

Фотохимические свойства порошкообразного диоксида титана, полученного из монокристалла рутила в условиях окружающего воздуха

В.С. Захаренко¹, А.П. Филимонов^{2*}

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

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

Поступила в редакцию 2.02.2009 г.

Показано, что под действием солнечного тропосферного излучения фотохимическая активность диоксида титана, полученного из монокристалла рутила, существенно выше фотохимической активности диоксида титана, полученного традиционным способом.

Определены величины и спектральные зависимости квантового выхода фотоадсорбции кислорода и фотодесорбции диоксида углерода для диоксида титана, полученного из монокристалла. Предложен механизм резкого увеличения фотоадсорбционной активности диоксида титана в полосе поверхностного поглощения оксида.

Ключевые слова: тропосферная фотохимия, аэрозоль микрокристаллов TiO₂, фотоадсорбция.

Введение

Образование большей части твердых частиц атмосферного аэрозоля происходило в результате диспергирования различных минералов литосферы в течение длительного времени в условиях тропосферы [1]. Таким образом, частицы аэрозоля представляют собой микрокристаллы с достаточно совершенной кристаллической структурой в отличие от частиц порошкообразных адсорбентов (фотоадсорбентов) и катализаторов (фотокатализаторов), получаемых в лаборатории и промышленности. Можно ожидать, что порошкообразные образцы, полученные из природных кристаллов минералов, будут иметь и отличные от искусственно получаемых препаратов свойства.

Согласно литературным данным механизм протекания фотокаталитических реакций на полупроводниковых оксидах металлов [2] и фотосорбционных процессов на оксидах-изоляторах [3] включает стадию транспорта полученных при освещении подвижных электронов и дырок к поверхности. Следовательно, вероятность того, что свободные носители достигнут поверхности и изменят реакционную способность поверхностных атомов решетки или адсорбированных атомов и молекул, зависит от условий транспорта носителей в зонах. При малых размерах микрокристаллических частиц (высокодисперсные оксиды-изоляторы γ -Al₂O₃ и SiO₂ с удельной поверхностью 150 и 300 м²/г соответственно) зоны

(валентная зона и зона проводимости) не образуются и фотосорбционная активность в отношении галогенуглеводородов не наблюдается [3].

Значительная часть континентального аэрозоля тропосферы состоит в основном из хорошо окристаллизованных микрочастиц силикатов и кварца. В этом случае в отношении галогенуглеводородов наблюдается фотосорбционная активность. Как показывают данные [4–6], на частицах прибрежного песка или песка пустынь действительно происходят эффективные фотоиндуцированные процессы, в которых участвуют органические соединения, в том числе галогенорганические.

Для имитации условий получения хорошо окристаллизованных частиц в аэрозоле тропосферы порошкообразный диоксид титана получали измельчением кристалла диоксида титана на воздухе. В данной статье рассматриваются фотохимические свойства дисперсных порошков диоксида титана, полученных из монокристалла.

Методика эксперимента

Монокристалл TiO₂ кристаллической структуры рутил, полученный методом Чохральского, раскальвали и растирали в корундовой ступке. Удельная поверхность порошка равнялась 1,6 м²/г.

Рентгеновский дифракционный спектр полученного порошкообразного образца регистрировали с помощью дифрактометра HZG-4С с использованием CuK_α-излучения. Образец диоксида титана, согласно результатам рентгенофазового анализа,

* Валерий Семенович Захаренко (zakh@catalysis.nsk.su);
Алексей Петрович Филимонов (edaibova@mail.tsu.ru).

соответствовал диоксиду титана кристаллической структуры рутил.

Диоксид титана наносили в виде водной суспензии на внутреннюю стенку цилиндрического кварцевого реактора и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение недели.

После припаивания к высоковакуумной установке реактор с образцом откачивали при комнатной температуре для удаления адсорбированного CO_2 . Откачку реактора проводили через ловушку с охлаждающей смесью, чтобы вода всегда присутствовала в газовой фазе объема реактора и на поверхности оксида.

Количество молекул O_2 , N_2O , NO , CO_2 , галогенсодержащих углеводородов и продуктов их взаимодействия с поверхностью TiO_2 определяли с помощью манометра Пирани и масс-спектрометра путем отбора газа из реакционного объема через вентиль-натекатель.

Для УФ-облучения оксидов использовали осветитель ОСЛ-1 с ртутной лампой ДРШ-250, с тепловым водяным фильтром и фильтром УФС (полоса пропускания от 270 до 390 нм). Суммарная плотность потока излучения, достигающая поверхности реактора и измеренная термостолбиком РТН-20С, составляла для этого фильтра $\sim 1 \text{ мВт/см}^2$. Для выделения монохроматического излучения применяли интерференционные фильтры.

Квантовый выход фотоадсорбции (фотоадсорбции) определяли как отношение количества фотосорбированных (фотоадсорбированных) молекул к количеству квантов света, прошедших через переднюю (прозрачную) стенку реактора.

Спектры диффузного отражения порошкообразного TiO_2 регистрировали на спектрофотометре SPECORD M-40.

Результаты и обсуждение

После откачки реактора через ловушку, охлаждаемую до 173 К, с поверхности TiO_2 выделялся в основном NO (в 4 раза больше, чем CO_2 при накоплении в объеме реактора). Проводимые нами ранее для других оксидов металлов, получаемых в лабораторных условиях или промышленным способом, измерения количества и состава газов, выделяющихся с поверхности оксидов в темноте, характеризуются десорбцией, в основном CO_2 . Так, с поверхности MgO диоксид углерода выделяется в количестве около 10% монослоя, а оксиды азота (преимущественно N_2O) — около 1% [7].

Можно предположить, 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. Возможно также образование NO по известной реакции разложения N_2O на электронно-донорном центре поверхности оксидов металлов [8, 9]. В последнем случае N_2O адсорбируется из воздуха, как и диоксид углерода.

На порошкообразном диоксиде титана, полученном из монокристалла кристаллической модификации рутил, наблюдается темновая адсорбция фреона-134а ($\text{CF}_3\text{—CH}_2\text{F}$) или фреона-22 ($\text{CHF}_2\text{—Cl}$), незначительная по величине (0,03% монослоя поверхности оксида при давлении в реакционном объеме $\sim 10^{-2}$ торр). Кинетики адсорбции этих газов приведены на рис. 1.

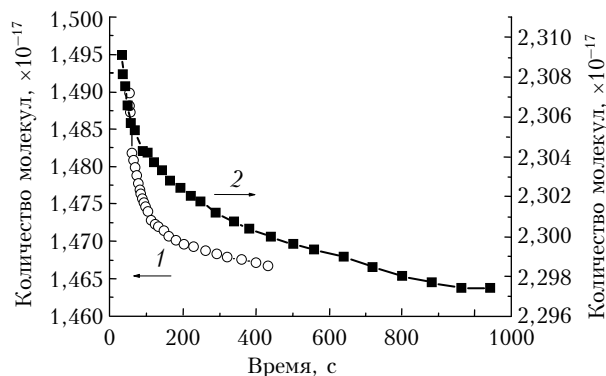


Рис. 1. Кинетика адсорбции фреона-134а (1) и фреона-22 (2) на порошкообразном образце, полученном из монокристалла TiO_2

При освещении поверхности диоксида титана через фильтр УФС в присутствии фреона-134а и фреона-22 (после насыщения темновой адсорбцией этих газов) наблюдается фотодесорбция диоксида углерода, в то время как фотоадсорбция фреонов имеет малую величину. Спектр пропускания фильтра УФС приведен, например, в [10].

На рис. 2 изображены кинетики фотодесорбции CO_2 в атмосфере фреона-134а и фреона-22.

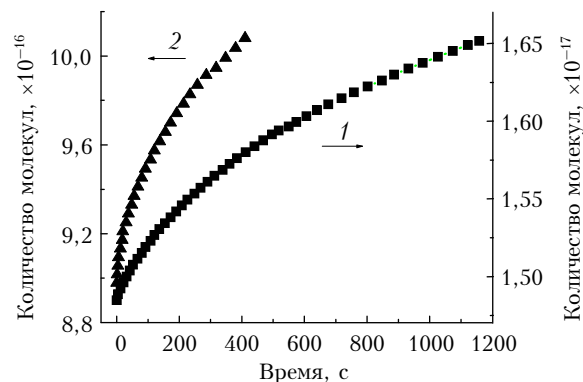


Рис. 2. Кинетика фотодесорбции CO_2 в присутствии фреона-134а (1) и фреона-22 (2) на порошкообразном образце, полученном из монокристалла TiO_2

Кинетики фотодесорбции характеризуются быстрой десорбцией диоксида углерода в начальный период времени освещения (до 3–5 мин) и затем медленной десорбцией с постоянной скоростью. В первом случае фотодесорбция, вероятно, связана с «классической» фотодесорбцией CO_2 при освещении поверхности квантами с энергией из полосы собственного поглощения TiO_2 [11]. Во втором — с фотокаталитической реакцией окисления кислородом самого

оксида адсорбированных углеродсодержащих соединений (например, оксида углерода из воздуха) с последующим восстановлением поверхности диоксида титана [12]. Во время этого процесса, согласно масс-спектрометрическим данным, величина пика 44 массы (CO_2) увеличивается в несколько раз (рис. 3, кривая 1).

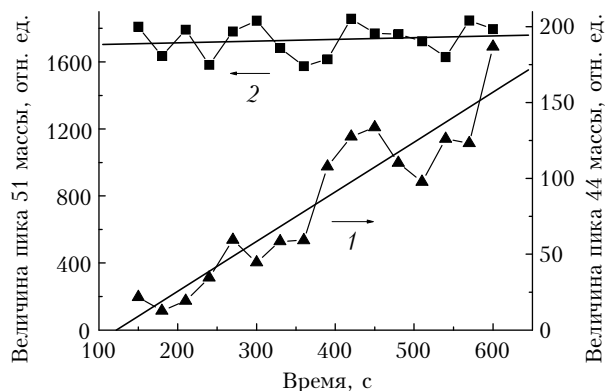


Рис. 3. Кинетика изменения величин пиков 44 (1) и 51 (2) масс в масс-спектре CO_2 и фреона-22 соответственно при освещении поверхности TiO_2 через фильтр УФС в присутствии фреона

Однако фотокаталитического окисления кислородом поверхности рассматриваемых фреонов не происходит, так как величины пиков 33 (фреон-134a) или 51 (фреон-22) не уменьшаются во время освещения и через фильтр УФС, и при облучении полым светом осветителя (рис. 3, кривая 2).

Для диоксида титана характерно отсутствие фотокаталитической активности в окислении метана, этана и их галогенопроизводных, к которым относятся фреон-134a ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$) и фреон-22 (CHF_2Cl) [13]. Однако на TiO_2 наблюдается эффективное фотокаталитическое окисление оксида углерода, ненасыщенных углеводородов, карбоновых кислот, спиртов и многих других органических соединений [14].

Измерения скорости фотодесорбции CO_2 при освещении монохроматическим светом с различными длинами волн (использование интерференционных светофильтров) и интенсивности светового потока позволили рассчитать квантовый выход фотодесорбции диоксида углерода. Результаты расчета приведены на рис. 4 (кривая 1). Кривой 2 показан спектр диффузного отражения используемого в работе порошкообразного TiO_2 , измеренный относительно оксида магния как эталона отражения.

Нами проведено сравнение фотоадсорбционной активности TiO_2 -I, полученного из монокристалла кристаллической модификации рутил, с фотоадсорбционной активностью образца TiO_2 -II, полученного из порошкообразного TiO_2 модификации анатаз. Проводили прогрев анатаза при 1273 К в течение 2 ч на воздухе для получения из фазы анатаз (в основном) фазы рутила (в основном). Далее очищали поверхность полученного этим способом TiO_2 -II от адсорбированного слоя длительными высокотемпературными кислородно-вакуумными обработками.

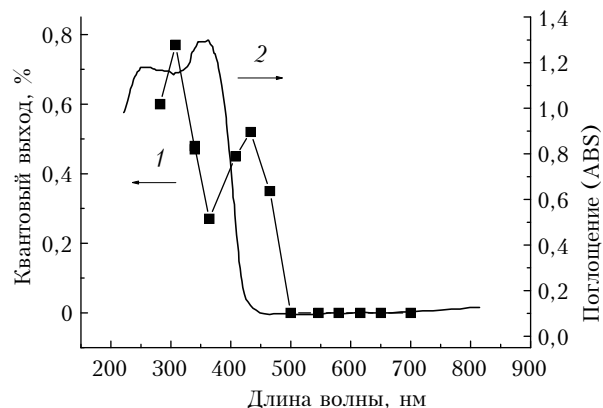


Рис. 4. Спектральные зависимости для образца диоксида титана, полученного из монокристалла: 1 – квантовый выход фотодесорбции CO_2 в присутствии фреона-134a; 2 – оптическая плотность относительно MgO

Темновая адсорбция кислорода на TiO_2 -II отсутствовала как по манометрическим, так и по масс-спектрометрическим данным, что, вероятно, связано с предшествующей адсорбцией кислорода во время охлаждения образца в кислороде. Отсутствовала она и для образца TiO_2 -I, так как поверхность при ее образовании размолот кристалла была насыщена кислородом воздуха. К тому же высокотемпературных обработок в вакууме или восстановительной среде, приводящих к восстановлению поверхности, в эксперименте не проводили.

На рис. 5 (кривая 1) приведена спектральная зависимость квантового выхода фотоадсорбции кислорода для образца TiO_2 -I.

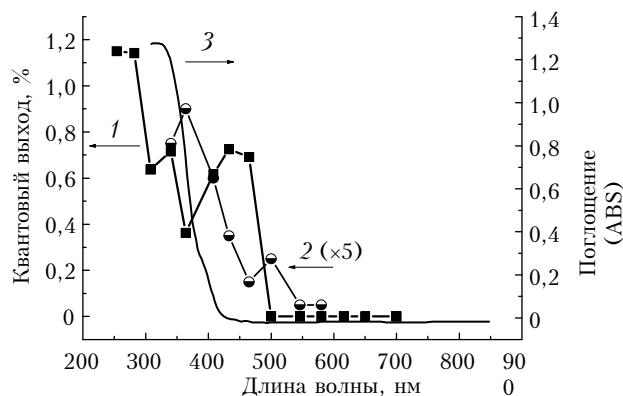


Рис. 5. Спектральные зависимости для образцов диоксида титана: 1 – квантовый выход фотоадсорбции O_2 на TiO_2 -I (получен из монокристалла); 2 – квантовый выход фотоадсорбции O_2 на TiO_2 -II (получен прогревом порошка диоксида титана при 1273 К); 3 – оптическая плотность TiO_2 -II относительно MgO

Обращают на себя внимание высокие квантовые выходы фотоадсорбции в области длин волн $\lambda > 400$ нм, соответствующих полосе поверхностного поглощения TiO_2 , близкие по величине квантовым выходам в области собственного поглощения диоксида титана. Для длины волны около 465 нм

квантовый выход составляет 0,7% и для 340 нм — 0,75% (рис. 5, кривая 1).

Спектральная зависимость квантового выхода фотоадсорбции кислорода для образца TiO_2 -II приведена на рис. 5 (кривая 2). Для сравнения приведен спектр диффузного отражения для образца TiO_2 -II. Для этого образца квантовый выход фотоадсорбции кислорода для длины волны около 465 нм равен 0,03%, а для области собственного поглощения при 340 нм — 0,15%. Близкие величины квантовых выходов в полосе поверхностного поглощения зафиксированы и для диоксида титана, полученного горением на воздухе пиротехнической смеси, содержащей микрочастицы титана [15].

Поглощение в области энергий квантов, меньших ширины запрещенной зоны TiO_2 , может быть связано с переносом электрона с глубоких поверхностных уровней оксида в зону проводимости [16]. В то же время фотоадсорбция кислорода происходит на электроде, локализованном в поверхностной ловушке полупроводникового оксида [9, 17]. Таким образом, можно предположить, что резкое увеличение квантового выхода в области поверхностного поглощения TiO_2 в отношении кислорода связано с увеличением количества глубоких поверхностных уровней, образованных при разрыве связей $\text{Ti}-\text{O}$ во время получения порошкообразного оксида из монокристалла.

Итак, в спектре солнечного тропосферного излучения ($\lambda > 300$ нм) фотохимическая активность диоксида титана, полученного размолом монокристалла на воздухе, существенно выше, чем диоксида титана, приготовленного традиционным способом.

Можно ожидать, что фотохимические свойства других оксидов, полученных из природных минералов (MgO из периклаза, SiO_2 из кварца, Al_2O_3 из корунда и т.п.) будут существенно отличаться от фотохимических свойств этих соединений, полученных в лабораторных или промышленных условиях. В природных условиях образование частиц оксидов из минералов будет сопровождаться образованием активного в фотохимических процессах твердого аэрозоля тропосферы.

1. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
2. Zakharenko V.S. Photoinduced heterogeneous processes on phase chemical components of solid tropospheric aerosols // Topics in Catalysis. 2005. V. 35. N 3–4. P. 231–236.

3. Parmon V.N., Zakharenko V.S. Photocatalysis and photosorption in the Earth's atmosphere // CatTech. 2001. V. 5. N 2. P. 96–115.
4. Ausloos P., Rebert R.E., Glasgow L.J. Photodecomposition of chloromethane adsorbed on silica surfaces // Res. NBS. 1977. V. 82. N 1. P. 1–8.
5. Исидоров В.А., Клокова Е.М., Згонник И.В. О фотостимулированном разложении галогенсодержащих органических компонентов атмосферы на поверхности твердых частиц // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. 1990. № 4. С. 71–80.
6. Wise H., Sancier K.M. Photocatalyzed oxidation of crude oil residue by beach sand // Cat. Lett. 1991. V. 11. N 3–6. P. 277–284.
7. 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.
8. Лисаченко А.А., Вилесов Ф.И. Фотокаталитические свойства окислов в области несобственного поглощения // Успехи фотоники. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. № 4. С. 18–34.
9. Володин А.М. Исследование методом ЭПР механизма образования центров на поверхности MgO в присутствии молекул N_2O и O_2 // Ж. хим. физики. 1992. Т. 11. № 8. С. 1054–1063.
10. 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.
11. Vanhieu N., Lichtman D. Band gap radiation-induced photodesorption from titanium oxide surface surfaces // Surface Sci. 1981. V. 103. N 2–3. P. 535–541.
12. Захаренко В.С., Пармон В.Н. Спектральные зависимости совместного фотогенерированного выделения H_2 и CO_2 из суспензии Pt/TiO_2 в $1\text{N H}_2\text{SO}_4$ // Кинет. и катал. 1996. Т. 37. № 3. С. 427–430.
13. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., Bahneman D.W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis // Chem. Rev. 1995. V. 95. N 1. P. 69–96.
14. Chen X., Mao S.S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications // Chem. Rev. 2007. V. 107. N 7. P. 2891–2959.
15. Захаренко В.С., Хромова С.А. О возможности использования твердого аэрозоля, получаемого сжиганием в воздухе микрочастиц титана, в ликвидации последствий техногенных катастроф // Экол. химия. 2006. Т. 15. № 4. С. 226–234.
16. Вавилов В.С. Действие излучений на полупроводники. М.: Физматгиз, 1963. 352 с.
17. Gonzalez-Elipe A.R., Soria J. ESR study of the radicals formed by ultraviolet irradiation of TiO_2 in the presence of sulfur dioxide and oxygen // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. V. 82. N 3. P. 739–743.

V.S. Zakharenko, A.P. Filimonov. Photochemical properties of powder-like titanium dioxide, obtained from rutile monocrystal under ambient air.

It was shown that the photochemical activity under tropospheric solar irradiation ($\lambda > 300$ nm) of titanium dioxide, produced by fine grinding of rutile crystal under ambient air, is essentially higher than the photochemical activity of titanium dioxide prepared by traditional ways.

The quantum yield and spectral dependencies of oxygen photoadsorption and carbon dioxide photodesorption of titanium dioxide were determined. The mechanism of photoprocess activity increasing under illumination in the surface absorption region was suggested.