

Поверхностные свойства микрочастиц осажденного аэрозоля из оксида индия (III) в условиях окружающего воздуха

В.С. Захаренко¹, Е.Б. Дайбова^{2*}

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

²Сибирский научно-исследовательский Институт сельского хозяйства и торфа РАН
634050, г. Томск, ул. Гагарина, 3

Поступила в редакцию 16.01.2020 г.

Исследованы адсорбционные и фотосорбционные свойства частиц осажденного аэрозоля из оксида индия (III) в условиях, близких к условиям окружающего воздуха. Проведен анализ состава адсорбированного поверхностного слоя частиц осажденного аэрозоля. Определены квантовые выходы и спектральные зависимости квантовых выходов фотосорбции кислорода и фотокаталитического окисления монооксида углерода. Обнаружена фотокаталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода при поглощении квантов света из области непрямых переходов (энергии квантов < 2,9 эВ).

Ключевые слова: оксид индия (III), осажденный аэрозоль, условия окружающего воздуха, состав адсорбированного слоя, непрямые электронные переходы, фотоадсорбция, фотокатализ, квантовый выход; indium oxide (III), precipitated aerosol, ambient air conditions, adsorbed layer composition, indirect electron transitions, photoadsorption, photocatalytic, quantum yield.

Введение

В результате увеличения использования оксида индия в промышленности, особенно для производства жидкокристаллических экранов, возрастает и количество отходов, в которых он содержится. Это приводит к увеличению доли оксида индия в твердом аэрозоле тропосферы.

Цель настоящей работы — исследование процессов, происходящих под действием солнечного излучения на поверхности оксида индия и приводящих к изменению концентрации компонентов образцов воздуха тропосферы (фотоадсорбция, фотодесорбция, фотокаталитическое окисление).

Методика эксперимента

Оксид индия (III) получали из азотнокислого индия путем осаждения 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. Удельная поверхность полученного порошкообразного оксида индия — $4 \text{ м}^2/\text{г}$; размер пор — от 22 до 50 Å. Изучаемые образцы In_2O_3 состояли

из одной фазы кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 10,1570 \text{ Å}$. Измеренный в [1] параметр a для наноструктурированной тонкой пленки In_2O_3 был равен $10,09 \text{ Å}$.

Фазовый состав образцов In_2O_3 определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1,5418 \text{ Å}$) без фильтра. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4 и PDF 4+.

Параметры пористой структуры и удельную поверхность материалов определяли с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II 3020 Micromeritics (США) методом низкотемпературной адсорбции азота. Перед определением удельной поверхности образцы дегазировали в вакууме $1 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$ при температуре 473 К в течение 2 ч.

Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре SPECORD M-40.

Состав газов, выделяющихся с поверхности образцов, контроль их чистоты и анализ продуктов реакции осуществляли с помощью конденсационного и масс-спектрометрического (масс-спектрометра АПДМ-1) методов.

Для облучения 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.

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

Результаты и обсуждение

Полученные образцы оксида индия выдерживали длительное время на воздухе, затем снимали спектры поглощения. Пример такого спектра приведен на рис. 1.

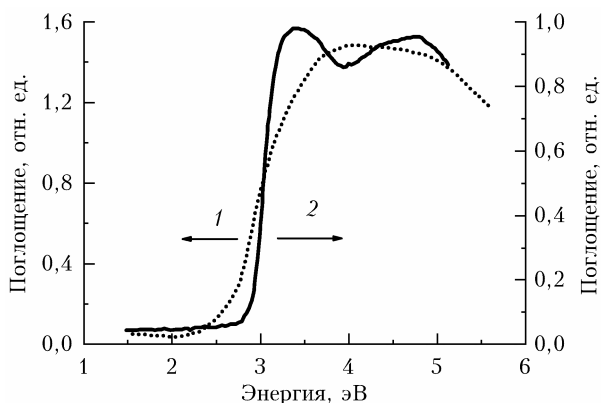


Рис. 1. Спектральные зависимости поглощения квантов света: 1 – для оксида индия; 2 – диоксида титана

В отличие от спектра поглощения порошкообразного диоксида титана, полученного диспергированием монокристалла рутила [2], в спектре поглощения In_2O_3 нет области резкого увеличения поглощения, связанного с переходами электронов из валентной зоны оксида в зону проводимости (для диоксида 3 эВ). Согласно рис. 1 поглощение оксида индия начинается с 2,4 эВ и соответствует непрямым переходам [3, 4]. Затем следует полоса поглощения, связанная с переходами электронов с потолка валентной зоны на дно зоны проводимости 2,9 эВ, которые стали возможными после снятия запрета на эти переходы из-за приготовления наноструктурированных образцов оксида индия [4, 5]. Прямые разрешенные переходы для In_2O_3 наблюдаются при энергиях больше 3,75 эВ [5, 6].

Особенность оксида индия в том, что в его спектре поглощения, наряду с собственным (прямыми переходами), наблюдается поглощение, связанное с непрямыми переходами. В результате непрямого перехода, так же как при прямых, образуются подвижные электроны в зоне проводимости и подвижные дырки в валентной зоне оксида индия (полоса собственного поглощения). Поглощение, связанное с непрямыми переходами, меньше, чем поглощение в результате прямых переходов [7].

Для наблюдения фотоадсорбции и фотодесорбции газов достаточно поглощения квантов излучения с последующим образованием либо свободных, подвижных электронов, либо дырок в валентной зоне. Однако для протекания фотокаталитических реакций необходимо совместное образование как электронов в зоне проводимости, так и дырок в валентной зоне [8].

В отсутствие освещения при комнатной температуре с поверхности микрочастиц оксида индия, выдержанного длительное время на воздухе, выделяются в основном вода и углекислый газ, а также монооксида углерода и азота в небольших количествах.

По условиям эксперимента вода остается в реакционном объеме, а диоксид углерода частично откачивается – до уменьшения скорости его десорбции с поверхности оксида индия.

Исследование фотоадсорбции кислорода на поверхности осажденного аэрозоля из 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 ~ 2 эВ (рис. 2, кривая 2). Максимум спектральной зависимости квантового выхода фотоадсорбции кислорода на In_2O_3 находится в области энергий квантов $\sim 2,9$ эВ. Край поглощения In_2O_3 соответствует энергии фотонов $\sim 2,7$ 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 переходами, вероятно, происходит из-за резкого уменьшения площади освещаемой поверхности частиц порошкообразного In_2O_3 при переходе в область более эффективного собственного поглощения по причине увеличения коэффициента поглощения квантов излучения.

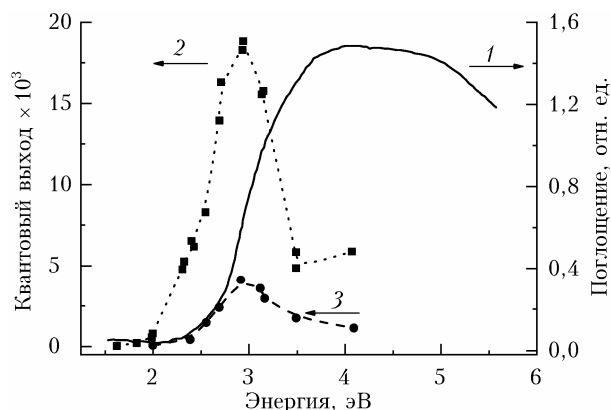


Рис. 2. Спектральные зависимости: 1 – поглощения оксида индия относительно оксида магния; 2 – квантового выхода фотоадсорбции кислорода; 3 – квантового выхода фотокаталитического окисления монооксида углерода

Воспроизводимость начальных скоростей фотоадсорбции кислорода на In_2O_3 наблюдалась, если последней предшествовала обработка In_2O_3 в высоком вакууме (10^{-6} торр) при температуре 480 °С и охлаждении образца в вакууме под откачкой до комнатной температуры.

Эффективность фотоадсорбции на In_2O_3 в области непрямого перехода существенно выше, чем для SnO_2 в области поверхностного поглощения (1,6 и 0,6% соответственно) [9].

В настоящее время становится понятно, что к фотокатализу на оксидах металлов с уверенностью можно отнести явления, связанные с увеличением скорости химической реакции под действием квантов света с энергией, соответствующей полосе собствен-

ного поглощения. Это вытекает из ряда экспериментальных фактов. Длинноволновая часть спектра действия реакции и полосы собственного поглощения соответствуют друг другу [10–12]. Квантовый выход реакции максимален в полосе собственного поглощения и достигает десятков процентов. Регистрируется стехиометрическое расходование окислителя и окисляемого вещества и образование продуктов реакции в газовой фазе. Фиксируется сходимость баланса расходования окисляющихся соединений и образование продуктов реакций.

На In_2O_3 освещение в области не прямых переходов также приводит к уменьшению давления в реакционном объеме, но квантовый выход адсорбции в 4 раза меньше, чем при фотоадсорбции кислорода (см. рис. 2, кривые 2 и 3). Более высокие квантовые выходы для фотоадсорбции кислорода наблюдаются, вероятно, вследствие различий в обработке оксида индия перед экспериментами по измерению скоростей, так как фотоадсорбция предшествовала обработке в высоком вакууме при высокой температуре, в то время как при фотокаталитическом окислении катализатор обрабатывался в кислороде. Если же оксид индия обрабатывать в кислороде, то скорость фотоадсорбции кислорода очень мала.

Отличий фотоадсорбции кислорода из смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$ на In_2O_3 и SnO_2 нет, но для фотоадсорбции кислорода на SnO_2 показателен ее малый квантовый выход без предварительной адсорбции СО, в то время как на In_2O_3 фотоадсорбция в полосе поверхностного поглощения даже больше по квантовому выходу, чем после предварительной адсорбции СО на In_2O_3 .

Определенность в процессе поглощения квантов света дает возможность установить сам факт протекания реакции как фотокаталитического процесса и механизма реакции фотокаталитического окисления.

Наиболее полной количественной характеристикой активности фотокатализатора является спектральная зависимость абсолютного квантового выхода фотокаталитической реакции. Очевидно, что как удельная активность для реакций темнового катализа, так и квантовый выход фотокаталитической реакции должны главным образом определяться химическим составом поверхности катализатора. Наиболее существенные изменения химического состава поверхности катализатора происходят в результате его взаимодействия 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. Критерием этого считалось достижение стационарной скорости адсорбции стехиометрической смеси $2\text{CO} + \text{O}_2$.

Спектральная зависимость для In_2O_3 (см. рис. 2, кривая 3) относится к спектрам действия нескольких процессов. В областях не прямых (энергии квантов $< 2,9$ эВ) и прямых переходов In_2O_3 ($> 2,9$ эВ) она характеризует процесс фотокаталитического окисления оксида углерода. Абсолютный квантовый выход в этом случае является основной характеристикой фотокаталитического процесса. Для оксида индия в полосе не прямых переходов он существенно меньше, чем в полосе прямых.

Для фотокаталитических реакций, которые протекают под воздействием квантов света из полосы собственного поглощения фотокатализатора, общая эффективность преобразования энергии кванта в энергию разделенной подвижной пары электрон–дырка высокая. В свою очередь, реальный квантовый выход фотокаталитической реакции, определяемый как отношение числа реагирующих молекул к числу поглощенных фотокатализатором квантов света, зависит от конкретного маршрута реакции, по которому следуют образованные под действием света подвижные электроны и дырки на стадиях фотокаталитической реакции.

Заключение

Исследованы адсорбционные и фотосорбционные свойства частиц осажденного аэрозоля из оксида индия (III) в условиях, близких к условиям окружающего воздуха. Проведен анализ состава адсорбированного поверхностного слоя частиц осажденного аэрозоля. Определены квантовые выходы фотосорбции кислорода и фотокаталитического окисления монооксида углерода и их спектральные зависимости. Обнаружена фотокаталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода при поглощении квантов света из области не прямых электронных переходов (энергии квантов $< 2,9$ эВ).

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

1. Khan M.A.M., Khan W., Ahamed M., Alhoshan M. Structural and optical properties of In_2O_3 nanostructured thin film // Mater. Lett. 2012. V. 79, N 1. P. 119–121.
2. Захаренко В.С., Филимонов А.П. Фотохимические свойства порошкообразного диоксида титана, полученного из монокристалла рутила в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 6. С. 611–614; Zakharenko V.S., Filimov A.P. Photochemical properties of powdered titanium dioxide produced from monocrystal rutile under ambient air // Atmos. Ocean. Opt. 2009. V. 22, N 4. P. 493–498.
3. Weiher R.L., Lay R.P. Optical properties of indium oxide // J. Appl. Phys. 1966. V. 37, N 1. P. 299–302.
4. Ховив А.М., Афонин Н.Н., Логачева В.А., Герасименко Ю.А., Лукин А.Н., Лобанов М.В., Шамарина Ю.Ю. Синтез и оптические свойства нанокристаллических пленок In_2O_3 , осажденных методом магнетронного реактивного распыления // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16, № 3. С. 361–366.

5. *Фори Е.А., Фори П.А., Кашкаров П.К.* Особенности оптических и фотоэлектрических свойств нанокристаллического оксида индия // *Физика и техника полупроводников.* 2015. Т. 49, Вып. 9. С. 1184–1188.
6. *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., Eg-dell R.G.* Nature of the band gap of In_2O_3 revealed by first-principles calculations and X-ray spectroscopy // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. P. 167402.
7. *Вавилов В.С.* Действие излучений на полупроводники. М.: Физматгиз, 1963. 352 с.
8. *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.
9. *Захаренко В.С., Дайбова Е.Б.* Поверхностные свойства частиц аэрозоля, полученных диспергированием кристаллов минерала касситерита в условиях тропосферы // *Оптика атмосф. и океана.* 2019. Т. 32, № 6. С. 449–452.
10. *Черкашин А.Е., Володин А.М., Кощев С.В., Захаренко В.С.* Энергетическое строение и фотокалалитические свойства окислов металлов в реакциях окислительного катализа // *Успехи фотоники.* 1980. Вып. 7. С. 86.
11. *Захаренко В.С., Черкашин А.Е., Кейер Н.П.* Спектральные зависимости фотоадсорбции кислорода и фотокалалитического окисления окиси углерода на окиси цинка // *Докл. АН СССР.* 1973. Т. 211, № 3. С. 628.
12. *Захаренко В.С., Черкашин А.Е., Кейер Н.П.* Исследование механизма фотокалалитического окисления окиси углерода на окислах металлов. Всесоюзное со-вещание «Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы». М.: Наука, 1976. С. 55.
13. *Захаренко В.С., Черкашин А.Е., Кейер Н.П.* Зави-симость фотокалалитической активности окиси цинка в реакции окисления окиси углерода от времени кон-такта с реакционной смесью // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1974. Т. 1, № 3. С. 381–387.

V.S. Zakharenko, E.B. Daibova. **Surface properties of precipitated aerosol In_2O_3 microparticles in ambient air.**

Adsorption and photocatalytic properties of precipitated indium oxide aerosol particles are studied under ambient air conditions. The composition analysis of the adsorbed layer of aerosol particles is carried out. The quantum yields and its spectral dependences of oxygen photoadsorption and carbon monoxide photocatalytic oxidation are determined. Photocatalytic activity of carbon monoxide oxidation is detected during the absorption of light quanta from the region of indirect electron transitions (quantum energy < 2.9 eV).