

УДК 541.144 + 541.182.2/3

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ ФОТОЛИЗЕ ГЕКСАКАРБОНИЛА ВОЛЬФРАМА ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

© 2005 г. С. Н. Дубцов, Е. Н. Дульцев, А. Н. Анкилов, А. И. Левыкин*, К. К. Сабельфельд*

*Институт химической кинетики и горения Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск***Институт вычислительной математики и вычислительной геофизики Российской академии наук, Новосибирск*

Поступила в редакцию 24.05.2004

Исследована кинетика образования аэрозольных частиц нанометрового размера, образующихся при фотолизе гексакарбонила вольфрама в воздухе при пониженном давлении (от 100 до 400 Торр). Проведено численное моделирование кинетики аэрозолеобразования в рамках газокинетической модели Смолуховского. Помимо параметров, учитывавшихся в предыдущем варианте разработанной авторами модели, в использованном варианте дополнительно учитывается диффузионная гибель кластеров на поверхности реактора и подводящих трактов. Сопоставление экспериментальных данных с расчетами показало, что скорость образования конденсирующихся продуктов (мономеров) близка к скорости фотолиза $W(\text{CO})_6$. Из зависимости скорости роста аэрозольных частиц от давления, оценен размер мономера. Он хорошо совпадает с размером молекулы WO_3 .

1. ВВЕДЕНИЕ

Аэрозолеобразование в химически реагирующих системах имеет особенности, связанные в первую очередь с предшествующими химическими стадиями как образования продуктов, формирующих аэрозольные частицы, так и образования активных промежуточных частиц (свободные радикалы, возбужденные состояния молекул). Несмотря на большое количество исследований в этой области (см., например, обзоры [1, 2]), многие аспекты фотохимического аэрозолеобразования остаются невыясненными и требуют дальнейших исследований. Важной особенностью фотохимического аэрозолеобразования является участие в формировании частиц свободных радикалов и возбужденных состояний молекул. Использование пониженного давления в сочетании с фотохимическим инициированием аэрозолеобразования позволяет более отчетливо выявить роль различных возбужденных состояний реагентов в процессах, приводящих к появлению высокодисперсных аэрозолей.

Исследование образования аэрозольных частиц нанометрового размера при пониженном давлении представляет большой интерес как для фундаментальных исследований процессов нуклеации, так и для практических приложений (получение наноматериалов, аэрозолеобразование в верхних слоях атмосферы и др.). Исследование процессов образования высокодисперсных оксидов (переходных металлов, в том числе WO_3 , SiO_2 и др.) в последнее время привлекает все большее внимание в связи с тем, что эти соединения явля-

ются перспективными материалами для изготовления различных газовых сенсоров, катализаторов [3]. Некоторые из высокодисперсных оксидов обладают также фотокаталитической активностью [4]. В настоящее время постоянное внимание уделяется разработке новых способов генерации наночастиц и исследованию влияния разных факторов на процессы их формирования и их свойства. В литературе описано множество способов генерации наночастиц, в том числе и оксидов металлов (см., например, обзоры [3, 5]). Один из способов получения наночастиц в растворах – гидролиз металлоорганических соединений с образованием коллоидных растворов. Варьируя концентрацию реагентов и температуру процесса, удается получать наночастицы в широком диапазоне размеров и концентраций [6]. Газофазный способ генерации наночастиц как правило чище чем жидкофазный, так как даже в ультрачистых растворителях содержатся следы примесей, способные влиять на свойства полученных наночастиц. К наиболее распространенным способам газофазного получения высокодисперсных оксидов относятся распыление растворов солей металлов с последующим пиролизом [7, 8], термokonденсационный метод, основанный на испарении металлов, с последующими окислением и нуклеацией образующихся оксидов, лазерная абляция [9] и др. Интересен метод получения WO_3 , описанный в [10]. Он заключается в испарении WO_3 в потоке воздуха с поверхности раскаленной вольфрамовой нити. Такими способами удается получить на-

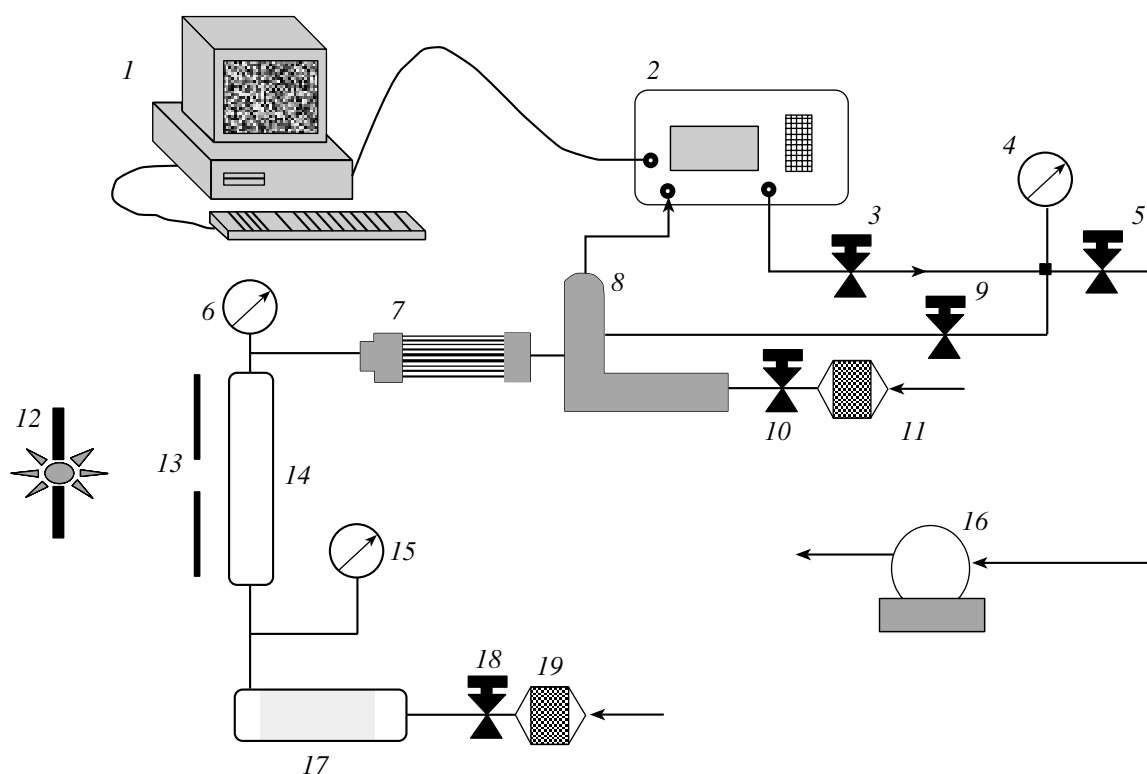


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – ПК, 2 – фотоэлектрический аэрозольный счетчик, 3, 5, 9, 10, 18 – регуляторы потока, 4, 6, 15 – манометры, 7 – четырех ступенчатая диффузионная батарея капиллярного типа, 8 – конденсационный укрупнитель, 11, 19 – аэрозольные фильтры, 12 – источник УФ-излучения, 13 – щелевая диафрагма, 14 – аэрозольный реактор, 16 – форвакуумный насос, 17 – термостатированная U-образная трубка с $W(CO)_6$.

ночастицы в диапазоне размеров от 3 до тысяч нанометров с концентрацией от 10^3 до 10^7 частиц/см³.

Ранее авторами была изучена кинетика фотохимического аэрозолеобразования гексакарбонила вольфрама $W(CO)_6$ при атмосферном давлении [11] и разработана численная модель, описывающая кинетику аэрозолеобразования в этой системе. Было установлено, что рассчитанная из кинетики фотонуклеации скорость генерации конденсирующихся продуктов (мономеров) хорошо совпадает с экспериментально измеренной скоростью фотолиза карбонила вольфрама.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

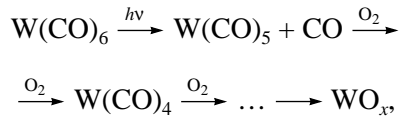
Исследование кинетических закономерностей фотохимического аэрозолеобразования проводили на экспериментальной установке, аналогичной описанной в [11], модифицированной для работы при пониженном давлении. Схематически установка изображена на рис. 1. Форвакуумный насос 16 обеспечивает прокачку реагентов через реактор 14, конденсационный укрупнитель КУСТ 8 и фотоэлектрический аэрозольный счетчик ФЭС 2. Очищенная аэрозольным фильтром 19 смесь N_2-O_2 проходит через термостатированную при 25°C U-образную трубку 17 с кристаллическим $W(CO)_6$.

Концентрацию паров карбонила вольфрама в потоке определяли спектрофотометрически по поглощению на длине волны 233 нм спектрофотометром НР-8354 с использованием литературного значения сечения поглощения на этой длине волны [12]. Было установлено, что концентрация паров карбонила вольфрама в потоке воздуха не зависела от давления в реакторе и составляла $(7.03 \pm 0.54) \cdot 10^{14}$ молекул/см³. Фотолиз паров $W(CO)_6$ проводили нефокусированным полным светом ртутной лампы ДРШ-500 12. Время облучения варьировали изменением величины облучаемого объема реактора щелевой диафрагмой 13. Образующиеся аэрозольные частицы поступают через диффузионную батарею капиллярного типа 7 в КУСТ [13], где укрупняются пересыщенными парами дибутилфталата. Концентрация укрупненных частиц далее определяется ФЭС. Величины потоков регулировали натекателями 3, 9, 10, 18. Общее давление в системе регулировали натекателем 5 в диапазоне 100–400 Торр и контролировали манометрами 4, 6, 15. Управление ФЭС и обработка экспериментальных данных осуществлялись ПК 1. Скорость фотолиза реакционной смеси (интенсивность УФ-облучения) варьировали сеточками различной плотности, которые устанавливались между реактором и лампой.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Кинетика фотолиза гексакарбонила вольфрама

Упрощенный механизм фотолиза карбонила вольфрама в присутствии кислорода можно представить в виде следующей схемы реакций [14]:



где $x = 2, 3$. Конечный продукт представляет собой смесь WO_3 с незначительной примесью WO_2 , которая и формирует аэрозольные частицы. Предположительно, отщепление первой молекулы CO является самой медленной стадией, поэтому скорость образования WO_x определяется скоростью поглощения УФ-излучения, т.е. фотолиза:

$$d[\text{WO}_x]/dt = -d[\text{W(CO)}_6]/dt = \phi_0 I_0 \sigma [\text{W(CO)}_6],$$

где ϕ – квантовый выход фотолиза, равный единице; I_0 – интенсивность фотолизующего света; σ – сечение поглощения.

Фотолиз паров W(CO)_6 в воздухе проводили в стационарных условиях, аналогичных условиям проведения аэрозольных экспериментов (концентрация карбонила вольфрама, суммарное давление, температура). Для этого поток газа-носителя с парами карбонила пропускали через проточную кварцевую кювету, расположенную между реактором 14 и U-образной трубкой 17, в течение 30 мин. После этого кювету отсоединяли и устанавливали на расстоянии R_{phot} от лампы (около 20 см). Для уменьшения времени экспериментов интенсивность фотолизующего света была в 100–200 раз выше, чем в аэрозольных экспериментах. Было установлено, что фотолиз W(CO)_6 хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка. Измеренная константа фотолиза k_{phot} равнялась $(1.07 \pm 0.09) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ для условий проведения данных экспериментов. Экспериментально было установлено, что величина k_{phot} не зависит от общего давления и исходной концентрации карбонила вольфрама и прямо пропорциональна интенсивности облучения. В отдельных экспериментах было установлено, что в темновых условиях W(CO)_6 незначительно адсорбируется на стенках фотохимической кюветы, в которой проводили фотолиз (10–15% за ≈ 48 ч). Скорость фотолиза W(CO)_6 в кювете со “свежими” стенками и в кювете со стенками, насыщенными в течении 48 ч парами карбонила вольфрама, практически одинаковы. Таким образом, адсорбция паров на стенках реактора не оказывает заметного влияния на величину k_{phot} . Скорость фотолиза W(CO)_6 в аэрозоль-

ных экспериментах (W_{phot}) определялась следующим образом:

$$W_{phot} = [\text{W(CO)}_6] k_{phot} (R_{aer}/R_{phot})^2 T,$$

где R_{aer} – расстояние от лампы до кюветы в аэрозольных экспериментах, T – пропускание ослабляющих сеток. Величину T в аэрозольных экспериментах варьировали от 100 до 1.3%.

3.2. Численная модель

Для определения скорости генерации мономера $F(t)$ было проведено численное моделирование кинетики аэрозолеобразования в рамках коагуляционной и конденсационной моделей в режиме свободно-молекулярного столкновения кластеров, аналогичных описанной в [15]. Расчеты показали, что в условиях эксперимента коагуляция частиц не оказывает заметного влияния на начальную стадию кинетики нуклеации. Поэтому в дальнейших расчетах использовалась конденсационная модель и сопоставление расчетных и экспериментальных данных проводилось для начальной стадии аэрозолеобразования. В данной работе модель была модифицирована для учета влияния величины t_1 – интервала времени между моментами окончания фотолиза реагентов и регистрации частиц, а также для учета осаждения аэрозоля на поверхности реактора. Этот параметр учитывает изменения концентрации и размера частиц в результате конденсации и/или коагуляции в период времени между выходом частиц из зоны облучения и моментом регистрации. Аналогично [16] основными предположениями в данной модели являются следующие:

1. Скорость генерации мономера $F(t)$ постоянна.
2. Все соударения мономеров с кластерами приводят к образованию новых кластеров ($\alpha_i = 1$). Так как молекула WO_x имеет достаточное количество колебательных степеней свободы, можно предположить, что коэффициент аккомодации не должен сильно отличаться от единицы.
3. Испарение мономеров с поверхности аэрозольных частиц отсутствует.

В этом случае динамика концентрации мономеров и кластеров описывается следующими уравнениями:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{1i} N_i + F(t) - \gamma_1 N_1, \quad (1)$$

$$\frac{dN_k}{dt} = \beta_{1,k-1} N_1 N_{k-1} - \beta_{1k} N_1 N_k - \gamma_k N_k, \quad (2)$$

$F(t) = F = \text{const}$ при $0 < t \leq t_0$, $F(t) = 0$ при $t_0 \leq t \leq t_0 + t_1$ (генерация мономеров прекращается после выхода реагентов из зоны облучения), где t_0 – время облучения; N_1 , N_k – концентрации мономеров и

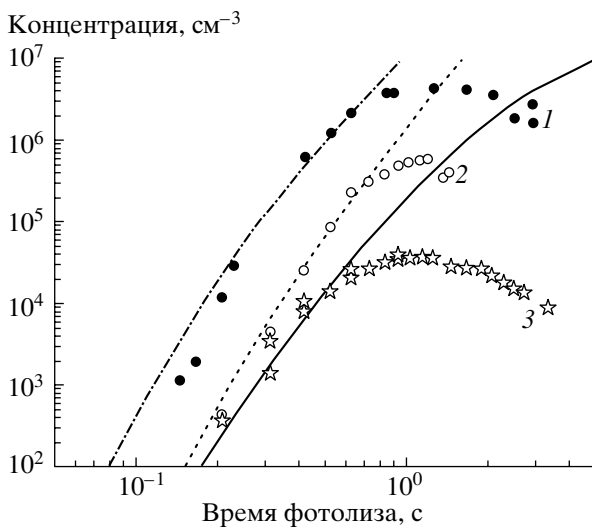


Рис. 2. Кинетические кривые образования частиц при фотолизе карбонила вольфрама в воздухе при различном давлении: 1 – 300 Торр, 2 – 200 Торр, 3 – 100 Торр. Точки – экспериментальные данные, линии – численное моделирование; $[W(CO)_6] = (4.47 \pm 0.34) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. $W_{phot} = F = 3.12 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

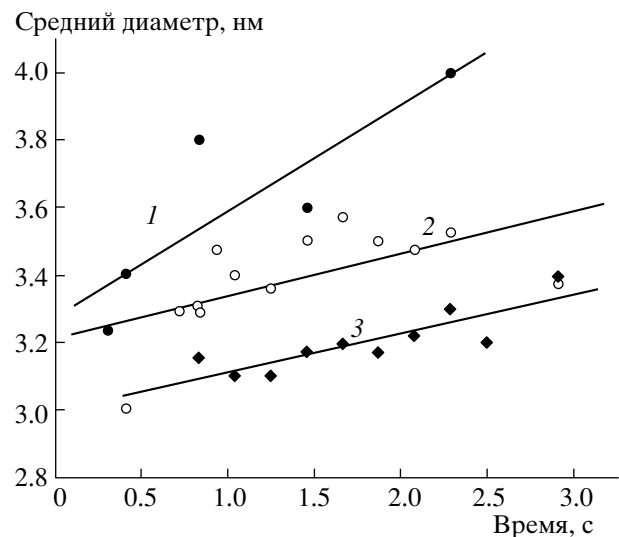


Рис. 3. Зависимость среднего диаметра аэрозольных частиц от времени фотолиза карбонила вольфрама в воздухе при различном давлении: 1 – 300 Торр, 2 – 200 Торр, 3 – 100 Торр. Точки – экспериментальные данные, линии – линейная аппроксимация; $[W(CO)_6] = (4.47 \pm 0.34) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$.

кластеров, состоящих из k мономеров β_{ij} – газокинетическая константа соударения мономера с кластером, состоящим из j мономеров; γ_i – константа осаждения i -го кластера на поверхность реактора. В случае свободно-молекулярных столкновений [16]

$$\beta_{ii} = \left(\frac{3k_b T d_0}{\rho} \right)^{1/2} (1 + 1/i)^{1/2} (1 + i^{1/3})^2, \quad (3)$$

где k_b – константа Больцмана, T – температура, d_0 – газокинетический диаметр молекулы мономера, ρ – плотность твердой фазы. Константа диффузионного осаждения частиц из ламинарного потока на поверхность реактора и подводющих трактов рассчитывалась по формуле Гормлей–Кеннеди [17]. Коэффициент диффузии частиц, состоящих из i мономеров (D_i), рассчитывался из выражения

$$D_i = A/r_0 i^{1/3} + B/r_0 i^{2/3}, \quad (4)$$

$A = 5.83 \cdot 10^{-5}$, $B = 0.0127$, r_0 – радиус мономера, выраженный в нанометрах [19]. Величина D_0 рассчитывалась по полуэмпирической формуле (для атмосферного давления):

$$D_0 = 5.08 \left(\left(\frac{10M}{\rho(6.023)} \right)^{1/3} + d_a \right)^{-2} \left(\frac{T}{293.15} \right)^{3/2} \times \left(\frac{M}{M + M_a} \right)^{1/2} \frac{1.3728}{1 + S/T}, \quad (5)$$

где M – молярный вес мономера (г/моль), ρ – плотность мономера (г/см³), T – температура (К), M_a – “молярный вес” воздуха (29 г/моль), d_a – диа-

метр “молекулы” воздуха (выраженный в Å), S – константа Сазерленда, равная 110.4 К для воздуха. Коэффициенты диффузии, вычисленные по этой аппроксимационной формуле, отличаются менее чем на 10% от табличных значений для большого количества молекул в широком диапазоне температур и давлений. Достоинством формулы (5) является то, что она требует знания только хорошо известных макроскопических параметров – плотности и молекулярной массы вещества. Рассчитанная из (5) величина D_0 равнялась 0.107 см²/с. Диаметр мономера, вычисленный из D_0 , оказался равным 0.69 нм.

Численные расчеты показали, что учет параметра t_1 в модели очень важен, так как не только коагуляция/конденсация но и диффузионное осаждение кластеров на стенках реактора и подводющих трактов в интервале времени после фотолиза и до момента детектирования частиц велико, особенно при пониженном давлении. Неучет этого эффекта приводит к значениям F , в 6–20 раз превышающим скорость фотолиза $W(CO)_6$. Для решения задачи Коши (1), (2) применялся предложенный авторами секционный конечно-элементный алгоритм, в котором для аппроксимации спектра концентрации аэрозоля использовались 50 точечных и 80 кубических конечных элементов. Детальное описание алгоритма и оценка точности решения приведены в [15]. Численное моделирование проводилось двумя способами. В первом подходе скорость генерации мономера F задавалась равной скорости фотолиза W_{phot} и варьировался диаметр мономера. Во втором подходе величина d_0 была

фиксирована, и из наилучшего согласия экспериментальных данных и расчетов определялось значение F . Второй метод дает величину F , совпадающую со скоростью фотолиза с точностью 7–11%.

3.3. Кинетика фотонуклеации карбонила вольфрама

Концентрация $W(\text{CO})_6$ во всех экспериментах была равной $(4.47 \pm 0.34) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Скорость фотолиза (при $T = 100\%$) составляла величину $(3.63 \pm 0.24) \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Эксперименты проводились при общем давлении P , равном 100, 200 и 300 Торр. Были проведены эксперименты, в которых варьировалась скорость фотолиза, при постоянной величине P . Численное моделирование кинетики фотонуклеации показало, что скорость генерации мономера F прямо пропорциональна скорости фотолиза W_{phot} . На рис. 2 приведены кинетические кривые аэрозолеобразования при фотолизе карбонила вольфрама при различных величинах P и одинаковой скорости фотолиза. Точки – экспериментальные данные, линии – численное моделирование. Как видно из рисунка, скорость аэрозолеобразования падает с уменьшением давления. Так как скорость фотолиза карбонила вольфрама не зависит от давления, такое уменьшение может быть связано либо с увеличением скорости гибели мономеров и частиц на стенках, либо с уменьшением F . Из сопоставления экспериментальных данных и расчетов получено, что независимо от общего давления в реакторе скорость генерации мономеров близка к скорости фотолиза. Величина d_0 получилась равной 0.7 нм, что хорошо совпадает с рассчитанным по формулам (4) и (5) значением.

На рис. 3 приведены зависимости среднего диаметра аэрозольных частиц от времени облучения при различных величинах давления в реакторе. Как видно из рисунка, зависимость диаметра частиц от времени облучения можно достаточно хорошо аппроксимировать линейной зависимостью. Такая зависимость характерна для роста конденсационного частиц в свободномолекулярном режиме. Скорость увеличения среднего диаметра частиц составляет (0.315 ± 0.115) , (0.127 ± 0.051) , (0.116 ± 0.026) нм/с для давления 300, 200 и 100 Торр, соответственно. Из скорости роста частиц можно оценить концентрацию конденсирующихся молекул. Согласно [18], рост частиц в случае свободномолекулярной конденсации описывается следующим образом:

$$dm/dt = 4\pi R^2 v m_1 \alpha n_1 = (1/2)\pi D^2 \rho dD/dt,$$

где D – диаметр частицы, $v = (k_b T / 2\pi m_1)^{1/2}$, k_b – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура (К), m_1 – масса мономера, α – коэффициент конденсации, равный единице, n_1 – концентрация

Рассчитанные кинетические параметры аэрозолеобразования и скорости роста концентрации конденсирующихся продуктов

Давление, Торр	$n_{\text{diam}}, \text{ см}^{-3}$	$n_{\text{kin}}, \text{ см}^{-3}$	$n_{\text{kin}}/n_{\text{diam}}$
300	$3.19 \cdot 10^{10}$	$1.21 \cdot 10^{10}$	2.64
200	$1.29 \cdot 10^{10}$	$0.22 \cdot 10^{10}$	5.86
100	$1.18 \cdot 10^{10}$	$0.17 \cdot 10^{10}$	6.94

мономера ($1/\text{см}^3$), ρ – плотность аэрозольных частиц. Таким образом, средний диаметр частиц линейно возрастает со временем, а скорость изменения диаметра частиц равна $dD/dt = 2v m_1 n_1 / \rho$. В предположении, что мономером является молекула WO_3 , получаем $m_1 = 3.85 \cdot 10^{-22}$ г, $v = 4102$ см/сек. Скорость роста частиц в этом случае равна $0.987 \cdot 10^{-11} n_1$ нм/с. В таблице приведены величины n_1 , рассчитанные из скорости роста частиц (n_{diam}) и из кинетических параметров аэрозолеобразования (n_{kin}). Так как n_{kin} не выходит на стационарное значение за 3 с, а в интервале времени облучения t 1–3 с изменяется примерно в два раза, за величину n_{kin} принималось среднее значение в этом интервале t .

Как видно из таблицы, имеется достаточно хорошее согласие между рассчитанными разными способами величинами, особенно с учетом упрощенности модели роста частиц. Помимо этого, в модели не учитывается распределение частиц по размерам, возможный вклад коагуляции в рост частиц, а также тот факт, что аэрозольные частицы представляют собой не плотные кристаллические образования, а имеют рыхлую структуру. Не исключена и другая возможность – гетерогенное разложение карбонила вольфрама на поверхности аэрозольных частиц.

4. ВЫВОДЫ

Совокупность экспериментальных результатов по исследованию кинетики аэрозолеобразования и роста частиц при фотолизе гексакарбонила вольфрама при пониженном давлении показало, что

1) скорость фотолиза $W(\text{CO})_6$ не зависит от давления и линейно зависит от интенсивности УФ-облучения;

2) аэрозольные частицы (мономеры) формируются при конденсации WO_3 , образующегося при фотолизе $W(\text{CO})_6$;

предложена численная модель конденсационного образования частиц в этой системе;

получено хорошее согласие между экспериментально измеренными и рассчитанными значениями концентрации частиц. Расчеты показали, что скорость генерации мономеров не зависит от давления и равна скорости фотолиза карбонила вольфрама. При этом коэффициенты аккомодации

ции α_{1i} равны единице. Получено удовлетворительное согласие между рассчитанными концентрациями мономеров и величинами, оцененными из скорости роста частиц.

Авторы благодарят Г.И. Скубневскую и А.А. Онищука за полезные обсуждения экспериментальных данных.

Работа выполнена при поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 02-03-32323).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prospero J.M., Charlson R.J., Jaenike R. et al. // *Rev. Geophys. Space. Phys.* 1983. V. 21. № 7. P.1607.
2. Pandis S.N., Seinfeld J.H. *Atmospheric Chemistry and Physics* N.Y.: Wiley and Sons, 1998. P. 120.
3. Swihart M. // *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.* 2003. V. 8. P. 127.
4. Захаренко В.С., Мосейчук А.Н. // *Оптика атмосферы и океана.* 2003. № 5–6. С. 447.
5. Kruis F.E., Fissan H., Peled A. // *J. Aerosol Sci.* 1998. V. 29. № 5/6. P. 950.
6. Monredon S., Cellot A., Ribot F. et al. // *J. Mater. Chem.* 2002. V. 12. P. 2396.
7. Lenggono I.W., Okuyama K., Fernandez de la Mora J., Tohge N. // *J. Aerosol Sci.* 2000. № 1. P. 121.
8. Золотко А.Н., Вовчук Я.И., Полетаев Н.И., Флорко А.В., Альтман И.С. // *Физика горения и взрыва.* 1996. Т. 32. № 3. С. 24.
9. Cai H., Chaudhary N., Lee J. et al. // *J. Aerosol Sci.* V. 29. № 5/6. P. 627.
10. Baklanov A.M., Dubtsov S.N. // *J. Aerosol Sci.* 1993. V. 24. Suppl. 1. P. 237.
11. Dubtsov S.N., Levykin A.I., Sabelfeld K.K. // *J. Aerosol Sci.* 2000. V. 31. № 5. P. 509.
12. *Mittlung K.* // *Zeit. Phys. Chem. Neue Folge.* 1961. № 27, P. 439.
13. Коган Я.И., Бурнашева З.А. // *ЖФХ* 1960. Т. 34. № 12. С. 2630.
14. Фомин В.Н. // *ЖОХ.* 1995. Т. 65. № 7. С. 1092.
15. Koutzenogii K.P., Levykin A.I., Sabelfeld K.K. // *J. Aerosol Sci.* 1995. V.27 № 3. P. 679.
16. Rao N.P., McMurry P.H. // *Aerosol Sci. Tehnol.* 1989. V. 11 № 1. P. 120.
17. Фукс Н.А. *Успехи механики аэрозолей.* М.: Изд-во АН СССР, 1961. С. 73.
18. Грин Х., Лейн В. *Аэрозоли – пыли, дымы и туманы.* Л.: Химия, 1972.