

УДК 541.128:541.144

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. С. ЗАХАРЕНКО, А. Е. ЧЕРКАШИН, Н. П. КЕЙЕР

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ФОТОАДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА НА ОКИСИ ЦИНКА

(Представлено академиком Г. К. Боресковым 12 II 1973)

Оксид цинка — наиболее исследованный фотокатализатор. Наиболее подробно исследованы фотокаталитические свойства ZnO в реакции окисления окиси углерода (¹⁻⁹). Однако вопрос о механизме фотокаталитического окисления CO на ZnO остается дискуссионным. В частности, не ясно, какие формы поверхностного кислорода активны в реакции, а решение этого вопроса важно для понимания механизма темнового окисления CO на окисных катализаторах (^{9, 14}).

Наша работа посвящена исследованию спектральных зависимостей абсолютных квантовых выходов фотосорбции O₂ и фотокаталитического окисления CO на ZnO. Измерения выполнены статическим методом на высоковакуумной установке, изготовленной с использованием высоковакуумных вентиляей из нержавеющей стали. Давление при исследовании фотосорбции O₂ и фотокаталитического окисления CO измерялось манометром Пираи с чувствительностью $5 \cdot 10^{-6}$ тор и проградуированном для O₂, CO и смеси 2CO + O₂, содержание O₂ в которой было на 7% выше стехиометрического. Облучение проводилось ртутными лампами СВД-120А и ДРШ-250. Тепловое излучение ламп поглощалось водяным фильтром, отдельные спектральные области выделялись при помощи интерференционных фильтров. Интенсивность излучения измерялась умножителями ФЭУ-39 и M12 FQS35, абсолютная чувствительность которых определялась при помощи эталонной лампы накаливания типа А.

Для измерений абсолютных квантовых выходов использовалась кювета, выполненная из оптического кварца в виде шарового сосуда Дьюара с малым входным отверстием. На внутренние стенки кюветы наносились плотные, однородные слои ZnO. Толщина каждого слоя 0,3—0,5 мм. Два слоя ZnO такой толщины поглощают практически полностью все фотоны, попавшие во внутреннюю полость кюветы — реактора.

Для измерений использована ZnO (квалификации о.ч. класса А-3) с удельной поверхностью 5,4 м²/г. После нанесения на стенки кюветы ZnO прогревалась на воздухе при 550°С в течение 10 час. После этого проводилась тщательная очистка поверхности ZnO от органических загрязнений, которая состояла в многократных, многочасовых прогревах ZnO в O₂ при давлении 2—5 тор и в вакууме порядка 10⁻⁷ тор при 500°С. Общая продолжительность такой тренировки около 150 час. Непосредственно перед каждым измерением фотосорбции O₂ проводилась стандартная обработка ZnO: прогрев в O₂ при 420° при давлении 1·10⁻¹ тор в течение 1 часа с последующим охлаждением до комнатной температуры и откачкой при комнатной температуре в течение 5 мин. до $P \approx 10^{-5}$ —10⁻⁶ тор. Измерения скорости фотосорбции O₂ проводились при 20°, начальном давлении O₂ 1·10⁻² тор и интенсивности монохроматического излучения $9,5 \cdot 10^{12}$ фотон/сек. Перед измерениями скорости фотокаталитического окисления CO оксид цинка подвергалась, помимо описанной выше, следующей дополнительной обработке.

1. Проводилось насыщение поверхности ZnO фотосорбированным O₂. Это достигалось освещением препарата полным светом ртутной лампы при давлении O₂ в кювете 1 · 10⁻¹ тор в течение 2—3 час.

2. После этого O₂ откачивался, на препарат напускалась CO до давления 2 · 10⁻¹ тор, и проводилось насыщение темновой адсорбции CO.

3. Когда темновая адсорбция CO становилась неизмеримо малой, CO откачивалась и на ZnO напускалась при давлении 3 · 10⁻¹ тор смесь 2CO + O₂, содержащая O₂ на 7% больше стехиометрического. В этой смеси фотокатализатор выдерживался 20—50 час., после чего темновая адсорбция смеси становилась очень небольшой по сравнению со скоростью фотокаталитического окисления CO. Скорость фотокаталитического окисления CO измерялась при 20°, начальном давлении смеси 2CO + O₂, содержащей O₂ на 7%

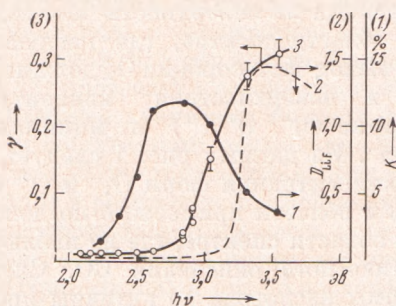


Рис. 1

Рис. 1. Спектральные зависимости квантового выхода фотосорбции O₂ (1) и фотокаталитического окисления CO (3) на ZnO и оптической плотности отражения ZnO (2)

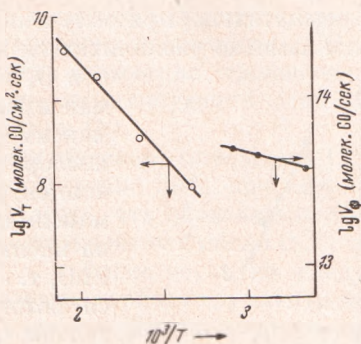


Рис. 2

Рис. 2. Температурные зависимости логарифмов скоростей фотокаталитического окисления и темпового окисления окиси углерода на ZnO

больше стехиометрического, 3 · 10⁻¹ тор, интенсивности монохроматического излучения 1,8 · 10¹³ фотон/сек., с вымораживанием образующегося CO₂ в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Абсолютные квантовые выходы фотосорбции O₂ и фотокаталитического окисления CO определялись как отношения числа фотосорбированных молекул O₂ или окисленных молекул CO к числу поглощенных квантов.

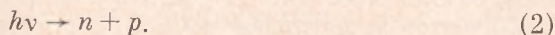
На рис. 1 приведены спектральные зависимости абсолютных квантовых выходов фотосорбции O₂ (K), фотокаталитического окисления CO (γ) и оптической плотности диффузного отражения $D = -\lg \frac{R_Z}{R_{LiF}}$, где R_{ZnO} и R_{LiF} коэффициенты диффузного отражения ZnO и LiF. Ширина запрещенной зоны ZnO, определенная из приведенного спектра диффузного отражения, равна 3,18 эв в хорошем согласии с (10). Фотосорбция O₂ протекает с максимальной скоростью при энергиях фотонов около 2,8 эв. Фотокаталитическое окисление CO наблюдается только в области энергий фотонов выше 2,9 эв. Учитывая, что полное пропускание интерференционных фильтров в этой области спектра 10—20 мм, можно из данных рис. 1 заключить, что фотокаталитическое окисление CO протекает в области фундаментального поглощения ZnO, а фотосорбция O₂ главным образом в области примесного.

Изложенные результаты позволяют утверждать, что при фотокаталитическом окислении CO активны только ион-радикалы O⁻. Известно, что процесс фотосорбции O₂ наиболее последовательно объясняется «фотодинамическим» механизмом (11, 12, 13) и описывается суммарной ре-

акцией:



В рамках фотодинамического механизма следует ожидать уменьшения квантового выхода фотосорбции O_2 в области собственного поглощения ZnO , так как в области фундаментального поглощения параллельно с процессом (1) протекает, с большей вероятностью, процесс образования электронно-дырочных пар:



Учитывая, что высшей валентной зоной в ZnO является $2p$ -зона кислорода, процесс (2) может быть представлен эквивалентным уравнением



Следовательно, при облучении ZnO в области собственного поглощения должна заметно увеличиваться концентрация на поверхности ион-радикалов O_s^- . В той области спектра, где наблюдается максимальный выход фотосорбции O_2 , должна быть максимальной и поверхностная концентрация кислорода в форме O_2^- , O^0 (12) и минимальной концентрация O^- . Из данных рис. 1 следует, что максимальная концентрация форм O_2^- и O^0 должна наблюдаться в области примесного поглощения ZnO , т. е. в той области спектра, где не наблюдается фотокаталитического окисления CO . Следовательно, эти формы кислорода не активны при фотокаталитическом окислении CO . В то же время, как отмечалось выше, реакция фотокаталитического окисления CO протекает только в области фундаментального поглощения ZnO . Но единственной формой кислорода, концентрация которой возрастает на поверхности ZnO при облучении в области собственного поглощения, является форма дырки — ион-радикала O^- . Следовательно, только ион-радикалы O^- активны в реакции фотокаталитического окисления CO . Дополнительные подтверждения этого вывода можно получить из сопоставления спектральных зависимостей оптической плотности отражения и квантового выхода фотокаталитического окисления CO . Известно, что спектральная зависимость квантового выхода электронно-дырочных пар на краю собственного поглощения близка к спектральной зависимости коэффициента поглощения и, следовательно, к спектральной зависимости оптической плотности отражения (15, 16). Поэтому, если при фотокаталитическом окислении CO активны только дырки — ион-радикалы O^- , ход спектральной зависимости квантового выхода фотокаталитического окисления CO на краю собственного поглощения должен быть близок к ходу спектральной зависимости оптической плотности отражения, что и наблюдается в наших опытах (рис. 1). В соответствии с изложенным, лимитирующая стадия фотокаталитического окисления CO может быть представлена одним из следующих уравнений:

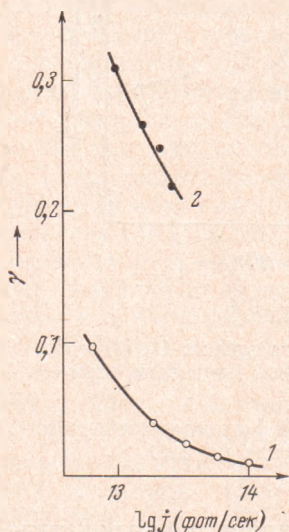
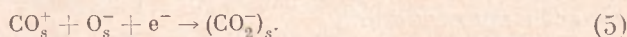
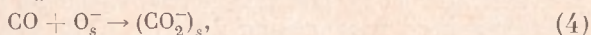


Рис. 3. Зависимость от интенсивности излучения квантового выхода фотокаталитического окислителя CO при энергиях фотонов 2,85 эв (1) и 3,31 эв (2)

коэффициента поглощения и, следовательно, к спектральной зависимости оптической плотности отражения (15, 16). Поэтому, если при фотокаталитическом окислении CO активны только дырки — ион-радикалы O^- , ход спектральной зависимости квантового выхода фотокаталитического окисления CO на краю собственного поглощения должен быть близок к ходу спектральной зависимости оптической плотности отражения, что и наблюдается в наших опытах (рис. 1). В соответствии с изложенным, лимитирующая стадия фотокаталитического окисления CO может быть представлена одним из следующих уравнений:



Измерение кинетики темнового и фотокаталитического окисления CO показало, что и в темноте и при освещении реакция имеет первый порядок по CO и нулевой по O_2 в согласии с (4, 5, 9, 14). Это позволяет предположить, что механизм фотокаталитической реакции подобен механизму темновой

реакции. Обсудим с учетом этого факта механизмы, приведенные выше в виде уравнений (4) и (5). По первому механизму центром хемосорбции для молекулы СО является сам ион-радикал O^- , а по второму — взаимодействие происходит в адсорбированном слое с участием свободного электрона. По первому механизму ускорение реакции при освещении по сравнению с реакцией в темноте должно происходить только вследствие увеличения концентрации O^- без изменения энергии активации. По второму механизму ускорение реакции при освещении должно сопровождаться заметным уменьшением энергии активации вследствие увеличения концентрации свободных электронов и дырок при освещении ZnO в области собственного поглощения.

На рис. 2 в координатах уравнения Аррениуса приведены температурные зависимости скоростей окисления СО на ZnO в темноте и при освещении полным светом лампы СВД-120А. Из приведенных результатов следует, что энергия активации фотокаталитического окисления СО равна 1,2 ккал/моль и значительно меньше энергии активации темнового окисления, равной 10,5 ккал/моль. Следовательно, лимитирующий этап окисления СО протекает в соответствии с уравнением (5).

Высокие квантовые выходы фотокаталитического окисления СО в области собственного поглощения ZnO, достигающие 30% при энергии фотонов 3,50 эв, трудно объяснить, если полагать, что образование O_s^- происходит в результате прямой ионизации поверхностных ионов O_s^{2-} , так как вероятность такого процесса невелика (¹⁵, ¹⁶). Более вероятна следующая модель. Квант света рождает в приповерхностном слое пару электрон—дырка. Отрицательный поверхностный заряд, имеющийся на поверхности ZnO вследствие хемосорбции O_2 , вытягивает на поверхность часть дырок, которые захватываются ионами O_s^{2-} с образованием O_s^- . Концентрация дырок на поверхности будет, главным образом, определяться величиной поверхностного потенциала и слабо зависеть от интенсивности излучения в связи с тем, что при освещении в области собственного поглощения концентрация электронно-дырочных пар в приповерхностном слое ZnO высока (¹⁵, ¹⁶). В соответствии с этой моделью квантовый выход фотокаталитического окисления СО должен уменьшаться с ростом интенсивности излучения, так как параллельно с процессом диффузии дырок в поле к поверхности должен протекать процесс рекомбинации пар, скорость которого тем выше, чем выше концентрация электронно-дырочных пар, и, следовательно, чем выше интенсивность фотоактивного излучения.

Этот вывод подтверждается на опыте, как это следует из данных рис. 3, на котором приведены зависимости от интенсивности излучения квантового выхода фотокаталитического окисления СО в области края полосы фундаментального поглощения окиси цинка.

Институт катализа

Сибирского отделения Академии наук СССР

Новосибирск

Поступило

5 11 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ F. Romero-Rossi, F. S. Stone, Actes 2-e Congr. Intern. Catalyse, Paris, 1960, Paris, 1961, Part II, p. 1486.
- ² T. S. Nagajunan, J. G. Calvert, J. Phys. Chem., **68**, 17 (1964).
- ³ G.-M. Schwab, F. Steinbach et al., Zs. Naturforsch., **19a**, 45 (1964).
- ⁴ G.-M. Schwab, F. Steinbach et al., Nature, **193**, 774 (1962).
- ⁵ W. Doerffler, K. Haufe, J. Catalysis, **3**, 17 (1964).
- ⁶ Л. В. Ляшенко, Я. Б. Гороховатский, Теоретич. и эксп. хим., **3**, 218 (1967).
- ⁷ Л. В. Ляшенко, Я. Б. Гороховатский, Кинетика и катализ, **9**, 1180 (1968).
- ⁸ Л. В. Ляшенко, Я. Б. Гороховатский, ДАН, **186**, 1125 (1969).
- ⁹ Ф. Штейнбах, В кн.: Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках, 1969, М., стр. 292.
- ¹⁰ Томас, Химия некоторых полупроводниковых соединений, В сборн. Полупроводники, ИЛ, 1962, стр. 242.
- ¹¹ Ю. П. Солоницын, Кинетика и катализ, **7**, 480 (1966).
- ¹² Л. Л. Басов, В. А. Котельников и др., В сборн. Успехи фотоники, Сборн. I, Л., 1969, стр. 78.
- ¹³ Т. Кван, В сборн. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках, М., 1969, стр. 278.
- ¹⁴ Р. Кёкельбергс, А. Крюк, В кн. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках, М., 1969, стр. 367.
- ¹⁵ Т. Мосс, Оптические свойства полупроводников, ИЛ, 1961.
- ¹⁶ Р. Бьюб, Фотопроводимость твердых тел, ИЛ, 1962.