

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

ВЛИЯНИЕ НЕПРЯМЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В ОКСИДЕ ИНДИЯ НА ФОТОАДСОРБЦИЮ КИСЛОРОДА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНОКСИДА УГЛЕРОДА

© 2020 г. В. С. Захаренко^а, *, Е. Б. Дайбова^б

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Новосибирск, 630090 Россия

^бСибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа, г. Томск, 634050 Россия

*E-mail: zakh@catalysis.ru

Поступила в редакцию 30.01.2020 г.

После доработки 30.01.2020 г.

Принята к публикации 16.02.2020 г.

Обнаружена фотокаталитическая активность оксида индия(III) в реакции окисления монооксида углерода при поглощении квантов света из области не прямых электронных переходов (энергии квантов < 2.9 эВ). Определены квантовые выходы и спектральные зависимости квантовых выходов фотокаталитического окисления монооксида углерода и фотоадсорбции кислорода. Исследованы адсорбционные, фотоадсорбционные и фотокаталитические свойства микрочастиц оксида индия.

Ключевые слова: оксид индия, не прямые электронные переходы, фотоадсорбция, фотокатализ, спектры действия, квантовые выходы

DOI: 10.31857/S0023119320040154

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оксид индия (In_2O_3) получали из азотнокислого индия осаждением аммиаком при комнатной температуре. Осадок фильтровали и промывали водой, затем сушили на воздухе при температуре 400 К. Для полного удаления анионов NO_3^- осадок прогревали на воздухе при температуре 570 К в течение 1.5 ч, а затем прокаливали при 700 К в течение 2 ч. Полученный порошкообразный оксид индия имел удельную поверхность $4 \text{ м}^2/\text{г}$ с размерами пор от $22 \text{ \AA}$ до $50 \text{ \AA}$.

Исследуемые образцы In_2O_3 состояли из одной фазы кубической сингонии с параметром элементарной ячейки a равном $10.570 \text{ \AA}$. Измеренный в работе [1] параметр a для наноструктурированной тонкой пленки In_2O_3 равнялся $10.09 \text{ \AA}$.

Фазовый состав образцов In_2O_3 определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре “Shimadzu XRD-6000” с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) без фильтра. Анализ фазового состава проведен с помощью баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4 и PDF 4+.

Определение параметров пористой структуры и удельной поверхности материалов проводили с помощью автоматического анализатора “TriStar II 3020 Micromeritics” (США) методом многого-

течного измерения по низкотемпературной адсорбции азота. Перед определением удельной поверхности образцы дегазировали в вакууме $1 \times 10^{-4} \text{ Па}$ при температуре 473 К в течение 2 ч.

Образцы наносили из водной суспензии в виде тонкого слоя на стенки реактора из оптического кварца, по конструкции представляющего аналог абсолютно черного тела.

Состав газов, выделяющихся с поверхности образцов, контроль чистоты, используемых газов, и анализ продуктов реакции проводили конденсационным и масс-спектрометрическим (с помощью масс-спектрометра АПДМ-1) методами.

Для освещения образцов применяли осветитель ОСЛ-1 с ртутной лампой ДРШ-250 и тепловым водяным фильтром. Для выделения определенных участков спектра излучения ртутной лампы использовали интерференционные фильтры.

Квантовый выход фотоадсорбции или фотокаталитического окисления определяли, как отношение числа фотоадсорбированных молекул или числа прореагировавших молекул монооксида углерода к числу поглощенных квантов в начальный момент времени освещения.

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре SPECORD M-40.

Более подробно методика эксперимента приведена в работе [2].

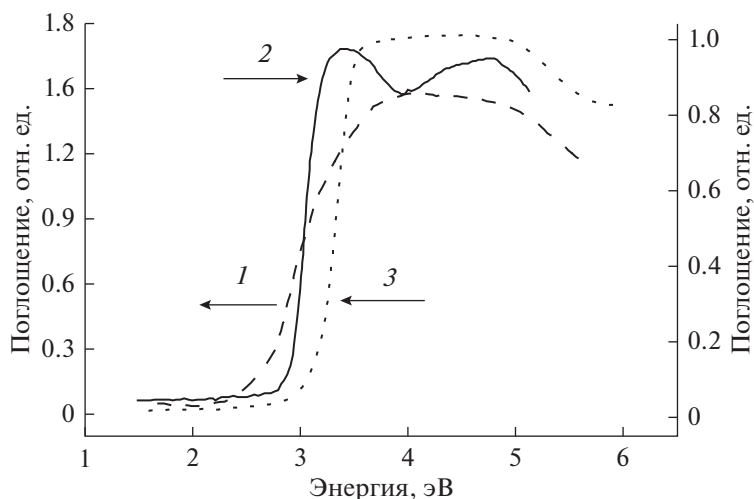


Рис. 1. Спектры поглощения относительно порошкообразного оксида магния: 1 – оксид индия(III); 2 – диоксид титана из монокристалла рутила; 3 – непористый оксид цинка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные образцы оксида индия выдерживали длительное время на воздухе и затем снимали спектры поглощения.

Спектр поглощения порошкообразного оксида индия, длительное время выдержанного на воздухе, приведен на рис. 1, кривая 1. В отличие от спектров поглощения порошкообразного диоксида титана, полученного диспергированием монокристалла рутила [3], и спектра поглощения плазмотронного непористого оксида цинка [4] (рис. 1, кривые 2 и 3, соответственно), спектр поглощения оксида индия не имеет области резкого увеличения поглощения.

Согласно спектру для оксида индия (рис. 1) поглощение начинается с 2.4 эВ и соответствует непрямым электронным переходам [5, 6]. Затем следует полоса поглощения (энергия квантов >2.9 эВ), связанная с переходами электронов с потолка валентной зоны на дно зоны проводимости, разрешенные после снятия запрета на эти переходы из-за приготовления наноструктурированных образцов оксида индия [6, 7]. Прямые разрешенные переходы для In_2O_3 наблюдаются при энергиях больших 3.75 эВ [7, 8].

Особенность оксида индия в том, что в его спектре поглощения, наряду с собственным поглощением, связанным с прямыми электронными переходами, наблюдается собственное поглощение, связанное с непрямыми электронными переходами. В результате не прямых переходов, так же, как при прямых переходах, происходит образование подвижных электронов в зоне проводимости и подвижных “дырок” в валентной зоне оксида индия. Поглощение, связанное с непрямыми электронными

переходами, имеет меньшую величину, чем поглощение в результате прямых переходов [9].

Для наблюдения фотоадсорбции и фотодесорбции газов достаточно поглощения квантов излучения с последующим образованием или свободных, подвижных электронов в зоне проводимости, или “дырок” в валентной зоне [10]. Однако для протекания фотокаталитических реакций необходимо совместное образование и электронов в зоне проводимости, и “дырок” в валентной зоне [11].

В отсутствие освещения при комнатной температуре с поверхности микрочастиц оксида индия, выдержанного длительное время на воздухе, выделяются, в основном, вода (порядка монослоя поверхности оксида индия) и углекислый газ (~10% монослоя), а также, в небольшом количестве монооксида углерода и азота (~1%). По условиям эксперимента вода остается в реакционном объеме, а диоксид углерода частично откачивается.

Исследование фотоадсорбции кислорода на поверхности оксида индия показало, что область фотоадсорбционной активности больше спектральной области поглощения (рис. 2, кривая 1). Оксид индия имеет длинноволновый край спектра действия фотоадсорбции кислорода при длинах волн около 2 эВ (рис. 2, кривая 2). Максимум спектральной зависимости квантового выхода фотоадсорбции кислорода на In_2O_3 находится в области энергий квантов около 2.9 эВ. Край поглощения In_2O_3 соответствует энергии фотонов около 2.4 эВ. Таким образом, длинноволновая граница фотоадсорбционной активности выходит за длинноволновый край поглощения оксида индия. Максимум активности лежит в области поглощения, связанного с непрямыми переходами. Падение квантового выхода фотоадсорбции в области поглощения, связанного с прямыми пере-

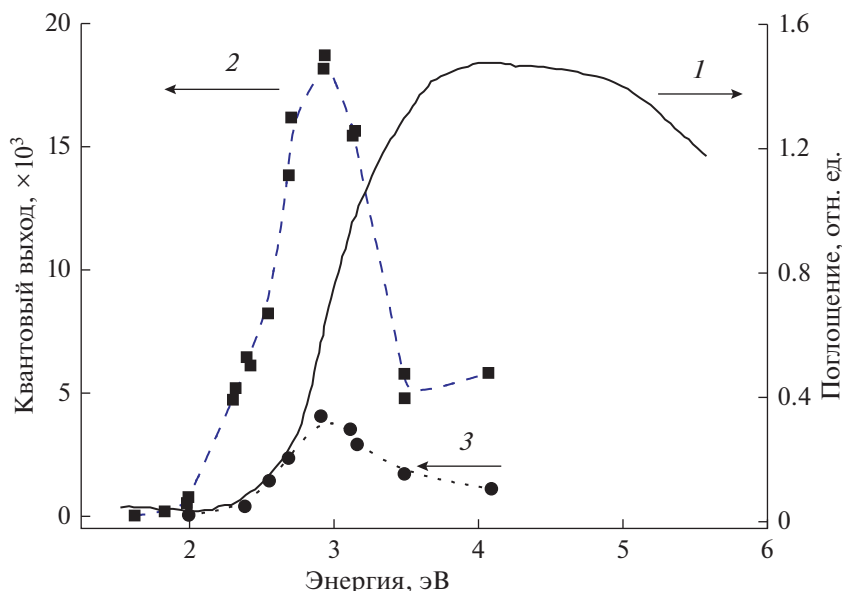


Рис. 2. Спектральные зависимости: 1 — поглощения оксида индия относительно оксида магния; 2 — квантового выхода фотоадсорбции кислорода; 3 — квантового выхода фотокаталитического окисления монооксида углерода.

ходами, вероятно, происходит из-за резкого уменьшения площади освещаемой поверхности частиц порошкообразного In_2O_3 при переходе в область более эффективного собственного поглощения из-за увеличения коэффициента поглощения квантов излучения.

Фотоадсорбция кислорода на оксиде индия имеет воспроизводимый характер в случае, если перед фотоадсорбцией оксид прогревали в вакууме $\sim 10^{-3}$ Па в течение 1 ч при температуре 680 К.

Характеристикой активности фотокатализатора является спектральная зависимость квантового выхода фотокаталитической реакции. Как удельная активность для реакций темнового катализа [12], так и квантовые выходы фотокаталитических реакций, главным образом, определяются химическим составом поверхности катализатора. Наиболее существенные изменения химического состава поверхности катализатора происходят в результате взаимодействия катализатора с реакционной смесью и продуктами реакции. В начальный период освещения скорость фотокаталитического окисления СО уменьшается из-за установления квазистационарного состояния поверхности оксида металла [13] в присутствии стехиометрической смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$. Измерение фотокаталитической активности оксида индия в реакции окисления монооксида углерода проводилось после достижения оксидом индия стационарной активности.

На рис. 2 представлены спектральные зависимости квантовых выходов фотоиндуцированных процессов на оксиде индия. Фотокаталитическое окисление монооксида углерода наблюдается при энергии квантов более 2.4 эВ, т.е. в полосе соб-

ственного поглощения, связанного с непрямыми переходами в оксиде индия (спектр диффузного отражения оксида индия на рис. 2, кривая 1).

Фотокаталитическое окисление монооксида углерода в этой полосе поглощения характеризуется малой отрицательной энергией активации (около одной ккал/моль), что хорошо согласуется с предлагаемым в работе [14] механизмом фотокаталитического окисления, согласно которому взаимодействие монооксида углерода происходит с поверхностным решеточным кислородом в момент его разрядки подвижной свободной “дыркой” валентной зоны оксида металла. Первый порядок реакции фотокаталитического окисления по монооксиду углерода при освещении монохроматическим светом с энергией 2.84 эВ также соответствует такому механизму.

Спектральная зависимость фотокаталитического окисления монооксида углерода на In_2O_3 (рис. 2, кривая 3) относится к спектрам действия двух процессов. В областях не прямых переходов In_2O_3 (энергии квантов < 2.9 эВ) и прямых переходов (> 2.9 эВ) она характеризует процесс фотокаталитического окисления монооксида углерода. Для оксида индия квантовый выход в полосе не прямых переходов существенно больше квантового выхода в полосе прямых электронных переходов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обнаружена фотокаталитическая активность оксида индия(III) в реакции окисления монооксида углерода при поглощении квантов света из области не прямых электронных переходов в оксиде

индия (энергии квантов < 2.9 эВ). Определены квантовые выходы и спектральные зависимости квантовых выходов фотокаталитического окисления монооксида углерода и фотоадсорбции кислорода. Исследованы адсорбционные, фотоадсорбционные и фотокаталитические свойства микро-частиц оксида индия.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khan M.A.M., Khan W., Ahamed M., Alhoshan M. // *Material Lett.* 2012. V. 79. № 1. P. 119.
2. Zakharenko V.S., Daibova E.B. // *High Energy Chemistry.* 2014. V. 48. № 2. P. 93.
3. Захаренко В.С., Филимонов А.П. // *Оптика атмосферы и океана.* 2009. Т. 22. № 6. С. 611.
4. Zakharenko V. In Book "Rutile Properties, Synthesis and Applications". Ed. Jim Low, New York, Nova, 2012.
5. Weiher R.L., Lay R.P. // *J. Applied Phys.* 1966. V. 37. № 1. P. 299.
6. Ховив А.М., Афонин Н.Н., Логачева В.А., Герасименко Ю.А., Лукин А.Н., Лобанов М.В., Шамарина Ю.Ю. // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2014. Т. 16. № 3. С. 361.
7. Форш Е.А., Форш П.А., Кашкаров П.К. // *Физика и техника полупроводников.* 2015. Т. 49. Вып. 9. С. 1184.
8. Walsh A., Da Silva J.L.F., Wai S.-H., Korber C., Klein A., Piper L.F.J., De Masi A., Smith K.E., Panaccione G., Torelli P., Payne D.J., Bourlange A., Egde R.G. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 167402.
9. Вавилов В.С. Действие излучений на полупроводники. М.: Физматгиз. 1963.
10. Солоницын Ю.П. // *Кинетика и катализ.* 1966. Т. 7. № 3. С. 480.
11. Zakharenko V.S. // *Catalysis Today.* 1997. V. 39. № 3. P. 243.
12. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986.
13. Захаренко В.С., Черкашин А.Е., Кейер Н.П. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1974. Т. 1. № 3. С. 381.
14. Пармон В.Н., Захаренко В.С. Фотокатализ и фото-сорбция в земной атмосфере. Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 3. С. 461.