

УДК 523.31-852:541.183'145:547.412.126.23:546.46-31

Адсорбция и фотоадсорбция газов на поверхности частиц осажденного аэрозоля, получаемого из кристалла минерала магнезита $MgCO_3$ в условиях окружающего воздуха

В.С. Захаренко¹, Е.Б. Дайбова^{2*}

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

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

Поступила в редакцию 8.02.2013 г.

Исследованы адсорбционные и фотоадсорбционные свойства осажденного аэрозоля, полученного диспергированием кристалла минерала магнезита ($MgCO_3$) в условиях окружающего воздуха. Проведен анализ текстуры образцов осажденного аэрозоля, кристаллической структуры микрочастиц аэрозоля и состава адсорбированного слоя, формируемого в процессе размолла кристалла минерала на воздухе. Изучены кинетические закономерности десорбции и фотодесорбции CO_2 с поверхности микрочастиц аэрозоля и взаимодействия фреона 22 (CHF_2Cl), CO , O_2 и N_2O с их поверхностью в темноте и под действием света. Определены квантовые выходы и спектральные зависимости квантовых выходов фотодесорбции CO_2 и фотоадсорбции O_2 . Показано, что аэрозоль из минерала магнезита активен под действием освещения в удалении из атмосферы Земли электронно-акцепторных газов.

Ключевые слова: кристалл минерала магнезита, диспергирование на воздухе, фотоадсорбция, квантовая эффективность, условия тропосферы; magnesite mineral crystal, dispersion under ambient air, photoadsorption, quantum efficiency, tropospheric conditions.

Введение

Содержание в литосфере Земли значительного количества минерала магнезита ($MgCO_3$) связано с присутствием в газовой фазе тропосферы диоксида углерода (CO_2 – 0,046% по массе в сухом воздухе [1]) и стабильностью магнезита в условиях образования в литосфере и нахождения в тропосфере. Магнезит образуется в земной коре при действии диоксида углерода на различные содержащие магний породы, и в результате формируются промышленные месторождения магнезита [2]. Как отмечалось в работах [3, 4], присутствие химического элемента в составе литосферы обуславливает его нахождение в составе твердого аэрозоля тропосферы. Логичным следующим шагом является предположение о соответствии минерального состава литосферы и твердого аэрозоля тропосферы [5].

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 [5, 6].

В настоящей статье рассмотрены адсорбционные и фотоадсорбционные свойства частиц оса-

женного аэрозоля, полученного размоллом кристалла минерала магнезита $MgCO_3$ в условиях окружающего воздуха.

Методика эксперимента

Кристалл минерала магнезита размалывали в корундовой ступке на воздухе при комнатной температуре. Кристалл из Савинского месторождения (Восточная Сибирь) был предоставлен Геологическим музеем Института геологии и минералогии СО РАН.

Микрочастицы карбоната магния из кристалла минерала магнезита ($MgCO_3$ -I) имеют кристаллическую структуру, близкую к структуре кальцита ($CaCO_3$), которая формировалась в условиях медленного роста кристалла магнезита. Плоскость поверхности микрочастиц в основном соответствует плоскости совершенной спайности магнезита $\{1011\}$ [2].

Исследование кристаллической структуры и фазового состава микрочастиц проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием $CuK\alpha$ -излучения. Анализ фазового состава с использованием баз данных PCPDWIN, а также программы полного профильного анализа POWDER CELL 2.4 выполняли в Материаловедческом центре коллективного пользования Томского государственного университета. Эксперименты проводили на воздухе на об-

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

разцах осажденного аэрозоля, полученного диспергированием кристалла природного магнезита.

Из порошкообразного образца карбоната магния с удельной поверхностью $\sim 1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ готовили суспензию в дистиллированной воде и наносили ее на внутреннюю стенку цилиндрического кварцевого реактора. Плотный слой аэрозоля из магнезита получали высушиванием нанесенной суспензии на воздухе при комнатной температуре. Затем реактор, который содержал $0,82 \text{ г MgCO}_3\text{-I}$, припаивали к высоковакуумной установке, состоящей из системы напуска различных газов, датчика давления Пирани и масс-спектрометра АПДМ-1.

Квантовые выходы фотоадсорбции и фотодесорбции определяли как отношение количества фотоадсорбированных (фотодесорбированных) молекул к числу падающих квантов. Относительная погрешность определения величины квантового выхода составляла 15% [7, 8]. Более детально методики определения концентрации и состава газов в реакционных смесях, а также методики расчета квантовых выходов и спектральных зависимостей квантовых выходов описаны в работах [7, 8].

Часть порошка после диспергирования кристалла магнезита на воздухе насыпали в стандартную кювету приставки для измерения спектров диффузного отражения (СДО) от спектрофотометра SPECORD M40. Проводили также регистрацию СДО для порошкообразного карбоната магния ($\text{MgCO}_3\text{-II}$) промышленного получения (MgCO_3 , особо чистый). Измерения СДО выполняли на спектрофотометре КСВУ-12, в качестве стандарта отражения использовали порошкообразный оксид магния промышленного получения (MgO , чистый, без серы).

СДО представляли как функцию, характеризующую поглощение поверхностным слоем порошкообразного образца относительно образца оксида магния (эталона):

$$F(\lambda) = \lg [R_{\text{MgO}}(\lambda)/R_{\text{обр}}(\lambda)], \quad (1)$$

где $R_{\text{MgO}}(\lambda)$ – интенсивность излучения, отраженного от эталона MgO , $R_{\text{обр}}(\lambda)$ – интенсивность излучения, отраженного от образца MgCO_3 из монокристалла магнезита или MgCO_3 промышленного получения. Положительные значения $F(\lambda)$ соответствуют лучшему поглощению образца в сравнении с эталоном.

Результаты и обсуждение

Рентгеновский дифракционный спектр порошкообразного образца, полученного диспергированием кристалла магнезита на воздухе, приведен на рис. 1.

Кроме фаз карбоната магния (содержание 95,5 объемных % (об. %)) обнаружено присутствие фаз кремния (2 об. %) и диоксида кремния (2,5 об. %). Вычисленные параметры решетки гексагональной ячейки магнезита ($a = 0,4635 \text{ нм}$ и $c = 1,5016 \text{ нм}$) близки к параметрам решетки синтезированных

различными способами микрокристаллов MgCO_3 со средними размерами частиц 10 [9] и 30 мкм [10]. Фаза кремния имеет кубический тип кристаллической решетки ($a = 0,357 \text{ нм}$), а фаза диоксида кремния – тетрагональный тип решетки ($a = 0,357 \text{ нм}$ и $c = 0,364 \text{ нм}$).

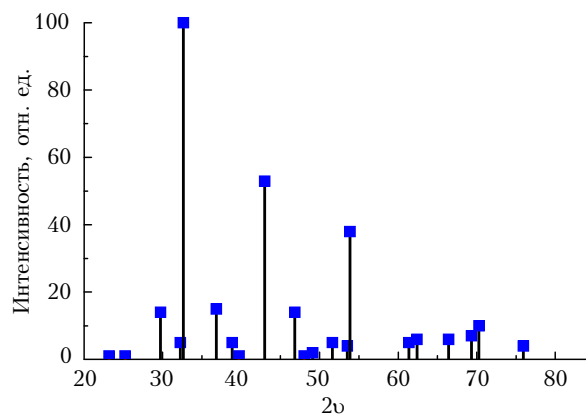


Рис. 1. Рентгенограмма осажденного аэрозоля из кристалла минерала магнезита MgCO_3

Экспериментам по определению адсорбционной и фотоадсорбционной активности образцов предшествовало исследование поглощения квантов излучения слоем осажденного аэрозоля из карбоната магния промышленного изготовления $\text{MgCO}_3\text{-II}$ и полученного диспергированием кристалла магнезита $\text{MgCO}_3\text{-I}$. На рис. 2 приведены спектры поглощения $F(\lambda)$ [уравнение (1)] для этих образцов карбоната магния.

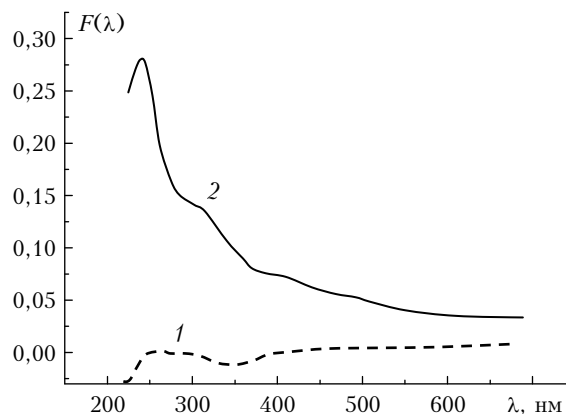


Рис. 2. Спектры поглощения для образцов карбоната магния относительно оксида магния: 1 – карбонат магния промышленного производства ($\text{MgCO}_3\text{-II}$); 2 – осажденный аэрозоль, полученный диспергированием кристалла минерала магнезита ($\text{MgCO}_3\text{-I}$)

Уменьшение поглощения для образца $\text{MgCO}_3\text{-II}$ (кривая 1), начиная с длины волны 400 нм , является свидетельством поглощения самого эталона MgO в этой области спектра, что ранее наблюдалось для MgO промышленного получения в этой области спектра при использовании в качестве эталона отражения гидроксидкарбоната магния [11]. Начиная

с длины волны 250 нм, наблюдается вторая более сильная полоса поверхностного поглощения [12] высокодисперсного порошка оксида магния, используемого нами в качестве эталона отражения. Согласно данным, приведенным на рис. 2 (кривая 1), величина поглощения карбоната магния промышленного получения $MgCO_3$ -II мала и он, так же как и оксид магния, может быть эталоном отражения в диапазоне длин волн от 240 до 700 нм.

Для образца $MgCO_3$ -I максимальное поглощение при 240 нм (кривая 2) почти на порядок больше, чем для $MgCO_3$ -II, но $MgCO_3$ -I в видимой области спектра имеет заметное поглощение. Поглощение в видимой области спектра, вероятно, связано с поглощением микрочастицами кристаллической фазы кремния, которая присутствует в количестве 2 об. % согласно данным XRD-спектроскопии, приведенным выше. Ширина запрещенной зоны кремния равна 1,2 эВ [13], что обеспечивает поглощение квантов света начиная с 1000 нм. Поглощение $MgCO_3$ -I заметно увеличивается для длин волн излучения от 270 до 375 нм. Согласно теоретическим расчетам в работах [14, 15] поглощение карбонатом магния при длинах волн менее 250 нм связано с непрямыми переходами «валентная зона—зона проводимости» карбоната магния, в то время как авторы экспериментальной работы [10] считают, что поглощение $MgCO_3$, который получен гидротермальным синтезом, для не прямых переходов начинается с длины волны 429 нм. Прямые переходы «зона—зона» по теоретическим расчетам начинаются для $MgCO_3$ с 210 нм [14, 15].

Из сравнения спектров поглощения образцов $MgCO_3$ -II (кривая 1) и $MgCO_3$ -I (кривая 2) следует, что диспергирование кристалла магнезита приводит к резкому увеличению поглощения карбоната магния в области длин волн короче 400 нм. Можно предположить, что это связано с образованием значительного количества уровней в запрещенной зоне $MgCO_3$, на которые переносится электрон из валентной (заполненной) зоны карбоната магния при поглощении квантов излучения. Как будет показано далее, кислород или N_2O из газовой фазы взаимодействуют с этим локализованным фотоэлектроном, приводя к фотоадсорбции кислорода или фоторазложению закиси азота.

Диспергирование кристаллов на воздухе приводит к формированию адсорбированного слоя, состав которого различен для различных кристаллов. Так, для осажденного аэрозоля из кристалла рутила (TiO_2) в темноте наблюдается десорбция NO и CO_2 , а при освещении — фотодесорбция CO_2 с максимальным квантовым выходом, равным 0,8%. Кинетика фотодесорбции подчиняется уравнению второго порядка [6]. Для образца MgO из кристалла периклаза регистрировали темновую десорбцию NO и N_2 в количестве $\sim 0,01\%$ монослоя поверхности MgO и CO_2 — 4% монослоя MgO [16]. С поверхности микрочастиц осажденного аэрозоля из кристалла брусита ($Mg(OH)_2$) в темноте десорбируется CO_2 , NO и CO , соотношение между количествами которых равнялось 10 : 0,1 : 1 [17]. В то же

время освещение поверхности осажденного слоя аэрозоля из кристалла брусита приводило, в основном, к фотодесорбции CO_2 с максимальным квантовым выходом, равным 0,09% [17]. Если не принимать в расчет десорбцию воды (особенности эксперимента), то с поверхности частиц осажденного аэрозоля из кристалла магнезита $MgCO_3$ десорбируется, в основном, диоксид углерода. На рис. 3 приведены кинетики десорбции CO_2 в темноте (кривая 1) и на рис. 4 — при освещении (кривая 1).

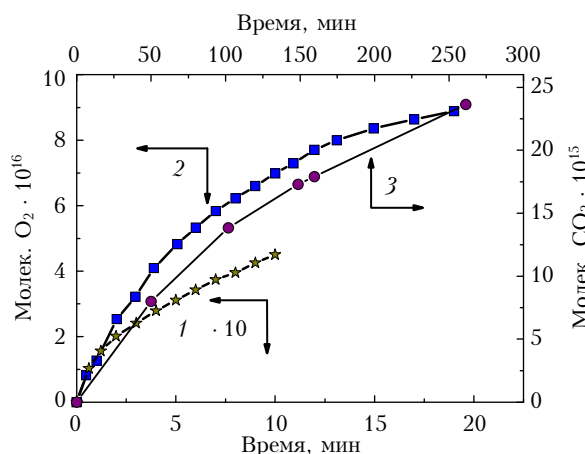


Рис. 3. Кинетики десорбции CO_2 (1), адсорбции фреона-22 (2) и O_2 (3) для осажденного аэрозоля из кристалла магнезита

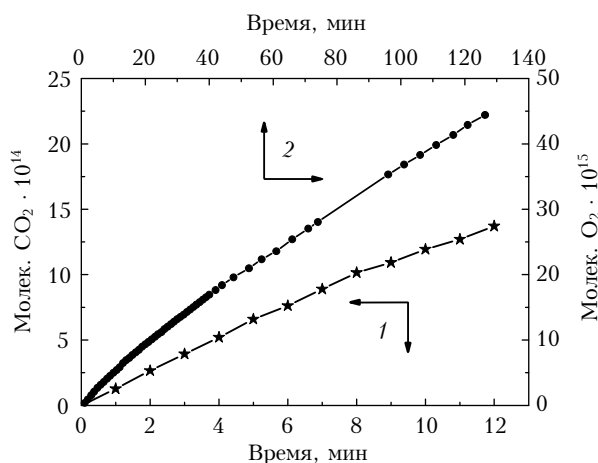


Рис. 4. Кинетики фотодесорбции CO_2 (1) и фотоадсорбции O_2 (2) для осажденного аэрозоля из кристалла магнезита

Спектральная зависимость эффективного квантового выхода фотодесорбции CO_2 с поверхности микрокристаллов осажденного аэрозоля, полученного диспергированием (размолом) кристалла минерала магнезита, $MgCO_3$, приведена на рис. 5 (кривая 1). Для сравнения изображен спектр поглощения этого образца (кривая 2). Из сравнения спектров следует, что фотодесорбционная активность образца регистрируется в той части спектра, в которой происходит поглощение квантов излучения. И на одной и на другой спектральной кривой наблюдаются по две полосы поглощения. Одна полоса рас-

положена в области длин волн 300–400 нм (полоса I) и вторая – 200–300 нм (полоса II).

Диоксид углерода – электронно-акцепторная молекула, при адсорбции на поверхности оксида металла она может адсорбироваться в результате взаимодействия с электроном на поверхности твердого тела, образуя $(\text{CO}_2^-)_s$ [18, 19]. При поглощении квантов излучения возможен перенос электрона из валентной (заполненной) зоны твердого тела с образованием свободной, подвижной «дырки», которая разряжает адсорбированные заряженные молекулы диоксида углерода. В результате происходит десорбция CO_2 . В полосе поглощения I при поглощении кванта излучения происходит перенос электрона на поверхностный свободный уровень, а в полосе II – перенос электрона в результате непрямого перехода «валентная зона – зона проводимости» [14, 15].

Исследование адсорбционных эффектов в темноте и под действием освещения в отношении различных газов, присутствующих в тропосфере, дало возможность разделить их на две группы по величине эффектов. Первая группа включает электронно-донорные газы (фреон 22 и монооксид CO), а вторая – электронно-акцепторные газы (O_2 и N_2O).

Фотоадсорбция газов первой группы нами не зарегистрирована. Обнаружена только темновая адсорбция фреона 22, кинетика которой приведена на рис. 3 (кривая 2). Более активны в адсорбции газы второй группы. Так, наблюдаются темновая адсорбция O_2 (рис. 3, кривая 3) и фотоадсорбция O_2 (рис. 4, кривая 2). Происходят также темновая адсорбция N_2O и фотоадсорбция N_2O , которая фиксируется масс-спектрометром по образованию молекулярного азота в газовой фазе. Спектральная зависимость эффективного квантового выхода фотоадсорбции O_2 приведена на рис. 5 (кривая 3).

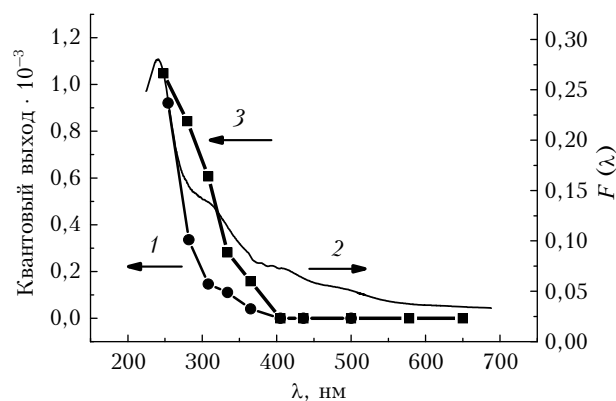
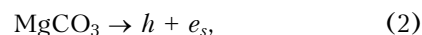


Рис. 5. Спектральные зависимости для осажденного аэрозоля: 1, 2 – квантовые выходы фотодесорбции CO_2 (1) и O_2 (2); 3 – поглощение относительно порошкообразного MgO

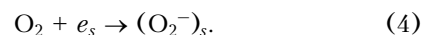
Из сравнения спектров фотоадсорбции кислорода и фотодесорбции CO_2 (рис. 5, кривая 1) следует, что оба процесса протекают в одной области спектра поглощения. Как отмечалось ранее, при поглощении кванта излучения и переносе электрона из валентной зоны



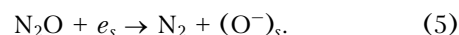
образующаяся свободная «дырка» h разряжает адсорбированный CO_2 :



а образующийся локализованный на поверхности электрон связывает электронно-акцепторную молекулу кислорода



Если же в газовой фазе присутствует закись азота, то при облучении поверхности аэрозоля, полученного диспергированием кристалла магнезита, происходит фоторазложение N_2O с выделением молекулярного азота в газovou фазу по реакции



Такие механизмы фоторазложения закиси азота и фотоадсорбции кислорода известны для другого широкозонного соединения магния MgO [20, 21].

Заключение

Таким образом, поглощение кванта света с переносом электронов на поверхностные уровни, количество которых резко возрастает после приготовления аэрозоля диспергированием кристалла минерала магнезита MgCO_3 , приводит к взаимодействию с поверхностью частиц аэрозоля электронно-акцепторных молекул O_2 и N_2O . Это способствует удалению закиси азота и, возможно, других оксидов азота из газовой фазы атмосферы Земли.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований по проекту № 12-03-90814-«мол_рф_нр».

1. Бримблжумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
2. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
3. Baryshev V.P., Bufetov N.S., Koutzenogii K.P., Markarov V.I., Smirnova A.I. Synchrotron radiation measurements of the elemental composition of Siberian aerosols // Nuclear Instruments and Methods in Phys. Research. Section A. 1995. V. 359. P. 297–301.
4. Ковальская Г.А. Элементный состав атмосферных аэрозолей в массовых единицах как функция типов почвы, подвергшейся ветровой эрозии // Оптика атмосфер. и океана. 2002. Т. 15, № 5–6. С. 506–510.
5. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Фотокаталитические свойства осажденного окисно-титанового аэрозоля, получаемого из кристалла рутила в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосфер. и океана. 2010. Т. 23, № 6. С. 515–518.
6. 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.
7. Захаренко В.С., Пармон В.Н., Замараев К.И. Фотоадсорбционные и фотокаталитические процессы, влияющие на состав атмосферы Земли. I. Необратимая фотоадсорбция тетрафторэтана фреона 134а на оксиде магния в условиях, близких к атмосферным // Кинетика и катализ. 1997. Т. 37, № 1. С. 140–144.
8. 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. 40, № 6. С. 834–838.
9. *Xing Zh., Han Q., Ju Zh., Qian Y.* Synthesis of MgCO₃ microcrystals at 160 °C starting from various magnesium sources // Mater. Lett. 2010. V. 64, N 12. P. 1401–1403.
 10. *Ni Sh., Li T., Yang X.* Hydrothermal synthesis of MgCO₃ and its optical properties // J. Alloys Compd. 2011. V. 509, N 30. P. 7874–7876.
 11. *Zakharenko V.S.* Photoadsorption and photocatalytic oxidation on the metal oxides components of tropospheric solid aerosols under the Earth's atmosphere conditions // Catalysis Today. 1997. V. 39, N 3. P. 243–249.
 12. *Zecchina A., Lefthouse M.G., Stone F.S.* Reflectance spectra of surface states in magnesium and calcium oxides // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1975. V. 71, N 6. P. 1476–1490.
 13. *Вавилов В.С.* Действие излучений на полупроводники. М.: Физматгиз, 1963. 352 с.
 14. *Hossain F.M., Dlugogorski B.Z., Kennedy E.M., Belova I.V., Murch G.E.* Electronic, optical and bonding properties of MgCO₃ // Solid State Commun. 2010. V. 150, N 5. P. 848–851.
 15. *Brik M.G.* First-principles calculations of structural, electronic, optical and elastic properties of magnesite MgCO₃ and calcite CaCO₃ // Physica. B. 2011. V. 406, N 4. P. 1004–1012.
 16. *Захаренко В.С., Дайбова Е.Б.* Фотохимическая активность осажденного аэрозоля, полученного из кристалла периклаза (MgO) в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 8. С. 516–520.
 17. *Захаренко В.С., Дайбова Е.Б.* Физико-химические свойства осажденного аэрозоля, полученного из кристалла минерала брусита Mg(OH)₂, в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосф. и океана. 2012. Т. 25, № 8. С. 738–742.
 18. *Lunsford J.H., Jayne J.P.* Formation of CO₂⁻ radical ions when CO₂ is adsorbed on irradiated magnesium oxide // J. Phys. Chem. 1965. V. 69, N 7. P. 2182–2184.
 19. *He H., Zapol P., Curtiss L.A.* Theoretical study of CO₂ anions on anatase (101) surface // J. Phys. Chem. 2010. V. 114, N 49. P. 21474–21481.
 20. *Лусащенко А.А., Вилесов Ф.И.* Стимулированное УФ-освещением разложение N₂O на MgO // Кинет. и катал. 1968. Т. 8, № 4. С. 935–939.
 21. *Володин А.М.* Исследование методом ЭПР «in situ» механизма образования фотоиндуцированных центров на MgO в присутствии молекул N₂O и O₂ // Хим. физ. 1992. Т. 11, № 8. С. 1054–1063.

V.S. Zakharenko, E.B. Daybova. Adsorption and photoadsorption of gases on the surface of particles of precipitated aerosol, produced from MgCO₃ mineral crystal in surrounding air.

The adsorption and photosorption properties of precipitated aerosol produced by dispersing mineral magnesite crystal, MgCO₃, under ambient air were investigated. Analysis are carried out of the texture of precipitated aerosols sample, the crystal structure and the adsorption layer composition of micro particles formed by grinding of crystal under ambient air. The kinetics of desorption and photodesorption of CO₂ from micro particle surfaces and the interaction of Freon 22 (CHF₂Cl), CO, O₂, and N₂O with its surfaces under darkness and illumination were studied. The quantum yields and their spectral dependencies for CO₂ photodesorption and O₂ photoadsorption were determined. It is shown that magnesite mineral aerosol is active under illumination for removal of oxygen containing electron-acceptor gases from Earth's atmosphere.