

02

## Фотокаталитическая реакция $\text{NO} + \text{CO} \xrightarrow{h\nu} (\text{CO}_2)_{\text{ads}} + 1/2\text{N}_2$ , активируемая на $\text{ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^-$ при возбуждении экситонного резонанса

© И.В. Блашков, В.В. Титов

НИИ физики им. В.А. Фока, Санкт-Петербургский государственный университет,  
198504 Санкт-Петербург, Россия

e-mail: i.blashkov@spbu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2022 г.

В окончательной редакции 19.09.2022 г.

Принята к публикации 23.09.2022 г.

Использован экситонный канал фотоактивации ZnO для проведения экологически важной фотокаталитической реакции  $\text{NO} + \text{CO} \xrightarrow{h\nu} (\text{CO}_2)_{\text{ads}} + 1/2\text{N}_2 \uparrow$  на ZnO. При доставке энергии возбуждения к поверхности электрически нейтральным экситоном отсутствуют потери на рекомбинацию и на преодоление поверхностного потенциального барьера, которые являются основными при переносе фотогенерированных пар  $e^-/h^+$ . Для подавления излучательного распада экситона на поверхности ZnO создана квантово-размерная 2D-структура  $\text{ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^-$ , в которой экситон распадается безызлучательно на пару долгоживущих локальных состояний электрона и дырки, на которых и проходят реакционные акты. Для окислительно-восстановительной реакции полученные квантовый выход  $Y$  (количество актов на поглощенный квант) и эффективность  $E$  (количество актов на падающий квант) при экситонном возбуждении на  $\lambda = 382 \text{ nm}$  в 5–7 раз больше, чем при возбуждении в области межзонного поглощения на  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . Методами масс-спектрометрии и термодесорбционной спектроскопии исследованы начальные, промежуточные и конечные продукты фотокаталитической реакции, особенности влияния друг на друга молекул исходных газов NO и CO при взаимодействии их смеси с ZnO в темноте и при облучении на  $\lambda = 382 \text{ nm}$ .

**Ключевые слова:** фотокатализ, ZnO, экситон, окислительно-восстановительная реакция, 2D-структура  $\text{ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^-$ , долгоживущие активные центры, очистка воздуха.

DOI: 10.21883/OS.2022.12.54087.3884-22

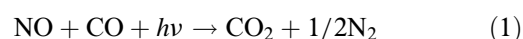
### 1. Введение

В последние годы ZnO занимает одно из ведущих мест среди полупроводниковых фотокатализаторов. Фотокатализ на ZnO эффективен в деградации широкого спектра органических и неорганических загрязнителей в биологически разлагаемые или менее токсичные органические соединения [1].

Особенности электронной структуры ZnO — большая ширина запрещенной зоны (3.37 eV при 300 K) при электронном сродстве  $\sim 4.0 \text{ eV}$ , высокая подвижность носителей ( $200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  при 300 K [2]) — сделали ZnO наиболее активным (наряду с  $\text{TiO}_2$ ) фотокатализатором окислительно-восстановительных реакций. Однако для фотоактивации ZnO необходимо ультрафиолетовое (УФ) излучение, доля которого в солнечном спектре не превосходит  $\sim 5\%$ . Для смещения спектра активности ZnO в видимую область используют различные способы сенсibilизации ZnO допированием металлами и неметаллами [2–5], органическими сенсibilизаторами, формированием гетероструктур с узкозонными полупроводниками [2,6,7].

Ранее мы впервые использовали поглощение собственных анионных и катионных вакансий (центры типов F и V соответственно) для самосенсibilизации ZnO

к видимой области спектра [8,9]. Исследование показало, что квантовый выход реакции



при засветке светом видимого диапазона практически на порядок больше, чем при засветке в УФ диапазоне. Однако эффективность видимого света оставалась низкой из-за слабого поглощения образцом. Была поставлена задача [10] увеличить квантовый выход в области собственного поглощения ZnO.

Основная причина снижения квантового выхода реакции при активации в УФ области — потеря носителей при движении к поверхностным центрам фотокатализа за счет парной рекомбинации  $e^- - h^+$  и рекомбинации с центрами рекомбинации. Кроме того, поверхностный потенциальный барьер, способствуя выходу на поверхность носителей одного знака, задерживает носители противоположного знака.

После открытия нейтральной возбужденной частицы в кристаллах, названной экситоном [11], А.Н. Теренин предложил использовать ее для активации каталитических реакций на полупроводниковых кристаллах вместо носителей заряда [12]. Таким образом, упомянутые выше потери могут быть значительно уменьшены, если для передачи энергии возбуждения использовать экситоны.

Уникально высокая энергия связи экситонов в ZnO составляет 60 meV, что обеспечивает стабильность пар  $e^-/h^+$  во время их переноса при комнатной температуре ( $kT = 27$  meV). Однако экситон распадается на поверхности излучательно, и заключенная в нем энергия уносится в виде экситонной люминесценции. По-видимому, по этой причине активность экситонов при фотокатализе на полупроводниках до недавнего времени не была экспериментально подтверждена [13]. Мы искали возможность подавить канал радиационного экситонного распада [14]. Было показано [15], что поверхностная фотолюминесценция (ФЛ) на ZnO может быть подавлена специальной обработкой в атмосфере кислорода. В этой работе электрофизические параметры образца *in situ* контролировались методом УФ спектроскопии (УФС) (8.43 eV) (значения барьера Шоттки, дипольного слоя адсорбированного кислорода, поверхностного загиба зон). Была проведена последовательность циклов окисления в сочетании с дозированным фотовосстановлением поверхностного слоя путем фотодесорбции кислорода в сверхвысоком вакууме (количество фотодесорбированного кислорода контролировалось масс-спектрометром). Было показано, что в результате такой процедуры формируется поверхностная субмонослойная 2D-структура ZnO/ZnO<sub>1-x</sub>/O<sup>-</sup>, эффективно подавляющая экситонную ФЛ. В такой 2D-структуре экситон не излучается, но распадается на пару долгоживущих (до  $8 \cdot 10^3$  s) электронно-донорных и дырочных центров, на которых и происходит окислительно-восстановительная реакция [13].

Действительно, на примере фотоактивированного изотопного обмена (ФИО) кислорода, который используется в качестве модели окислительно-восстановительных реакций, показано, что эффективность структуры ZnO/ZnO<sub>1-x</sub>/O<sup>-</sup> при активации в области резонансного возбуждения экситонов примерно в 8 раз выше, чем в области межзонного поглощения [10]. Специфика реакции теста ФИО заключается в том, что она протекает в бинарной системе O<sub>2</sub>-ZnO, и на фотокатализатор не влияют исходные, промежуточные и конечные продукты. Однако возможно ли провести окислительно-восстановительную реакцию в реальных условиях?

Исследование этого вопроса стало целью настоящей работы. Мы выбрали экологически важную реакцию  $\text{NO} + \text{CO} \xrightarrow{h\nu} \text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2 \uparrow$ , ранее исследованную нами при возбуждении ZnO в видимой области самосенсибилизации [8]. Для сравнения использованы область межзонного возбуждения ( $\lambda = 365$  nm) и полоса резонансного возбуждения экситона ( $\lambda = 382$  nm).

## 2. Экспериментальная техника и методы

В настоящей работе реакцию исследовали методами фотоманометрии, кинетической фотомасс-спектрометрии в газовой фазе и термопрограммируемой

десорбции (ТПД) с масс-анализом десорбируемого газа [8]. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

В предыдущей работе мы использовали кювету в форме дьюаровского цилиндра с насыпным образцом ZnO массой 5.6 g. Было выяснено, что в такой схеме эффективность реакции лимитировалась диффузией промежуточных и конечных продуктов через образец. Поэтому в настоящей работе образец с меньшей массой (около 300 mg) был нанесен в виде тонкого слоя. Образец ZnO „ОСЧ 12-2“ был нанесен из водной суспензии на стенки цилиндрической кварцевой кюветы ( $h = 40$  mm,  $d = 15$  mm), толщина слоя составляла 15 mg/cm<sup>2</sup>. Перед экспериментами образец подготавливался следующим образом: прогрев в атмосфере кислорода до 823 K → остывание до 673 K → вакуумирование при 673 K → остывание до комнатной температуры → засветка образца  $\lambda = 365$  nm ( $I_{365} \approx 10^{16}$  photons cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>,  $t \approx 10$  min) → кратковременный напуск кислорода ( $P = 0.1$  Torr) → прогрев до 473 K в вакууме.

Ультрафиолетовая засветка приводила к фотодесорбции молекулярного кислорода с поверхности и фотодеструкции поверхностного слоя за счет фотодесорбции структурного кислорода. Количество фотодесорбированного молекулярного кислорода из адсорбированного слоя и атомарного из поверхностного слоя структуры определяли масс-спектрометрически [14]. В результате частичного восстановления на поверхности формировался загиб зон вниз. Последующая адсорбция кислорода приводит к формированию на поверхности 2D-структуры ZnO/ZnO<sub>1-x</sub>/O<sup>-</sup>, представляющей собой яму, с внутренней стороны поверхности ограниченную барьером Шоттки, а с внешней стороны - полем адсорбированного кислорода. Именно в этой квантово-размерной 2D-структуре экситон распадается безызлучательно на пару долгоживущих центров [15].

Состав газовой фазы и продуктов десорбции контролировали с помощью монополюсного масс-спектрометра АПДМ-1 (МС). Остаточный вакуум в реакторе был не хуже  $P = 10^{-7}$  Torr. Использование абсолютного манометра для градуировки позволило получать результаты в абсолютных единицах [molecules s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup>] для потоков и [molecules cm<sup>-2</sup>] для покрытий. Реактор снабжен нагревателем, позволявшим проводить линейный нагрев для измерений термодесорбционных (ТД) спектров и термообработок образца.

XRD-анализ показал, что образец на 100% состоит из фазы вюрцит. Согласно данным анализа методами дифференциальной ультразвуковой спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии, частицы образца представляют собой конгломераты кристаллитов размером от 100 nm. Площадь образца по БЭТ (по адсорбции N<sub>2</sub>) составляла 20.3 m<sup>2</sup>/g [8].

Образец облучали двумя источниками: УФ светодиодом RF-UVXC35LN-UD (Refond) с максимумом излучения  $\lambda = 382$  nm, что соответствует полосе резо-

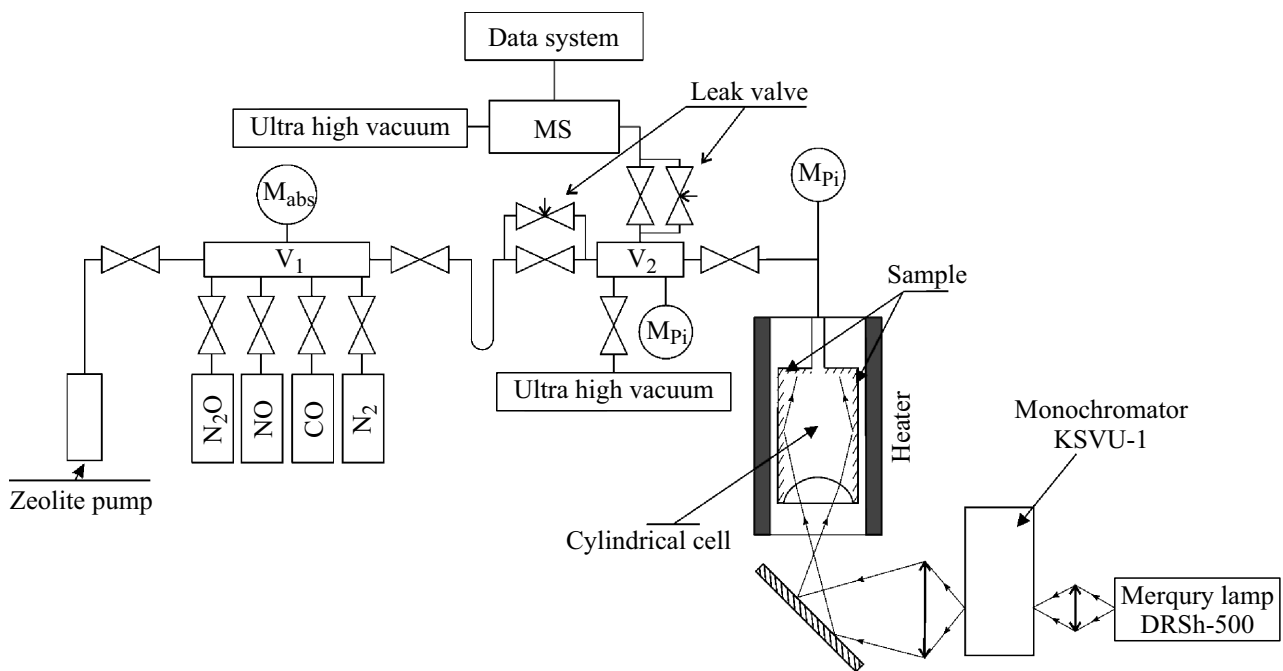


Рис. 1. Экспериментальная установка:  $M_{Pi}$  — манометр Пирани,  $M_{abs}$  — абсолютный манометр, MS — масс-спектрометр,  $V_2$  — объем для приготовления газовой смеси.

нансного возбуждения экситона, и ртутной лампой высокого давления ДРШ-500 с монохроматором КСВУ-1 ( $\lambda_{max} = 365 \text{ nm}$ ), что соответствует межзонному возбуждению образца ZnO. Интенсивность падающего излучения в обоих случаях, измеренная калиброванным фотоэлементом F17, составила  $\approx 10^{16} \text{ photons cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ .

Спектр поглощения  $(1 - R)$  образца  $\text{ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^-$ , использовавшегося в эксперименте, приведен в нашей предыдущей работе [10]. Спектр излучения светодиода, поглощенного образцом, лежит внутри области резонансного возбуждения экситона при комнатной температуре (рис. 2, кривые 1 и 2). Кривая 3 на рис. 2 представляет спектр излучения используемой ртутной лампы ДРШ-500 с  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . Таким образом, спектры двух выбранных источников излучения лишь незначительно перекрываются в области 365–375 nm. Обратим внимание, что молекулы как NO, так и CO не поглощают активирующее УФ излучение и, следовательно, не искажают исследуемый спектр фотоактивации.

### 3. Результаты

#### 3.1. Кинетические зависимости темнового и фотостимулированного взаимодействия NO, CO и смеси NO + CO с ZnO

**Фотокаталитическая реакция**  
 $\text{NO} + \text{CO} \xrightarrow{h\nu} (\text{CO}_2)_{ads} + 1/2\text{N}_2$ . На рис. 3 представлены зависимости концентраций реагентов и продуктов реакции (1) от времени при облучении на  $\lambda = 382 \text{ nm}$  (a) и на  $\lambda = 365 \text{ nm}$  (b). Напуск смеси

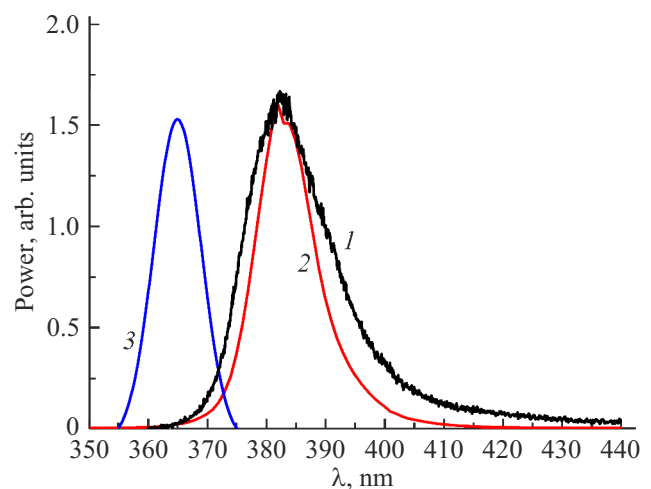
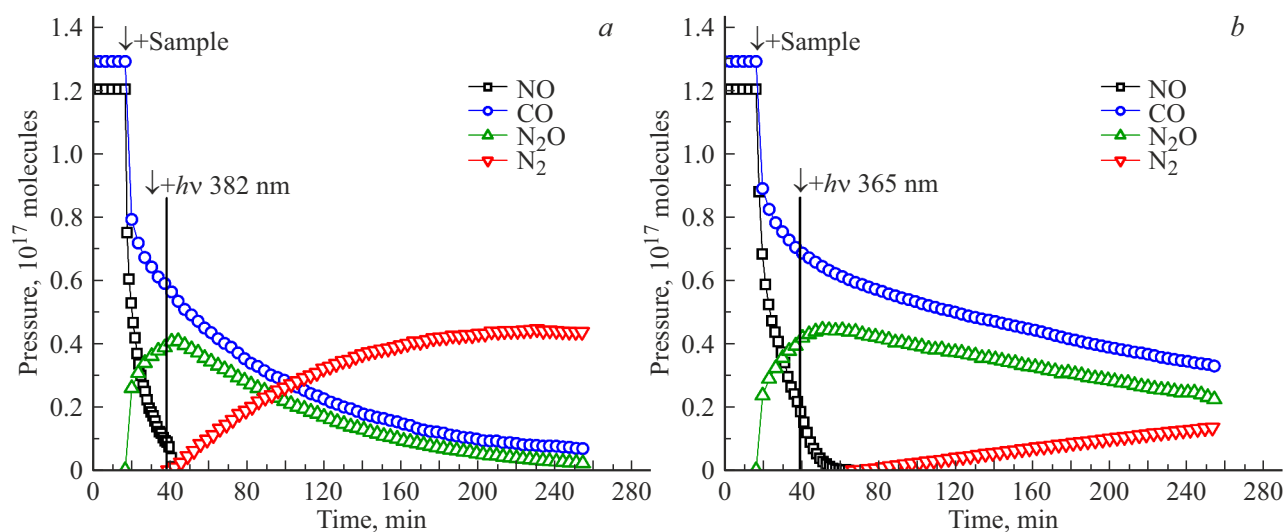


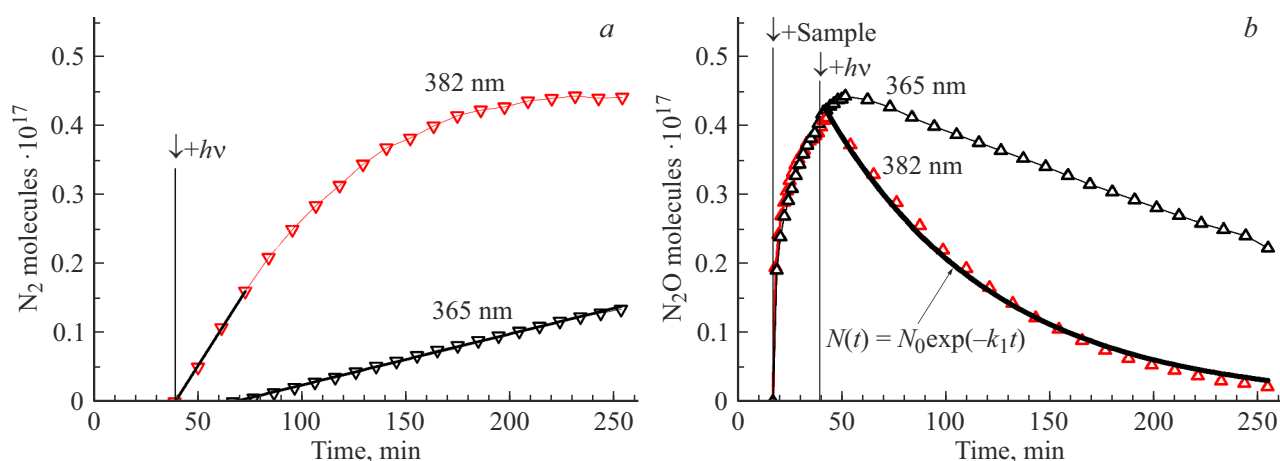
Рис. 2. Спектры: 1 — ФЛ экситонного резонансного возбуждения [10]; 2 — излучение светодиода с максимумом  $\lambda = 382 \text{ nm}$  с учетом поглощения образца; 3 — излучение ДРШ-500 с максимумом  $\lambda = 365 \text{ nm}$ , выделенное монохроматором КСВУ-1.

NO + CO сопровождается быстрой темновой адсорбцией обоих газов с выделением в газовую фазу  $\text{N}_2\text{O}$ . Засветка включена незадолго до полной адсорбции NO.

Выделение  $\text{N}_2$  начинается после завершения фотодсорбции (ФА) NO только при наличии CO в газовой фазе. Характер кинетических кривых CO и NO типичен для исходных продуктов реакции, а  $\text{N}_2$  — для конечного. Второй конечный продукт —  $\text{CO}_2$  в газовой фазе не обнаружен, он накапливается в адсорбированном состо-



**Рис. 3.** Зависимости концентраций реагентов и продуктов реакции (1) от времени на  $\text{ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^{-}$  при облучении (a)  $\lambda = 382 \text{ nm}$ , (b)  $\lambda = 365 \text{ nm}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $P_0(\text{NO}) = P_0(\text{CO}) = 0.05 \text{ Torr}$ ). Интенсивность падающего излучения:  $I_{382} = I_{365} = (3-5) \cdot 10^{16} \text{ photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .



**Рис. 4.** Выделение в газовую фазу (a)  $\text{N}_2$  и (b)  $\text{N}_2\text{O}$  в реакции (1) при засветках на  $\lambda = 382$  и  $365 \text{ nm}$ . Освещенность образцов в обоих случаях одинакова.

янии. Кинетическая кривая выделения  $\text{N}_2\text{O}$  имеет максимум в средней части, что типично для промежуточных продуктов.

Поскольку  $\text{NO}$  практически полностью адсорбировался в темновых условиях (рис. 3, a), для сравнительного анализа кинетических параметров выбран второй этап реакции (1) — выделение в газовую фазу молекулярного азота  $\text{N}_2$ . На рис. 4 представлены процессы выделения  $\text{N}_2$  (a) и  $\text{N}_2\text{O}$  (b) при облучении  $\lambda = 365$  и  $382 \text{ nm}$ . Реакция (1) протекает при облучении как на  $\lambda = 382 \text{ nm}$ , так и на  $\lambda = 365 \text{ nm}$ . Участок падения давления  $\text{N}_2\text{O}$  ( $\lambda = 382 \text{ nm}$ ) хорошо описывается экспоненциальной функцией, что говорит о первом порядке протекающей реакции.

Для количественного сравнения эффективностей  $\lambda = 365 \text{ nm}$  и  $\lambda = 382 \text{ nm}$  выбран начальный линейный

участок кинетики  $\text{N}_2$  (рис. 4, a, черные линии). Эффективность и квантовый выход реакции (1) при облучении на  $\lambda = 382 \text{ nm}$  в 5–7 раз больше, чем на  $\lambda = 365 \text{ nm}$ .

**Темновое и фотостимулированное взаимодействие  $\text{NO}$  с  $\text{ZnO}$ .** При комнатной температуре  $\text{NO}$  адсорбируется на образце (рис. 5), выделения  $\text{N}_2\text{O}$  в газовую фазу не наблюдается. Засветка (рис. 5) вызывает интенсивную фотоадсорбцию  $\text{NO}$  и выделение  $\text{N}_2\text{O}$  (рис. 5). Последующие 30 min засветки не привели к появлению  $\text{N}_2$ , несмотря на то, что  $\text{NO}$  полностью фотоадсорбировался, а давление  $\text{N}_2\text{O}$  достигло максимума.

**Темновое и фотостимулированное взаимодействие  $\text{NO}$  с  $\text{ZnO}$  в присутствии  $\text{CO}$ .** На рис. 6 представлены кинетические зависимости концентраций

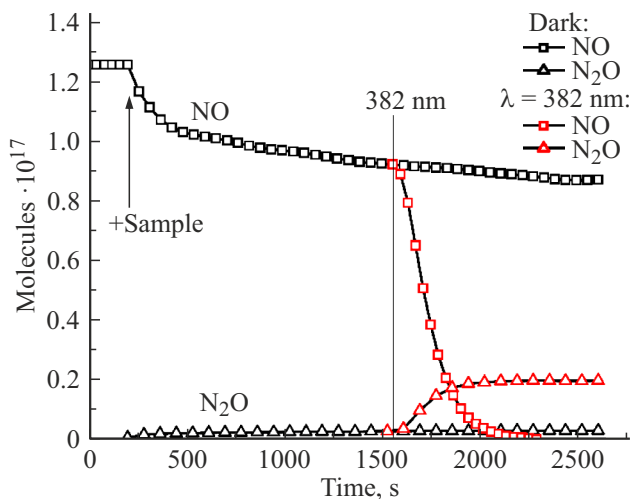


Рис. 5. Кинетические кривые темновой адсорбции и фотоадсорбции ( $\lambda = 382 \text{ nm}$ ) NO на ZnO ( $P_0(\text{NO}) = 0.05 \text{ Torr}$ ).

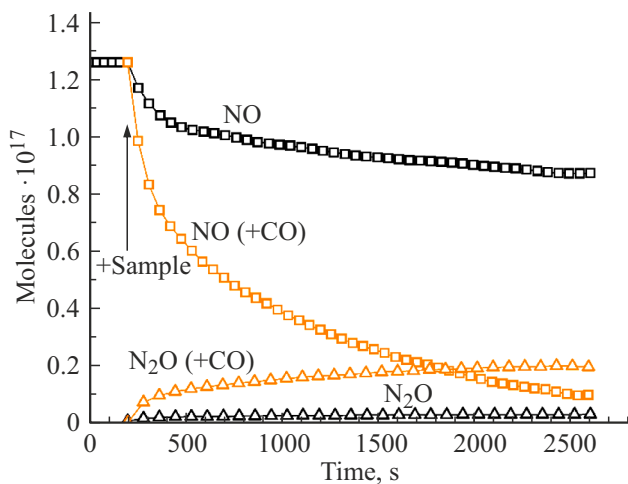


Рис. 6. Кинетические кривые темновой адсорбции NO и NO в смеси NO + CO ( $P_0(\text{NO}) = P_0(\text{CO}) = 0.05 \text{ Torr}$ ) на ZnO.

реагентов и продуктов темновой адсорбции NO без CO и в смеси NO + CO. Добавление CO в смесь к NO значительно ускоряет адсорбцию NO и приводит к заметному выделению  $\text{N}_2\text{O}$  в газовую фазу.

На рис. 7 показано разделение стадий фотоадсорбции NO и последующей фотореакции CO с фотоадсорбированным NO. На этапе 1 NO полностью фотоадсорбировался ( $\lambda = 382 \text{ nm}$ ), а в газовой фазе появился  $\text{N}_2\text{O}$  в количестве  $\sim 30\%$  (в пересчете на содержание N) от начального количества NO.

После откачки  $\text{N}_2\text{O}$  на этапе 2 проведена засветка образца в атмосфере CO. Заметно выделение молекул NO, вытесненных с центров адсорбции молекулами CO.  $\text{N}_2\text{O}$  выделяется в газовую фазу в пять раз слабее, чем на этапе 1. Это коррелирует с соотношением давлений NO на первом и втором этапах и показывает, что на образование  $\text{N}_2\text{O}$  расходуется NO преимущественно

из газовой фазы, хотя на образце адсорбировано до 65% азотосодержащих форм, образованных на этапе 1. Облучение в CO (рис. 7, этап 2) ведет к выделению  $\text{N}_2$  в газовую фазу, однако со значительно меньшей скоростью, чем при облучении смеси NO + CO (рис. 3, а). Присутствуют следы  $\text{N}_2$  в газовой фазе.

На этапе 3 фотоадсорбция NO несколько слабее, чем на этапе 1. В газовую фазу выделяется  $\text{N}_2\text{O}$  и (в отличие от этапа 1)  $\text{N}_2$ . Из данного эксперимента следует, что для наиболее эффективного восстановления NO до  $\text{N}_2\text{O}$  и затем  $\text{N}_2\text{O}$  до  $\text{N}_2$  необходимо сочетание засветки и присутствия CO в газовой смеси.

### 3.2. Анализ адсорбированной фазы после взаимодействий NO, CO и смеси NO + CO с ZnO методом ТПД-спектроскопии

Для анализа состава и энергии связи адсорбированных промежуточных и конечных продуктов использовали термопрограммируемую десорбцию (ТПД) с масс-спектрометрическим анализом десорбируемой фазы. В методе используется уравнение Вигнера–Поляни для скорости десорбции:

$$-\frac{d\theta}{dt} = k\theta^n = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}\theta^n, \quad (2)$$

где  $\theta$  — поверхностная концентрация адсорбированных молекул или степень заполнения поверхности,  $k$  — константа скорости десорбции,  $A$  — предэкспоненциальный множитель,  $E_a$  — энергия активации,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — термодинамическая температура,  $n$  — порядок процесса (1-й или 2-й). В методе ТПД скорость десорбции продуктов реакций измеряют при линейном повышении температуры:  $T = T_0 + \beta t$ , где  $\beta$  — скорость нагрева (K/c).

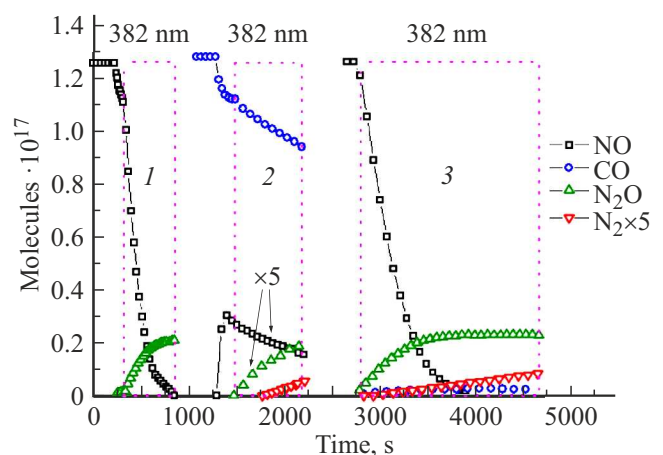


Рис. 7. Кинетические кривые, полученные при облучении образца ZnO в: 1 — NO; 2 —  $\text{NO}_{\text{ads}} + \text{CO}$ ; 3 —  $\text{NO}_{\text{gas}} + \text{NO}_{\text{ads}} + \text{CO}_{\text{ads}}$  с откачкой оставшихся продуктов в газовой фазе в конце каждого этапа.

$dt = \frac{dT}{\beta}$  подставляем в исходное уравнение (2):

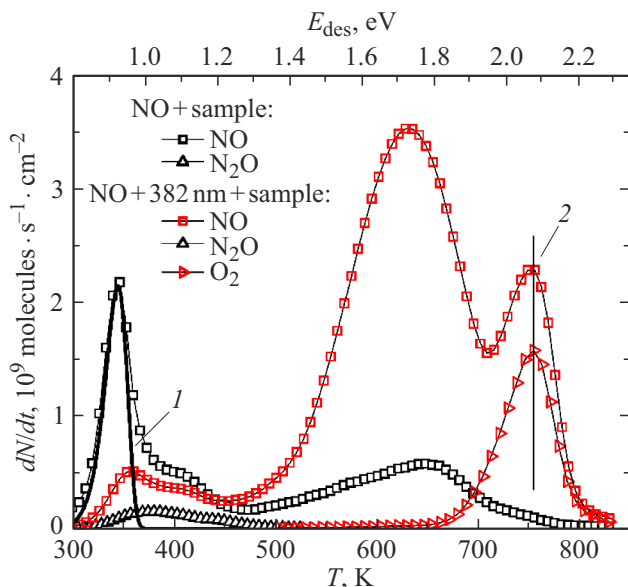
$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} \theta^n. \quad (3)$$

В эксперименте скорость десорбции определяется масс-спектрометрически по потоку молекул с образца в режиме проточного реактора [16].

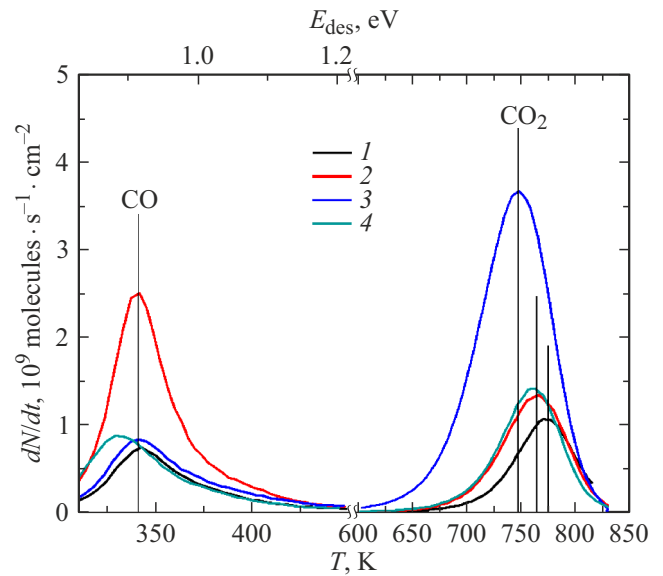
**Взаимодействие NO с ZnO.** На рис. 8 представлены ТД спектры продуктов темновой и фотостимулированной адсорбции NO на ZnO (рис. 5).

Низкотемпературный пик NO (пик 1,  $T = 345-350$  K) имеет несимметричную форму, характерную для молекулярной десорбции. Форма смоделирована пиком первого порядка с  $\nu = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_{\text{des}} = 0.92 \text{ eV}$ . Засветка уменьшает этот пик NO с одновременным увеличением количества  $\text{N}_2\text{O}$  в газовой фазе (рис. 5) без заметного увеличения количества адсорбированного  $\text{N}_2\text{O}$ , поэтому на рис. 8 обоим пикам  $\text{N}_2\text{O}$  соответствует единая кривая. Это указывает на то, что за формирование  $\text{N}_2\text{O}$  отвечает слабосвязанная форма  $\text{NO}^-$ . В целом ТД спектр NO имеет сложную структуру, что указывает на значительное многообразие форм адсорбции. Действительно, ранее методами инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИКФС) и МС было показано наличие на поверхности  $\text{TiO}_2$  форм  $\text{NO}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , димеров  $\text{N}_2\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  в нейтральной и отрицательно заряженной формах [17].

**Взаимодействие CO с ZnO.** Напуск CO в реактор с ZnO сопровождался быстрой (в течение нескольких



**Рис. 8.** Термодесорбционный спектр продуктов реакций  $\text{NO} + \text{ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^-$ : 1 — модельный пик первого порядка ( $\nu = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_{\text{des}} = 0.92 \text{ eV}$ ) десорбции NO, 2 — пик NO, сопровождающийся пиком молекулярного кислорода.



**Рис. 9.** Термодесорбционные спектры продуктов темнового и фотостимулированного взаимодействия CO с  $\text{ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^-$ : 1 — CO ( $P_0 = 0.05 \text{ Torr}$ ), 2 — CO ( $P_0 = 0.1 \text{ Torr}$ ), 3 — CO ( $P_0 = 0.05 \text{ Torr}$ ) + NO ( $P_0 = 0.05 \text{ Torr}$ ), 4 — CO ( $P_0 = 0.05 \text{ Torr}$ ) + 382 nm.

десятков секунд) обратной адсорбцией. Засветка вызывает незначительное увеличение скорости адсорбции CO без выделения  $\text{CO}_2$  в газовую фазу (рис. 9).

В ТД спектрах проявляются пики CO с максимумом 340 K и  $\text{CO}_2$  с максимумом при 750–780 K (рис. 9). Ранее нами было показано, что облучение  $\text{TiO}_2$  в CO наводит поглощение в ИК и видимой областях, обусловленное электронами проводимости и полосами монодентатных ( $1450-1350 \text{ cm}^{-1}$ ) и бидентатных ( $1570-1315 \text{ cm}^{-1}$ ) карбонатов [18]. Аналогично при засветке ZnO в атмосфере CO появляются полосы карбоксилатных  $\text{CO}_2^-$  (полоса  $1620 \text{ cm}^{-1}$ ) и карбонатных  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $1570-1315$  и  $1450-1350 \text{ cm}^{-1}$ ) структур [19,20].

**Взаимодействие NO + CO с ZnO.** На рис. 10 представлены ТД спектры продуктов взаимодействия NO с ZnO в присутствии CO и без него (рис. 6).

В присутствии CO наблюдается увеличение количества  $\text{N}_2\text{O}$  как в газовой (рис. 6), так и в адсорбированной фазах, коррелирующее с уменьшением низкотемпературных форм NO (рис. 10).

**Взаимодействие NO + CO с ZnO при облучении на  $\lambda = 382 \text{ nm}$ .** Анализ ТД спектров адсорбированных

продуктов реакции (1) (после откачки конечных продуктов в момент, когда выделение  $\text{N}_2$  закончено (рис. 4, a)) показал, что основным продуктом термодесорбции является  $\text{CO}_2$  (рис. 11). Помимо  $\text{CO}_2$  обнаружены ТД пики NO,  $\text{N}_2\text{O}$ , CO. Их сумма не превышает 5–8% от ТД пика  $\text{CO}_2$ . Установлено, что формы ТД пиков NO,  $\text{N}_2\text{O}$  не изменяются на протяжении всего времени засветки ZnO



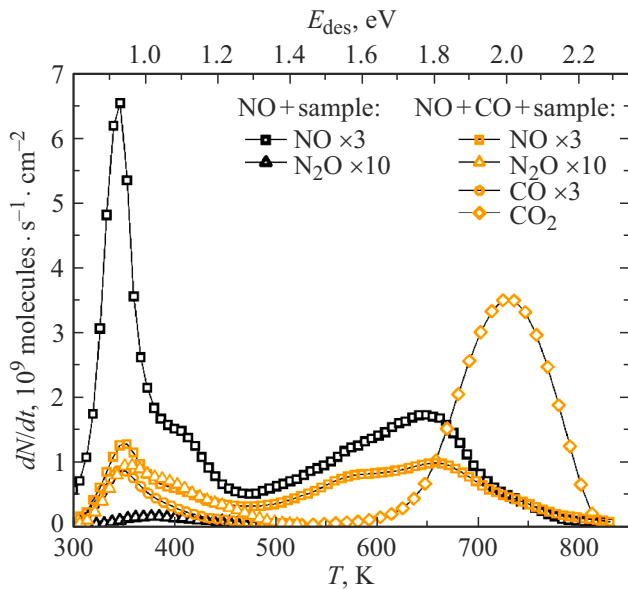


Рис. 10. Термодесорбционные спектры продуктов реакций  $\text{NO} + \text{ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^-$  и  $\text{NO} + \text{CO ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^-$ .

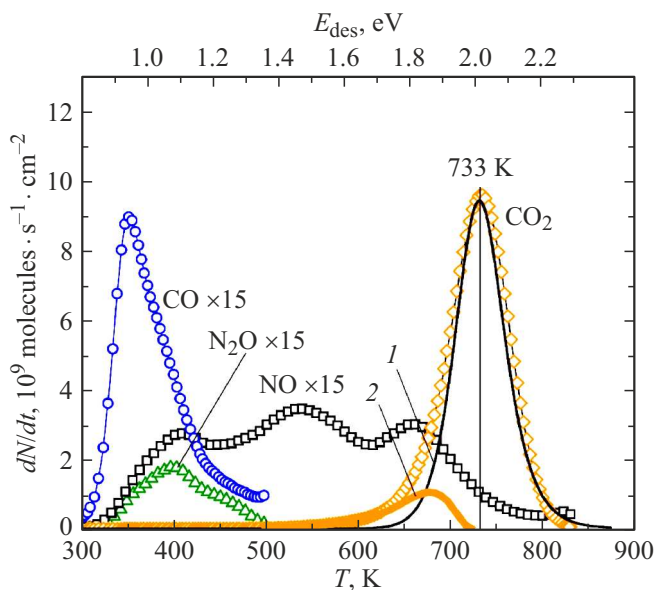


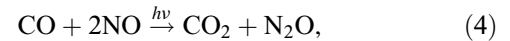
Рис. 11. Термодесорбционный спектр продуктов реакции после облучения  $\lambda = 382 \text{ nm}$ . 1 — модельный пик  $\text{CO}_2$  второго порядка с  $E_{\text{des}} = 2.47 \text{ eV}$ , 2 — разность между экспериментальным пиком и модельным пиком 1. Шкала  $E_{\text{des}}$  в верхней части рассчитана для десорбции первого порядка с  $\nu = 10^{12} \text{ s}^{-1}$  и не применяется к пику  $\text{CO}_2$  второго порядка.

в смеси  $\text{NO} + \text{CO}$ , что позволяет считать их побочными продуктами реакции (1).

#### 4. Обсуждение

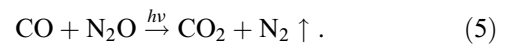
Полученные кинетические данные согласуются с ранее предложенным двухстадийным окислительно-

восстановительным механизмом реакции (1) [8]. Первичная фотофизическая стадия фотоактивации системы включает фотогенерацию экситона, его дрейф к поверхности и безызлучательный распад на пару долгоживущих центров — электронно-донорных центров  $F$ ,  $F^+$ ,  $\text{Zn}^+$  и дырочных центров  $V$ ,  $V^-$ . Это центры, которые взаимодействуют с молекулами  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$  на поверхности. Первая стадия, т.е. восстановление  $\text{NO}$  до  $\text{N}_2\text{O}$ , описывается реакцией



где  $\text{N}_2\text{O}$  является промежуточным продуктом, на что указывает специфическая форма его кинетической кривой, имеющей максимум.

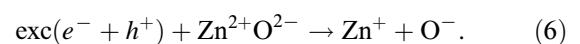
На второй стадии  $\text{N}_2\text{O}$  восстанавливается до  $\text{N}_2$ :



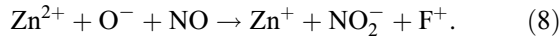
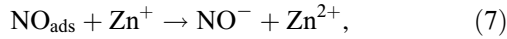
Различие реакций, проведенных в настоящей работе и в работе [8], состоит в первичном акте фотоактивации. В работе [8] использована фотоактивация в области поглощения собственных структурных дефектов  $F$ - и  $V$ -типов. Это позволило получить квантовый выход  $Y$  выше, чем в области межзонного поглощения, за счет увеличения освещаемой поверхности порошкового катализатора (коэффициент поглощения  $k$  мал) и создания долгоживущих активных центров. Однако эффективность  $E$  фотоактивации была ниже, чем в области межзонного поглощения, из-за низкой концентрации структурных дефектов.

В настоящей работе предпринята попытка соединить высокий коэффициент поглощения экситонами с высокой эффективностью передачи энергии возбуждения химическим реагентам путем снижения потерь при переносе энергии в твердом теле. С этой целью в качестве переносчика энергии выбран электрически нейтральный экситон. Экситон не теряет энергию на рекомбинацию электрона и дырки и на преодоление электрических барьеров, как это происходит при межзонном поглощении. Потери на излучение и распад в поле поверхностного барьера минимизируются поверхностной 2D-структурой  $\text{ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^-$ . Как показано в [15], в этой структуре экситон распадается на пару электронно-донорного и дырочного центров. Исследование реакции ФИО, которая является модельной для окислительно-восстановительной реакции, подтвердило, что эффективность фотоактивации в экситонной области выше, чем в области межзонного поглощения. При безызлучательном распаде экситона в 2D-структуре образуются, по-видимому, те же долгоживущие центры, что и при резонансном возбуждении центров  $F$ - и  $V$ -типов [8]. По спектрам термостимулированной люминесценции [13] они идентифицированы как центры типов  $F$  и  $V$ . Именно на таких центрах и протекает реакция (1).

Первичный фотофизический акт возбуждения катализатора при взаимодействии с экситоном:



Далее реакция  $\text{NO} + \text{CO} \xrightarrow{h\nu} \text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2$  протекает в 2 стадии по сценарию [8]. Первая стадия характеризуется фотоадсорбцией начальных продуктов с образованием  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$  и восстановлением  $\text{NO}$  до  $\text{N}_2\text{O}$  (реакция (4)). Реакции  $\text{NO}$  с фотогенерированными носителями:



После завершения фотоадсорбции  $\text{NO}$  начинается вторая стадия: восстановление промежуточного продукта  $\text{N}_2\text{O}$  до  $\text{N}_2$  (реакция (5)). Конечный продукт  $\text{CO}_2$  остается в адсорбированном состоянии и может быть термически экстрагирован в стехиометрическом соотношении.

Вторичные реакции в адсорбированной фазе обсуждаются в [8] и приведены в Приложении.

Эффективность и квантовый выход, рассчитанные относительно выделений в газовую фазу молекулярного азота на втором этапе реакции (1) (рис. 3, 4), оказались в 5–7 раз больше при облучении на экситонной полосе с  $\lambda_{\text{max}} = 382 \text{ nm}$  по сравнению с областью межзонного поглощения — полоса с  $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$ .

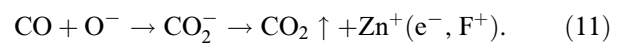
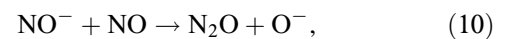
В проведенных экспериментах (рис. 3, 5–7) наблюдалось ускорение адсорбции  $\text{NO}$  с одновременным выделением  $\text{N}_2\text{O}$  как при включении засветки образца, так и при добавлении  $\text{CO}$  в смесь. Установлена качественная зависимость (рис. 7) эффективности восстановления  $\text{NO}$  до  $\text{N}_2\text{O}$  и затем  $\text{N}_2\text{O}$  до  $\text{N}_2$  от сочетания условий засветки и количества  $\text{CO}$  в газовой смеси  $\text{NO} + \text{CO}$ .

В результате фотоадсорбции  $\text{NO}$  образуются два широких пика в интервале  $500 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$  (рис. 8). С точностью  $\sim 95\%$  удалось смоделировать полученный спектр пиками второго порядка десорбции с  $E_{\text{des}} = 1.65 \text{ eV}$ ,  $1.82 \text{ meV}$ ,  $1.99 \text{ eV}$ ,  $2.14 \text{ eV}$  соответственно и пиком первого порядка десорбции при  $T = 755 \text{ K}$  с  $E_{\text{des}} = 2.07 \text{ eV}$ . Высокотемпературный пик десорбции  $\text{NO}$  сопровождается идентичным по форме и положению максимума пиком молекулярного кислорода. Это указывает на единый источник обоих пиков при  $755 \text{ K}$ . Таким источником может быть диссоциативная десорбция нитратов  $\text{NO}_3^-$ , о чем свидетельствует асимметричная форма пика 2. Общий вид спектра совпадает с нашими предыдущими результатами [8].

Исследование продуктов взаимодействия  $\text{CO}$  с  $\text{ZnO}$  (рис. 9) при различных условиях показало, что при увеличении начального давления  $\text{CO}$  в два раза площади пиков  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  (кривые 1, 2 на рис. 9) растут поразному: пик  $\text{CO}$  увеличивается приблизительно в 3 раза, а  $\text{CO}_2$  — в 1.5 раза. Однако сумма площадей пиков  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  удваивается. Это означает, что при такой предварительной обработке образца (разд. 2) адсорбция  $\text{CO}$  происходит в основном на катионах  $\text{Zn}$  с образованием слабосвязанных форм  $\text{Zn}-\text{CO}$ , которые могут быть удалены нагреванием до  $400 \text{ K}$ . Положение пика десорбции  $\text{CO}$  после темновых реакций не меняется (кривые 1–3 на рис. 9), а положение пика  $\text{CO}_2$  зависит

от степени покрытия: максимум пика смещается в сторону более низких температур с увеличением покрытия (кривые 1 и 2 на рис. 9). Такой максимальный сдвиг обычно характерен для ассоциативной десорбции или десорбции с неоднородной поверхностью.

Из рис. 9 видно, что наибольшее количество  $\text{CO}_2$  термодесорбируется после темнового взаимодействия смеси  $\text{NO} + \text{CO}$  с  $\text{ZnO}$  (кривая 3). Это означает, что  $\text{NO}$  способствует образованию центров  $\text{O}^-$  для адсорбции  $\text{CO}$  [8]:



Адсорбция  $\text{CO}$  приводит к восстановлению  $\text{ZnO}$ , что подтверждается, в частности, ускорением образования  $\text{N}_2\text{O}$  (рис. 6) и генерацией поверхностных кислородных вакансий  $\text{V}_\text{O}$  (F-центров) [8]. Таким образом, при взаимодействии с молекулой  $\text{CO}$  удаляется поверхностный адсорбированный и структурный кислород  $\text{O}^-$ . Электроны, генерированные при формировании кислородной вакансии  $\text{V}_\text{O}$ , локализуются на катионах цинка ( $\text{Zn}^+$ ) и/или на самой вакансии, образуя  $\text{F}^+$ -центры, активные в адсорбции  $\text{NO}$ .

Заметный рост количества  $\text{CO}_2$  (кривая 3 на рис. 9, 10) объясняется появлением дополнительных центров  $\text{O}^-$  в результате реакции (5). Эти факты подтверждаются в том числе и уравнением материального баланса по  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_{2(\text{ads})}$ : добавление  $\text{CO}$  к  $\text{NO}$  приводит к дополнительной адсорбции  $\Delta\text{NO} = 0.7 \cdot 10^{17}$  молекул, добавление  $\text{NO}$  к  $\text{CO}$ , в свою очередь, приводит к появлению  $\Delta\text{CO}_{2(\text{ads})} = 0.69 \cdot 10^{17}$  по сравнению с ТД спектром темнового взаимодействия  $\text{CO}$  с  $\text{ZnO}$  (рис. 9).

В ТД спектре продуктов реакции (1) форма основного пика  $\text{CO}_2$  ( $T \approx 730 \text{ K}$ ) близка к симметричной, что указывает на преобладание ассоциативной десорбции. Пик удовлетворительно (совпадение  $\sim 95\%$ ) моделируется монопиком второго порядка с параметрами  $\nu = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ,  $\beta = 20 \text{ K/min}$  и энергией активации десорбции  $E_{\text{des}} = 2.47 \text{ eV}$ , что указывает на энергетическую однородность поверхности по отношению к адсорбции  $\text{CO}_2$ . Разность экспериментального и модельного спектров  $\text{CO}_2$  также приведена на рис. 11. Полученный пик имеет несимметричную форму, свойственную термодесорбции первого порядка, однако полуширина его превышает таковую для однородной поверхности.

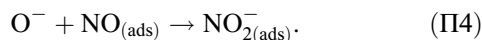
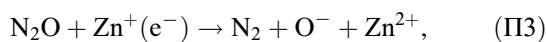
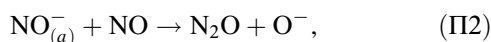
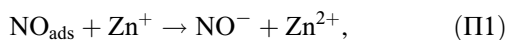
Сравнивая ТД спектры после облучения  $\text{ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^-$  в смеси  $\text{NO} + \text{CO} + 382 \text{ nm}$  (рис. 11) и после темнового взаимодействия смеси  $\text{NO} + \text{CO}$  с  $\text{ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^-$  (рис. 10) со спектрами рис. 8, можно сделать вывод, что добавление  $\text{CO}$  уменьшает интенсивность высокотемпературных пиков  $\text{NO}$  как в темноте, так и при засветке.



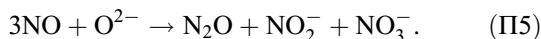
## 5. Заключение

Впервые использован экситонный канал активации экологически важной фотокаталитической реакции  $\text{NO} + \text{CO} \xrightarrow{h\nu} \text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2$  на ZnO. Эффективность канала экситонного возбуждения была показана нами ранее [10] на примере модельной окислительно-восстановительной реакции ФИО. Однако реакция ФИО протекает в бинарной системе ZnO–O<sub>2</sub> и остается вопрос — сохранится ли активность фотокатализатора в атмосфере реальной реакционной смеси? Проведенные в настоящей работе эксперименты дали положительный ответ на этот вопрос. Это позволяет рекомендовать систему ZnO/ZnO<sub>1-x</sub>/O<sup>-</sup> для очистки воздушной среды в замкнутых помещениях с использованием для активации фотокатализатора высокоэффективных резонансных светодиодных источников света (LED), излучающих в экситонной области ZnO.

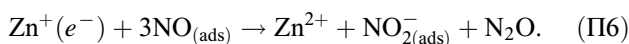
## Приложение



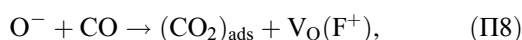
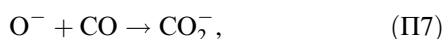
Форма  $\text{NO}_{2(\text{ads})}^-$  проявляется в соответствующем ТД спектре в виде высокотемпературного ( $T = 750\text{--}760\text{ K}$ ) пика,



В процессах (П1), (П3)–(П5) электроно-донорные центры создают формы  $\text{NO}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ . Кроме того, образуются слабосвязанные нитрозильные комплексы Zn–NO, формирующие полосы в ИК спектрах на 1915 и 1900  $\text{cm}^{-1}$ . Эти полосы удаляются вакуумированием при комнатной температуре. Суммарная реакция записывается как

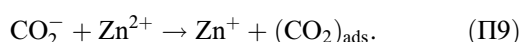


Образование на поверхности  $\text{CO}_2^-$  и  $\text{CO}_3^-$  в процессе засветки может также быть представлено взаимодействием CO с дырочным центром O<sup>-</sup>:

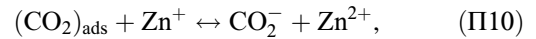


где  $\text{V}_\text{O}(\text{F}^+)$  — однократно заряженная анионная вакансия.

Возможна перезарядка  $\text{CO}_2^-$ :



В свою очередь, карбоксилатный комплекс  $\text{CO}_2^-$  может быть сформирован в результате взаимодействия  $(\text{CO}_2)_{\text{ads}}$  с  $\text{Zn}^+$  или же комплекс  $\text{CO}_3^-$  [19] в результате взаимодействия  $(\text{CO}_2)_{\text{ads}}$  с дырочным центром:



Вышеупомянутые структуры оксидов углерода прочно связаны с поверхностью и удаляются только при 750–800 K. В то же время ТД спектры демонстрируют на освещенной поверхности слабосвязанные карбонильные группы  $\text{Zn}^+ \text{--} \text{CO}$ , которые удаляются вакуумированием при комнатной температуре. А именно это те структуры, которые реагируют на первой стадии.

## Благодарности

Исследование проводилось при поддержке центров „Нанокompозиты“, „Физические методы исследования поверхности“, „Центр рентгеновской дифракции“ и „Нанофотоника“ Санкт-Петербургского государственного университета. Авторы благодарят А.А. Лисаченко и Л.Л. Басова за помощь в работе и ценные обсуждения.

## Финансирование работы

Грант РФФИ 18-03-00754.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Chong-Chen Wang, Jian-Rong Li, Xiu-Liang Lu, Yan-Qiu Zhang, Guangsheng Guo. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 2831 (2014). DOI: 10.1039/c4ee01299b
- [2] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. A. Morkoç. *J. Appl. Phys.*, **98**, 041301 (2005). DOI: 10.1063/1.1992666
- [3] M. Law, L.E. Greene, J.C. Johnson. *Nature Materials*, **4** (6), 455–459 (2005). DOI:10.1038/nmat1387
- [4] S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar. *J. Hazardous Materials*, **170**, 560–569 (2009). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.064
- [5] A. Kołodziejczak-Radzimska, T. Jesionowski. *Materials*, **7**, 2833–2881 (2014). DOI:10.3390/ma7042833
- [6] Yajun Wang, Qisheng Wang, Xueying Zhan. *Nanoscale*, **5**, 8326 (2013). DOI: 10.1039/c3nr01577g
- [7] V.E. Drozd, V.V. Titov, I.A. Kasatkin, L.L. Basov, A.A. Lisachenko, O.L. Stroyuk, S.Y. Kuchmiy. *Thin Solid Films*, **573**, 128–133 (2014). DOI: 10.1016/j.tsf.2014.11.023
- [8] I.V. Blashkov, L.L. Basov, A.A. Lisachenko. *J. Phys. Chem. C*, **121**, 28364–28372 (2017). DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10143
- [9] A. A. Lisachenko, L.L. Basov. In: *Book of Abstracts, 25th International Conference on Defects in Semiconductors (ICDS-25)* (Saint-Petersburg, 2009), p. 363.

- [10] V.V. Titov, A.A. Lisachenko, M.E. Labzovskaya, I.Kh. Akopyan, B.V. Novikov. *J. Phys. Chem. C*, **123**, 27399–27405 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08507
- [11] Е.Ф. Гросс, Н.А. Каррыев. *ДАН СССР*, **84** (3), 471–474 (1952).
- [12] А.Н. Теренин. *Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений* (Наука, Ленинград, 1967), 498.
- [13] V.V. Titov, A.A. Lisachenko, M.E. Labzovskaya, I.Kh. Akopyan, B.V. Novikov. *Phys. Sol. State*, **61** (11), 2134–2138 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419110398
- [14] R.V. Mikhaylov, A.A. Lisachenko, V.V. Titov. *J. Phys. Chem. C*, **116**, 23332–23341 (2012). DOI: 10.1021/jp305652p
- [15] V.V. Titov, A.A. Lisachenko, I.K. Akopyan, M.E. Labzovskaya, B.V. Novikov. *J. Lumin.*, **195**, 153–158 (2018). DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.11.022
- [16] A.A. Lisachenko, A.O. Klimovskii, R.V. Mikhailov, B.N. Shelimov, M. Che. *Appl. Catalysis B: Environmental*, **67**, 127–135 (2006). DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.04.018
- [17] R.V. Mikhaylov, A.A. Lisachenko, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky, Gianmario Martra, Salvatore Coluccia. *Phys. Chem. C*, **20** (117), 10345–10352 (2012). DOI: 10.1021/jp311593s
- [18] R.V. Mikhaylov, A.A. Lisachenko, B.N. Shelimov, V.B. Kazansky. *J. Phys. Chem. C*, **113**, 20381–20387 (2009). DOI: 10.1021/jp906176c
- [19] D. Scarano, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina. *Surface Science*, **276**, 281–298 (1992). DOI: 10.1016/0039-6028(92)90716-J
- [20] J. Raskó, F. Solymosi. *J. Phys. Chem.*, **98**, 7147–7152 (1994). DOI: 10.1021/j100080a009