

Состав и свойства поверхности микрочастиц аэрозоля из непористого оксида цинка в условиях окружающего воздуха

В.С. Захаренко¹, Е.Б. Дайбова^{2*}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5
²Сибирский Институт сельского хозяйства и торфа
634050, г. Томск, ул. Гагарина 3

Поступила в редакцию 19.01.2018 г.

Исследованы адсорбционные и фотосорбционные свойства частиц осажденного аэрозоля из плазмотронного оксида цинка в условиях окружающего воздуха. Проведен анализ состава поверхностного слоя, который адсорбирован на частицах оксида цинка. Изучены кинетические закономерности темновых и фото-стимулированных процессов. Определены квантовый выход и спектральная зависимость квантового выхода фотоадсорбции оксида азота.

Ключевые слова: осажденный аэрозоль, плазмотронный ZnO, состав поверхности, фотодесорбция, фотоадсорбция NO, квантовый выход, поверхностное поглощение; precipitated aerosol, plasmotronic ZnO, surface composition, photodesorption, NO photoadsorption, quantum yield, surface absorption.

Введение

Оксид цинка по химическим свойствам более активен, чем широко распространенные в литосфере оксиды кремния и алюминия и менее распространенный оксид титана. Последние используются в основном в качестве носителей для активного компонента катализаторов, в то время как ZnO сам является катализатором химических процессов [1]. В виде кристаллов минерала цинкита, окрашенного из-за примесей металлов, оксид цинка присутствует в литосфере в небольших количествах [2]. Хранение порошкообразного оксида цинка на воздухе приводит к формированию на его поверхности адсорбированного слоя, состав которого определяется составом газовой фазы воздуха и адсорбционной способностью поверхности частиц оксида цинка к этим газам.

После контакта с воздухом часто проводят дополнительную высокотемпературную обработку порошка ZnO, которая не только удаляет часть адсорбированного слоя, но и изменяет приповерхностный слой решетки ZnO. Если очистку поверхности после контакта с атмосферой не проводить, то состояние адсорбированного слоя может существенно влиять на экспериментальные результаты. Поэтому возникает необходимость контроля за состоянием адсорбированного слоя, особенно в тех случаях, когда удельная поверхность порошкообразного образца велика (десятки и сотни м²/г).

Известно, что ZnO обладает фотокаталитической активностью [3], что на практике используется для создания самоочищающихся поверхностей для защиты памятников архитектуры, бактерицидных покрытий для стен и потолков в больницах и т.п. [4].

В данной работе исследован осажденный аэрозоль из микрочастиц непористого ZnO с целью определения физико-химических свойств и состава адсорбированного слоя после контакта аэрозоля с окружающим воздухом.

Методика эксперимента

В работе использовали аэрозоль из частиц ZnO с удельной поверхностью 10 м²/г, получаемый окислением частиц цинка в плазмотроне, предоставленном Институтом теоретической и прикладной механики СО РАН.

Для экспериментов готовили водную суспензию ZnO, которую наносили на внутреннюю стенку цилиндрического кварцевого реактора. После сушки при комнатной температуре на воздухе реактор с образцом припаивали к высоковакуумной установке.

Количество и состав газов в реакционном объеме определяли как манометром Пирани, так и путем отбора части газа через вентиль-натекатель с последующим анализом с помощью масс-спектрометра, собранного на основе измерителя парциальных давлений АПДМ-1.

В необходимых случаях контроль состава газовых смесей (во время и после темновой и фотодесорбции газов) в реакционном объеме проводили

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

с помощью конденсационного анализа. При этом регистрировали величину и время выхода пиков на кривой зависимости давления в измерительном объеме от времени. Пики появлялись во время размораживания газов, сконденсированных при температуре жидкого азота, при увеличении температуры от температуры жидкого азота до комнатной. Конденсационный анализ сопровождали масс-спектрометрическим анализом для идентификации пиков размораживания. Масс-спектрометр при этом находился или в режиме сканирования нескольких масс, или в режиме детектирования предполагаемой массы.

Облучение поверхности микрочастиц ZnO проводили как видимым, так и ультрафиолетовым светом (УФС). Для УФ-облучения использовали осветитель для люминесцентных микроскопов ОСЛ-1 с ртутной лампой ДРШ-250, тепловым водяным фильтром и фильтром УФС. Суммарная плотность потока излучения на передней стенке реактора, измеренная термостолбиком РТН-20С, составляла для фильтра УФС $\sim 1 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ (спектр пропускания фильтра приведен в работе [5]). Для облучения видимым светом использовали интерференционные светофильтры на ртутные линии.

Результаты и обсуждение

В ходе описываемых экспериментов пары воды всегда присутствовали в реакторе, поэтому при соединении реакторного и измерительного объемов пары воды задерживали в объеме реактора ловушкой с охлаждающей смесью (этиловый спирт, охлажденный до температуры 173 К).

Десорбция в отсутствие освещения

После припаивания реактора с осажденным аэрозолем и вакуумирования объема реактора (V_r) с образцом ZnO регистрировали увеличение давления в замкнутом реакционном объеме V_{react} , включающем объемы V_r и V_m (объем манометра Пирани). Основным соединением в газовой фазе был CO_2 . Кинетика темновой десорбции CO_2 приведена на рис. 1 (кривая 1).

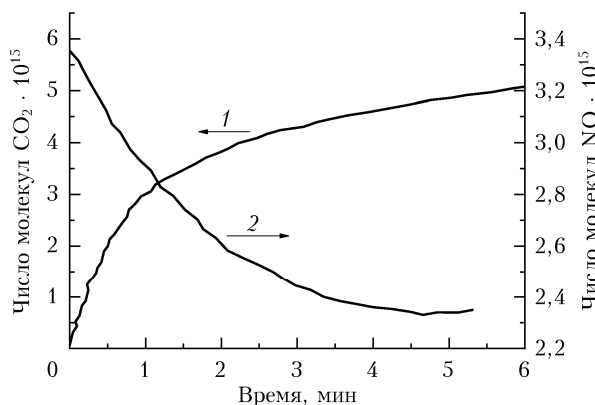


Рис. 1. Кинетика темновой десорбции с поверхности осажденного аэрозоля из ZnO: 1 — десорбция CO_2 ; 2 — десорбция NO после его фотоадсорбции и выключения освещения поверхности через фильтр УФС

В начальный период времени откачки реактора с аэрозолем при температуре жидкого азота в ловушке объемом V_m регистрировали темновую десорбцию CO_2 и небольшого количества O_2 (в соотношении 20:1).

После удаления слабоадсорбированного кислорода с поверхности частиц аэрозоля продукты темновой десорбции с поверхности частиц осажденного аэрозоля накапливались в объеме V_r в течение ~ 100 ч. Перепуск содержимого объема V_r через ловушку с охлаждающей смесью в объем V_m увеличивал давление в объеме V_{react} до $3,6 \cdot 10^{-1}$ торр ($\sim 10\%$ монослоя поверхности образца аэрозоля). Согласно результатам масс-спектрометрического и конденсационного анализов преобладающим продуктом десорбции был CO_2 .

При температуре жидкого азота в ловушке объемом V_m давление уменьшалось до $2,4 \cdot 10^{-2}$ торр ($\sim 0,1\%$ монослоя поверхности образца). По данным масс-спектрометрического анализа, монооксиды углерода и азота были основными соединениями в газовой фазе.

Таким образом, в состав адсорбированного слоя исследованных образцов оксида цинка входят в основном вода и CO_2 , высокое содержание которых обусловлено их наличием в атмосфере [6] и высокой адсорбционной способностью поверхности ZnO по отношению к этим молекулам. Присутствие двух других газов (CO и NO) на поверхности исследованных образцов мало. Наблюдается также темновая десорбция небольшого количества слабосвязанного адсорбированного при хранении на воздухе атмосферного кислорода.

Присутствие CO и CO_2 , а также NO и кислорода в составе адсорбированного слоя может быть связано с их адсорбцией из окружающего воздуха в результате длительного контакта оксида цинка с атмосферой, содержащей эти газы. Согласно литературным данным поверхность оксида цинка способна адсорбировать CO_2 и CO [7], NO [8] и O_2 [9].

Темновая адсорбция фреона 22 и N_2O на поверхности частиц осажденного аэрозоля из ZnO в наших экспериментах не наблюдалась.

Аэрозоль под действием освещения

Освещение аэрозоля из ZnO при комнатной температуре с использованием фильтра УФС приводит к фотодесорбции с его поверхности в основном CO_2 (как и при темновой десорбции с поверхности частиц) со скоростью $2,6 \cdot 10^{14}$ мол. $\cdot \text{с}^{-1}$. Кинетика фотодесорбции CO_2 приведена на рис. 2 (кривая 1).

Как и для осажденного аэрозоля из плазмотронного непористого диоксида титана [10], фотодесорбция CO_2 с поверхности частиц аэрозоля из оксида цинка наблюдается при облучении квантов с энергией, большей ширины запрещенной зоны.

При вымораживании CO_2 ловушкой, охлаждаемой жидким азотом, во время освещения наблюдается выделение в газовую фазу реакционного объема (V_{react}) оксидов азота и углерода в приблизительно равном соотношении.

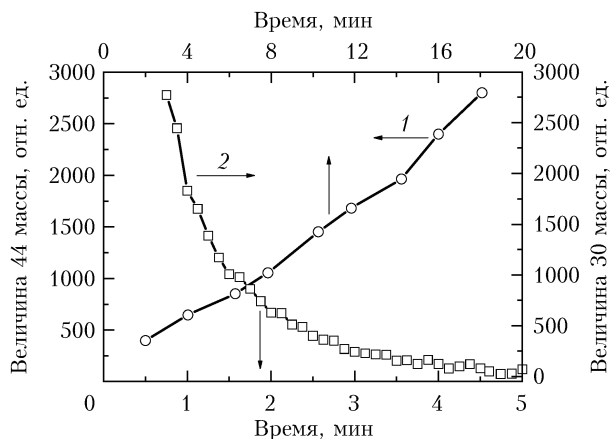


Рис. 2. Кинетика фотодесорбции CO_2 (1) и фотоадсорбции NO (2) для осажденного аэрозоля из ZnO

После накопления невымерзающих при температуре жидкого азота продуктов темновой десорбции в реакционном объеме ($V_r + V_m$) до давления $\sim 6 \cdot 10^{-3}$ торр освещение полным светом осветителя ОСЛ-1 через УФС-фильтр приводит к уменьшению давления в V_{react} (фотоадсорбция). Согласно результатам масс-спектрометрического анализа из смеси адсорбируется NO с начальной скоростью $1,3 \cdot 10^{15}$ мол. \cdot с^{-1} .

На рис. 2 (кривая 2) приведена кинетика изменения величины пика 30 массы (NO) во время освещения поверхности осажденного аэрозоля из оксида цинка. Величина пика массы в спектре определялась как площадь пика соответствующей массы согласно программе обработки масс-спектра. Кинетика десорбции NO после выключения освещения, регистрируемая манометром Пирани, приведена на рис. 1 (кривая 2).

Кинетика фотоадсорбции NO отличается от кинетики фотодесорбции CO_2 , так как последняя может быть связана с кинетикой реакции фотокаталитического окисления поверхностных углеродсодержащих соединений (например, CO) решеточным кислородом оксида цинка [11, 12].

Для ZnO приведены спектральная зависимость квантового выхода фотоадсорбции азота (рис. 3, кривая 1), а также спектр поглощения ZnO , регистрируемый относительно порошкообразного MgO (рис. 3, кривая 2).

Фотоадсорбция NO , как и фотоадсорбция другого электронно-акцепторного газа — кислорода, наблюдается при освещении квантами, соответствующими видимой области солнечного спектра. Согласно спектрам поглощения и действия (см. рис. 3) фотоадсорбция NO максимальна, когда энергия квантов меньше ширины запрещенной зоны ZnO , как и фотоадсорбция кислорода на ZnO [11, 13].

В работе [14] на оксиде цинка наблюдалась поверхностная проводимость при освещении квантами видимой области спектра, связанная с переносом электронов с поверхностного уровня в запрещенной зоне в зону проводимости. В свою очередь, после образования «свободного» подвижного электрона в зоне проводимости ZnO и его захвата на свобод-

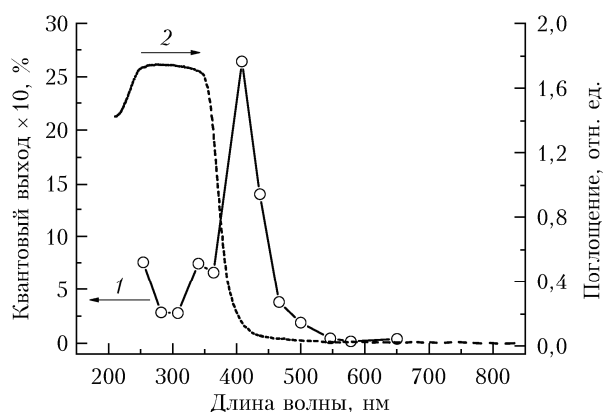


Рис. 3. Спектральные зависимости для осажденного аэрозоля из ZnO : 1 — квантовый выход фотоадсорбции NO ; 2 — поглощение аэрозоля, измеренное относительно MgO , использованного в качестве стандарта отражения

ный поверхностный уровень он становится центром адсорбции электронно-акцепторных молекул. В нашем случае — NO . В наиболее исследованном случае, когда электронно-акцепторной молекулой является кислород, методом электронного парамагнитного резонанса регистрируется образование адсорбированного на ZnO кислорода в форме O_2^- [15].

Заключение

В присутствии адсорбированной воды и паров воды в газовой фазе исследован состав адсорбированного слоя поверхности микрочастиц осажденного аэрозоля из ZnO , полученного окислением частиц цинка в плазматроне. Кроме воды, адсорбированный слой содержит CO_2 , CO , NO и малое количество слабосвязанного кислорода.

Под действием излучения с поверхности десорбируется CO_2 . Кроме того, некоторое его количество образуется в результате протекания фотокаталитической реакции окисления, предположительно, углеродсодержащих соединений, поверхностным решеточным кислородом оксида цинка. Вдобавок наблюдается адсорбция NO при облучении светом солнечного спектра, приводящая к очистке окружающего воздуха.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0016).

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 303 с.
2. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
3. Ong Ch.B., Ng L.J., Mohammad A.W. A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications // Renew. Sust. Energ. Rev. 2018. V. 81, N 4. P. 536–551.
4. Qi K., Cheng B., Yu J., Ho W. Review on the improvement of the photocatalytic and antibacterial activities of ZnO // J. Alloys Compd. 2017. V. 727. P. 792–820.
5. 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.
6. Бримблум П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.

7. *Woll Ch.* The chemistry and physics of zinc oxide surfaces // *Prog. Surf. Sci.* 2007. V. 82, N 1. P. 55–150.
8. *Breedon M., Spencer M.J.S., Yarovsky I.* Adsorption of NO and NO₂ on the ZnO (2110) surface: A DFT study // *Surf. Sci.* 2009. V. 603, iss. 24. P. 3389–3394.
9. *Gopel W.* Oxygen interaction of stoichiometric and non-stoichiometric ZnO prismatic surfaces // *Surf. Sci.* 1977. V. 62, iss. 1. P. 165–182.
10. *Zakharenko V.S., Lyulyukin M.N., Kozlov D.V.* Composition of surface adsorbed layer of TiO₂ stored in ambient air // *Catal. Sustain. Energy.* 2017. N 4. P. 25–30.
11. *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. 628–632.
12. *Zakharenko V.S.* Photoadsorption and photocatalytic oxidation on the metal oxides components of tropospheric solid aerosols under the Earth's atmosphere conditions // *Catal. Today.* 1997. V. 39, N 3. P. 243–249.
13. *Солоницын Ю.П.* Фотоадсорбция O₂ на ZnO. Спектральная и температурная зависимости скорости фотоадсорбции // *Журн. физ. химии.* 1962. Т. 36, № 4. С. 863–866.
14. *Luth H.* Surface state spectroscopy on zinc oxide crystals by means of modulated photoconductivity measurements // *Surf. Sci.* 1973. V. 37, iss. 1. P. 90–99.
15. *Андреев М.С., Прудников И.М.* Спектральное исследование фотосорбции O₂ и CH₄ и фотоиндуцированных сигналов ЭПР на ZnO // *Кинетика и катализ.* 1974. Т. 15, № 3. С. 715–721.

V.S. Zakharenko, E.B. Daybova. Composition and properties of the surface of aerosol microparticles produced from nonporosity zinc oxide in ambient air.

The adsorption and photosorption properties of plasmatronic ZnO particles under ambient air are investigated. The composition analysis of surface layer adsorbed on microparticles is carried out. The kinetics of desorption and adsorption processes on microparticle surfaces under darkness and illumination are studied. The quantum yield and spectral dependency of quantum yield of NO photoadsorption are determined.