

В.С. Захаренко,<sup>1</sup> А.Н. Мосейчук

## Фотоиндуцированные гетерогенные процессы на фазовых химических компонентах частиц твердого аэрозоля тропосферы

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск*

*<sup>1</sup>Институт химии нефти СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 30.01.2004 г.

Приведены результаты исследования фотоиндуцированных процессов на некоторых оксидах металлов ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$ ), которые могут являться фазовыми химическими компонентами твердого аэрозоля тропосферы. Определены квантовые выходы и спектральные зависимости квантовых выходов фотоадсорбции и фотокаталитического окисления в спектральной области, включающей область спектра солнечного тропосферного излучения.

### Введение

В состав частиц твердого аэрозоля тропосферы входит большое количество соединений определенного химического состава и кристаллической структуры (фазовые химические компоненты). Суммарная активность частиц аэрозоля может быть определена суммой активностей отдельных фазовых компонентов частиц аэрозоля. Определение фазового состава частиц твердого аэрозоля является сложной задачей, не решенной к настоящему времени, хотя в некоторых работах предпринимаются попытки его определения [1, 2].

Элементный состав частиц твердого аэрозоля тропосферы качественно [3], а для многих элементов и количественно [4] соответствует элементному составу основных пород земной коры. Это дает некоторые основания предполагать, что химический фазовый состав частиц твердого аэрозоля в основном соответствует минералогическому составу земной коры.

Сопоставление результатов исследования фотоиндуцированной (в том числе и фотокаталитической) активности химических соединений [5] и результатов исследования минералогического состава литосферы [6] приводит к заключению, что минералы классов «окислы и гидроокислы», «силикаты» и «карбонаты» являются основными фазовыми химическими компонентами частиц твердого аэрозоля тропосферы, активными в фотоиндуцированных процессах, приводящих к изменению состава газовой фазы атмосферы Земли.

Так, из публикаций известно, что фотокаталитической окислительной активностью в спектральной области, соответствующей спектру солнечного тропосферного излучения, обладают оксиды цинка (минерал цинкит) [7], титана (минералы рутил и анатаз) [8], олова (касситерит) [9]. Реакции фо-

тотокаталитического окисления наблюдаются на этих оксидах в полосе собственного поглощения соответствующего оксида (табл. 1) [10].

Таблица 1

**Ширина запрещенной зоны  $E_g$  [15] и красная граница  $\lambda_0$  собственного поглощения для оксидов-полупроводников, которые могут являться фазовыми компонентами твердого аэрозоля тропосферы**

Оксид	$E_g$ , эВ	$\lambda_0$ , нм
ZnO	3,2	390
TiO <sub>2</sub>	3,0	410
SnO <sub>2</sub>	3,7	340
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7	460
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,2	560
MoO <sub>3</sub>	2,9	430
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4	230

Исследование фотоиндуцированных процессов (фотоадсорбции кислорода и/или оксида углерода, фотокаталитического окисления оксида углерода) было проведено нами на оксидах индия, ванадия и скандия. Согласно данным элементного анализа, приведенным в работе [11], в атмосферной пыли присутствуют следовые количества этих металлов. Кроме того, проводилось исследование фотопротектов и на оксиде молибдена, относящемся к полупроводниковому типу оксидов металлов (содержание Mo по данным элементного анализа в аэрозольной эмиссии после лесных пожаров может достигать 1 мкг на 1 м<sup>3</sup> воздуха [12]).

### Методика эксперимента

Использовались порошкообразные образцы  $\text{In}_2\text{O}_3$  (ос.ч.),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ч.д.а.) и  $\text{MoO}_3$  (ч.д.а.) промышленного изготовления. Порошки  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  получали из  $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$  (ос.ч.) осаждением аммиаком при

комнатной температуре. Осадок фильтровали и промывали водой, затем сушили на воздухе при температуре около 400 К. Для полного удаления  $\text{NO}_3^-$  осадок прогревали на воздухе при температуре 570 К в течение 1,5 ч, а затем при 870 К на воздухе в течение 2 ч.

Образцы наносили из водной суспензии в виде тонкого слоя на стенки реактора из оптического кварца, по конструкции представляющего собой аналог абсолютно черного тела. Перед экспериментами образцы подвергали жесткой кислородно-вакуумной обработке в высоковакуумной установке для очистки поверхности от адсорбированных органических загрязнений, диоксида углерода и воды.

Изменение давления в реакционном объеме регистрировали манометром Пирани и состав газов — масс-спектрометром, собранным на основе анализатора парциальных давлений АПДМ-1.

Квантовый выход фотоадсорбции или фотокаталитического окисления определяли как отношение числа фотоадсорбированных молекул или числа прореагировавших молекул оксида углерода к числу поглощенных квантов в начальный момент времени освещения.

Измерения фотоадсорбционной активности проводили при давлении кислорода 1 Па и фотокаталитической активности при давлении стехиометрической смеси ( $2\text{CO} + \text{O}_2$ ) 10 Па при температуре 300 К.

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре КСВУ-12 с приставкой диффузного отражения от спектрофотометра SPECORD M-40.

Другие подробности методики проведения экспериментов можно найти в работах [13, 14].

## Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектральные зависимости квантовых выходов фотоиндуцированных процессов на оксиде индия.

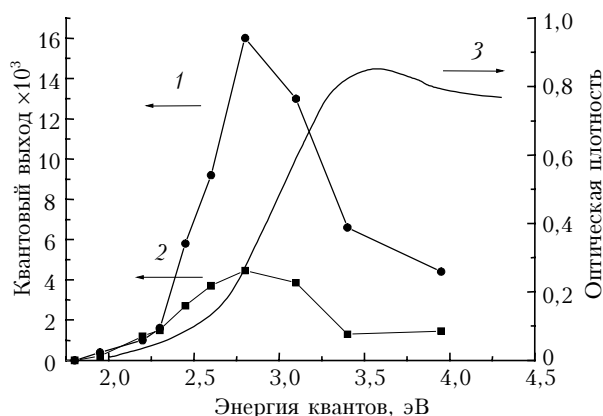


Рис. 1. Спектральные зависимости для  $\text{In}_2\text{O}_3$ : квантовые выходы фотоадсорбции кислорода (1) и фотоадсорбции кислорода из стехиометрической смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2$  (2); оптическая плотность диффузного отражения относительно фтористого лития (3)

Фотокаталитическое окисление оксида углерода наблюдается при энергии квантов более 2,7 эВ, т.е. в полосе собственного поглощения оксида индия (см. табл. 1 и спектр диффузного отражения оксида индия на рис. 1, кривая 3). Фотокаталитическое окисление монооксида углерода в этой полосе поглощения характеризуется малой отрицательной энергией активации (около 1 ккал/моль), что хорошо согласуется с предлагаемым в работе [15] механизмом фотокаталитического окисления, согласно которому взаимодействие оксида углерода происходит с активированным поверхностным кислородом в момент его разрядки подвижной свободной дыркой валентной зоны оксида металла. Первый порядок реакции фотокаталитического окисления по оксиду углерода при освещении монохроматическим светом с энергией 2,84 эВ также соответствует такому механизму.

Освещение поверхности  $\text{In}_2\text{O}_3$  квантами с энергией меньше 2,7 эВ приводит к удалению из стехиометрической смеси только кислорода, но реакции фотокаталитического окисления оксида углерода не наблюдается.

Фотоадсорбция кислорода на оксиде индия имеет воспроизводимый характер в случае, если перед фотоадсорбцией оксид прогревают в вакууме  $\sim 10^{-3}$  Па в течение 1 ч при температуре 680 К. Спектральная зависимость квантового выхода фотоадсорбции кислорода для оксида индия после такой обработки приведена на рис. 1, кривая 2. Фотоадсорбция кислорода из стехиометрической смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2$  на оксиде индия после высокотемпературной кислородной обработки имеет меньшие квантовые выходы (рис. 1, кривая 1 для энергий квантов меньше 2,7 эВ). Более низкие квантовые выходы фотоадсорбции кислорода из смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2$ , вероятно, связаны с различием в обработке оксида индия перед измерениями скоростей фотоадсорбции, так как фотоадсорбция кислорода из «чистого» кислорода предшествовала высокотемпературной обработке в вакууме, в то время как перед фотоадсорбцией из смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2$  оксид индия обрабатывали в кислороде при высокой температуре. Если же такую обработку оксида индия проводить перед фотоадсорбцией из «чистого» кислорода, то это приводит к уменьшению скорости фотоадсорбции.

У оксида скандия красная граница полосы собственного поглощения расположена при энергии квантов 5,4 эВ (см. табл. 1) и поэтому реакции фотокаталитического окисления под действием квантов солнечного тропосферного излучения ( $h\nu \leq 4,1$  эВ), по нашим и литературным данным, не наблюдаются. Фотоадсорбция кислорода на  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  регистрируется, и спектральная зависимость квантового выхода фотоадсорбции приведена на рис. 2 (кривая 1). Как и на оксиде индия, квантовая эффективность фотоадсорбции кислорода на оксиде скандия после высокотемпературной обработки поверхности адсорбента в кислороде меньше, чем фотоадсорбция кислорода из стехиометрической смеси  $2\text{CO} + \text{O}_2$  (рис. 2, кривая 2). Наблюдается

на оксиде скандия и фотоадсорбция водорода, метана и монооксида углерода в области спектра солнечного тропосферного излучения [16].

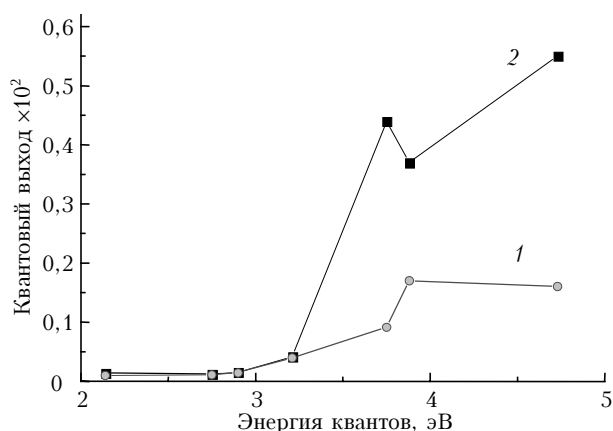


Рис. 2. Спектральные зависимости для  $Sc_2O_3$ : квантовые выходы фотоадсорбции кислорода (1) и фотоадсорбции кислорода из стехиометрической смеси  $2CO + O_2$  (2)

Для оксидов ванадия и молибдена из-за их малой активности в фотоиндуцированных процессах (табл. 2) проводили только оценку спектров действия этих процессов.

Таблица 2

**Начальная фотокаталитическая активность оксидов титана, ванадия и молибдена при освещении полным светом ртутной лампы ДРШ-250 и давлении смеси ( $2CO+O_2$ ) 10 Па при температуре 300 К**

Оксид	Интенсивность	Скорость фотоокисления $CO$ , молек. $\cdot c^{-1}$
$TiO_2$	$0,1 J_0$	$4,8 \cdot 10^{13}$
$V_2O_5$	$J_0$	$8,1 \cdot 10^{12}$
$MoO_3$	$J_0$	$9,8 \cdot 10^{10}$

Примечание.  $J_0$  – плотность потока полного излучения лампы ДРШ-250 (осветитель ОСЛ-1 с тепловым фильтром), при которой плотность потока через интерференционный фильтр 400 нм равна  $4,7 \cdot 10^{15}$  фотонов  $\cdot c^{-1} \cdot cm^{-2}$ .

Из такой оценки следует, что фотокаталитическое окисление монооксида углерода кислородом протекает и в спектральной области солнечного тропосферного излучения.

Таким образом, из полученных нами данных следует, что фотокаталитическая активность наблюдается в области собственного поглощения оксидов индия, ванадия и молибдена при энергиях квантов больше ширины запрещенной зоны соответствующего оксида. Условия обработки поверхности исследованных оксидов и условия их получения отличаются от условий формирования поверхности и происхождения таких оксидов в тропосфере и, по-видимому, не являются оптимальными для наблюдения высокой квантовой эффективности в реакции фотокаталитического окисления оксида углерода. Однако полученные данные свидетельствуют о принципиальной возможности удаления загрязняющих атмосферу соединений в результате их фотокаталитического окисления кисло-

родом воздуха на поверхности оксидов индия, ванадия и молибдена.

## Заключение

Таким образом, оксиды металлов полупроводникового типа, которые могут присутствовать как фазовые компоненты в составе частиц твердого аэрозоля тропосферы, активны (кроме оксида скандия) в превращении в атмосфере монооксида углерода в диоксид углерода под действием солнечного тропосферного излучения ( $h\nu < 4,1$  эВ). При известной концентрации этих оксидов как фаз в составе частиц твердого аэрозоля тропосферы можно было бы определить вклад реакции фотокаталитического окисления на этих оксидах металлов в удалении из состава газовой фазы атмосферы монооксида углерода.

Работа поддержана финансированием по гранту Интеграционного проекта «Сибирская геосферно-биосферная программа» СО РАН № 138.

1. 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.
2. Рогова В.П., Киселев В.Я., Чурсин Д.А., Федорова Н.В., Скворцов В.А. Минеральный состав твердофазных частиц аэрозолей в городах Южного Прибайкалья // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 555–557.
3. 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.
4. Ковальская Г.А. Элементный состав атмосферных аэрозолей в массовых единицах как функция типов почвы, подвергшейся ветровой эрозии // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 506–510.
5. Zakharenko V.S. Photoadsorption and photocatalytic oxidation on the metal oxide. Components of tropospheric solid aerosols under the Earth's atmosphere condition // Catalysis Today. 1997. V. 39. N 3. P. 243–249.
6. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
7. Захаренко В.С., Черкашин А.Е., Кейер Н.П. Спектральные зависимости фотоадсорбции кислорода и фотокаталитического окисления окиси углерода на окиси цинка // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 3. С. 628–631.
8. Черкашин А.Е., Володин А.М., Коцеев С.В., Захаренко В.С. Энергетическое строение, фотоадсорбционные и фотокаталитические свойства окислов металлов в реакции окисления окиси углерода // 5-й Советско-японский семинар по катализу: Сб. статей. Ташкент: Изд-во ФАН, 1979. С. 12–19.
9. Захаренко В.С., Черкашин А.Е. Исследование процессов, происходящих на поверхности двуокиси олова при воздействии квантов видимой области спектра // 2-е Всесоюз. совещание «Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы». Кемерово: Изд-во Кем. гос. ун-та, 1979. С. 70–71.
10. Физико-химические свойства окислов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 471 с.
11. Bretshneider B., Kurfurst I. Air Pollution Control Technology. Amsterdam: Elsevier, 1987. 340 p.

12. Куценогий К.П., Самсонов Ю.Н., Чуркина Т.В., Иванов А.В., Иванов В.А. Содержание микроэлементов в аэрозольной эмиссии при пожарах в бореальных лесах Центральной Сибири // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 5–6. С. 461–465.
13. Захаренко В.С., Черкашин А.Е., Кейер Н.П., Кошечев С.В. Спектральная зависимость фотоадсорбции кислорода и фотокаталитического окисления окиси углерода на окиси цинка и ее твердых растворах с окисью лития и окисью алюминия // Кинет. и катал. 1975. Т. 16. № 1. С. 182–189.
14. Захаренко В.С., Пармон В.Н., Замараев К.И. Фотоадсорбционные и фотокаталитические процессы, влияющие на состав атмосферы Земли. 1. Необратимая фотоадсорбция фреона 134a на оксиде магния в условиях, близких к атмосферным // Кинет. и катал. 1997. Т. 38. № 1. С. 140–147.
15. Пармон В.Н., Захаренко В.С. Фотокатализ и фотоадсорбция в земной атмосфере // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 3. С. 461–483.
16. Emeline A.V., Lobintseva E.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Spectral dependencies of the quantum yield of photochemical processes on the surface of wide-band-gap metal oxides. 2. Gas/solid system involving scandia particles // J. Phys. Chem. B. 1999. V. 103. N 8. 1325–1331.

*V.S. Zakharenko, A.N. Moseichuk. Photoinduced heterogenous processes on phase chemical components of solid tropospheric aerosol particles.*

Photoinduced process over some metal oxides ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  и  $\text{MoO}_3$ ) are investigated. These metal oxides can be the phase chemical components of solid tropospheric aerosols. Quantum yields and spectral dependences of quantum yields of photoadsorption and photocatalytic oxidation in the spectral region including the tropospheric solar radiation are determined.