

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

Взаимодействие кислородсодержащих соединений газовой фазы атмосферы с поверхностью частиц осажденного аэрозоля, полученного из кристалла рутила (TiO_2)

В.С. Захаренко¹, Е.Б. Дайбова^{2*}

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

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

Поступила в редакцию 28.01.2014 г.

Обнаружено, что при освещении УФ-светом, поглощаемым диоксидом титана, вода в отсутствие кислорода эффективно взаимодействует с кислородом решетки диоксида титана с последующим выделением в темноте молекулярного кислорода в газовую фазу и восстановлением диоксида титана. Предположено, что заполнение атмосферы Земли кислородом происходило в подобном процессе восстановления водой под действием жесткого УФ-излучения кислородсодержащих соединений металлов литосферы и твердого аэрозоля тропосферы.

Ключевые слова: монокристалл TiO_2 , диспергирование на воздухе, аэрозоль TiO_2 , фотоадсорбция O_2 , фотовосстановление TiO_2 ; TiO_2 monocrystal, dispersion under ambient air, TiO_2 aerosol, O_2 photoadsorption, TiO_2 photoreduction.

Введение

К наиболее реакционно-способным газам, находящимся в атмосфере Земли в значительном количестве, относятся кислородсодержащие химические соединения (O_2 , H_2O , CO_2 и CO). Роль каждого из этих газов в изменении экологически безопасного состояния атмосферы различна. Так, монооксид углерода, являясь продуктом неполного сгорания органических соединений, загрязняет атмосферу Земли. Кислород очищает атмосферу, окисляя попавшие в нее органические соединения до диоксида углерода и воды в присутствии солнечного излучения на поверхности частиц твердого аэрозоля тропосферы Земли [1, 2]. Пары воды в условиях атмосферы вступают в химические реакции только при определенных условиях. Например, при поглощении квантов солнечного излучения с длиной волны менее 180 нм (верхние слои атмосферы) молекулы воды подвергаются диссоциации с образованием активных гидроксильных групп и атомов водорода [3]. Последние принимают активное участие в химических реакциях, протекающих в верхних слоях атмосферы [1].

Предварительные результаты, полученные нами, показывают, что при отсутствии в газовой фазе кислорода вода активно взаимодействует с поверхностью микрочастиц осажденного аэрозоля диоксида титана под действием УФ-излучения [4].

В настоящей статье приведены результаты исследования реакционной способности поверхности микрочастиц осажденных аэрозолей из диоксида титана в отношении кислородсодержащих газов атмосферы под действием квантов излучения солнечного спектра.

Методика эксперимента

С целью получения данных для расчета эффективного квантового выхода процессов, происходящих под действием освещения, использовали реактор из оптического кварца. На внутреннюю стенку реактора наносили образец в виде водной суспензии порошкообразного диоксида титана (рис. 1).

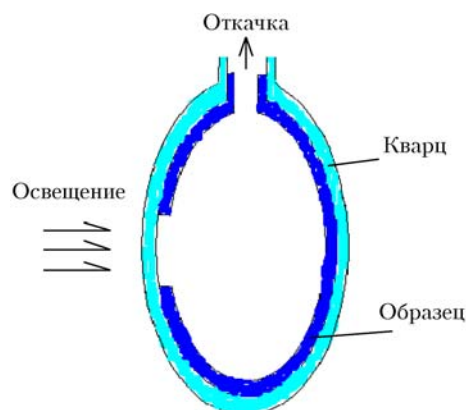


Рис. 1. Реактор из кварцевого стекла с нанесенным из суспензии образцом

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

Эффективный квантовый выход определяли как отношение числа адсорбированных молекул к числу квантов, прошедших через переднюю прозрачную часть стенки реактора.

Образцы порошкообразного диоксида титана, использованные в эксперименте, были получены: 1) размолом кристалла рутила на воздухе (TiO_2 – I); 2) сжиганием пиротехнической смеси, содержащей микрочастицы металлического титана, на воздухе (TiO_2 – II). Кроме того, использовали диоксид титана, полученный прогревом промышленного препарата кристаллической модификации анатаза на воздухе при 1273 К (TiO_2 – III).

Для образцов I и II откачку реактора проводили через ловушку с охлаждающей смесью, обеспечивая условия, при которых вода всегда присутствовала в газовой фазе объема реактора и на поверхности диоксида титана. В то время как при работе с образцом III воду удаляли с поверхности высокотемпературной кислородно-вакуумной обработкой с заключительным охлаждением в кислороде до комнатной температуры.

Количество молекул, используемых в работе газообразных реагентов и продуктов их взаимодействия с поверхностью частиц TiO_2 , определяли с помощью манометра Пирани и масс-спектрометра путем отбора газа из реакционного объема через вентиль-натекатель.

Освещение проводили или светом ртутной лампы ДРШ-250, проходящим через фильтр УФС, или монохроматическим излучением, пропускаемым интерференционными фильтрами. Использовали фильтры, соответствующие ртутным линиям в спектре ртутной лампы ДРШ-250.

Результаты и обсуждение

Использованные в работе образцы были охарактеризованы с помощью физико-химических методик: определены удельные поверхности образцов, кристаллическая структура и спектры поглощения квантов излучения (рис. 2).

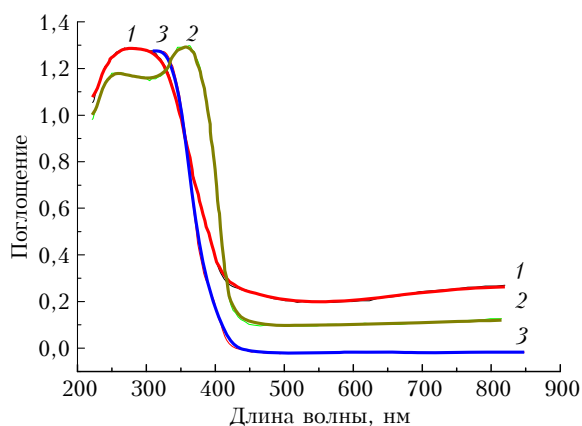


Рис. 2. Спектры поглощения образцов TiO_2 , различающихся способами получения (на воздухе): 1 – сжигание пиротехнической смеси, содержащей микрочастицы металлического титана; 2 – диспергирование монокристалла рутила; 3 – прогрев анатаза промышленного производства при температуре 1270 К

Как показали исследования спектров поглощения осажденных аэрозолей, полученных диспергированием на воздухе кристаллов минералов периклаза MgO [5], брусита $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [6] и магнезита MgCO_3 [7], поглощение квантов излучения, наблюдаемое в области длин волн 250–450 нм, связано с образованием значительного количества уровней в запрещенной зоне этих оксидов-изоляторов, с которых переносится электрон при поглощении излучения. Образование таких поверхностных уровней происходит после приготовления аэрозоля диспергированием кристаллов минералов на воздухе. Процессы фотоадсорбции и фотодесорбции для вышеприведенных образцов также наблюдаются при освещении квантами излучения из этой области спектра.

Диспергирование кристалла рутила TiO_2 (образец I) на воздухе приводит к увеличению квантовой эффективности фотоадсорбции кислорода в сравнении с активностью образца III. Согласно спектральной зависимости квантового выхода фотоадсорбции кислорода (рис. 3, кривая 1) диоксид титана, полученный диспергированием кристалла рутила на воздухе, активен не только в полосе собственного поглощения ($\lambda < 400$ нм, см. рис. 2, кривую 2), но и в полосе поверхностного поглощения TiO_2 (400–550 нм).

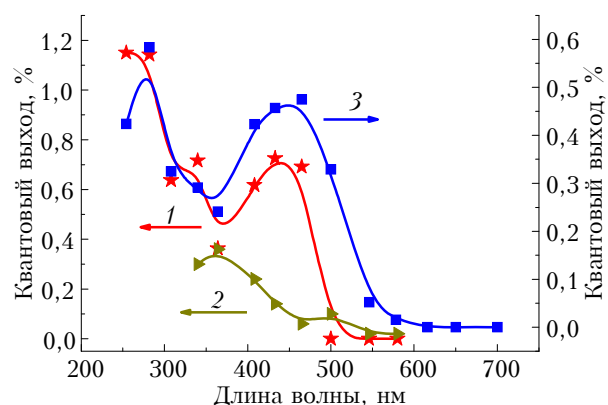


Рис. 3. Спектральные зависимости фотоадсорбции кислорода на TiO_2 различных способов получения: 1 – диспергирование кристалла рутила; 2 – прогрев анатаза; 3 – сжигание микрочастиц титана в пиротехнической смеси

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.

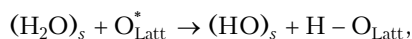
Спектральная зависимость квантового выхода фотоадсорбции кислорода для образца TiO_2 , полученного из промышленного препарата (образец III), изображена на рис. 3 (кривая 2). Для этого образца квантовый выход фотоадсорбции кислорода для длины волны около 465 нм равен 0,03%, а для области собственного поглощения (см. рис. 2, кривую 3) при 340 нм – 0,15%.

Близкие к образцу I величины квантовых выходов фотоадсорбции кислорода (рис. 3, кривая 3) в полосе поверхностного поглощения (см. рис. 2,

кривую 1) зафиксированы и для диоксида титана, полученного сжиганием на воздухе пиротехнической смеси, содержащей микрочастицы титана (образец II).

Поглощение в области энергий квантов, меньших ширины запрещенной зоны TiO_2 , может быть связано, как и поглощение кислородсодержащих соединений магния, с переносом электрона с глубоких поверхностных уровней оксида в зону проводимости [8]. В свою очередь, фотоадсорбция кислорода происходит на электроне, локализованном в поверхностной ловушке полупроводникового оксида [9, 10]. Таким образом, можно предположить, что резкое увеличение квантового выхода в области поверхностного поглощения образца I в отношении кислорода связано с увеличением количества глубоких поверхностных уровней, образованных при разрыве связей Ti—O во время получения микрочастиц оксида из монокристалла.

Длительное освещение поверхности частиц образца I в атмосфере паров воды (в объеме реактора) приводит к восстановлению поверхности частиц, которое фиксируется как визуально, так и по спектру диффузного отражения такого образца на воздухе. Это является свидетельством фотовосстановления диоксида титана молекулами воды, т.е. окисления воды кислородом решетки диоксида титана под действием ультрафиолетового излучения. В условиях нашего эксперимента образованная перекись водорода, как и вода, вымораживаются в ловушке с охлаждающей смесью. После размораживания этой ловушки до комнатной температуры в замкнутом объеме реактора образуется кислород, количество которого регистрируется манометром Пирани и масс-спектрометрическим методом. Образованный кислород в темноте не адсорбируется на поверхности диоксида титана. Таким образом, под действием УФ-излучения и последующего хранения в объеме реактора происходит восстановление диоксида титана адсорбированной водой с образованием перекисного промежуточного соединения по реакции



где O_{Latt}^* — активированный свободной подвижной «дыркой» валентной зоны решеточный поверхностный кислород [11]. Некоторым подтверждением этому служат данные о возникновении гидроксильных групп при взаимодействии воды с атомами кислорода, образованными при адсорбции молекулярного кислорода на грани (110) восстановленного TiO_2 , полученные методом STM авторами работы [12].

Последующая длительная выдержка образца в объеме реактора в темноте приводила к выделению молекулярного кислорода в газовую фазу. Для образца TiO_2 , полученного размолотом (диспергированием) кристалла рутила на воздухе, количество кислорода, образованного после освещения в течение 30 мин в парах воды и выдержкой в темноте на воздухе, соответствовало величине, превышающей монослойное покрытие поверхности образца диоксида титана.

Известно, что поверхность промышленного (исходного) препарата TiO_2 восстанавливается при прогреве в вакууме, инертном газе или водороде при высоких температурах. При этом цвет порошка TiO_2 может меняться от слегка серого до темно-синего в зависимости от степени восстановления образца [13, 14]. После проведения высокотемпературных кислородно-вакуумных обработок исходного TiO_2 степень восстановления его поверхности при высокотемпературных прогревах в вакууме или освещении уменьшалась до отсутствия темновой адсорбции кислорода [15].

Принимая во внимание вышеизложенное, можно предположить, что в процессе восстановления в вакууме, в атмосфере инертного газа или в водороде поверхности гидрофильного диоксида титана адсорбированная вода играет ключевую роль, взаимодействуя с решеточным кислородом оксида.

Концентрация адсорбированной воды по условиям наших экспериментов значительно выше (вода всегда присутствует в объеме реактора), и при освещении ультрафиолетовым светом, поглощаемым оксидом металла, вода эффективно восстанавливает диоксид титана, а результатом восстановления оксида является образование в темноте кислорода в газовой фазе.

Образец II восстанавливается уже при комнатном освещении в присутствии паров воды, образованных при сгорании пиротехнической смеси, а освещение в реакторе излучением ртутной лампы ДРШ-250, прошедшим через фильтр УФС, ускоряет процесс восстановления диоксида титана парами воды.

По результатам наших исследований восстановленные в парах воды образцы I и II не активны в реакции фотокаталитического окисления монооксида углерода и ацетона, в то время как образец III показывает высокую фотокаталитическую активность в этих реакциях.

Согласно литературным данным, восстановление поверхности TiO_2 , а также длительное проведение фотокаталитических реакций окисления ацетона или оксида углерода уменьшают фотокаталитическую активность TiO_2 [16, 17]. Для восстановления исходной активности необходимо проведение регенерации катализатора. Фотокаталитическая активность образца I восстанавливается после его прогрева в кислороде при высокой температуре (750–850 К). Очистка поверхности TiO_2 от адсорбированных соединений, которая включает высокотемпературные кислородно-вакуумные обработки с заключительной кислородной обработкой и охлаждением в кислороде, также способствует увеличению фотокаталитической активности диоксида титана.

Заключение

Таким образом, при освещении ультрафиолетовым светом, поглощаемым диоксидом титана, полученным диспергированием кристалла рутила на воздухе или сжиганием микрочастиц титана в пиротехнической смеси, вода эффективно взаимодействует с кислородом решетки оксида металла с последующим выделением в темноте кислорода в газовую фазу и восстановлением диоксида титана.

Предположим, что после охлаждения литосферы Земли в атмосфере присутствовали, в основном, азот и пары воды, которые не препятствовали проникновению жесткого солнечного УФ-излучения в тропосферу. Кванты излучения с соответствующей энергией могут активировать не только полупроводниковый диоксид титана, но и оксиды-изоляторы — простые оксиды SiO₂, Al₂O₃, MgO и сложные оксиды — силикаты. Оксиды-изоляторы находятся в твердых аэрозолях тропосферы и в литосфере в значительно большем количестве, чем полупроводниковый диоксид титана [18, 19]. Фотовосстановление оксидов-изоляторов парами воды по механизму с образованием молекулярного кислорода, предложенному выше для диоксида титана, может быть процессом, приводящим к заполнению кислородом атмосферы Земли.

Работа поддержана финансированием РФФИ по проекту № 13-03-90741-«мол_рф_нр».

1. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. СПб.: Химия, 1992. 165 с.
2. *Пармон В.Н., Захаренко В.С.* Фотокатализ и фотоадсорбция на атмосферных аэрозолях // Аэрозоли Сибири / Под ред. К.П. Куценного. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2006. С. 299–326.
3. *Герцберг Г.* Электронные спектры и строение многоатомных молекул. М.: Мир, 1969. 772 с.
4. *Захаренко В.С., Дайбова Е.Б.* Взаимодействие молекул воды с поверхностью частиц осажденного аэрозоля, получаемого диспергированием кристалла рутила (TiO₂) на воздухе // XX Рабочая группа «Аэрозоли Сибири». Томск, 2013. С. 22–23.
5. *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.
6. *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.
7. *Захаренко В.С., Дайбова Е.Б.* Адсорбция и фотоадсорбция газов на поверхности частиц осажденного аэрозоля, получаемого из кристалла магнезита MgCO₃

в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосфер. и океана. 2013. Т. 26, № 9. С. 754–758.

8. *Вавилов В.С.* Действие излучений на полупроводники. М.: Физматгиз, 1963. 352 с.
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. *Gonzalez-Elise A.R., Soria J.* ESR study of the radicals formed by ultraviolet irradiation of TiO₂ in the presence of sulfur dioxide and oxygen // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1986. V. 82, N 3. P. 739–743.
11. *Zakharenko V.S.* Photoadsorption and photocatalytic oxidation on the metal oxide. Components of tropospheric solid aerosols under the Earth's atmosphere condition // Catal. Today. 1997. V. 39, N 3. P. 243–249.
12. *Du Y., Deskins N.A., Zhang Z., Dohnalek Z., Dupuis M., Lyubinetsky I.* Two pathways for water interaction with oxygen adatom on TiO₂ (110) // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102, N 9. P. 96102–96104.
13. *Мащенко А.И., Шарапов В.М., Казанский В.Б., Киселев В.Ф.* Возникновение сигналов ЭПР при низкотемпературной адсорбции газов на восстановленном рутиле (TiO₂) // Теор. эксперим. хим. 1965. Т. 1, № 2. С. 381–385.
14. *Казанский В.Б., Никуша В.В., Шелимов Б.Н.* О возможной роли электронов проводимости в элементарных реакциях ион-радикалов кислорода, адсорбированных на поверхности TiO₂ // Докл. АН СССР. 1969. Т. 188, № 1. С. 112–114.
15. *Черкашин А.Е., Володин А.М., Кошечев 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.
16. *Vorontsov A.V., Kurkin E.N., Savinov E.N.* Study of TiO₂ deactivation during gaseous acetone photocatalytic oxydation // J. Catal. 1999. V. 186. P. 318–324.
17. *Zakharenko V.S., Cherkashin A.E., Keier N.P.* Зависимость фотокаталитической активности окиси цинка в реакции окисления окиси углерода от времени контакта с реакционной смесью // React. Kinet. Catal. Lett. 1974. V. 1, N 3. P. 381–387.
18. *Бримблжумб П.* Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
19. *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.

V.S. Zakharenko, E.B. Daybova. Interaction of oxygen-containing compounds of the atmosphere gas phase with the surface of the sedimented aerosol produced from a TiO₂ crystal.

It was found that under UV irradiation absorbed by titanium dioxide, in the absence of oxygen, water effectively reacts with oxygen of titanium dioxide grating. Oxygen is subsequently released into gaseous phase in the dark, thus retrieving titanium dioxide. It is supposed that the filling with oxygen of Earth's atmosphere may take place during a similar process of reduction of oxygen-containing metal compounds of lithosphere and tropospheric solid aerosols by water under hard UV irradiation.