

УДК 523.31-852: 541.183.145: 547.412.126.23: 546.46-31

Поверхностные свойства микрочастиц аэрозоля из минерала циркона в условиях тропосферы

В.С. Захаренко¹, Е.Б. Дайбова^{2*}

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа
634050, г. Томск, ул. Гагарина, 3

Поступила в редакцию 13.01.2021 г.

Исследованы адсорбционные и фотосорбционные свойства частиц осажденного на стенки реактора аэрозоля из минерала циркона ($ZrSiO_4$) в условиях, близких к условиям тропосферы. Физико-химические характеристики аэрозоля определены методом спектроскопии диффузного отражения. Проведен анализ состава адсорбированного слоя, формируемого в условиях тропосферы. Изучены кинетические закономерности десорбции CO_2 и адсорбции O_2 в темноте и под действием освещения. Определены квантовые выходы и спектральные зависимости квантовых выходов процессов фотодесорбции и фотоадсорбции.

Ключевые слова: минерал циркон, осажденный аэрозоль, условия тропосферы, адсорбированный слой, фотодесорбция, фотоадсорбция, квантовый выход; zircon mineral, precipitated aerosol, tropospheric conditions, adsorbed layer, photodesorption, photoadsorption, quantum yield.

Введение

Для изучения влияния солнечного излучения и тропосферного твердого аэрозоля на очистку окружающего воздуха от химических загрязнений важен выбор условий проведения экспериментов. Чтобы оценить способность атмосферы Земли к самоочищению от загрязняющих ее химических соединений в результате процессов их деструкции на поверхности частиц твердого атмосферного аэрозоля под действием солнечного излучения, необходимы исследования таких процессов в условиях, максимально близких к условиям в атмосфере. Кроме того, необходимо имитировать условия образования частиц аэрозоля тропосферы, их фазовый химический состав и кристаллическую структуру.

Химический фазовый состав твердого аэрозоля тропосферы к настоящему времени не установлен, но известно, что он достаточно близок к химическому фазовому составу литосферы Земли [1–3].

В настоящей работе представлены результаты исследования поверхностных свойств частиц аэрозоля, полученных диспергированием монокристалла минерала циркона $ZrSiO_4$, в условиях окружающего воздуха.

Методика эксперимента

Минерал циркон светло-коричневого цвета из Туганского месторождения Томской обл. предоставлен Центральным Сибирским геологическим музеем СО РАН.

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

При размоле кристалла на воздухе для получения порошка из-за несовершенной спайности (в отличие, например, от монокристалла рутила TiO_2 [4]) на поверхности частиц аэрозоля могут присутствовать решеточные атомы кислорода, циркония, кремния.

Эксперименты проводились в условиях, когда поверхность частиц аэрозоля содержала исходное (после размола кристалла на воздухе) количество воды и часть углекислого газа, адсорбированных из окружающего воздуха. Состав газов определяли масс-спектрометром. Для освещения использовали ртутную лампу высокого давления.

Более подробно методика проведения экспериментов описана в наших ранних работах [5, 6].

Результаты и обсуждение

Спектр поглощения аэрозоля, полученного диспергированием монокристалла циркона на воздухе, измеренный относительно порошкообразного образца оксида магния, приведен на рис. 1 (кривая 1). Наблюдается заметное поглощение в видимой области спектра ($\lambda > 400$ нм), связанное с присутствием примесей в природном материале. Это поглощение и определяет светло-коричневый цвет аэрозоля из минерала циркона. Аэрозоль из монокристалла рутила (диоксида титана), полученного в лабораторных условиях, практически не поглощает в видимой области спектра (рис. 1, кривая 2) [5].

Состав адсорбированного слоя на поверхности определяли по составу десорбирующихся в темноте или под действием освещения газов. Обнаружено, что при комнатной температуре с поверхности микрочастиц циркона десорбируется в основном диоксид углерода. Кинетика десорбции приведена на рис. 2.

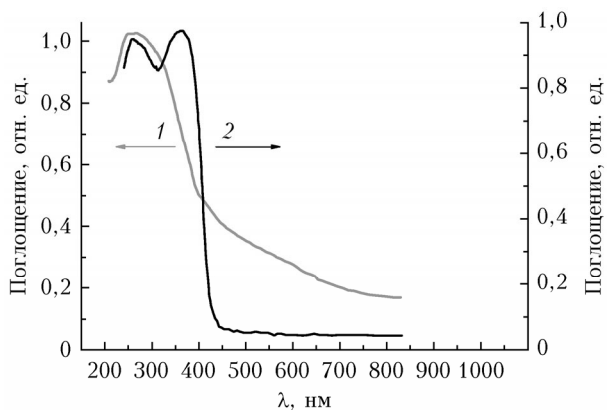


Рис. 1. Спектры поглощения аэрозолей из монокристаллов циркона (1) и рутила (2)

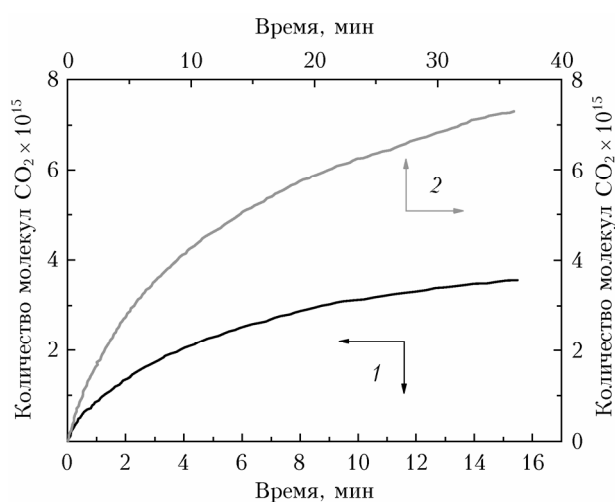


Рис. 2. Кинетика темновой (1) и фотодесорбции (2) CO_2 с поверхности циркона

После размора на воздухе монокристаллов других оксидов основными химическими соединениями в адсорбированном слое частиц аэрозоля являются вода и углекислый газ. Для некоторых исследованных нами оксидов металлов наблюдается специфическая адсорбционная способность в отношении оксида углерода и оксидов азота, но количество этих соединений на поверхности частиц аэрозоля на порядки величины меньше количества воды и углекислого газа [5, 6].

Под действием освещения с поверхности частиц аэрозоля, полученного из циркона, десорбируются только молекулы диоксида углерода. Кинетика фотодесорбции при освещении через фильтр, пропускающий свет с $\lambda < 400$ нм, показан на рис. 2 (кривая 2). После темновой десорбции углекислого газа под действием освещения происходит дополнительная десорбция диоксида углерода с поверхности микрочастиц аэрозоля. Количество фотодесорбированного диоксида углерода превышает количество десорбированного в темноте.

Начальная скорость фотодесорбции углекислого газа при первом освещении достаточно велика. Это позволило определить спектральную зависимость фотодесорбции (рис. 3, кривая 1).

Время освещения при длинах волн используемого оптического диапазона минимально, но его достаточно для определения скорости фотопроцесса. Скорость для заданной длины волны определялась в начальный момент освещения. Согласно данным, приведенным на рис. 3, фотодесорбция наблюдается в области максимального поглощения аэрозоля из частиц циркона, т.е. в области собственного поглощения циркона. Можно предположить, что диоксид углерода в адсорбированном слое находится в отрицательно заряженном состоянии [7] и его разряда образованной при поглощении света «дыркой» [8] приводит к дальнейшей его десорбции в газовую фазу.

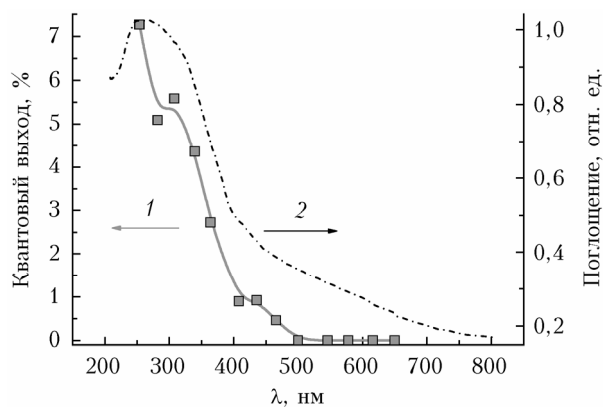


Рис. 3. Спектральные зависимости квантового выхода фотодесорбции диоксида углерода (1) и поглощения (2) аэрозоля из циркона

Другим методом, позволяющим тестировать состояние поверхности частиц аэрозоля и таким образом определять свойства поверхности, формируемой в условиях окружающего воздуха, в наших исследованиях является адсорбция кислорода в темноте и под действием освещения. Несмотря на то, что в темноте адсорбция кислорода на поверхности частиц аэрозоля не наблюдается, после освещения аэрозоля в присутствии воды регистрируется темновая адсорбция кислорода. Кинетика темновой адсорбции кислорода показана на рис. 4 (кривая 1). Восстановление поверхности диоксида титана при освещении в присутствии воды описано в [9].

После завершения темновой адсорбции кислорода имеет место дополнительная фотоадсорбция кислорода при его давлении $\sim 0,1$ торр; ее кинетике соответствует кривая 2 на рис. 4. Кинетики темновой адсорбции и фотоадсорбции кислорода близки к кинетике, описываемой экспоненциальным уравнением. Для кривой 1 такое уравнение приведено на врезке на рис. 4.

Измерение спектральной зависимости квантового выхода фотоадсорбции кислорода проводили при давлении $\sim 0,01$ торр. Полученная спектральная зависимость (рис. 5, кривая 1) характеризуется максимумами квантового выхода в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Величина квантового выхода максимальна в области собственного поглощения циркона.

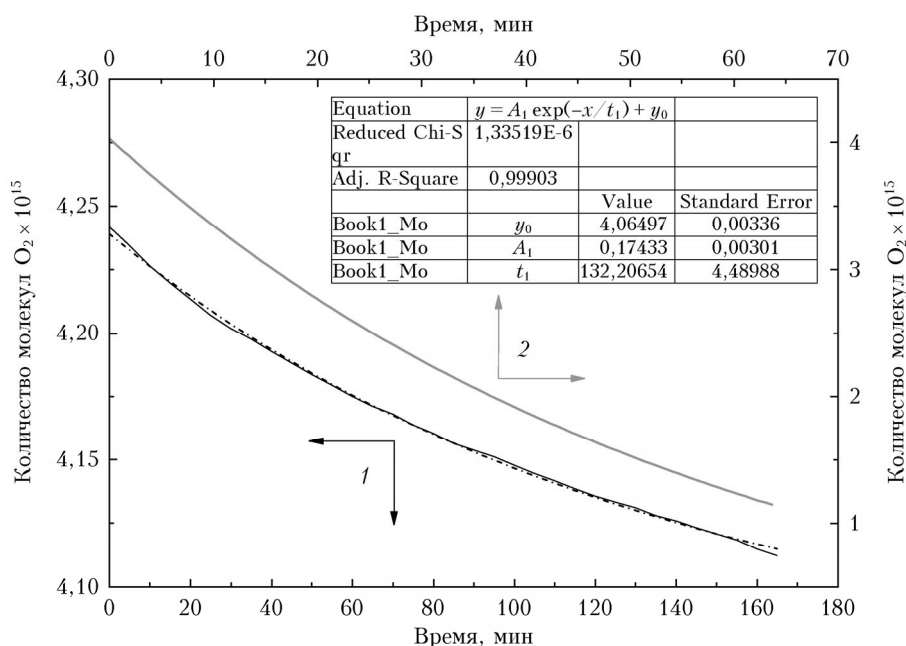


Рис. 4. Темновая адсорбция (1) и фотоадсорбция (2) кислорода на поверхности частиц аэрозоля из циркона

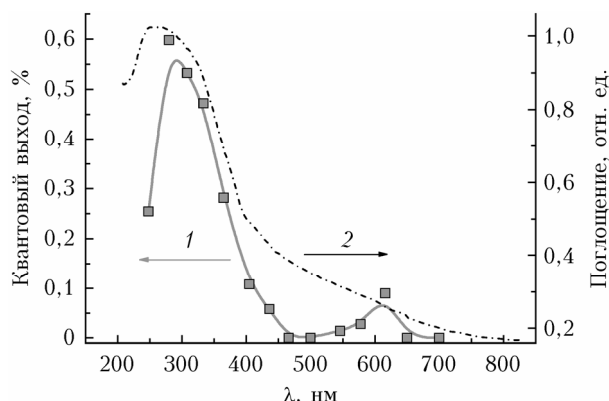


Рис. 5. Спектральные зависимости квантового выхода фотоадсорбции кислорода (1) и поглощения аэрозоля из циркона (2)

Заключение

Как предполагается в настоящей статье, фотоадсорбция CO_2 происходит после разрядки подвижной «дыркой» валентной зоны циркона отрицательно заряженного диоксида углерода. В свою очередь, фотоадсорбция кислорода также происходит в полосе собственного поглощения циркона и, вероятно, обусловлена связыванием кислорода на поверхности в результате захвата фотоэлектрона зоны проводимости циркона. Образование адсорбированного кислорода в форме O_2^- наблюдалось для оксидов цинка [10], титана [11] и магния [12]. Как фотоадсорбция CO_2 , так и фотоадсорбция O_2 являются стадиями реакции фотокаталитического окисления оксида углерода [13]. Уже при анализе данных настоящей работы возможно сделать заключение о фотокатали-

тической активности циркона в реакциях окисления в условиях окружающего воздуха.

1. 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 // Nuclear Instrum. Meth. Phys. Res. Section A. 1995. V. 359. P. 297–301.
2. Ковальская Г.А. Элементный состав атмосферных аэрозолей в массовых единицах как функция типов почв, подвергшейся ветровой эрозии // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15, № 5–6. С. 506–510.
3. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Белан С.Б., Воронцовская Н.Г., Давыдов Д.К., Дьячкова А.В., Ивлев Г.А., Козлов А.В., Козлов А.С., Малышкин С.Б., Певнева Г.С., Симоненков Д.В., Толмачев Г.Н., Фофанов А.В. Совместный анализ различных компонентов тропосферного аэрозоля над фоновым районом юга Западной Сибири // XXVII Конференция «Аэрозоли Сибири»: тез. докл. Томск: Изд-во ИОА СО РАН, 2020. С. 33–35.
4. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
5. 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.
6. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Фотохимическая активность осажденного аэрозоля, полученного из кристалла периклаза (MgO) в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосфер. и океана. 2011. Т. 24, № 6. С. 516–520.
7. Lunsford J.H., Jayne J.P. Formation of CO_2^- radical ions when CO_2 is adsorbed on irradiated magnesium oxide // J. Phys. Chem. 1965. V. 69, N 7. P. 2182–2184.
8. Вавилов В.С. Действие излучений на полупроводники. М.: Физматгиз, 1963. 352 с.
9. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Взаимодействие кислородсодержащих соединений газовой фазы атмосферы

- ры с поверхностью частиц осажденного аэрозоля, полученного из кристалла рутила (TiO_2) // Оптика атмосф. и океана. 2014. Т. 27, № 6. С. 530–533.
10. *Lunsford J.H.* The formation and reactivity of anion radicals on metal oxides // *J. Solid State Chem.* 1975. V. 12, iss. 3–4. P. 288–289.
 11. *Fukuzawa S., Sancier K., Kwan T.* Photoadsorption and photodesorption of oxygen on titanium dioxide // *J. Catal.* 1968. V. 11, iss. 4. P. 364–369.
 12. *Ricci D., Pacchioni G., Sushko P.V., Shluger A.L.* Reactivity of $(\text{H}^+)(\text{e}^-)$ color centers at the MgO surface: Formation of O^{2-} and N^{2-} radical anions // *Surf. Sci.* 2003. V. 542, iss. 3. P. 293–306.
 13. *Черкашин А.Е., Володин А.М., Коцеев С.В., Захаренко В.С.* Энергетическое строение, фотоадсорбционные и фотокаталитические свойства двуокиси титана в реакции окисления окиси углерода // *Успехи фотоники.* 1980. № 7. С. 86–142.

V.S. Zakharenko, E.B. Daybova. Surface properties of aerosol microparticles from mineral zircon under tropospheric conditions.

The adsorption and photosorption properties of aerosol particles from zircon (ZrSiO_4) have been studied under conditions similar to tropospheric. For the aerosol, the physicochemical characteristics were determined by diffuse reflection spectroscopy. The analysis of the composition of the adsorbed layer formed in the troposphere is carried out. In the dark, mainly carbon dioxide is desorbed from the surface of zircon microparticles, as when illuminating the surface of aerosol particles. The kinetic dependences of CO_2 desorption and O_2 adsorption in the dark and under illumination are studied. The quantum yields and spectral dependences of the quantum yields of photodesorption and photoadsorption are determined. The spectral dependences of the effective quantum yield confirm the photochemical activity of the deposited aerosol from zircon under solar irradiation ($\lambda > 300 \text{ nm}$).