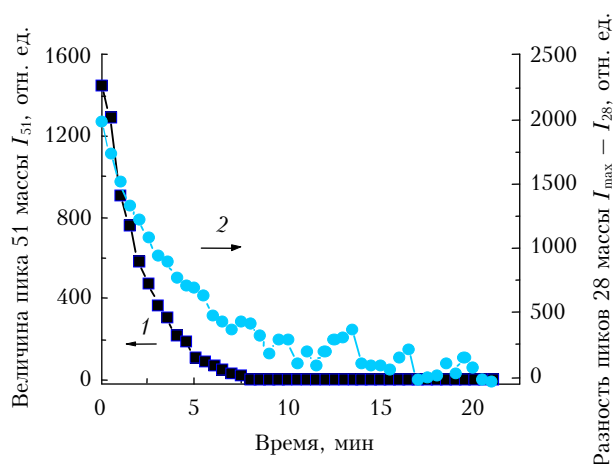


Рис. 3. Кинетики (после второго перепуска) темновой адсорбции фреона 22 (1) и сопровождающего ее выделения CO (2) для образца, полученного из кристалла брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$, измеренные соответственно по амплитуде пиков с массовыми числами 51 и 28 в масс-спектре

При этом общее давление в измерительном объеме изменяется также по уравнению первого порядка, но с постоянной времени $\tau_3 = 4,6$ мин (рис. 4, кривая 1). С увеличением количества адсорбированного в темноте фреона 22 после откачивания образованного монооксида углерода и напуска «новой» порции фреона скорость его адсорбции падает, а постоянная времени уменьшения общего давления увеличивается (рис. 4, кривые 1, 2, 3 соответственно второй, третий и четвертый напуски фреона 22).

Масс-спектрометрические данные показывают, что после увеличения количества адсорбированного фреона 22 до 10% монослоя поверхности гидроксида

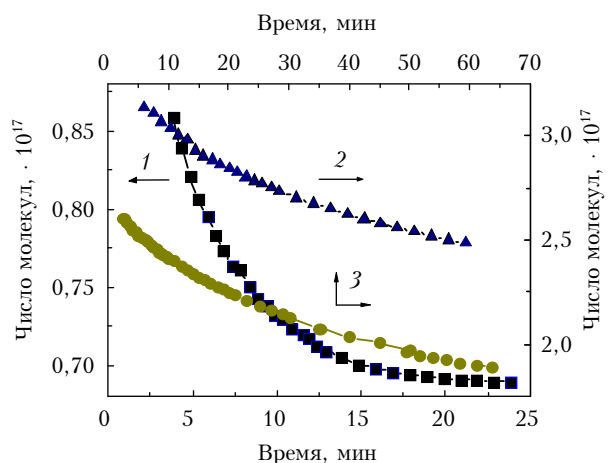


Рис. 4. Кинетики уменьшения общего количества молекул в измерительном объеме при темновой адсорбции фреона 22 с одновременной десорбцией СО для порошкообразного образца, полученного из кристалла $Mg(OH)_2$; 1, 2, 3 – соответственно второй напуск фреона 22 ($\tau_3 = 4,6$ мин), третий ($\tau_4 = 10,7$ мин) и четвертый ($\tau_5 = 33$ мин)

магния после напуска очередной порции фреона 22 скорость его адсорбции с одновременной десорбцией СО уменьшается в 3 раза по сравнению со скоростью при втором напуске фреона 22 (см. рис. 3 и рис. 5).

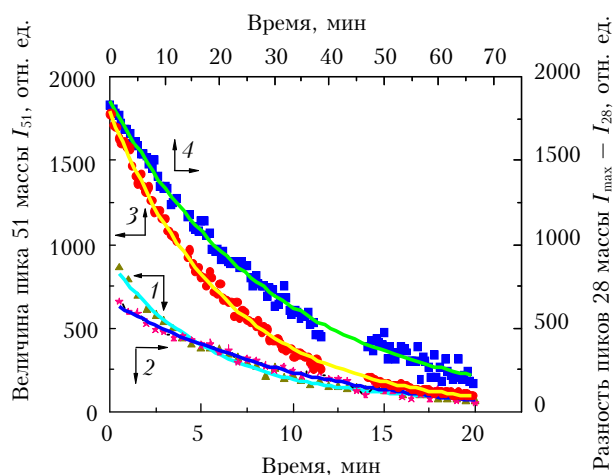


Рис. 5. Кинетики (после третьего и четвертого перепусков) темновой адсорбции фреона 22 (1 и 3) и сопровождающего ее выделения СО (2 и 4) для образца, полученного из кристалла брусита $Mg(OH)_2$, измеренные соответственно по амплитуде пиков с массовыми числами 51 и 28 в масс-спектре

Таким образом, адсорбция фреона 22 приводит (с некоторой задержкой) к вытеснению слабо адсорбированного монооксида углерода, часть которого десорбируется уже во время откачки образца $Mg(OH)_2$. Известно, что гидроксид магния обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к хлорсодержащим соединениям и используется в составе смесей для очистки газов от таких соединений [8]. О высокой адсорбционной способности гидроксида магния свидетельствует полученная нами высокая

степень заполнения поверхности микрочастиц аэрозоля $Mg(OH)_2$, превышающая 10% монослоя их поверхности.

Гидроксид магния, как и оксид магния, является изолятором, и поглощение излучения с переносом электрона из высшей, заполненной, зоны в низшую, пустую, зону происходит при энергиях квантов более 7,6 эВ ($\lambda = 160$ нм) [9], т.е. в спектральной области вакуумного ультрафиолетового излучения.

Как известно, поверхностное поглощение для высокодисперсных образцов оксида магния начинается с длин волн около 300 нм [10]. Однако порошкообразный гидроксид магния в этой области спектра поглощает меньше, чем порошкообразный оксид магния (см. рис. 1, кривая 2).

В наших экспериментах при удельной поверхности порошкообразного гидроксида магния около $2 \text{ м}^2/\text{г}$ поглощение квантов излучения из области поверхностного поглощения незначительно. В связи с этим обстоятельством наблюдение фотоиндуцированных процессов возможно только в случае их высокой квантовой эффективности.

Для таких образцов гидроксида магния после насыщения его поверхности фреоном 22 проводили освещение поверхности через фильтр УФС, пропускающий излучение с длинами волн от 410 до 235 нм (спектр пропускания фильтра УФС приведен, например, в работе [11]). Масс-спектрометрические данные показывают, что при таком освещении наблюдается фотоадсорбция фреона 22 и одновременно фотодесорбция монооксида углерода. При этом манометром Пирани регистрировалось уменьшение общего давления со скоростью $3,4 \cdot 10^{12}$ молек. $\cdot \text{с}^{-1}$.

Таким образом, освещение поверхности микрочастиц аэрозоля $Mg(OH)_2$ в присутствии фреона 22 дает в результате незначительное увеличение скорости его адсорбции по сравнению с темновой адсорбцией фреона 22.

Заключение

В результате проведенных экспериментов обнаружен эффект вытеснения слабо связанного монооксида углерода с поверхности микрокристаллов гидроксида магния во время темновой адсорбции фреона 22. При этом количество адсорбированного фреона 22 превышает 10% монослоя поверхности гидроксида. Предположено, что монооксид углерода образуется путем восстановления атмосферного диоксида углерода после разрыва связей $Mg-OH$ во время диспергирования кристалла брусита на воздухе.

1. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
2. 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.
3. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Фотохимическая активность осажденного аэрозоля, полученного из кристалла периклаза (MgO) в условиях окружающего воз-

- духа // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 6. С. 516–520.
4. Бримблкумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
 5. Benedetti S., Torelli P., Luches P., Gualtieri E., Rota A., Valeri S. Preparation and characterization of MgO stepped surfaces // Surface Sci. 2007. V. 601, iss. 13. P. 2636–2640.
 6. Epling W.S., Pedan Ch.H.F., Henderson M.A., Diebold U. Evidence for oxygen adatoms on TiO₂ (110) resulting from O₂ dissociation at vacancy sites // Surface Sci. 1998. V. 412/413. P. 333–343.
 7. Захаренко В.С., Пармон В.Н. Фотоадсорбционные и фотокаталитические процессы, влияющие на состав атмосферы Земли. II. Темновая и фотостимулированная адсорбция фреона 22 (CHF₂Cl) на MgO // Кинет. и катал. 2000. Т. 41, № 6. С. 834–838.
 8. Wu X.-F., Hu G.-H., Wang B.-B., Yang Y.-F. Synthesis and characterization of superfine magnesium hydroxide with monodispersity // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310, iss. 2. P. 457–461.
 9. Roessler D.M., Walker W.C. Electronic spectrum and ultraviolet optical properties of crystalline MgO // Phys. Rev. 1967. V. 159, N 3. P. 733–738.
 10. Tench A.J., Pott G.T. Surface states in some alkaline earth oxides // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26, N 4. P. 590–592.
 11. Захаренко В.С., Мосейчук А.Н. Адсорбция фреонов карбонатом кальция в условиях атмосферы // Оптика атмосф. и океана. 2005. Т. 18, № 5–6. С. 506–510.

V.S. Zakharenko, E.B. Daybova. Physical-chemical properties of precipitated aerosol, produced from mineral brucite crystal Mg(OH)₂ under ambient air.

The adsorption and photosorption properties of aerosol micro particles produced by grinding (dispersion) of mineral brucite crystal, Mg(OH)₂, under ambient air were investigated. The composition analysis of adsorption layer of micro particles formed by grinding of crystal is carried out. The kinetics of photodesorption of molecules from micro particle surfaces and the interaction of Freon 22 (CHF₂Cl) with its surfaces under darkness and illumination conditions were studied. The quantum yields and its spectral dependencies of CO₂ photodesorption and CO photoadsorption were determined.