

## Поверхностные свойства частиц аэрозоля, полученных диспергированием кристаллов минерала касситерита в условиях тропосферы

В.С. Захаренко<sup>1</sup>, Е.Б. Дайбова<sup>2\*</sup>

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

Поступила в редакцию 11.01.2019 г.

Проведено исследование состава адсорбированного слоя микрочастиц аэрозоля из минерала касситерита, содержащего в основном диоксид олова, в условиях окружающего атмосферного воздуха. Изучены кинетические закономерности темновых и фотостимулированных процессов. Определены квантовый выход фотодесорбции диоксида углерода и его спектральная зависимость. Фотодесорбция  $\text{CO}_2$  наблюдается в полосе собственного поглощения  $\text{SnO}_2$  и является одной из стадий реакции фотокаталитического окисления СО.

*Ключевые слова:* минерал касситерит, осажденный аэрозоль, условия окружающего воздуха, состав адсорбированного слоя, фотодесорбция, квантовый выход; cassiterite mineral, precipitated aerosol, ambient air, composition of adsorbed layer, photodesorption, quantum yield.

### Введение

Природный минерал касситерит на 95% состоит из диоксида олова  $\text{SnO}_2$ . Основные примеси в составе касситерита — это механические включения оксидов железа, а также тантала и ниобия. Последние обычно являются примесями внедрения в междоузлия или замещения в узлах кристаллической решетки диоксида олова в количестве от 0,1 до 0,2% [1]. Олово — 30-й элемент по распространенности в литосфере при концентрации  $7 \cdot 10^{-4}$  ат. % [2].

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

### Методика эксперимента

В работе использовали аэрозоль, состоящий из микрочастиц с удельной поверхностью  $\sim 1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ , получаемых размолотом мелких кристаллических частиц касситерита в корундовой ступке. Минерал из месторождения Пыркалай в Чукотском автономном округе был предоставлен Центральным Сибирским минералогическим музеем СО РАН.

Далее готовили суспензию порошка в дистиллированной воде и наносили на внутреннюю стенку

цилиндрического кварцевого реактора. Затем слой адсорбента сушили на воздухе и припаивали реактор к высоковакуумной установке с системой напуска различных газов и масс-спектрометром.

Таким же образом готовили реактор с нанесенным диоксидом олова квалификации «ч» промышленного производства.

Методики определения концентрации и состава газов в реакционных смесях, а также расчета квантовых выходов и их спектральных зависимостей приведены в [3, 4].

### Результаты и обсуждение

После размолта мелких кристаллов касситерита порошок был темно-серого цвета. Спектр поглощения такого порошка с интенсивным поглощением фотонов видимой области, измеренный относительно порошкообразного  $\text{MgO}$ , представлен на рис. 1 (кривая 1).

Прогрев порошка в муфеле на воздухе при температуре 873 К уменьшал поглощение порошка в видимой области спектра (рис. 1, кривая 2), и его цвет изменялся до коричневого. В то же время порошок диоксида олова промышленного производства квалификации «ч» после высокотемпературного прогрева на воздухе оставался белым и не поглощал в этой спектральной области (рис. 1, кривая 3). Можно предположить, что первоначальный темно-серый цвет порошка касситерита обусловлен присутствием механических включений оксида железа (II)

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

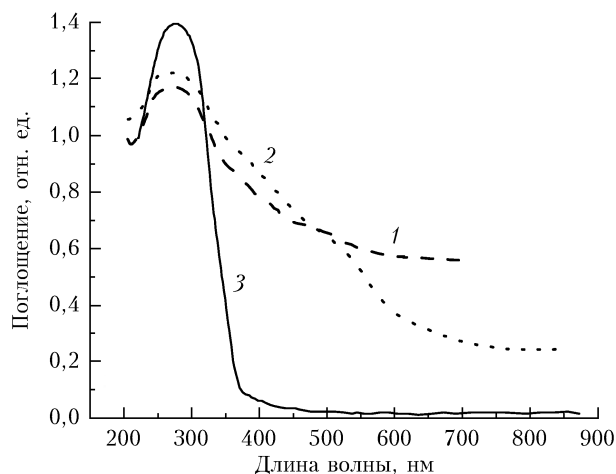


Рис. 1. Спектры поглощения относительно MgO: касситерит до (1) и после прогрева на воздухе (2); диоксид олова квалификации «ч» (3)

черного цвета. Последний при нагревании на воздухе при высокой температуре переходит в оксид железа (III) коричневого цвета.

Интенсивное поглощение фотонов видимой области спектра касситеритом, прогретым при высокой температуре, связано не только с переходом Fe(II) в Fe(III), но и с образованием примесных уровней в запрещенной зоне диоксида олова при легировании касситерита.

Для имитации условий атмосферы в ходе описываемых экспериментов в объеме реактора всегда присутствовали пары воды, а образец порошка касситерита перед экспериментами не подвергался никаким температурным обработкам, т.е. адсорбированный слой поверхности микрокристаллов сохранял состав, сформированный в условиях окружающего воздуха.

Удаление газовой фазы из объема реактора с нанесенным касситеритом проводили многократными перепусками в откачанный измерительный объем. При этом в объеме реактора находилась ловушка (этанол) с температурой охлаждающей смеси 173 К. Это позволяло оставлять пары воды в объеме реактора после размораживания ловушки до комнатной температуры. После 7-го перепуска давление в измерительном объеме составляло  $8,2 \cdot 10^{-2}$  торр. Далее следовала кратковременная (в течение 3 мин) откачка объема реактора через ловушку с охлаждающей смесью.

При накоплении продуктов десорбции с поверхности частиц касситерита в течение 24 ч и перепуске из объема реактора в измерительный объем давление достигало  $7,8 \cdot 10^{-3}$  торр. Масс-спектрометрический анализ продуктов показал присутствие в составе смеси в основном  $\text{CO}_2$  (рис. 2, а). При размещении ловушки, охлаждаемой жидким азотом для вымораживания  $\text{CO}_2$ , масс-спектрометр регистрировал присутствие небольшого количества CO и NO (рис. 2, б).

Таким образом, в состав адсорбированного слоя исследованных образцов касситерита входят в основном вода и  $\text{CO}_2$ , высокое содержание которых

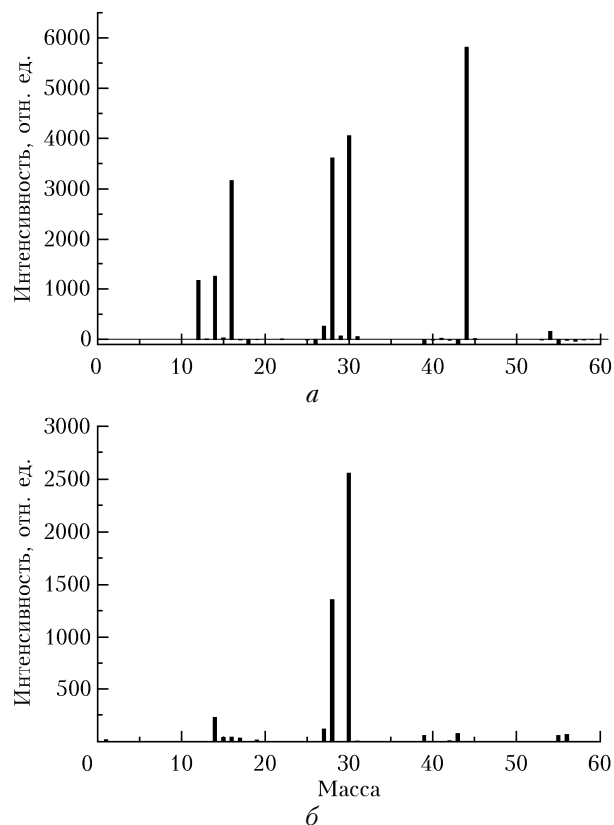


Рис. 2. Состав газа после его десорбции с поверхности касситерита с ловушкой при температуре 173 (а) и 77 К (б)

обусловлено их наличием в атмосфере [5, 6] и высокой адсорбционной способностью поверхности двуокиси олова по отношению к этим молекулам. Количество CO и NO на поверхности исследованных образцов мало. Наблюдается также темновая десорбция небольшого количества слабосвязанного адсорбированного при хранении на воздухе атмосферного кислорода.

Присутствие моно- и диоксида углерода, а также оксида азота и кислорода в составе адсорбированного слоя, вероятно, связано с их адсорбцией из окружающего воздуха в результате длительного контакта диоксида олова с атмосферой, содержащей эти газы. Согласно литературным данным поверхность  $\text{SnO}_2$  способна адсорбировать  $\text{CO}_2$  и CO [7], NO [8] и  $\text{O}_2$  [9].

Кинетика десорбции с поверхности микрочастиц касситерита с экстраполирующими кривыми экспоненциального спада показана на рис. 3. Освещение аэрозоля из микрочастиц касситерита при комнатной температуре с использованием светового фильтра УФС приводило к фотодесорбции с их поверхности в основном диоксида углерода (как и при темновой десорбции с поверхности частиц) со скоростью  $3,8 \cdot 10^{13}$  мол.  $\cdot$   $\text{с}^{-1}$ .

В полосе собственного поглощения  $\text{SnO}_2$  (основного компонента касситерита) при  $\lambda < 340$  нм наблюдалась фотодесорбция  $\text{CO}_2$  [10] (рис. 4, кривая 1), а также фотокаталитическое окисление, например, CO на диоксиде олова [11]. Десорбция с поверхности

CO<sub>2</sub> является одной из стадий фотокаталитического окисления CO, наблюдаемого на таких оксидах металлов, как TiO<sub>2</sub> [12], ZnO [13]. Фотодесорбция CO<sub>2</sub> для этих оксидов наблюдается также при освещении квантами из области собственного поглощения.

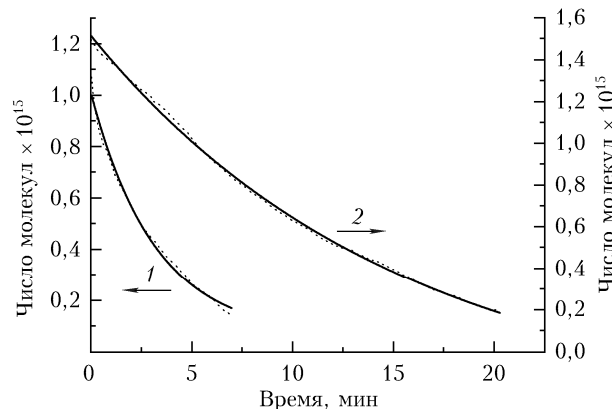


Рис. 3. Кинетика десорбции CO<sub>2</sub> с поверхности частиц касситерита: 1 – в темноте; 2 – при облучении полным излучением осветителя ОСЛ-1 с ртутной лампой ДРШ-250

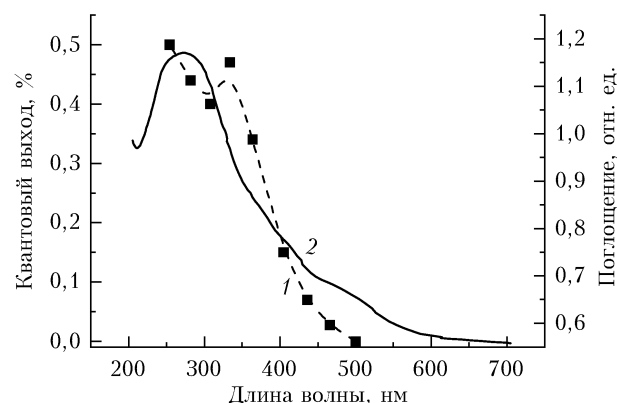


Рис. 4. Спектральные зависимости для касситерита: квантовый выход фотодесорбции (1) и поглощение относительно MgO (2)

В свою очередь, фотодесорбция кислорода на SnO<sub>2</sub> наблюдалась на длинноволновом краю полосы собственного поглощения (рис. 5, кривая 1), как и на оксидах цинка [14] и титана [15]. Скорее всего, она является параллельным процессом при фотокаталитическом окислении монооксида углерода на оксидах металлов.

Фотодесорбционная активность диоксида олова в отношении кислорода и оксида азота увеличивается после предварительной адсорбции монооксида углерода на поверхность SnO<sub>2</sub>. При этом квантовый выход фотодесорбции кислорода в области поверхностного поглощения достигает 11% (рис. 5).

Наиболее вероятно, что процесс фотодесорбции сенсibilизируется образованными в результате хемосорбции оксида углерода поверхностными карбонатами [7]. Величина квантового выхода монотонно возрастает при увеличении энергии квантов от 2 эВ. Учитывая, что ширина запрещенной зоны диоксида олова 3,6 эВ [10], можно заключить следующее:

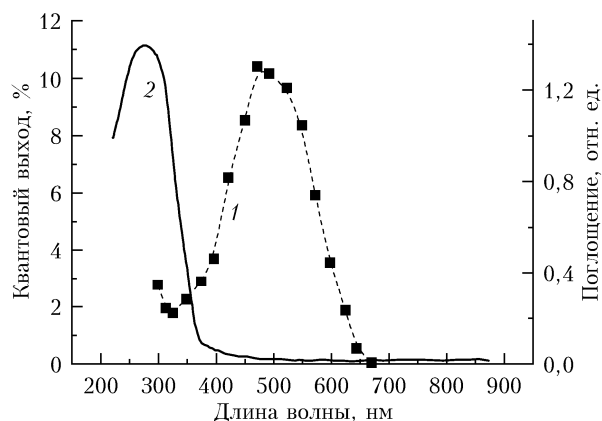


Рис. 5. Спектральные зависимости для SnO<sub>2</sub>: квантовый выход фотодесорбции кислорода (1) и поглощение относительно MgO (2)

фотодесорбция кислорода на SnO<sub>2</sub> наблюдается в области поверхностного поглощения (см. рис. 1, кривая 3).

Спектральная зависимость для SnO<sub>2</sub> относится к спектрам действия нескольких процессов. В области поверхностного поглощения SnO<sub>2</sub> ( $\lambda > 330$  нм) она характеризует процесс фотодесорбции кислорода, а в области собственного поглощения – процесс фотокаталитического окисления оксида углерода. Величина абсолютного квантового выхода в этом случае является основной характеристикой фотокаталитического процесса. Для SnO<sub>2</sub> квантовый выход в полосе поверхностного поглощения существенно превышает квантовый выход в полосе собственного поглощения, где протекает фотокаталитическая реакция.

Освещение поверхности микрочастиц аэрозоля из касситерита в присутствии фреона 22 давало незначительное увеличение скорости его адсорбции.

## Заключение

Проведено исследование состава адсорбированного слоя микрочастиц аэрозоля из касситерита, содержащего в своем составе в основном диоксид олова, в условиях окружающего атмосферного воздуха. Кроме воды основное химическое соединение поверхностного слоя – это диоксид углерода, десорбирующийся как в темноте, так и под действием освещения. Поверхностный слой также содержит небольшое количество слабосвязанного кислорода, CO и NO. Фотодесорбция диоксида углерода наблюдается в полосе собственного поглощения SnO<sub>2</sub> и является одной из стадий реакции фотокаталитического окисления CO.

Обнаружен эффект увеличения фотодесорбционной активности диоксида олова в отношении кислорода и оксида азота после хемосорбции монооксида углерода. Предполагается, что процесс фотодесорбции сенсibilизируется образованными в результате хемосорбции CO поверхностными карбонатами [7].

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

1. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
2. Горюновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч У.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: Изд-во АН УССР, 1962. 659 с.
3. Захаренко В.С., Мосейчук А.Н. Адсорбция фреонов карбонатом кальция в условиях атмосферы // Оптика атмосфер. и океана. 2005. Т. 18, № 5–6. С. 506–510.
4. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Физико-химические свойства осажденного аэрозоля, полученного из кристалла минерала, брусита  $Mg(OH)_2$ , в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосфер. и океана. 2012. Т. 25, № 8. С. 738–742.
5. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб.: Химия, 1992. 165 с.
6. Бримблум П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
7. Thornton E.W., Harrison Ph.G. Tin oxide surface. Part 1. Surface hydroxyl groups and chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin (IV) oxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1975. V. 71, N 2. P. 461–467.
8. Harrison Ph.G., Thornton E.W. Tin oxide surface. Part 9. Infrared study of the adsorption of CO, NO, and CO + NO mixtures on Tin (IV) oxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1978. V. 74, N 11. P. 2703–2713.
9. Басов Л.Л., Котельников В.А., Лисаченко А.А., Рапопорт В.Л., Солоницын Ю.П. Фотосорбция простых газов и фотодиссоциация адсорбированных молекул на окисных адсорбентах // Успехи фотоники. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969. № 1. С. 78–111.
10. Jerzebski Z.M., Morton J.P. Physical properties of  $SnO_2$  materials: III. Optical properties // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123, iss. 10. P. 333C–346C.
11. Захаренко В.С., Черкашин А.Е. Исследование процессов, происходящих на поверхности двуокиси олова при воздействии квантов видимой области спектра // 2 Всесоюзное совещание «Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы». Кемерово: Изд-во Кем. гос. ун-та, 1979. С. 70–72.
12. Volodin A.M., Cherkashin A.E., Zakharenko V.S. Spectral dependence of photocatalytic CO oxidation on rutile // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 10, N 4. P. 329–332.
13. Захаренко В.С., Черкашин А.Е., Кейер Н.П., Коцев С.В. Спектральная зависимость фотоадсорбции кислорода и фотокаталитического окисления окиси углерода на окиси цинка и ее твердых растворах с окисью лития и окисью алюминия // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16, № 1. С. 182–189.
14. Захаренко В.С., Черкашин А.Е., Кейер Н.П., Герасимова Г.Ф. Спектральная зависимость фотоадсорбции кислорода на окиси цинка и твердых растворах окиси цинка с окисью лития и окисью алюминия // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16, № 1. С. 174–181.
15. 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.

*V.S. Zakharenko, E.B. Daibova. Surface properties of aerosol particles obtained by dispersing a cassiterite crystal under tropospheric conditions.*

The adsorption layer of aerosol microparticles from cassiterite mainly containing tin dioxide is studied under ambient conditions, as well as the kinetics of dark and photoinduced processes. The quantum yield of carbon dioxide photodesorption is estimated and its spectral dependence is derived. Carbon dioxide photodesorption is observed in the intrinsic absorption region of tin dioxide; it is one of the stages of carbon monoxide photocatalytic reaction.