

Фотохимическая активность осажденного аэрозоля, полученного из кристалла минерала периклаза (MgO) 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

²Томский государственный университет
634050, г. Томск, просп. Ленина, 36

Поступила в редакцию 19.01.2011 г.

Исследованы адсорбционные и фотосорбционные свойства частиц аэрозоля, полученных размолом (диспергированием) кристалла минерала периклаза (MgO) в условиях окружающего воздуха. Проведен анализ состава адсорбированного поверхностного слоя частиц оксида магния, формируемого в процессе размола кристалла. Изучены кинетические закономерности темновой и фотоадсорбции кислорода и оксида углерода, в том числе и меченного изотопом ¹³CO. Определены квантовые выходы и спектральные зависимости квантовых выходов фотоадсорбции. Проведено сравнение фотосорбционных свойств используемых нами образцов и препаратов оксида магния, получаемых традиционными методами.

Ключевые слова: тропосферная фотохимия, адсорбция, фотоадсорбция, аэрозоль, минерал периклаз (MgO); tropospheric photochemistry, adsorption, photoadsorption, aerosol, mineral periklase (MgO).

Введение

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 [1, 2].

Часть аэрозоля тропосферы формировалась в результате длительного разрушения (диспергирования) кристаллов минералов земной коры. Так, предшественником частиц MgO являлось кристаллическое вещество минерала периклаза, образованного при термической диссоциации доломитовых известняков (MgCa(CO₃)₂) [3].

В настоящей статье исследованы адсорбционные и фотоадсорбционные свойства частиц аэрозоля, полученных размолом кристалла минерала периклаза (MgO) в условиях окружающего воздуха.

Методика эксперимента

Порошкообразный образец оксида магния с удельной поверхностью ~2 м²/г получали из кристалла минерала периклаза (MgO), предоставленного Минералогическим музеем Института геологии и минералогии СО РАН. Кристалл размалывали в корундовой ступке на воздухе при комнатной

температуре. Частицы оксида магния из кристалла имели совершенную кристаллическую структуру галита (NaCl), формируемую в условиях роста кристалла, и плоскости поверхности, в основном, соответствующие плоскости спайности {001} кристалла [3]. Наиболее устойчивой плоскостью поверхности оксида магния является грань (001) кристалла [4].

Далее готовили суспензию порошка в дистиллированной воде и наносили на внутреннюю стенку цилиндрического кварцевого реактора. Затем слой адсорбента сушили на воздухе, и реактор припаивали к высоковакуумной установке, содержащей систему напуска различных газов и масс-спектрометр.

Методики определения концентрации и состава газов в реакционных смесях, а также методики расчета квантовых выходов и спектральных зависимостей квантовых выходов приведены в работах [1, 2].

Результаты и обсуждение

Состав адсорбированного слоя MgO

При размоле кристалла монокристаллическая поверхность (100) частиц порошкообразного оксида магния не подвергается реконструкции. Поверхность MgO (100) стабильна даже при прогревах при высокой температуре, согласно результатам работы [5], в отличие от поверхности TiO₂ (110), изменяющейся при комнатной температуре до ста-

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

бильной структуры поверхности (2×1), отличающейся от структуры диоксида титана в объеме кристалла [6]. Основными дефектами скола кристалла на поверхности MgO (100) являются ступеньки и края граней, в то время как количество кислородных вакансий мало и может быть увеличено, например, бомбардировкой электронами [7].

Образующаяся поверхность MgO (100) адсорбирует при комнатной температуре в темноте молекулы газов, содержащихся в атмосфере воздуха, согласно парциальному давлению и адсорбционной способности поверхности оксида магния для этих газов.

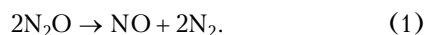
Скорость газовой выделенной с поверхности оксида магния (общая поверхность образца в реакторе $\sim 2 \text{ м}^2$) в замкнутый реакционный объем V_{rate} , включающий объем реактора V_{rect} и измерительный объем $V_{\text{мент}}$, равнялась $3 \cdot 10^{11}$ молек./с. При давлении V_{rate} $6 \cdot 10^{-5}$ торр газовая смесь по данным масс-спектрометрического анализа состояла из смеси оксида азота и молекулярного азота 1:40, в то время как после накопления продуктов газовой выделенной до давления $1,2 \cdot 10^{-4}$ торр соотношение изменяется до 1:1,5 и при давлении 10^{-3} торр — до 1:1,3.

Вышеприведенные результаты были получены в условиях, когда в V_{rect} находилась ловушка с охлаждающей смесью ($T = 173 \text{ К}$). Это позволяло исключить попадание паров воды в $V_{\text{мент}}$. При этом в объем $V_{\text{мент}}$ помещали ловушку с жидким азотом ($T = 77 \text{ К}$) для удаления CO_2 из газовой фазы.

Другие газы, кроме NO и N_2 , не вымерзающие при температуре жидкого азота ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$), в продуктах газовой выделенной с поверхности оксида магния не регистрировались.

При размораживании ловушки с жидким азотом в предварительно откачанном объеме $V_{\text{мент}}$ давление возрастало до $2,5 \cdot 10^{-1}$ торр. По данным конденсационного и масс-спектрометрического анализа, в газовой фазе присутствовал диоксид углерода. Это соответствует покрытию CO_2 , равному 4% монослоя поверхности образца MgO, в отличие от покрытия обратимо адсорбированными молекулами CO и $\text{N}_2 \sim 0,01\%$ монослоя поверхности.

В работе [1] предполагалось, что оксид азота (II) образуется в значительном количестве при размоле кристалла TiO_2 на воздухе из-за окисления молекулярного азота на центрах, образованных при разрыве связей металл-кислород пространственной решетки диоксида титана. Известно также образование NO по реакции разложения N_2O на электронно-донорном центре оксида магния [8, 9]:



В свою очередь N_2O адсорбируется из газовой фазы атмосферы во время приготовления образца ($0,25\text{--}0,35 \text{ млн}^{-1} \text{ N}_2\text{O}$ в составе незагрязненного воздуха [10]). Кроме того, возможно образование N_2O ($\text{N} = \text{N} = \text{O}$) при взаимодействии молекулярного азота с кислородом решетки оксида магния при разрушении кристалла (разрыв связи Mg — O).

На образцах оксида магния промышленного производства при комнатной температуре в темноте

выделения оксида азота и молекулярного азота не наблюдалось. В то же время N_2O на поверхности оксида магния присутствовала, так как наблюдалось ее выделение при нагревании или при освещении оксида магния [11]. Продукты разложения закиси азота [по реакции (1)] также регистрировались при этих воздействиях.

Таким образом, после размола кристалла оксида магния в темноте продолжается процесс релаксации поверхности с разложением закиси азота до оксида азота и молекулярного азота. При этом часть оксида азота остается адсорбированной на поверхности оксида магния (соотношение NO и N_2 изменяется от 1:40 до 1:1,3).

Темновая адсорбция

На порошкообразном оксиде магния, представляющем собой осажденный аэрозоль, полученный из монокристалла минерала периклаза, наблюдается темновая адсорбция кислорода. Кинетика адсорбции приведена на рис. 1 (кривые 1 и 2).

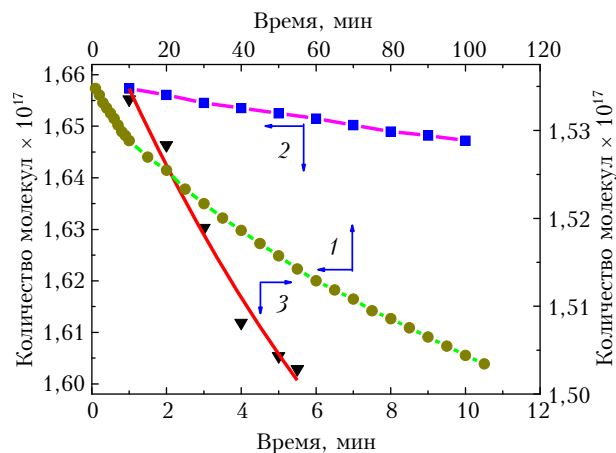


Рис. 1. Кинетика темновой адсорбции кислорода (1, 2) и фотоадсорбции кислорода (3) при освещении через интерференционный фильтр, пропускающий свет длиной волны около 365 нм, на порошкообразном образце, полученном из кристалла MgO

Кинетика характеризуется быстрой адсорбцией кислорода ($1,8 \cdot 10^{12}$ молек./с) в начальный период времени (до 10 мин) и затем медленной адсорбцией со скоростью, уменьшающейся до $6,3 \cdot 10^{11}$ молек./с. Покрытие адсорбированным кислородом превышало 0,05% монослоя поверхности MgO.

Фотосорбция

Край полосы собственного поглощения, определенный для кристалла оксида магния [12], находится при энергии 7,6 эВ ($\lambda = 160 \text{ нм}$), т.е. расположен в спектральной области вакуумного ультрафиолетового излучения.

Для оксида магния область длин волн излучения с $\lambda > 160 \text{ нм}$ соответствует области поверхностного поглощения [13], эффективность поглощения в которой значительна для образцов оксида магния с высокой удельной поверхностью (более $100 \text{ м}^2/\text{г}$). Поверхностное поглощение для высокодисперсных

образцов оксида магния начинается с длин волн примерно 300 нм [14].

Поверхностное поглощение оксида магния в работе [13] связывают с предполагаемым образованием поверхностной запрещенной зоны для высокодисперсных образцов. Однако более вероятно поглощение квантов излучения с энергией, меньшей ширины запрещенной зоны оксида, из-за переходов электронов из валентной зоны на поверхностный вакантный уровень в запрещенной зоне оксида. При этом в валентной зоне образуется свободная подвижная дырка, а электрон на поверхностном уровне может быть центром адсорбции. Другая возможность связана с переходами электрона с заполненного поверхностного или приповерхностного уровня в запрещенной зоне в зону проводимости оксида магния [15]. Высокая эффективность таких переходов обусловлена высокой плотностью состояний в валентной зоне и зоне проводимости оксида магния.

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

Для таких образцов оксида магния нами наблюдалась фотоадсорбция кислорода после насыщения в темноте поверхности оксида адсорбированным кислородом. Освещение поверхности оксида проводили через фильтр УФС (спектр пропускания фильтра УФС приведен, например, в [16]). При этом начальная скорость фотоадсорбции кислорода равнялась $9,8 \cdot 10^{13}$ молек./с, а скорость фотоадсорбции при освещении монохроматическим излучением с длиной волны около 365 нм достигала $1,2 \cdot 10^{13}$ молек./с. Кинетика фотоадсорбции для этой длины волны приведена на рис. 1 (кривая 3).

Освещение оксида магния через фильтр УФС в присутствии в газовой фазе смеси кислорода и оксида углерода приводит к фотоадсорбции кислорода до его полного расходования из смеси (рис. 2, кривая 1 для манометрических данных и кривая 2 для масс-спектрометрических данных).

После расходования кислорода становится заметной фотосорбция оксида углерода, кинетика которой приведена на рис. 3 (кривая 1). Там же изображена кинетика фотосорбции СО при освещении поверхности оксида магния через фильтр УФС после напуска «свежей» порции оксида углерода (рис. 3, кривая 2).

Спектральная зависимость квантового выхода фотоадсорбции кислорода при освещении квантами различных длин волн, выделяемых интерференционными фильтрами, приведена на рис. 4 (кривая 1).

Согласно приведенному спектру фотоадсорбция кислорода наблюдается в области длин волн излучения менее 300 нм, т.е. до края полосы поверхностного поглощения, в то время как фотоадсорбция кислорода на оксиде магния после длительных высокотемпературных кислородно-вакуум-

ных обработок наблюдалась только в полосе поверхностного поглощения высокодисперсных образцов оксида магния (рис. 4, кривая 2).

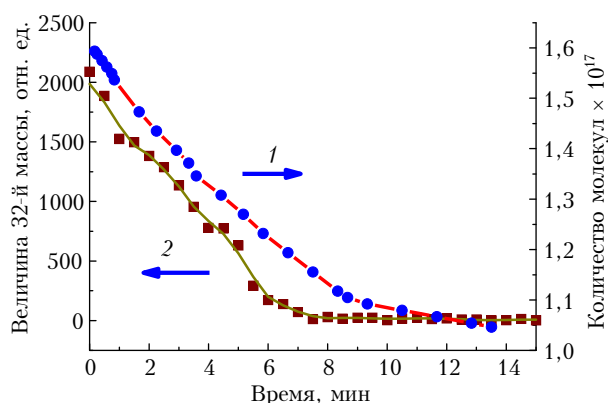


Рис. 2. Кинетика фотоадсорбции O_2 из смеси кислорода и оксида углерода на порошкообразном образце, полученном из кристалла MgO : 1 – манометрические и 2 – масс-спектрометрические (величина пика 32-й массы кислорода) данные

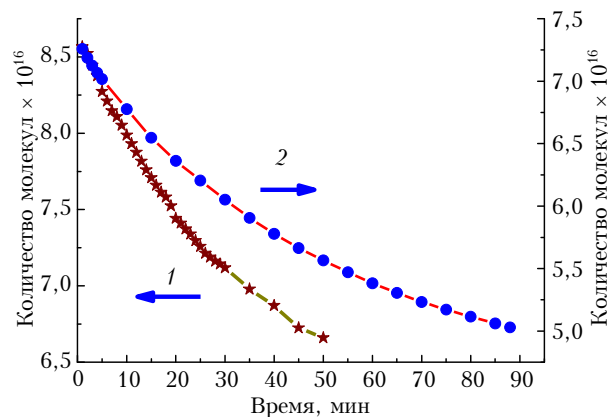


Рис. 3. Кинетика фотосорбции оксида углерода при освещении поверхности MgO через фильтр УФС: 1 – фотосорбция после расходования кислорода из смеси; 2 – фотосорбция после напуска «свежей» порции оксида углерода

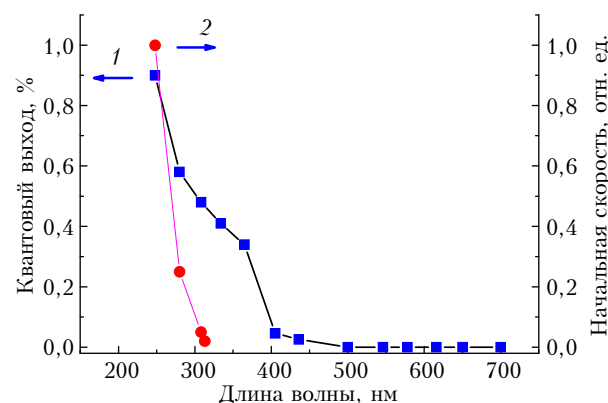
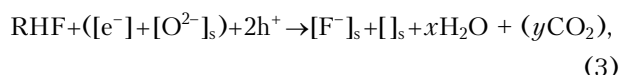
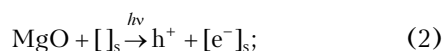


Рис. 4. Спектральные зависимости для образцов оксида магния: 1 – квантовый выход фотоадсорбции O_2 на MgO , полученном из кристалла минерала периклаза; 2 – начальные скорости фотоадсорбции O_2 на MgO промышленного приготовления (см. [17])

Поглощение квантов излучения оксидом магния приводит к образованию электроноакцепторного поверхностного центра, взаимодействующего с кислородом газовой фазы (образование адсорбированного кислорода в форме O_2^- [17, 18]). Электронный центр образуется или в результате переноса электрона из валентной зоны, или после захвата свободного подвижного фотоэлектрона из зоны проводимости на поверхностные вакантные уровни. Спектры действия этих процессов поглощения, вероятно, различны. Это проявляется при определении спектральной зависимости квантового выхода фотоадсорбции кислорода как двух областей в спектре действия ($\lambda = 400 \div 300$ нм и менее 300 нм).

При поглощении квантов излучения одновременно с электронными центрами образуются дырочные центры как свободные подвижные дырки или как локализованные на поверхности центры, электроны с которых перенесены в зону проводимости. Согласно данным работы [19] образование свободных подвижных дырок в валентной зоне оксида магния приводит к фотосорбции фреонов (RHF), т.е. к взаимодействию дырочных центров с электронодонорными молекулами (фреоны, оксид углерода) по реакции



где h^+ – свободная подвижная дырка в валентной зоне оксида; $[e^-]_s$ – электронный центр на поверхности в кислородной вакансии; $[]_s$ – поверхностный вакантный центр; $([e^-] + [O^{2-}]_s)$ – вакансия с электроном и решеточный кислород на поверхности; $[F^-]_s$ – атом фтора, замещающий поверхностный кислород решетки MgO.

Образование свободных подвижных дырок в объеме кристалла оксида магния при рентгеновском облучении, их захват объемными центрами и рекомбинация с испусканием квантов света описаны в работе [20].

При УФ-облучении результатом стабилизации (захвата) подвижной дырки на поверхности оксида магния при температуре 77 К является образование в кислороде сигнала в спектре ЭПР MgO [21]. Этот сигнал идентифицируется, согласно результатам работы [9], как проявление поверхностного комплекса $[O^- \cdot O_2]_s$. При УФ-облучении оксида магния в присутствии оксида углерода, по данным [17], появляется также сигнал поверхностного комплекса $[O^- \cdot CO]_s$, что также является результатом стабилизации подвижной дырки. Наблюдавшееся в [22, 23] фотовосстановление оксида магния в водороде и метане, вероятно, также является следствием взаимодействия подвижной дырки с водородом или метаном.

Определенная нами спектральная зависимость квантового выхода фотосорбции оксида углерода представлена на рис. 5 (кривая 1). Так как фотосорбция электронодонорного газа (CO) связана

взаимодействием с подвижной дыркой валентной зоны оксида магния, то поглощение квантов излучения в области максимума фотосорбционной активности в отношении CO должно приводить к переходам электрона из валентной зоны на вакантный уровень поверхности. Взаимодействие такого электрона с кислородом из газовой фазы приводит к фотоадсорбции кислорода, что и отражено на рис. 4 (кривая 1, область перегиба). Фотоадсорбции оксида углерода на оксиде магния промышленного приготовления также наблюдались в этой области спектра (рис. 5, кривая 2).

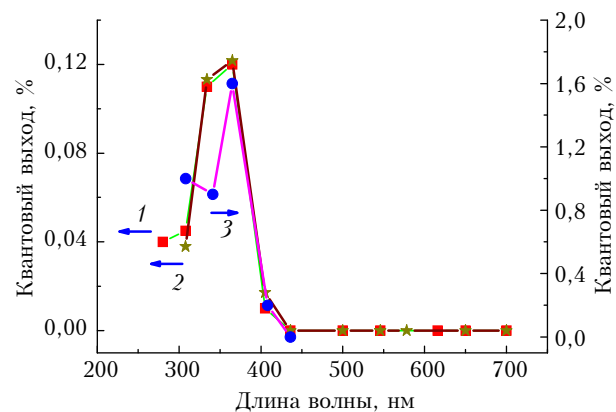


Рис. 5. Спектральные зависимости для образцов оксида магния: 1, 2 – квантовый выход фотосорбции CO на MgO, полученном из кристалла минерала периклаза, соответственно после расходования кислорода из смеси O_2 и CO (1) и после напуска «свежей» порции CO; 3 – квантовый выход фотосорбции CO на MgO промышленного получения (см. [24])

Во время фотосорбции оксида углерода не наблюдается выделение CO_2 в газовую фазу, которое могло быть зарегистрировано по выделению изотопа $^{13}CO_2$, так как нами использовался оксид углерода, обогащенный изотопом ^{13}C .

Облучение поверхности оксида магния квантами с длиной волны меньше 300 нм, вероятно, не приводит к эффективному образованию свободных подвижных дырок в валентной зоне оксида, и фотосорбция CO резко уменьшается. Однако эффективность фотосорбции кислорода резко возрастает благодаря тому, что образующиеся подвижные фотоэлектроны в зоне проводимости оксида магния взаимодействуют с кислородом из газовой фазы, связывая его на поверхности оксида.

Заключение

Химические (фотохимические) свойства поверхности частиц осажденного аэрозоля из оксида магния, полученного размолотом природного кристалла периклаза, имеют некоторые отличия от свойств оксида магния, получаемого традиционными способами. Так, после размола кристалла оксида магния в темноте продолжается процесс релаксации поверхности с разложением закиси азота до оксида азота и молекулярного азота. Кроме того, красная граница спектральной зависимости квантового выхода фотоадсорбции кислорода для оксида магния

из кристалла периклаза на 100 нм смещена в длинноволновую сторону видимого спектра в отличие от оксида магния промышленного производства.

Предполагается, что различие в спектрах действия фотоадсорбции кислорода и оксида углерода связано с различием в процессах поглощения квантов излучения. В случае фотоадсорбции кислорода поглощение приводит к переносу электрона с поверхности оксида магния в зону проводимости, а в случае фотоадсорбции оксида углерода — к переносу электрона из валентной зоны на поверхность.

1. *Захаренко В.С., Филлимонов А.П.* Фотохимические свойства порошкообразного диоксида титана, полученного из монокристалла рутила в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 6. С. 611–614.
2. *Захаренко В.С., Дайбова Е.Б.* Фотокаталитические свойства осажденного окисно-титанового аэрозоля, получаемого из кристалла рутила в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосф. и океана. 2010. Т. 23, № 6. С. 515–518.
3. *Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
4. *Suarez M.F., Compton R.G.* Dissolution of magnesium oxide in aqueous acid: an atomic force microscopy study // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102, N 37. P. 7156–7162.
5. *Gajdardziska-Josifovska M., Crozier P.A., McCartney M.R., Cowley J.M.* Ca segregation and step modifications on cleaved and annealed MgO (100) surfaces // Surface Sci. 1993. V. 284, N 1–2. P. 186–199.
6. *Cocks I.D., Guo Q., Williams E.M.* ESDIAD (electron stimulated desorption ion angular distribution) studies of the structure of TiO₂ (110) (1 × 1) and (1 × 2) surfaces and interfaces in conjunction with LEED and STM // Surface Sci. 1997. V. 390, N 1–3. P. 119–125.
7. *Freund H.-J.* Models for oxidation catalysts: Characterization and reaction at the atomic level // Catal. Today. 2006. V. 117, N 1–3. P. 6–14.
8. *Лисаченко А.А., Вилесов Ф.И.* Фотокаталитические свойства окислов в области несобственного поглощения // Успехи фотоники. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1974. № 4. С. 18–34.
9. *Володин А.М.* Исследование методом ЭПР механизма образования центров на поверхности MgO в присутствии молекул N₂O и O₂ // Ж. хим. физ. 1992. Т. 11, № 8. С. 1054–1063.
10. *Бримблкумб П.* Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
11. *Захаренко В.С., Пармон В.Н.* О составе адсорбированного слоя поверхности оксида магния в условиях воздействия атмосферы воздуха // Ж. физ. химии. 1999. Т. 73, № 1. С. 124–129.
12. *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.
13. *Tench A.J., Pott G.T.* Surface states in some alkaline earth oxides // Chem. Phys. Lett. 1974. V. 26, N 4. P. 590–592.
14. *Coluccia S., Deane A.M., Tench A.J.* Photoluminescence spectra of surface states in alkaline earth oxides // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1978. V. 74, N 6. P. 2913–2922.
15. *Ржанов А.В.* Электронные процессы на поверхности полупроводников. М.: Наука, 1971. 480 с.
16. *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.
17. *Volodin A.M., Bolshov V.A., Konovalova T.A.* Photo-stimulated formation of radicals on oxide surfaces // Mol. Eng. 1994. V. 4, N 1. P. 201–226.
18. *Garrone E., Zecchina A., Stone F.S.* Anionic intermediates in surface processes leading to O₂⁻ formation on magnesium oxide // J. Catalysis. 1980. V. 62, N 2. P. 396–400.
19. *Zakharenko V.S.* Photoinduced heterogeneous processes on phase chemical components of solid tropospheric aerosols // Topics in Catal. 2005. V. 35, N 3–4. P. 231–236.
20. *Кярнер Т.Н., Сорокин Е.А.* Дырочные центры в MgO при фотостимулированной люминесценции и электронной эмиссии // Физ. твердого тела. 1978. Т. 20, № 9. С. 2696–2699.
21. *Прудников И.М., Солоницын Ю.П.* Сравнительное исследование фотосорбции кислорода и фотоиндуцированных сигналов ЭПР на MgO и γ-Al₂O₃ // Кинет. и катал. 1972. Т. 13, № 2. С. 426–430.
22. *Ben Taarit Y., Vedrine J.C., Naccache C., Montgolfier Ph.* Coadsorption of CO₂ and O₂ on MgO. Experimental and theoretical investigation // J. Phys. Chem. 1977. V. 67, N 6. P. 2880–2886.
23. *Goto A., Aika K.* Surface species produced by the reaction between methane and oxygen radical anion O⁻ on MgO at 298 K // Bull. Chem. Soc. Japan. 1998. V. 71, N 1. P. 95–98.
24. *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.

V.S. Zakharenko, E.B. Daybova. Photochemical activity of the adsorbed aerosol, produced from periclase (MgO) crystal under ambient air.

The adsorption and photoadsorption properties of aerosol particles, produced by grinding of periclase crystal (MgO) under ambient air, were studied. The composition analysis of adsorption surface layer formed by grinding of crystal is carried out. The kinetics of dark and photo adsorption of oxygen and carbon monoxide including ¹³C¹⁸O were considered. The quantum yield quantities and spectral dependencies of photoadsorption were determined. The comparison of photoadsorption properties of samples used in this work and magnesium oxide powders produced by traditional ways, was realized.