

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Блашков Илья Владимирович

**Фотокаталитическая реакция $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2 \text{ адс} + 1/2N_2 \uparrow$,
активируемая на оксиде цинка при облучении в УФ и видимом
спектральных диапазонах**

Научная специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Михайлов Руслан Вячеславович

Санкт-Петербург

2023

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Взаимодействие O_2 , NO , и CO с оксидом цинка (литературный обзор).....	13
1.1 Кристаллическая и электронная структура ZnO	13
1.2 Дефектная поверхность ZnO	17
1.3 Методы сенсбилизации ZnO к видимой области излучения	23
1.3.1 Допирование неметаллами	24
1.3.2 Допирование металлами	25
1.3.3 Композиты полупроводник/ ZnO	26
1.4 Взаимодействие O_2 с поверхностью ZnO	29
1.5 Взаимодействие NO с поверхностью ZnO	35
1.6 Взаимодействие CO и CO_2 с поверхностью ZnO	36
1.7 Реакция $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$	37
1.7.1 Реакция $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ на MoO_3/SiO_2	37
1.7.2 Реакция $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ на TiO_2 (Degussa P-25)	40
1.7.3 Реакция $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ на TiO_2 (Hombifine N).....	42
1.8 Экситонный канал активации фотокаталитических реакций на ZnO	43
1.9 Выводы из обзора литературы	46
Глава 2. Техника и методика эксперимента. Характеризация образцов оксида цинка.....	50
2.1 Методы исследования	50
2.1.1 Масс-спектрометрический метод исследования.....	50
2.1.2 Термопрограммируемая десорбционная спектроскопия	53
2.1.3 Спектроскопия диффузного отражения.....	55
2.2. Экспериментальная установка	56
2.2.1 Реакторы.....	58
2.2.2 Система напуска газов. Используемые газы	61
2.2.3 Системы облучения в УФ и видимой области	62
2.3 Образец ZnO и характеристика.....	65
Глава 3. Фотокаталитическая реакция $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ активируемая на ZnO в УФ и видимой областях.....	69
3.1 Введение	69

3.2 Темновое и фотостимулированное взаимодействие NO , CO и смеси $NO + CO$ с ZnO_{1-x}	71
3.2.1 Облучение ZnO_{1-x} в смеси $NO + CO$	71
3.2.2 Темновая и фотоиндуцированная адсорбция CO	76
3.2.3 Темновая и фотоиндуцированная адсорбция NO	78
3.2.4 Темновая адсорбция $NO + CO$	82
3.2.5 Анализ этапов реакции $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$	83
3.2.6 Влияние облучения и давления CO на протекание реакции $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$	86
3.3 Фотокаталитическая реакция $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$, активизируемая на $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ при возбуждении экситонного резонанса	91
3.4 Механизм реакции $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$ активизируемой на ZnO_{1-x}	96
3.5 Выводы к главе	100
Заключение	103
Список сокращений и терминов	107
Список литературы	108

Введение

Актуальность работы

Благодаря комплексу уникальных свойств ZnO стал одним из наиболее исследуемых материалов XXI века с целью разработки фото-ячеек для преобразования солнечной энергии в химическую и электрическую, фотокатализаторов для очистки окружающей среды, функциональных элементов оптоэлектроники [1, 2]. В энергетической структуре ZnO восстановительный потенциал электрона на дне зоны проводимости лежит выше уровня H^+/H_2 , а окислительный потенциал дырки лежит существенно ниже уровня O_2/H_2O . Поэтому e^-/h^+ пара в облученном ультрафиолетом (УФ) ZnO обладает одним из наивысших среди фотокатализаторов окислительно-восстановительным потенциалом, что позволяет использовать его в фотохимических ячейках для получения водорода и очистки окружающей среды. Фотокатализ на ZnO эффективен в деградации широкого спектра органических и неорганических загрязнителей в биологически разлагаемые или менее токсичные органические соединения [3, 4]. ZnO широко используется как фотокатализатор для очистки сточных вод [5–7].

Излучение, активное для фотогенерации пары e^-/h^+ в ZnO , лежит в УФ области $\lambda \leq 385$ нм, на которую в солнечном спектре приходится не более 5% энергии. Для расширения активной области в видимую часть спектра ZnO сенсibilизируют красителями или допированием ионами металлов и неметаллов, создают кислородные вакансии в поверхностном и приповерхностном слоях, [1, 8–10], создают композиты ZnO с узкозонными полупроводниками [1, 11, 12], плазмонные фотокатализаторы с нанесенными на ZnO наноструктурированными Au , Ag , Cu . [13, 14]. Достигнута эффективность фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии на основе сенсibilизированного ZnO не менее 12% [15]. В работах [16, 17] выявлена также зависимость фотоактивности ZnO от размера и формы частиц: воздействие

большой доли полярных граней приводит к большей фотокаталитической активности. Результаты работы [18] предлагают альтернативное понимание, обнаружив положительную корреляцию между долей открытых полярных граней и содержанием вакансий поверхностного кислорода в образцах. Кислородные вакансии в ZnO выступают в качестве потенциальных ям, улавливая один или два электрона, тем самым ускоряя разделение электрон-дырочных пары и, следовательно, увеличивая фотокаталитическую активность.

Совокупность вышеперечисленных фактов означает, что ZnO можно использовать в широком спектре оптических и электронных приложений. Также примечательно, что ZnO является биосовместимым и обладает высокой механической, термической и химической стабильностью. Таким образом, ZnO применим для создания УФ-лазеров [19], солнечных элементов [20], полевых транзисторов [21], фотоприемников [22], газовых сенсоров [23], пьезоэлектрических генераторов [24] и в фотокатализе [25, 26].

При всем многообразии методов исследования взаимодействий простых газов (O_2 , NO , CO , N_2O , H_2 и т. п.) с ZnO важно отметить, что в большинстве случаев используемые условия в экспериментах остаются далекими от реальных. Например, исследования наноразмерных объектов ZnO (реальные фотокатализаторы представляют собой порошки, отличающихся большим соотношением поверхность/объем и т. д.), а также исследования с применением таких методов как ИК-спектроскопия и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) которые применяются в основном при низких температурах ($T \ll 290$ К) и при которых, однако, адсорбированные частицы могут терять такие свойства, как формирование дополнительных адсорбированных форм и миграция их по поверхности. По этим причинам исследования образцов при комнатной температуре играют важную роль в понимании процессов на поверхности реальных систем.

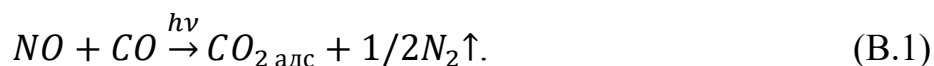
Исследованиями фотостимулированных процессов в гетерогенных системах на кафедре фотоники СПбГУ занимаются уже много десятилетий со

времен пионерских работ основателя кафедры академика Теренина А.Н. в 1940-е годы [27]. Дальнейшее развитие в исследованиях гетерогенных систем характеризовалось разработкой и внедрением новых методов и подходов для анализа *in situ* газовой и адсорбированной фаз, оптических, электрофизических и электронных свойств твердых тел с целью выявления механизмов отдельных стадий в фотостимулированных реакциях на поверхности [28].

Данная работа явилась логическим продолжением работ, проводившихся на кафедре фотоники физического факультета СПбГУ. В частности, в работе [29] была обнаружена и исследована экологически важная фотокаталитическая реакция $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2 + 1/2N_2$ на катализаторе MoO_3/SiO_2 , активируемая в спектральной области 320 – 340 нм, а также на TiO_2 Degussa P-25 [30] и TiO_2 Nombifine N [31], имеющих поглощение в области $\lambda < 440$ нм. Было установлено, что самой эффективной является область 365–404 нм.

Между тем, поглощение в видимой области можно создать, используя оптически активные собственные дефекты [32–34]. Используя в качестве тестовых реакции фотоадсорбции (ФА) кислорода и водорода, можно проследить механизмы взаимодействия фотогенерированных носителей с адсорбатом на стадиях восстановления и окисления [35]. Анализ кинетики фотоактивированного изотопного обмена кислорода с оксидом позволяет проследить полный цикл окислительно-восстановительной реакции [36].

Для фундаментальных исследований реакция:



привлекательна тем, что, совмещая мониторинг продуктов в газовой фазе масс-спектрометрическим методом с анализом промежуточных продуктов в адсорбированной фазе методами ИК-Фурье спектроскопии и термопрограммируемой десорбции (ТПД), можно получить обширную информацию о механизме этой многостадийной реакции. Окислительно-восстановительная реакция B.1 позволяет исследовать механизм физических этапов фотовозбуждения системы, релаксации и передачи энергии возбуждения

электронной подсистемы реагентам и последующие реакции электронно-возбужденных прекурсоров [30, 37]. Отметим, что молекулы NO и CO не поглощают активирующее УФ и видимое излучение и не вносят искажения в исследуемый спектр фотоактивации ZnO . Таким образом, реакцию В.1 можно использовать в качестве тестовой при разработке и сравнении высокоэффективных фотокатализаторов.

При близости фотокаталитических параметров TiO_2 и ZnO последний имеет ряд преимуществ. В отличие от TiO_2 ZnO является прямозонным полупроводником, поэтому поглощение его в припороговой области сильнее, чем у TiO_2 . Подвижность электронов в ZnO на два порядка выше, чем в TiO_2 [38], что резко увеличивает эффективность доставки фотогенерированных носителей к поверхностным центрам реакции. Энергия связи экситонов составляет 60 мэВ [39], что обеспечивает их устойчивость при комнатной температуре ($kT = 27$ мэВ). Это также позволяет рассматривать возможность экситонного механизма возбуждения ZnO .

Целью диссертационной работы является экспериментальное исследование методов активации номинально чистого фотокатализатора ZnO , применяя различные способы предварительной обработки образца, при облучении в разных спектральных областях и с использованием простых газов NO и CO .

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- Исследовать возможность проведения экологически важной реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2_{адс} + 1/2N_2\uparrow$ (восстановления NO до N_2 с параллельным окислением CO до CO_2) при облучении ZnO в смеси $NO + CO$ методами масс-спектрометрии и термопрограммируемой десорбционной спектроскопии. Провести исследование спектров ее фотоактивации, особенностей кинетических параметров реакции, состав интермедиатов и конечных продуктов реакции.

- Исследовать возможность поглощения УФ и видимого света фотокатализатором ZnO , используя оптически активные собственные дефекты, формируемые методом самосенсибилизации. В качестве тестовой выбрана экологически важная реакция $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2\uparrow$.
- Исследовать спектральную характеристику фотоадсорбции NO на самосенсибилизированном образце ZnO с целью получения информации о природе фотоактивированных центров.
- Сравнить эффективности активации экологически важной реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2\uparrow$ при возбуждении в области экситонного резонанса ($\lambda = 382$ нм) и межзонного поглощения ($\lambda = 365$ нм).
- На основе полученных и литературных данных построить детальный механизм протекания реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2\uparrow$.

Научная новизна

- Впервые показано, что фотокаталитическая реакция $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2\uparrow$ может протекать на самосенсибилизированных катализаторах ZnO_{1-x} при облучении УФ и видимым светом ($\lambda < 580$ нм) при комнатной температуре. Выявлены условия и особенности протекания реакции восстановления NO до N_2 . Показано, что при облучении ZnO в смеси $NO + CO$ доминирующими являются реакции формирования прочносвязанных фотоадсорбированных форм NO до тех пор, пока NO присутствует в газовой фазе. В отсутствие NO в газовой фазе в ходе последующего взаимодействия CO с фотогенерируемыми центрами формируются кислородные вакансии, и образуется промежуточный продукт N_2O , а затем N_2 .
- Установлено, что величина квантового выхода фотоадсорбции NO имеет максимумы при $h\nu = 3.07$ эВ ($\lambda = 404$ нм) и $h\nu = 2.60$ эВ ($\lambda = 480$ нм): первый пик относится к поглощению F^+ -центрами, второй формируется из

совместного вклада вакансий Zn , захвативших одну дырку V_{Zn}^- , (V^- центр) и к F -центрам. Эти пики дают основной вклад в наблюдаемый эффект фотоадсорбции NO .

- Квантовый выход реакции по выделению N_2 максимален в видимой области, спектр действия простирается до $\lambda \geq 530$ нм и типичен для широкозонного оксида, самосенсибилизированного собственными дефектами типа анионных вакансий V_o^+ , V_o^0 (F^+ , F -центров), Zn^+ и отрицательно заряженных катионных вакансий V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} (V^- , V^{2-} -центров). Более высокий, чем в УФ области, квантовый выход реакции в видимой области, несмотря на низкую поверхностную концентрацию активных центров объясняется большей, чем при УФ засветке освещаемой поверхностью и длительным, до 10^3 сек, временем жизни фотоактивированных центров.
- Впервые использован экситонный канал фотоактивации ZnO для проведения фотокаталитической реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$ 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 фото-генерированных e^-/h^+ пар. Для подавления излучательного распада экситона на поверхности ZnO создана квантово-размерная 2D структура $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$, в которой экситон распадается безызлучательно на пару долгоживущих локальных состояний электрона и дырки, на которых и проходят реакционные акты.
- Методами масс-спектрометрии (МС) и термодесорбционной спектроскопии (ТДС) исследованы начальные, промежуточные и конечные продукты реакции В.1, особенности влияния друг на друга молекул исходных газов NO и CO при взаимодействии их и их смеси с ZnO в темноте и при облучении. Построен детальный механизм реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$ на ZnO .

Положения, выносимые на защиту:

- 1) Методика исследования активации оптически активных собственных дефектов для поглощения УФ и видимого света фотокатализатором ZnO , основанная на анализе скоростей фотоадсорбции NO , а также выделения N_2 в реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$ при комнатной температуре.
- 2) Фотоактивируемая реакция $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$ восстановления NO до N_2 и окисления CO до CO_2 при облучении ZnO в УФ и видимой областях ($365 \text{ нм} < \lambda < 578 \text{ нм}$).
- 3) Фотокаталитическая реакция $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$, активируемая на $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ при возбуждении экситонного резонанса.

Практическая значимость работы

Полученная информация об условиях и особенностях протекания реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$ при облучении ZnO может использоваться в обновлении современных представлений о возможности фотокаталитической очистки воздуха от распространенных промышленных загрязнителей NO и CO . Также указанная реакция может быть использована в качестве модельной, для сравнительного тестирования и апробации фотокаталитической активности создаваемых новых фотокатализаторов на основе весьма популярного в прикладных исследованиях ZnO , так как эта окислительно-восстановительная реакция протекает с участием фотогенерированных центров обоих знаков.

Предложенный подход к определению роли различных поверхностных центров ZnO в фотоадсорбции NO может быть использован в качестве эффективного метода идентификации фотогенерируемых при комнатной температуре активных центров на поверхности фотокатализаторов на основе ZnO .

Результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы при разработке, создании и тестировании реальных фотокаталитических систем на

основе ZnO и интерпретации получаемых данных. Также важно отметить, что все исследования в данной работе проведены на номинально чистом порошковом ZnO без каких-либо допантов, что может упростить создание реальных или новых тестовых систем.

Личный вклад автора

Все приведенные в диссертационной работе результаты получены при непосредственном участии автора. Личный вклад автора состоит из анализа литературных данных, планирования и выполнения всей экспериментальной работы и обработки данных. Анализ и обсуждение полученных результатов, подготовка публикаций проводились совместно с научным руководителем и соавторами работ. Данная работа выполнена при поддержке ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Физические методы исследования поверхности», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Нанопотоника», «Наноконструирование фотоактивных материалов».

Апробация работы

Результаты работы докладывались на следующих симпозиумах и конференциях:

International Student Conference «Science and progress», 10–12 ноября 2014 года, Санкт-Петербург, Россия.

12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, 30 августа – 5 сентября 2015 года, Казань, Россия.

21-я международная конференция по фотохимическому преобразованию и запасанию солнечной энергии, 25–29 июля 2016 года, Санкт-Петербург, Россия

4-й Международный Симпозиум имени академика А. Н. Теренина «Молекулярная фотоника», 21–24 июля 2016 года, Санкт-Петербург, Россия.

Публикации

Результаты работы опубликованы в 2 статьях в отечественных и зарубежных журналах и сборниках тезисов 4 конференций и симпозиумов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 3-х глав, заключения, списка сокращений и терминов, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 121 странице печатного текста, включает 38 рисунков и 2 таблицы. Список литературы содержит 179 наименований.

Работа выполнена на кафедре фотоники физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета.

Глава 1. Взаимодействие O_2 , NO , и CO с оксидом цинка (литературный обзор)

1.1 Кристаллическая и электронная структура ZnO

В материаловедении оксид цинка классифицируется как полупроводник группы II–VI, ковалентность которых находится на границе между ионными и ковалентными полупроводниками. Наиболее распространенная кристаллическая модификация оксида цинка — гексагональная типа вюрцит, которую можно представить как гексагональную плотнейшую упаковку анионов, в которой катионы равномерно занимают половину всех тетраэдрических пустот. Координационные числа цинка и кислорода равны 4 (тетраэдрическая координация).

Идеальное значение для кристаллической структуры вюрцита $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.633$. Отклонение значения c/a от идеального обычно объясняют устойчивостью образующейся кристаллической структуры или степенью ионности связи [1]. Известны также более редкие модификации: кубическая типа сфалерит и кубическая структура хлорида натрия, полученные при высоких давлениях. Их элементарные ячейки представлены на рисунке 1.1 [1].

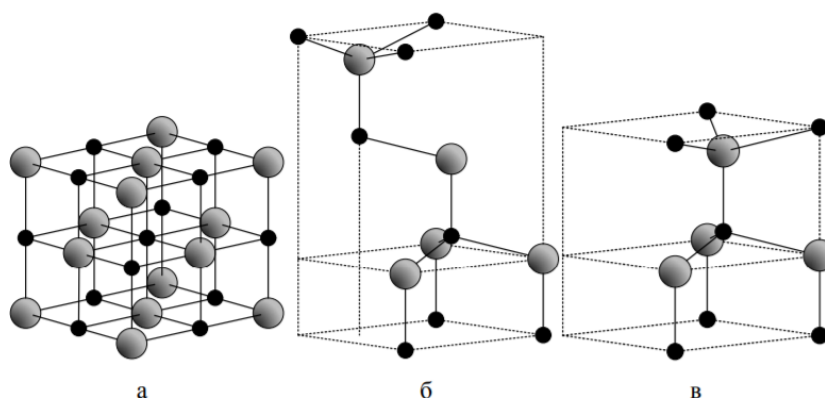


Рисунок 1.1. Кристаллические структуры ZnO : а — кубическая структура хлорида натрия; б — кубическая структура типа сфалерит; в — гексагональная структура вюрцита. Серые и черные сферы обозначают атомы Zn и O , соответственно.

Форма сфалерита может быть устойчивой при выращивании ZnO на подложках с кубической решёткой. Гексагональная структура и структура сфалерита не обладают симметрией по отношению к инверсии. Это приводит к пьезоэлектрическим свойствам этих модификаций и пирозлектрическим свойствам гексагонального ZnO . Связь в ZnO преимущественно ионная, что объясняет сильные пьезоэлектрические свойства. Оксид цинка может быть получен при сжигании или окислении цинка, обжигом на воздухе сернистого цинка, при прокаливании солей, осаждением аммиаком из кипящего водного раствора азотнокислого цинка. Фазовый переход вюрцита в структуру каменной соли осуществляется под давлением около 10 ГПа и сопровождается уменьшением объема до 17% [40]. Было обнаружено, что данная фаза является метастабильной в течение длительного времени при атмосферном давлении и температуре выше 370 К.

Кристаллы ZnO почти всегда n -типа, что является причиной обширных исследований. Для получения проводимости p -типа требуется определение оптимальных легирующих элементов и способа их введения в состав ZnO [41].

Оксид цинка встречается в виде одно- (1D), двух- (2D), или трехмерных (3D) структур. Одномерные структуры составляют самую большую группу, включающую наностержни [42–44], иглы [45], спирали, пружины и кольца [46], ленты [47], трубки [48–50], пояса [51] и проволоки [52–54] (рисунок 1.2). Оксид цинка можно получить и в двухмерных структурах, таких как нанопластины/нанорешетки и нанотаблетки [55, 56]. Примерами 3D структур оксида цинка являются цветок, одуванчик, снежинка и т. д. [57–60].

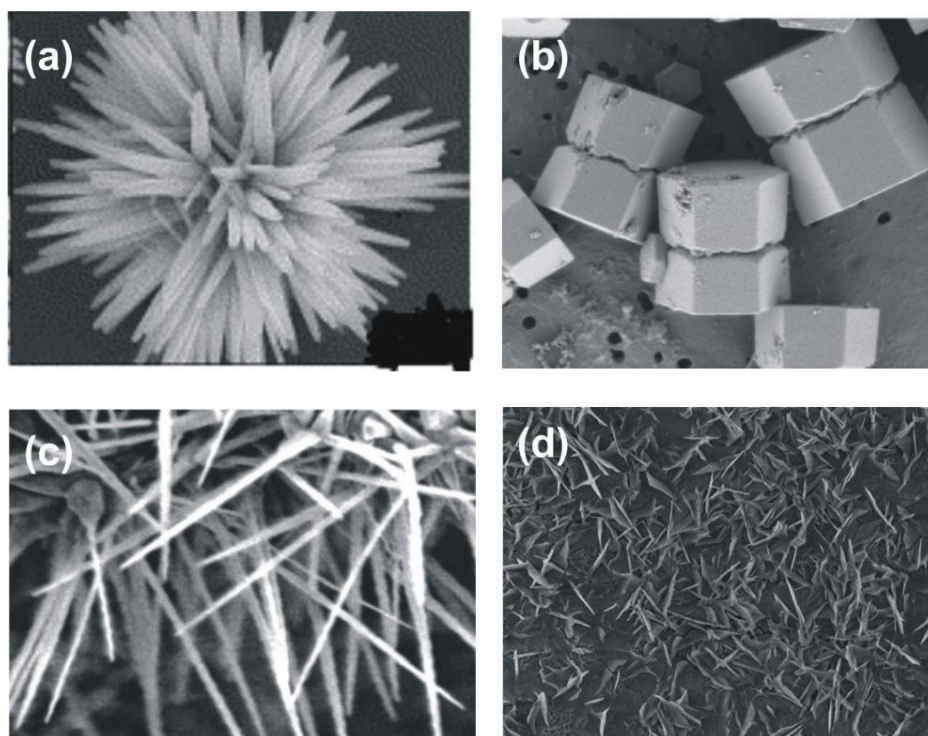


Рисунок 1.2. Примеры структур ZnO : цветок (a); стержни (b); проволоки (c, d) [43, 49, 58, 60].

Для исследования электронной зонной структуры используются экспериментальные методы: фотоиндуцированное рентгеновское поглощение [61], рентгеновская и фотоэмиссионная спектроскопия [62–64], дифракция медленных электронов [65] и фотоэлектронная спектроскопия [66, 67]. Экспериментальные методы установили, что валентная зона ZnO в основном образована $3d$ -уровнями Zn и $2p$ -уровнями O , а зона проводимости s -уровнями Zn . Экспериментально определенное значение ширины запрещенной зоны ZnO со структурой вюрцита лежит в интервале от 3.2 эВ до 3.4 эВ [68]. Что касается дисперсных образцов оксида цинка, то в этом случае ширина запрещенной зоны зависит от различных факторов, например, от температуры отжига образцов ZnO . [69].

Параллельно с экспериментальными методами исследования зонной структуры ZnO использовались теоретические расчеты: метод функционала Грина и «первые принципы» [70–74]. В ходе исследований было достигнуто хорошее согласие на качественном уровне между теоретическими и экспериментальными данными о распространении валентной зоны, однако

количественные оценки ширины запрещенной зоны были достаточно противоречивы, кроме того, оставалась проблема прогнозирования расположения $3d$ -орбиталей Zn . В работе [70] авторами было показано, что включение в расчеты $3d$ -орбиталей Zn позволяет добиться хорошего согласия с экспериментальными данными.

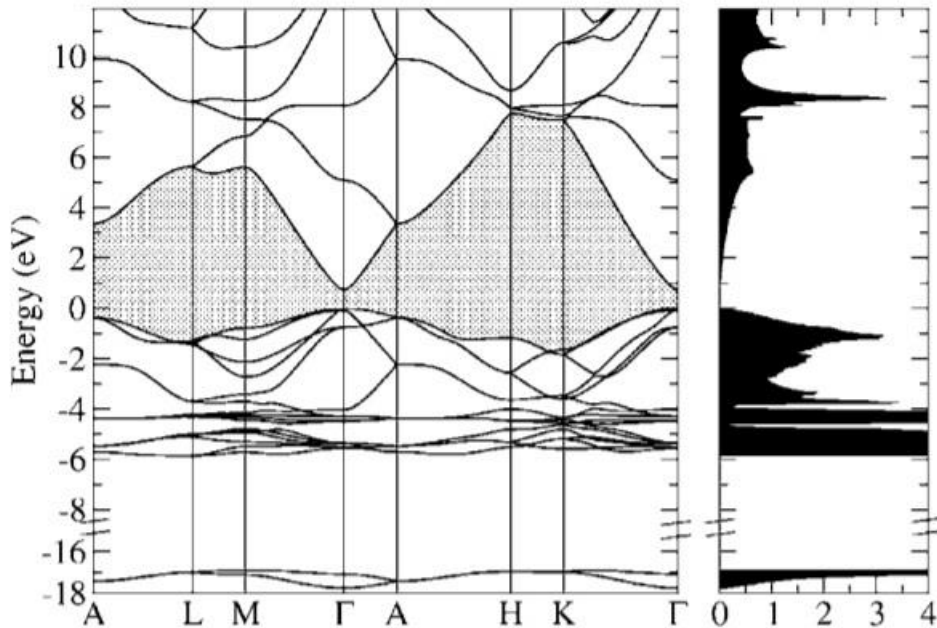


Рисунок 1.3. Зонная структура и плотность электронных состояний ZnO (вюрцит) [70].

Из рисунка 1.3 видно, что минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны располагаются в точке Γ зоны Бриллюэна, соответствующей значению квазиимпульса $k = 0$, указывая, что ZnO является прямозонным полупроводником. $3d$ -орбитали Zn приводят к появлению двух групп полос в точке Γ в области энергий 4 – 6 эВ ниже максимума валентной зоны, которые обычно показывают расщепление и дисперсию волнового вектора вне точки Γ . Крайне интенсивные пики, вызванные этими базовыми группами $Zn3d$, хорошо видны на плотности электронных состояний (рисунок 1.3). Кроме того, $3d$ -орбитали Zn действуют более тонко на структуру зон посредством отталкивания p и d -полос, вызванных гибридизацией соответствующих состояний (рисунок 1.3). Полосы в области от 0 эВ до –4 эВ — соответствуют $2p$ -орбиталям O .

Полосы, соответствующие $2s$ -орбиталям O , появляются примерно на 15.5 – 18.5 эВ ниже максимума валентной зоны. Рассчитанное значение ширины запрещенной зоны составило 3.37 эВ, что хорошо согласуется с экспериментальными данными.

1.2 Дефектная поверхность ZnO

Нестехиометрия оксида цинка ZnO_{1-x} вызвана образованием собственных точечных дефектов. Избыток Zn по сравнению со стехиометрическим соотношением $[Zn]:[O] = 1$ может быть обусловлен образованием как междоузельных атомов цинка, так и вакансий кислорода. Оба типа дефектов являются донорными и, по мнению большинства исследователей, отвечают за n -тип проводимости материала.

В структуре вюрцита ZnO возможны два вида междоузельных атомов цинка (Zn_i^*) и кислорода (O_i^*): одни находятся в тетраэдрическом окружении, другие — в октаэдрическом. Помимо междоузельного атома цинка могут образовываться и вакансии кислорода (V_O^*).

Образование ионизованных дефектов V_O^* и Zn_i^* приводит к увеличению концентрации электронов в материале. Таким образом, дополнительную информацию о наличии дефектов в структуре ZnO дает исследование концентрации носителей заряда. Так, например, для анализа отклонения состава от стехиометрии используется метод измерения эффекта Холла [75, 76], однако он не позволяет сделать однозначный вывод о природе дефектов. Для объяснения существования соединения с нестехиометрическим составом $Zn_{1+x}O$ авторы работы [75] предполагают наличие избытка цинка в структуре оксида цинка, в то время как авторы работ [34, 76] предполагают наличие вакансий кислорода, а нестехиометрическую фазу обозначают как ZnO_{1-x} . Отклонение состава от стехиометрического наиболее характерно для пленок и наноструктур, полученных в неравновесных условиях.

Использование точечных объемных и поверхностных дефектов является основой разработанного нами метода «самосенсибилизации» оксида цинка [34, 77, 78]. Такие дефекты могут быть созданы восстановлением ZnO до ZnO_{1-x} путем нагрева в вакууме до температуры разложения оксида или фотовосстановлением поверхности с образованием $ZnO_{(объем)}/ZnO_{1-x}$ (поверхность). В первом случае центры F - и V -типа образуются в объеме, а во втором случае дефекты образуются только на поверхности.

Для исследования природы дефектов в оксиде цинка применяют низкотемпературную фотолюминесценцию. Для недопированного ZnO характерна зеленая линия в спектре люминесценции ($E \approx 2.5$ эВ). Наиболее часто его относят к донорным дефектам, например, заряженным вакансиям кислорода, к акцепторным дефектам V_{Zn} , комплексным дефектам, включающим в себя Zn_i , O_{Zn} , V_O [1].

Другим экспериментальным методом исследования дефектов в структуре ZnO является электронный парамагнитный резонанс [79–81]. В приведенных работах сигналы с $g \sim 1.96$ относят к собственным дефектам: ионизованным вакансиям кислорода V_O^* ; междоузельному цинку Zn_i^* ; комплексам дефектов — междоузельному цинку Zn_i^* и вакансиям кислорода V_O^* ; поверхностным вакансиям кислорода $V_{O(surf)}^*$; свободным электронам e^- ; локализованным электронам около дефектов избыточного цинка в структуре ZnO ; междоузельным ионам кислорода; дефектам кислорода; поверхностным и объемным донорам; связанным на донорных центрах электронам. Сложность однозначной интерпретации сигнала ЭПР связана с тем, что расчетное значение для электрона связанного с вакансией кислорода составляет порядка 2.01 [82, 83]. Исходя из этого, некоторые авторы объясняют сигнал с $g \sim 1.96$ наличием примесей в образце или сдвигом сигнала от вакансий кислорода за счет влияния примесей. Наиболее распространенной интерпретацией сигнала с $g \sim 1.96$ является отнесение именно его к кислородным вакансиям [82]. Экспериментально авторы [84] подтверждают это тем, что при отжиге в

атмосфере азота интенсивность сигнала увеличивается, а при отжиге в кислородсодержащей атмосфере — уменьшается.

Поскольку экспериментальные методы не позволяют однозначно определить природу дефектов в оксиде цинка, для исследования дефектов широко применяются расчетные методы. Авторы работы [85] рассчитали энергии образования собственных точечных дефектов ZnO с использованием псевдопотенциала плоской волны. Концентрация дефектов в кристалле зависит от свободной энергии Гиббса образования дефекта ΔG_f :

$$c = N_{sites} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{k_B T}\right), \quad (1.1)$$

где N_{sites} — концентрация участков в кристалле, где может образоваться этот дефект, k_B — константа Больцмана, T — температура. Свободная энергия образования дефекта определяется как:

$$\Delta G_f = \Delta E_f - T\Delta S_f + P\Delta V_f, \quad (1.2)$$

где ΔE_f — изменение общей энергии, ΔS_f — изменение энтропии, ΔV_f — изменение объема при образовании дефекта. Поскольку изменение объема достаточно мало, а изменение энтропии для разных дефектов примерно одинаково, основной вклад в значение ΔG_f вносит общая энергия. Низкая энергия образования приводит к высокой равновесной концентрации дефектов данного типа, дефекты с высоким значением ΔG_f практически не образуются. Энергия образования точечного дефекта с зарядом q определяется как:

$$E_f(q) = E^{tot}(q) - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O - qE_F, \quad (1.3)$$

где $E^{tot}(q)$ — общая энергия системы, состоящей из n_{Zn} и n_O атомов цинка и кислорода, μ_{Zn} и μ_O — химические потенциалы цинка и кислорода, соответственно, E_F — энергия Ферми. Результаты расчета энергии образования дефектов в ZnO представлены на рисунке 1.4 [85].

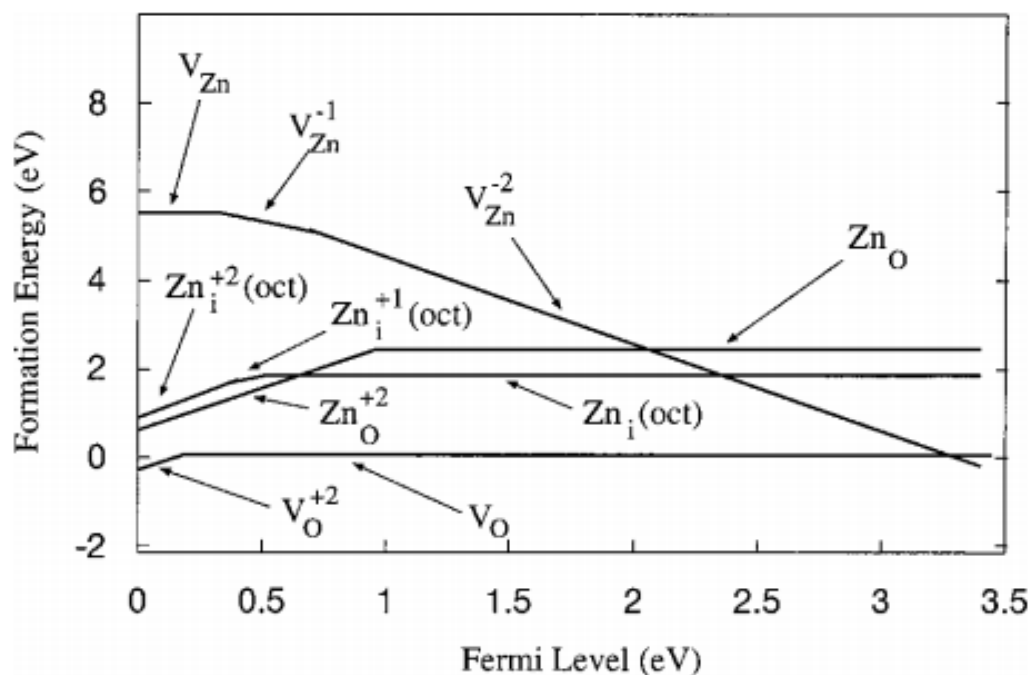


Рисунок 1.4. Рассчитанные энергии образования основных собственных точечных дефектов в ZnO (при избытке Zn) в зависимости от положения уровня Ферми. Показаны только дефекты с наименьшей энергией образования. Нулевое значение уровня Ферми соответствует верхнему краю валентной зоны.

«Oct» — октаэдрическое междоузлие [1].

Сравнение энергии образования собственных точечных дефектов показывает, что вакансии кислорода (V_O) имеют более низкую энергию образования, чем междоузельные атомы цинка (Zn_i), и, следовательно, должны быть более распространены в условиях избытка цинка. Однако анализ энергии ионизации дефектов [86] (таблица 1) свидетельствует о том, что наиболее легко должна протекать ионизация междоузельного цинка по сравнению с вакансией кислорода, и этот процесс в основном должен вносить вклад в повышение концентрации электронов.

Таблица 1. Энергии ионизации дефектов при комнатной температуре [86].

Точечный дефект	Энергия ионизации, эВ
Zn_i^*	0.05
Zn_i^{**}	0.20

V_O^*	0.32
V_O^{**}	2.0
V_{Zn}'	1.0
V_{Zn}''	2.8

Сопоставление концентраций дефектов V_O и Zn_i с концентрацией носителей заряда в оксиде цинка приводит к противоречию. В недопированном оксиде цинка концентрация электронов составляет 10^{17}см^{-3} [1]. Из расчетов [86] следует, что образование собственных дефектов не может приводить к такой большой концентрации поверхностных. Междоузельные атомы цинка имеют сравнительно высокую энергию образования. Что касается вакансий кислорода, то они скорее являются объемными дефектами, чем поверхностными [87].

Широко распространен вариант, согласно которому n -тип проводимости ZnO связан с водородом, который выступает в качестве поверхностного дефекта с энергией ионизации 30 мэВ [1, 85, 88]. Это предположение обусловлено тем, что водород всегда присутствует при синтезе оксида цинка различными методами и может легко диффундировать в кристалл оксида цинка благодаря своей высокой подвижности. Расчеты показывают, что встроенный в структуру ZnO водород вносит существенный вклад в концентрацию электронов [89].

В работах [90–93] проводились теоретические исследования дефектов ZnO . Данные о теоретически рассчитанных уровнях энергии различных дефектов ZnO собраны в работе [94] и представлены на рисунке 1.5.

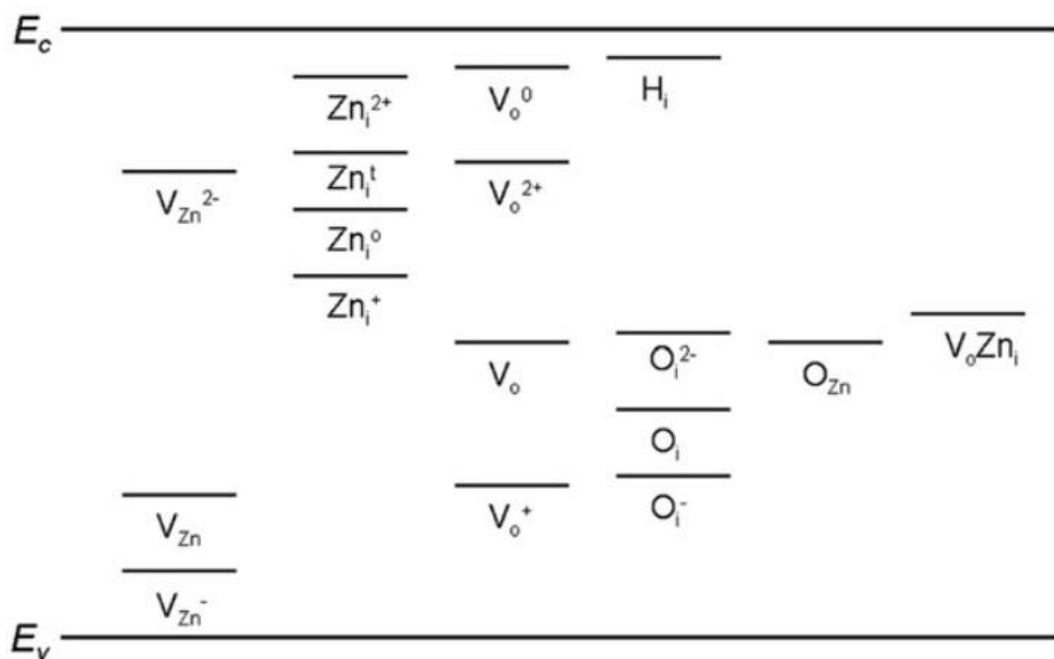


Рисунок 1.5. Рассчитанные уровни энергии различных дефектов в ZnO [94]. V_{Zn} , V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} обозначают нейтральную, однозарядную и двухзарядную вакансии цинка соответственно; Zn_i^0 и Zn_i^t — нейтральные октаэдрическое и тетраэдрическое цинковые междоузлия; Zn_i^+ и Zn_i^{2+} — однозарядное и двухзарядное цинковые междоузлия; V_o^0 и V_o — нейтральные кислородные вакансии; V_o^+ и V_o^{2+} — однозарядная и двухзарядная кислородная вакансии; H_i и O_i — водородное и кислородное междоузлие; O_{Zn} — антиструктурный кислород; $V_o Zn_i$ — комплекс кислородная вакансия и междоузельный цинк.

В разных исследованиях при расчетах получались разные уровни энергии для одного и того же типа дефекта и, следовательно, однозначная интерпретация не получена. В работе [95] было предложено, что в расчетах необходимо учитывать взаимодействие между отдельными дефектами, включая взаимодействие донор-донор, а не только донор-акцептор. В кислород-дефицитном ZnO наблюдается взаимодействие между кислородной вакансией и междоузлиями цинка, что снижает их энергию образования и может привести к их совместному существованию в дефектных комплексах [95]. Очень небольшое

количество работ посвящено изучению дефектных комплексов, а не одноточечных дефектов [96], и до сих пор рассмотрены далеко не все возможные дефектные комплексы.

Таким образом, в настоящее время нет единого представления о том, какие именно дефекты определяют *n*-тип проводимости оксида цинка. Электронный тип проводимости *ZnO* может быть обусловлен как наличием собственных дефектов и образованием нестехиометричного оксида $Zn_{1+x}O$, так и присутствием неконтролируемых примесей (например, водород или углеродосодержащие соединения), встраивающихся в структуру в процессе роста.

1.3 Методы сенсбилизации *ZnO* к видимой области излучения

Так как ширина запрещенной зоны оксида цинка $\sim 3.1 - 3.3$ эВ [97], то излучение, активное для фотогенерации пары e^-/h^+ в *ZnO*, лежит в УФ области $\lambda \leq 375 - 400$ нм, на которую в солнечном спектре приходится не более 5% энергии. Поэтому целая область в исследованиях *ZnO* связана с сенсбилизацией его к видимому свету, что позволило бы увеличить эффективность его использования в качестве фотоактивного материала в разы [1, 9]. Для расширения активной области в видимую часть спектра *ZnO* сенсбилизуют органическими материалами [98] красителями или допированием ионами металлов и неметаллов [1, 8–10, 99], создают композиты *ZnO* с узкозонными полупроводниками [1, 11, 12], плазмонные фотокатализаторы с нанесенными на *ZnO* наноструктурированными *Au*, *Ag*, *Cu*. [13, 14]. Достигнута эффективность фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии на основе сенсбилизированного *ZnO* не менее 12% [15].

1.3.1 Допирование неметаллами

Освещение пленок ZnO/Si видимым светом ($\lambda > 500$ нм) [12] приводит к фотоиндуцированной десорбции водяного пара и CO_2 в газовую фазу в результате фотокаталитической деградации органических загрязнений, присутствующих на поверхности образцов ZnO/Si . Представленные свидетельства возможности спектральной сенсбилизации оксида цинка с помощью Si показывают перспективы использования метода ALD (atomic layer decomposition) для изготовления композиционных материалов на основе кремния, сочетающих фотовольтаические свойства и фотокаталитическую активность, индуцированную видимым светом.

Для допирования ZnO азотом применяют разнообразные методы, например пиролиз [100, 101], или плазменную термообработку [102] — таким образом ZnO становится полупроводником p -типа. Согласно работам [100, 101], N -легирование генерирует новую полосу поглощения, близкую к валентной зоне ZnO , с которой электроны из валентной зоны ZnO совершают двухступенчатый переход в зону проводимости с использованием видимого света, как показано на рисунке 1.6.

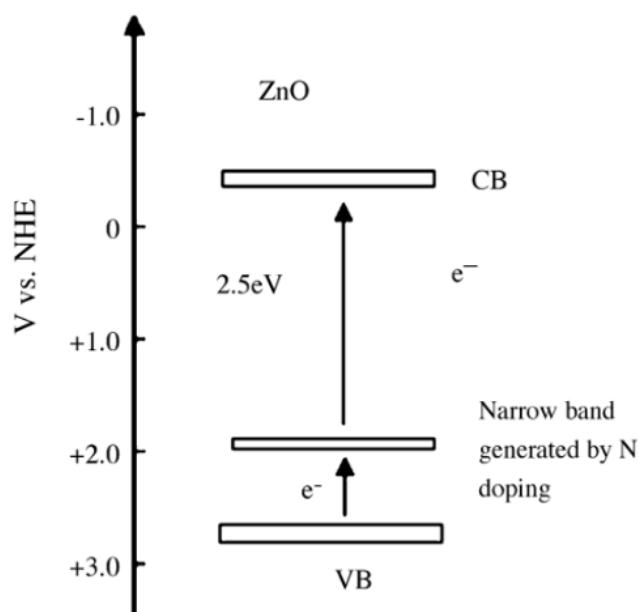


Рисунок 1.6. Поглощение видимого излучение *ZnO* допированного азотом.
[100, 101]

1.3.2 Допирование металлами

ZnO допируется большим количеством разнообразных переходных металлов, такими как *Cu* [103], *Cd* [104], *Co* [105–110], *Mn* [104, 109, 112, 113], *Fe* [104] и *Ni* [109].

Каждый допант оказывает уникальное влияние на оптические свойства и фотокаталитическую активность *ZnO*. Когда ионы вышеперечисленных переходных металлов заменяют ионы Zn^{2+} на тетраэдрически координированный *O* в решетке *ZnO*, ширина запрещенной зоны сужается посредством обменных взаимодействий *sp-d* орбиталей между электронами зоны проводимости и *d*-электронами переходных металлов [105–109, 111].

В большинстве случаев допирование *Mn* вводит дефектные состояния вблизи зоны проводимости, однако, при этом ширина запрещенной зоны уменьшается за счет появления хвостовых состояний, близких к валентной зоне

ZnO [112]. Высокий уровень легирования *Mn* также может увеличить ширину запрещенной зоны *ZnO* [104] *Ni* [109] из-за эффекта Бурштейна-Мосса [113].

В видимой области спектра поглощение *ZnO*, в случае легирования *Co* соответствует d-d переходам, обусловленным расщеплением кристаллического поля 3d-уровней *Co* в решетке *ZnO*. Появляются три различных пика поглощения при 564, 610 и 652 нм [105–109]. С увеличением концентрации *Co* в *ZnO*, увеличилось поглощение видимого света и концентрация вакансий поверхностного кислорода [114]. *ZnO*, допированный *Co*, показал лучшую активность в видимой области спектра излучения, чем *ZnO* допированный *Mn* и *Ni*, благодаря сравнительно лучшей кристалличности и более узкой запрещенной зоне [109].

1.3.3 Композиты полупроводник/*ZnO*

В работе [115] сообщается о высокой фотоактивности наночастиц *Cu₂O*, модифицированных нанопроволоками *ZnO*, при облучении в видимой области спектра. Модификация наночастиц осуществлялась путем фотовосстановления и последующего вакуумного термического отжига образца.

Lam и др. наносили оксиды *W₂O₃*, *Cu*, *Ni* на наностержни *ZnO* методом гидротермического осаждения [116]. Было обнаружено, благодаря нанесению *W₂O₃* и *CuO* сужается ширина запрещенной зоны *ZnO*, как показали УФ-видимые спектры диффузного отражения. Все образцы *ZnO* с нанесенными этими тремя оксидами переходных металлов показали отличную фотокаталитическую активность в отношении деградации фенола под действием УФ-видимого облучения. Усиление фотокаталитической активности в основном было обусловлено межполупроводниковым распределением e^- и h^+ за счет гетероперехода *ZnO/W₂O₃*. Фотокаталитическая активность *ZnO/W₂O₃* оказалась выше, чем у чистого *ZnO* и коммерческого фотокатализатора *TiO₂*.

Liu и др. получили гетероструктуру $p - NiO/n - ZnO$ в результате двухэтапного процесса, состоящего из начального ZnO с трехмерной структурой типа цветков, полученного методом химического осаждения и диспергированием частиц NiO при помощи карбамида [117]. Исследование фотокаталитической активности показало, что гетероструктура $p - NiO/n - ZnO$ обладает более высокой фотокаталитической активностью, чем чистые NiO , ZnO в случае деградации красителя «метилен оранжевый» под действием ультрафиолетового излучения из-за повышенной эффективности фотогенерации электронно-дырочных пар при гетеропереходах $p - n$. В целом описанная стратегия синтеза открывает обширные перспективы для разработки составных $p - n$ наноструктур для различных видов приложений: от избирательных сенсорных устройств до фотокатализаторов с высокой производительностью.

Borghain и др. синтезировали одномерную гетероструктуру $CoFe_2O_4 - ZnO$ из полиэтиленгликоля сонохимическим путем [118]. Методами электронной микроскопии, ИК-спектроскопии и комбинационного рассеяния было обнаружено, что одномерные наноструктуры средней длины 700 нм и диаметром 70 нм образуются в результате гетерогенной нуклеации ZnO за счет поглощения полиэтиленгликоля на поверхности наночастицы $CoFe_2O_4$. Наблюдаемое усиление фотокаталитической активности образца связано с образованием гетероперехода на границе раздела $CoFe_2O_4$ и ZnO . Одномерная наноструктура $CoFe_2O_4 - ZnO$ показала отличную фотокаталитическую активность в отношении восстановления фенолфталеина при ультрафиолетовом облучении. Многочисленные исследования показали, что свойства этих видов композитов сильно зависят от размера частицы металла, дисперсии и состава. Когда размер частиц металла менее 2.0 нм, композиты проявляют исключительное каталитическое поведение. Было высказано предположение, что слишком высокая концентрация металлических частиц уменьшает поглощение фотонов оксидом цинка и позволяет металлическим частицам стать

электронно-дырочными центрами рекомбинации, что приводит к снижению эффективности.

Наkamada и др. наносили ZnO на нанопористый Au [119]. ZnO распыленный на нанопористом Au , проявлял фотокаталитическую активность при деградации водного раствора метилового оранжевого при возбуждении в видимой области излучения. В расчетах из первых принципов (*ab initio*) было высказано предположение о том, что уплотнение поверхностных решеток в нанопористом Au достаточно сузило запрещенную зону ZnO , что обеспечило поглощение видимого излучения. Изменение постоянной решетки на поверхности нанопористого Au индуцировало встроенное электрическое поле внутри нанесенного слоя ZnO . Это привело к фотокатализу в видимой области и увеличению времени жизни фотогенерированных дырок и электронов. Эти два фактора привели к образованию прочных связей Au/ZnO , осуществляющих фотокатализ в видимой области, поскольку поверхность Au/ZnO очень велика из-за собственной большой площади поверхности нанопористого Au .

Chiu и др. исследовали влияние наночастиц Pt на фотокаталитическую активность нанокompозитов Pt/Ga -легированные ZnO [120]. Из-за конкурирующих эффектов поглощения/пропускания наночастиц Pt , электронно-дырочного разделения/рекомбинации и локального поверхностного плазмонного резонанса необходимо было определить точную концентрацию содержания наночастиц Pt , проявляющую максимальную фотокаталитическую активность одномерной структуры Pt/Ga легированных ZnO -гибридных нанокompозитов. Pt/Ga -легированные ZnO -гибридные нанокompозиты показали значительное увеличение фотокаталитической активности при ультрафиолетовой засветке 254 нм примерно в 2.7 раза, что выше, чем демонстрируют чистые наночастицы ZnO , легированные Ga . Pt наночастицы создают многочисленные дополнительные центры фотоадсорбции. Кроме того, наночастицы Pt действуют как плазмонные центры, которые переносят дополнительные фотовозбужденные «горячие» электроны, а также

электромагнитную энергию в наночастицы ZnO , легированные Ga , образуя больше фотогенерированных электронов и дырок для катализа. Однако наночастицы Pt уменьшают пропускание света к ZnO , легированного Ga , тем самым уменьшая фотокаталитическую активность.

Senthilraja и др. исследовали фотокатализатор $Sr - Au - ZnO$ [121]. Было обнаружено, что $Sr - Au - ZnO$ более эффективен, чем $Sr - ZnO$, $Au - ZnO$, чистый ZnO , коммерческий ZnO , $TiO_2 - P25$ и TiO_2 (Aldrich) под действием УФ-видимого света. Также, Huang и др. изготовили core/shell структуру фотокатализатора Zn/ZnO [122, 123].

Можно создавать соединенные коллоидные структуры, например, графен [124], при которых облучение одного полупроводника вызывает отклик в другом полупроводнике на границе раздела между ними. Соединенные полупроводниковые фотокатализаторы проявляют очень высокую фотокаталитическую активность как для газовых, так и для жидкофазных реакций, за счет разделения заряда и увеличения спектрального диапазона. Геометрия частиц, текстура поверхности и размер частиц играют важную роль в переносе. Для эффективного разделения заряда важно обеспечить надлежащее размещение отдельных полупроводников и оптимальную толщину покрывающего полупроводника. Наноконпозиты увеличивают оптическое поглощение и адсорбционную способность, связанную с эффективным переносом заряда фотогенерированных электронов в зоне проводимости ZnO до уровня, созданного графеном [125].

1.4 Взаимодействие O_2 с поверхностью ZnO

Систематическое изучение системы кислород — окись цинка стимулируется тем, что электрофизические [27], каталитические [126], фотокаталитические [27] и фотосорбционные [127, 128] свойства дисперсных

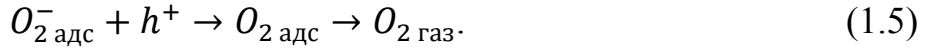
слоев ZnO существенно зависят от количества и прочности связи адсорбированного кислорода, который создает акцепторные уровни в запрещенной зоне ZnO [129]. Известно, что умеренный прогрев $T < 623$ К в кислороде активирует окись цинка к фотосорбции кислорода [127, 128] и реакциям фотокаталитического окисления [127, 130].

Протяженность термодесорбционных (ТД) спектров хемосорбированного на ZnO кислорода и большое количество максимумов [131–133] свидетельствует об энергетической неоднородности поверхности и многообразии форм. Низкотемпературные пики ТД спектров ($T_{\text{дес}} < 420$ К) относятся к адсорбированной форме O_2^- [133], а высокотемпературные ($T_{\text{дес}} \approx 470 - 480$ К) связаны с диссоциированными O^- и O^{2-} . Заполнение различных состояний в значительной степени зависит от условий предварительной обработки адсорбента. Это связано с особенностями формирования дефектов [126, 131, 132]. Покрытие O_2 на восстановленном образце, по данным работы [134], почти в 200 раз превышает покрытие на окисленном. При этом формы ТД спектров не отличались.

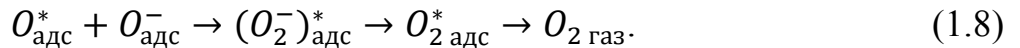
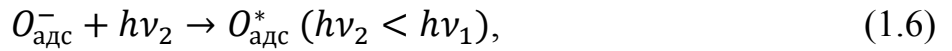
Увеличение адсорбционной емкости предварительно освещенных образцов подтверждает обнаруженный ранее фотосорбционный эффект «памяти» [28] — образование центров адсорбции в результате локализации неравновесных носителей на поверхностных состояниях. По сравнению с хемосорбцией на центрах «памяти» преимущественно заполнялись высокотемпературные фазы (420 К $< T_{\text{дес}} < 520$ К), однако новых фаз адсорбции не обнаружено [131].

Изменения в адсорбированном слое O_2 под воздействием света ведут к перераспределению заряда на поверхности. Таким образом, фотодесорбция кислорода связана с образованием высокообогащенных слоев [135], УФ-индуцированной адсорбцией в ИК-области [27] и с возникновением люминесценции [27]. В работе [131] доказано, что десорбция O_2 с освещаемого образца приводит к его уменьшению в адсорбированном слое и не является следствием фотохимических реакций с участием кислородосодержащих молекул

(H_2O , CO , CO_2). Предложено две модели, исчерпывающе объясняющие основные черты эффекта. В интервале до $T_{\text{дес}} < 520$ К:



При $T_{\text{дес}} > 520$ К:



По данным работы [133] количество фотодесорбированного O_2 может достигать 20% от начального покрытия. Было обнаружено [129], что освещение ZnO в сверхвысоком вакууме уменьшает величину фотоэлектрической работы выхода за счет дипольной компоненты, наводит оптическое поглощение в области $h\nu > 1.5$ эВ и вызывает фотодесорбцию кислорода. Эти эффекты объясняются фотоактивированным перераспределением электронов между адсорбированным кислородом и поверхностными состояниями неадсорбционного происхождения в оксиде. Облучение создает на поверхности катализатора дырки [136], к которым мигрируют электроны от частиц адсорбента. Поверхностное поле зарядов способствует переносу дырок на поверхность и дрейфу электронов в объем образца, тем самым ослабляя обратную рекомбинацию и повышая эффективность фотоадсорбции.

Авторы работы [133] предложили механизм десорбции кислорода:

1. Фундаментальное поглощение запрещенной зоной \rightarrow генерация свободных носителей \rightarrow нейтрализация ионов O^- поверхностной решетки \rightarrow рекомбинация нейтральных атомов в молекулы \rightarrow «быстрая» десорбция кислорода.

2. Поглощение локальными состояниями \rightarrow возбуждение локальных поверхностных центров \rightarrow переход электрона с O^- на эти разряженные центры \rightarrow прекурсор O_2 \rightarrow «медленная» десорбция кислорода.

В работе [132] экспериментально обнаружен атомарный кислород, который образуется в процессе перестройки структуры адсорбированного слоя, вследствие термоактивированной диссоциации адсорбированного кислорода при $T < 550$ К. Термоактивация кислорода сопровождается увеличением активности изотопного обмена [137].

Фотоадсорбированный кислород является промежуточным продуктом в реакции фотоизотопного обмена молекулярного кислорода с поверхностью ZnO . Формы фотоадсорбированного кислорода, имеющие максимумы в ТД спектре при 390 – 430 К, обладают наибольшей активностью [138]. По данным работы [134] скорость фотоадсорбции пропорциональна давлению и концентрации адсорбционных центров на засвеченном образце. Во-вторых, эти центры неоднородны. «Быстрые» центры имеют большее сечение захвата (2.0×10^{-18} см²), чем «медленные» ($1.3 - 2.0 \times 10^{-18}$ см²). Центры, с которых происходит фотодесорбция, по данным той же работы, имеют значительно меньшее сечение — $(1.3 - 2.0) \times 10^{-18}$ см².

Результаты экспериментов [126] показывают, что адсорбированный кислород, как правило, не только неравномерно неоднороден, но и не уравновешен в химическом смысле. Поддержка этого последнего утверждения может быть обнаружена в специфическом влиянии электронно-донорных молекул на различные виды адсорбированного кислорода. К примеру, напуск H_2 на образец ZnO [126] с предварительно адсорбированным O_2 показал, что в окислении водорода и образовании воды и гидроксидов участвуют низкотемпературные формы адсорбированного кислорода ($T_{\text{дес}} < 370$ К) и форма $T_{\text{дес}} \approx 460$ К.

В работе [82] было исследовано в общей сложности 14 окислов металлов. Лишь на трех (Ga_2O_3 , BeO , ZnO) были обнаружены сигналы ЭПР, так или иначе связанные с фотосорбцией кислорода или его темновой сорбцией после предварительного облучения (постсорбцией).

В исходном спектре наблюдается только линия с $g = 2.015$ (пик 1, рисунок 1.7, а), связанная с примесными парамагнитными центрами (или дефектами), локализованными в объеме микрокристаллов.

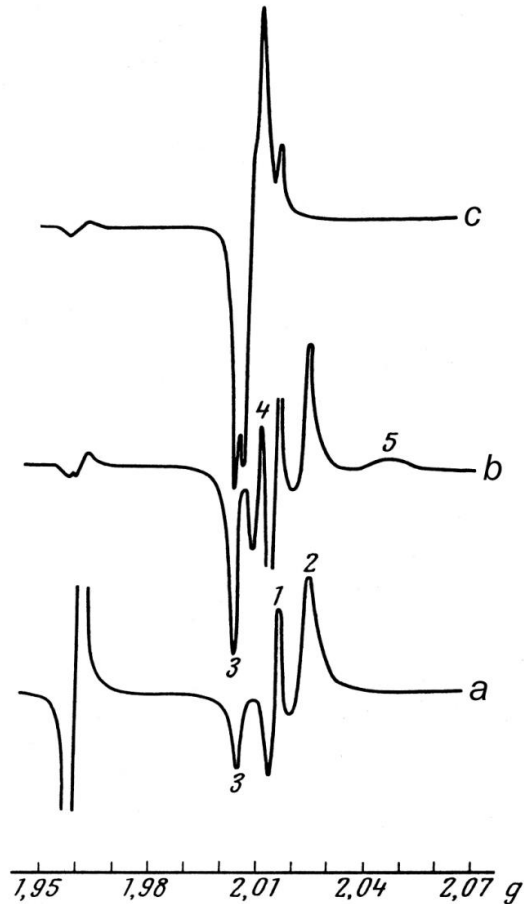


Рисунок 1.7. Спектры ЭПР оксида цинка: *a* — после облучения в вакууме при 300 К; *b* — после фотоадсорбции кислорода при 300 К (усиление увеличено в 4 раза); *c* — «холодный сигнал» [82].

Облучение приводит к появлению в спектре интенсивной линии с $g = 1.96$ (рисунок 1.7, спектр *a*), приписываемой электроно-избыточным центрам, в основном локализованным на поверхности электронам, а также сложного асимметричного сигнала компоненты 2 и 3 в области от $g = 2.00$ до $g = 2.02$, который приписывается локализованным на поверхности фотоиндуцированным дырочным центрам.

Впуск кислорода на предварительно облученный образец с последующей откачкой оставшегося в газовой фазе кислорода приводит к практически

полному исчезновению линии с $g = 1.96$ и появлению сигнала с $g_1 = 2.047$, $g_2 = 2.010$, $g_3 = 2.003$ (компоненты 4, 5 спектр *b* на рисунке 1.7); также увеличивается интенсивность компоненты 3. Сигнал приписывается фотосорбированному кислороду, находящемуся в форме O_2^- .

При впуске на охлажденный до 77 К образец кислорода все сигналы обратно исчезают, но появляется новый сигнал (спектр *c* на рисунке 1.7), приписываемый адсорбции кислорода на дырочных центрах с образованием комплекса O_3^- .

Позднее эти предположения были подтверждены другими исследователями с применением изотопа O^{17} , имеющего парамагнитное ядро, что позволяет получить дополнительную информацию за счет расщепления линий в спектре ЭПР и выполнить расчеты, подтверждающие принадлежность сигнала образованию O_3^- .

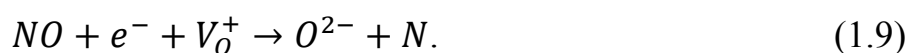
При напуске водорода обнаружено, что образование типа O_2^- неактивно (для его активации необходимо дополнительное облучение). Установлено также, что напуск водорода приводит к необратимому исчезновению линий, приписываемых локализованным на поверхности фотоиндуцированным дырочным центрам. После этого сигнал от образования O_3^- при напуске кислорода не наблюдается. Если напустить водород на образец с уже образованными комплексами O_3^- , то наблюдается постепенное уменьшение интенсивности сигнала вплоть до полного его исчезновения.

Сопоставляя спектры *a*, *b* и *c* (рисунок 1.7), нетрудно заметить, что сигналы ЭПР «положительной дырки», «фотосорбированного кислорода» и «холодный» имеют совпадающую по положению в спектре высокопольную компоненту 3, вследствие чего не исключено, что компонента 3 вообще не принадлежит ни одному из указанных сигналов.

1.5 Взаимодействие NO с поверхностью ZnO

Методом ИК-Фурье спектроскопии установлено [139], что оксид цинка, предварительно очищенный от поверхностных загрязнений, имеет высокую прозрачность в ИК диапазоне $4000 - 1100 \text{ см}^{-1}$. Только некоторые группы остаточных гидроксидов присутствуют в диапазоне $3700 - 3400 \text{ см}^{-1}$. Напуск NO приводит к росту полос $1560, 1544, 1331, 1233, 1208, 980$ и 893 см^{-1} , соответствующих нитратам и нитритам. Эти полосы удаляются откачкой при комнатной температуре.

ИК-пропускание восстановленных образцов ZnO показало бы, что процессы захвата свободных электронов, образующихся в фазе ZnO во время восстановительной обработки, вызваны взаимодействием молекул NO . Авторы [139] предложили диссоциативную адсорбцию NO с участием свободных электронов или электронов, захваченных кислородными вакансиями:



Аналогичный спектроскопический эффект был обнаружен при взаимодействии NO с восстановленным TiO_2 [140] и был интерпретирован таким же образом: молекулы NO быстро диссоциируют на поверхности восстановленных оксидов полупроводника из-за электронного переноса свободных электронов из объема к молекуле NO . По данным [139] на восстановленных образцах ZnO NO реагирует с атомами азота, образующимися при диссоциации, в соответствии со следующей реакцией:



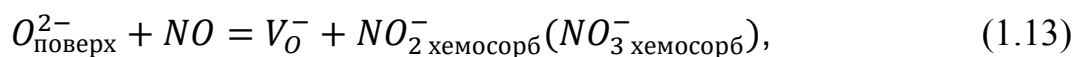
Lunsford [141] по спектрам ЭПР (сигнал $g = 1.96$) сделал вывод, что ион NO_2^- является результатом темнового взаимодействия NO с ZnO ($T_{\text{эксп}} = 77 \text{ К}$), определив энергию связи молекулы NO с ZnO : $E_{\text{связи}} = 0.5 \text{ эВ}$.

В работе [142] исследовались хемосорбция и фотоадсорбция NO на ZnO при комнатной температуре, а также сопровождающее изменение проводимости образца. Засветка ZnO в атмосфере NO уменьшает электропроводность, в

результате захвата d-электрона на хемосорбированный NO . Захват молекулой NO квазисвободного электрона типичен для оксидов n -типа [143, 144]. Видимое облучение ZnO в чистом NO дает сильно адсорбированные формы, которые не могут быть удалены вакуумированием при комнатной температуре. NO фотоадсорбция с потреблением донорных вакансий включает следующую последовательность реакций:



Предложен механизм псевдо-кислородного дефекта [142], объясняющий проводимость полупроводников n -типа при хемосорбции NO :



1.6 Взаимодействие CO и CO_2 с поверхностью ZnO

Адсорбция CO на ZnO сопровождается появлением в ИК спектре полосы в области $2168 - 2192 \text{ см}^{-1}$ [145–151], которая исчезает при последующей откачке при комнатной температуре, то есть адсорбция является обратимой [145, 146]. Полосу обычно приписывают вибрационной частоте молекулы CO , адсорбированной на ионах Zn^{2+} [145–149, 151].

Seanor и Amberg [147] обнаружили, что вибрационная частота CO зависит от предварительной обработки ZnO . ZnO вакуумированный при 673 K с последующей кислородной обработкой при этой же температуре, дает полосу CO 2212 см^{-1} . Если после обработки кислородом проводится кратковременное вакуумирование, и образец охлаждается до комнатной температуры в вакууме, то полоса CO сдвигается до 2187 см^{-1} .

Когда CO и CO_2 коадсорбируются на ZnO [145], частота CO сдвигается с 2183 до 2212 см^{-1} . Этот сдвиг отражает тот факт, что CO_2 усиливает

льюисовскую кислотность ионов Zn , которые первоначально обладают двумя координационно-ненасыщенными узлами.

В работе [152] были определены энергии связи молекулы CO с ионами Zn на чистой поверхности ZnO : 0.24 эВ и 0.37 эВ для неполярной (1010) и полярной (0001) поверхностью соответственно.

Засветка приводит к дополнительной адсорбции CO . Ранее было показано, что облучение TiO_2 в CO наводит поглощение в УФ-видимой области, обусловленное электронами проводимости, и полосы монодентатных (1450 – 1350 cm^{-1}) и бидентатных (1570 – 1315 cm^{-1}) карбонатов [37]. Аналогично при засветке ZnO в атмосфере CO появляются полосы карбоксилатных CO_2^- (полоса 1620 cm^{-1}) и карбонатных CO_3^- (1570 – 1315 cm^{-1} и 1450 – 1350 cm^{-1}) структур [153, 154]. Большое влияние на формирование отрицательно заряженных комплексов, и связанных с ними положений и относительных интенсивностей ИК полос, оказывает предварительная окислительно-восстановительная обработка оксида цинка [145].

1.7 Реакция $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$

Практический интерес к данной реакции вызван усугубляющимся загрязнением окружающей среды оксидом углерода CO и соединениями NO_x [155], что создает необходимость поиска способов очистки воды и воздуха, превращающих загрязнители в N_2 и CO_2 . При этом преследуется цель использовать экономически привлекательный источник энергии — солнечное излучение.

1.7.1 Реакция $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ на MoO_3/SiO_2

Первым в мире исследованным фотокатализатором для реакции $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ стала система MoO_3/SiO_2 [29]. Типичные кинетические

кривые реакции, полученные в работе [29] представлены на рисунке 1.8. Реакция фотоактивируется в области $\lambda < 360$ нм на катализаторе MoO_3/SiO_2 .

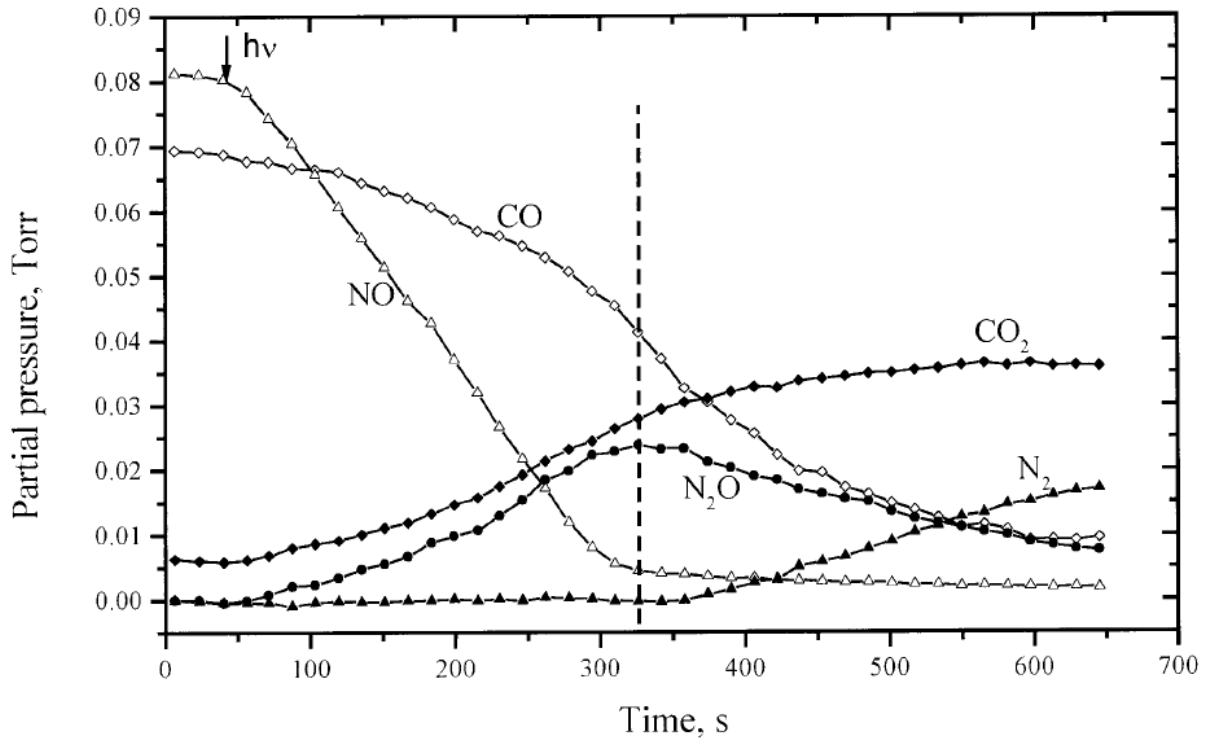


Рисунок 1.8. Типичная кинетика реакции $NO + CO + hv \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ на MoO_3/SiO_2 [29].

Отчетливо выделяются 2 этапа реакции (особенно при давлениях меньше 0.05 Торр). Первый из них определяется следующими параметрами:

- увеличение скорости поглощения CO , так же, как и образования CO_2 и N_2O в начальный период времени;
- практически постоянная скорость расходования NO , не учитывая начальный период (до 50 – 60 сек);
- N_2 не образуется;
- весь азот, содержащийся в NO , перешёл в ходе реакции в N_2O .

Первый этап заканчивается в точке, определяемой следующими параметрами:

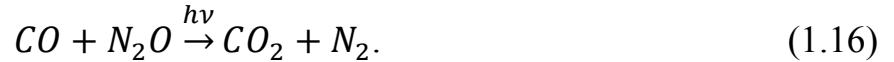
- парциальное давление NO уменьшается практически до нуля;
- парциальное давление N_2O достигает максимального значения. Начинается выделение N_2 за счет поглощения N_2O ;

- производная $\frac{d[CO]}{dt}$ достигает максимума.

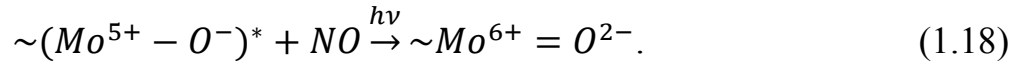
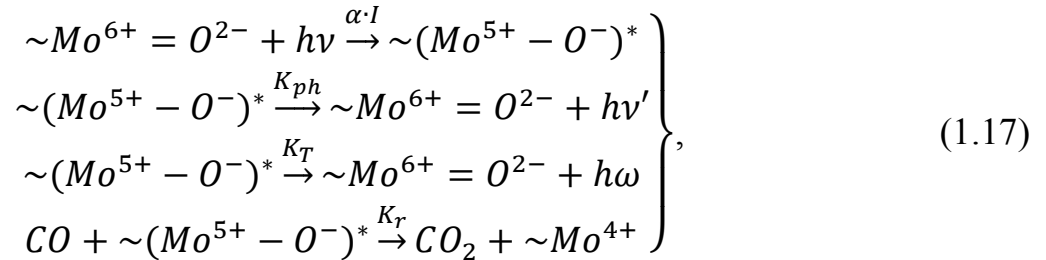
Такие особенности наблюдались во всех без исключения экспериментах. На первом этапе вырабатывается значительное количество N_2O по схеме:



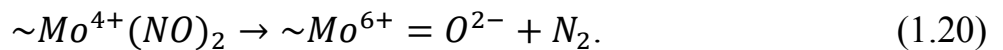
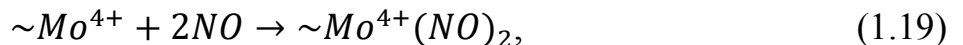
Этот N_2O начинает перерабатываться в N_2 только в ходе второго этапа реакции:



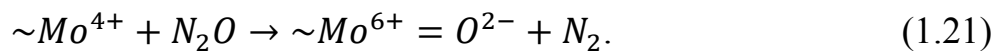
На основе полученных данных, в работе [29] была предложена схема реакции $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ на фотокатализаторе MoO_3/SiO_2 . Предполагается, (в отличие от [156]), что в дополнение к каналам дезактивации, перечисленным в (1.17), возбужденное состояние $(Mo^{5+} - O^-)^*$ может быть потушено молекулами NO без образования какого-либо продукта:



Ионы Mo^{4+} взаимодействуют с молекулами NO следующим образом:



Реакции 1.17 и 1.18–1.20 описывают первый этап кинетических кривых на рисунке 1.8. Наиболее вероятный путь формирования N_2 — это разложение N_2O на ионах Mo^{4+} (второй этап):



1.7.2 Реакция $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ на TiO_2 (Degussa P-25)

Следующим фотокатализатором, которым была исследована реакция $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$, стал TiO_2 (Degussa P-25) [30].

На рисунке 1.9 представлена кинетика реакции на предварительно восстановленном TiO_2 (Degussa P-25) при облучении светом с длиной волны $\lambda > 380$ нм [30].

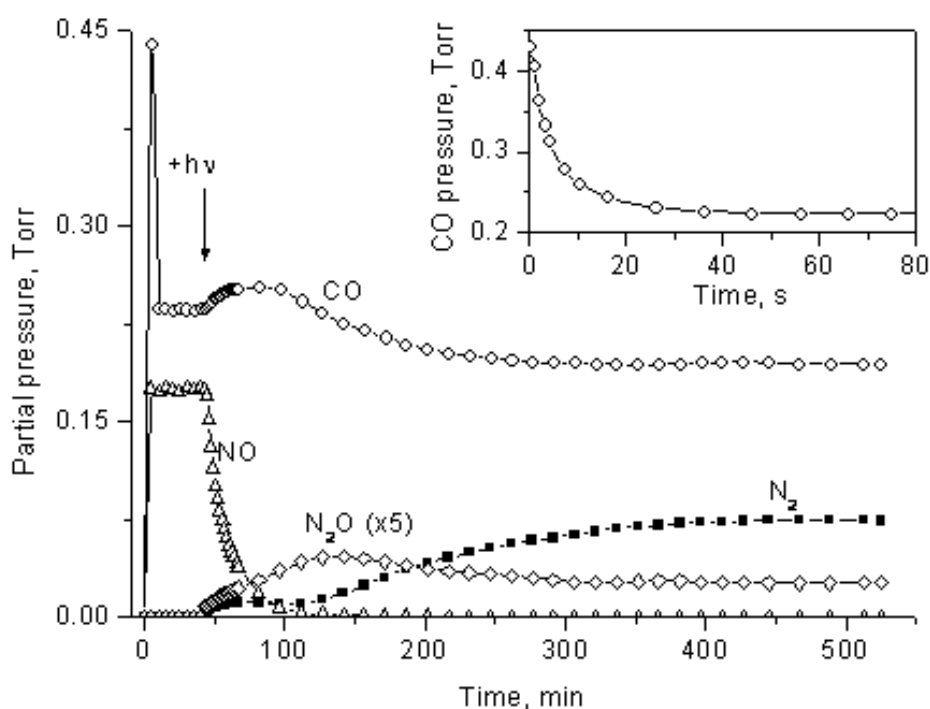


Рисунок 1.9. Кинетика реакции $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ на TiO_2 (Degussa P-25) [30].

Наблюдается значительная темновая адсорбция CO . В ИК-спектре CO , адсорбированного на TiO_2 , после вакуумирования остается полоса поглощения 2131 см^{-1} , которая полностью исчезает при нагреве до 343 К [37]. Эта полоса отнесена к молекуле CO , адсорбированной на ионах Ti^{3+} или вблизи кислородных вакансий. Полосы поглощения 2192 см^{-1} и 2209 см^{-1} соответствуют CO , слабо связанному с координационно-ненасыщенными ионами Ti^{4+} .

В отличие от CO , давление NO остается практически постоянным в отсутствие облучения. Под действием видимого излучения происходит фотоадсорбция NO на TiO_2 . Одновременно в газовой фазе появляются N_2O и N_2 . После 500 минут облучения давление N_2 в газовой фазе достигает половины начального давления NO в соответствии со стехиометрией реакции:



В течение первых 20–25 минут облучения давление CO незначительно увеличивается, так как, вследствие небольшого роста температуры образца, часть молекул десорбируется с поверхности TiO_2 . При дальнейшем облучении давление CO постепенно уменьшается, в результате реакции на поверхности TiO_2 образуется CO_2 , который может быть полностью удален прогревом до 500 К. Если реакцию проводить при 350 К, то CO_2 выделяется в газовую фазу одновременно с N_2 и N_2O . Было показано, что адсорбированный CO_2 не блокирует активные центры на поверхности TiO_2 .

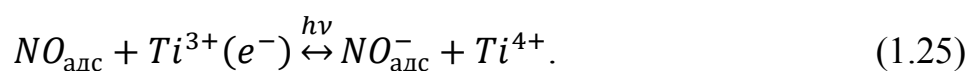
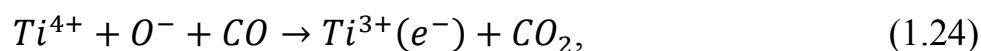
Кинетика реакции на окисленном образце в целом схожа с кинетикой, наблюдаемой при использовании предварительно восстановленного образца. Кинетика реакции при облучении в области собственного поглощения ($\lambda = 365$ нм) идентична показанной на рисунке 1.9.

Фотокаталитическая активность TiO_2 в видимой области спектра связана, по крайней мере, с присутствием локализованных электронодонорных центров (ионов Ti^{3+} , F^- , F^+ -центров), поглощающих видимый свет. Предложен механизм реакции [30]

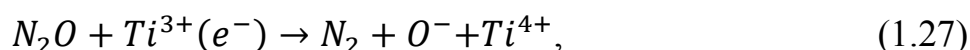
При облучении TiO_2 в смеси $NO + CO$ происходит более значительное выделение N_2 и N_2O , чем в отсутствие CO в системе. При этом большая часть N_2 выделяется в газовую фазу после завершения фотоадсорбции NO . Тот же результат наблюдается и в случае облучения TiO_2 в CO после предварительной фотоадсорбции NO .

Межзонный переход в поверхностной зоне:





Свет поглощается локальным центром и происходит перенос электрона на молекулу NO :



Суммарный процесс записывается как: $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2\uparrow$.

То есть имеет место селективное фотокаталитическое восстановление NO монооксидом углерода до молекулярного азота.

Описанная схема предполагает формирование адсорбированных $CO_{2\text{ адс}}^-$ или карбонатов. Было обнаружено, что карбонаты на поверхности TiO_2 достаточно термически стабильны: по данным ИК-спектроскопии, эти соединения разрушаются лишь частично при нагревании до 340 К. Это может объяснить, почему газообразный CO_2 не обнаружен при облучении при комнатной температуре и появляется только при облучении при 340 К.

1.7.3 Реакция $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ на TiO_2 (Hombifine N)

При исследованиях реакции $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ на другом образце TiO_2 — Hombifine N (анатаз) [31], было показано, что реакция имеет качественно те же основные этапы, что и на TiO_2 Degussa P-25, и протекает при облучении как УФ, так и видимым светом ($\lambda > 400$ нм). Первый этап включает адсорбцию NO . Второй этап — выделение N_2 . Второй продукт CO_2 остается на поверхности и выделяется при прогреве в диапазоне температур 400 – 500 К согласно уравнению десорбции Поляни-Вигнера 2-го порядка с $E_{\text{дес}} = 0.9$ эВ, $\nu = 2.5 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$.

В ходе реакции не было обнаружено выделения промежуточного продукта N_2O , в силу образования на поверхности TiO_2 Hombifine N более сильносвязанной формы адсорбции N_2O , имеющей пик 380 К в ТД спектре.

Эксперименты проводились при облучении в различных спектральных областях в диапазоне 300–440 нм. Установлено, что самой эффективной по действию на первом и втором этапах является область 365–404 нм.

1.8 Экситонный канал активации фотокаталитических реакций на ZnO

Еще одним способом увеличить эффективность протекания фотокаталитических реакций на ZnO является использование экситона в качестве переносчика энергии.

Основная причина снижения квантового выхода реакции при активации в УФ области — потери носителей при движении к поверхностным центрам фотокатализа — за счет рекомбинации парной $e^- - h^+$ и 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 [157], А.Н. Теренин предложил использовать ее для активации каталитических реакций на полупроводниковых кристаллах вместо носителей заряда [158]. 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 мэВ, что обеспечивает стабильность пар e^-/h^+ во время их переноса при комнатной температуре ($kT = 27$ мэВ). Однако экситон распадается на поверхности излучательно, по-видимому, по этой причине активность экситонов при фотокатализе на полупроводниках до недавнего времени не была экспериментально подтверждена [159].

В работе [160] исследовалось влияние десорбции кислорода на фотолюминесценцию оксида цинка. Было обнаружено, что независимо от того, в какой форме кислород адсорбируется на поверхности ZnO , его дальнейшее удаление (десорбции) с поверхности приводит к образованию положительно заряженных кислородных вакансий. В результате наклон поверхности зон уменьшается, что увеличивает перекрытие волновых функций электрона и дырки и способствует многократному увеличению интенсивности экситонной люминесценции.

В работе [161] было показано, что поверхностная фотолюминесценция (ФЛ) на ZnO может быть подавлена специальной обработкой в атмосфере кислорода. В этой работе электрофизические параметры образца (величина барьера Шоттки, дипольного слоя адсорбированного кислорода, поверхностного загиба зон) *in situ* контролировались методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФ ФЭС) (8.43 эВ) (научно-исследовательская платформа Нанолаб, РЦ «Физические методы исследования поверхности», Научный парк СПбГУ). 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 $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ (рисунок 1.10), эффективно подавляющая экситонную ФЛ.

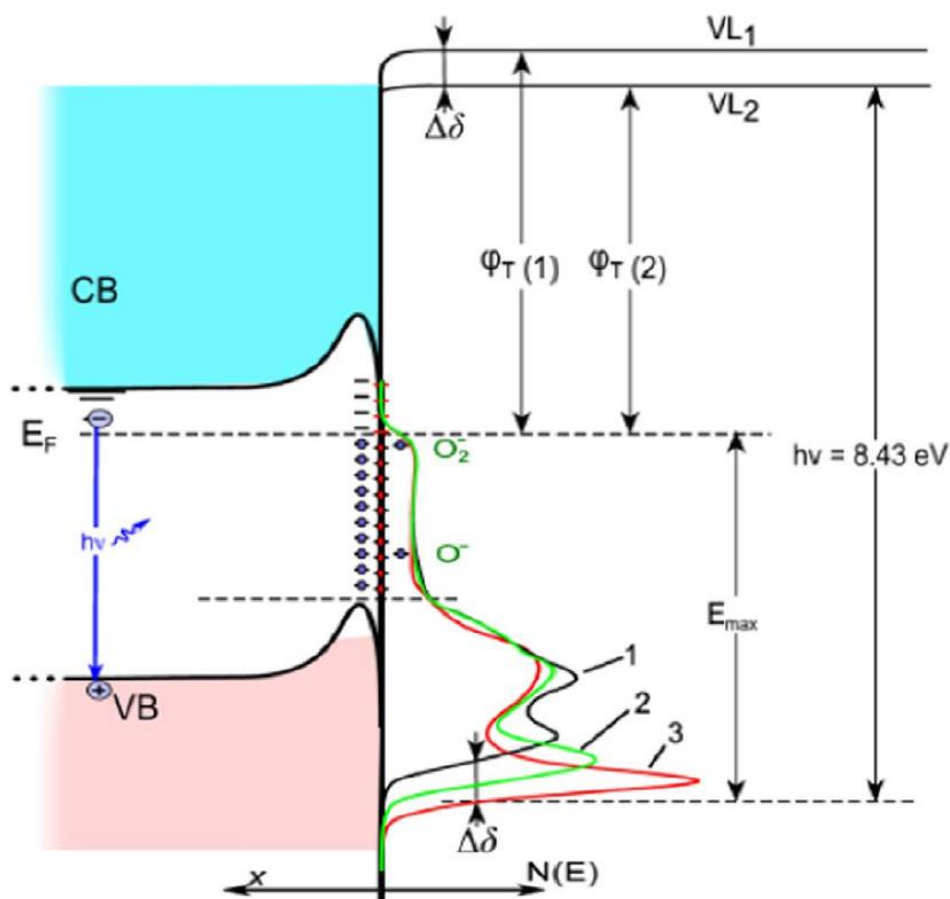


Рисунок 1.10. Энергетическая структура ZnO [161]. VB — валентная зона; CB — зона проводимости; VL_1, VL_2 — уровни вакуума до и после десорбции кислорода; E_F — уровень Ферми; V_S — загиб зон; δ — дипольная компонента; ϕ_T — термоэлектрическая работа выхода; DOS — плотность заполненных уровней; $E_{\text{макс}}$ — максимальная глубина зондирования энергии; $N(E)$ — плотность заполненных уровней согласно УФЭС. 1 — окисленный образец; 2 — восстановленный; 3 — после фотодесорбции кислорода.

В такой 2D-структуре экситон не излучается, но распадается на пару долгоживущих (до 8×10^3 с) электронно-донорных и дырочных центров, на которых и может происходить окислительно-восстановительная реакция [159].

Действительно, на примере фотоактивированного изотопного обмена кислорода, который используется в качестве модели окислительно-восстановительных реакций, показано, что эффективность 2D-структуры $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ при активации в области резонансного возбуждения экситонов

примерно в ~ 8 раз выше, чем в области межзонного поглощения [162]. Специфика реакции теста ФИО заключается в том, что она протекает в бинарной системе O_2-ZnO , и на фотокатализатор не влияют исходные, промежуточные и конечные продукты. Однако возможно ли провести окислительно-восстановительную реакцию в реальных условиях?

Исследовать этот вопрос стало одной из целей настоящей работы.

1.9 Выводы из обзора литературы

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 [3].

Особенности электронной структуры ZnO — большая ширина запрещенной зоны ($\sim 3.1 - 3.3$ эВ [97]) при величине электронного сродства ~ 4.0 эВ, высокая подвижность носителей ($200 \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ сек}^{-1}$) при 300 К [1]) сделали ZnO наиболее активным (наряду с TiO_2) фотокатализатором окислительно-восстановительных реакций. Однако для фотоактивации ZnO необходимо УФ излучение, доля которого в солнечном спектре не превосходит $\sim 5\%$. Для смещения спектра активности ZnO в видимую область используют различные способы сенсбилизации ZnO допированием металлами и неметаллами [100–113], органическими сенсбилизаторами, формирование гетероструктур с узкозонными полупроводниками [1, 11, 12].

Логично, что больший процент работ по ZnO в последнее время сконцентрирован либо на синтезе новых допированных порошков ZnO [100–113], либо на наноразмерных объектах [42–54]. Между тем, детальный механизм действия собственных дефектов в фотоактивированных процессах остается неизученным.

Нестехиометрия оксида цинка ZnO_{1-x} вызвана образованием собственных точечных дефектов. Избыток Zn по сравнению со стехиометрическим соотношением $[Zn]:[O] = 1$ может быть обусловлен образованием как междоузельных атомов цинка (Zn_i^*), так и междоузельные ионы кислорода (O_i^*). Оба типа дефектов являются донорными и, по мнению большинства исследователей, отвечают за n -тип проводимости материала. Помимо междоузельных атомов цинка и кислорода могут образовываться кислородные (V_O^*) и цинковые (V_{Zn}^*) вакансии.

Использование точечных объемных и поверхностных дефектов является основой разработанного нами метода «самосенсибилизации» оксида цинка [34, 77, 78]. Такие дефекты могут быть созданы восстановлением ZnO до ZnO_{1-x} путем нагрева в вакууме до температуры разложения оксида или фотовосстановлением поверхности с образованием $ZnO_{(объем)}/ZnO_{1-x}$ (поверхность). В первом случае центры F - и V -типа образуются в объеме, а во втором случае дефекты образуются только на поверхности. В этой связи исследование сенсibiliзирующей способности собственных дефектов реальных структур ZnO приобретает принципиальное значение.

Реакция В.1 является не только модельной, то есть позволяющей выявить и изучить различные свойства оксида цинка в принципе, но и «живой» — имеющей перспективы применения в практическом смысле. Практический интерес к данной реакции вызван усугубляющимся загрязнением окружающей среды оксидом углерода CO и соединениями NO_x [155], что создает необходимость поиска способов очистки воды и воздуха, превращающих загрязнители в N_2 и CO_2 . При этом преследуется цель использовать экономически привлекательный источник энергии — солнечное излучение.

Данная работа является логическим продолжением исследований реакции на MoO_3/SiO_2 [29], на TiO_2 Degussa P-25 [30] и на TiO_2 Hombifine N [31], проведенных в нашей научной группе.

При близости фотокаталитических параметров TiO_2 и ZnO последний имеет ряд преимуществ. В отличие от TiO_2 ZnO является прямозонным полупроводником, поэтому у него поглощение в прикраевой области поглощения сильнее, чем у TiO_2 . Подвижность электронов в ZnO на два порядка выше, чем в TiO_2 [38], что резко увеличивает эффективность доставки фотогенерированных носителей к поверхностным центрам реакции.

Однако, эффективность видимого света относительно низкая из-за слабого поглощения образцом. Увеличить величину квантового выхода в области собственного поглощения ZnO можно, используя в роли носителя заряда нейтральную возбужденную частицу — экситон [157], предложенную в качестве активатора фотокаталитических реакций еще А.Н. Терениным [158].

Активность экситонов при фотокатализе на полупроводниках была подтверждена в работе [159, 160]. Была проведена последовательность циклов окисления в сочетании с дозированным фотовосстановлением поверхностного слоя путем фотодесорбции кислорода в сверхвысоком вакууме сформировало поверхностную субмонослойную 2D-структуру $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$, эффективно подавляющая экситонную фотолюминесценцию [161]. В такой 2D-структуре экситон не излучается, но распадается на пару долгоживущих (до 8×10^3 с) электронно-донорных и дырочных центров, на которых и происходит окислительно-восстановительная реакция [159].

На примере фотоактивированного изотопного обмена (ФИО) кислорода, который используется в качестве модели окислительно-восстановительных реакций, показано, что эффективность структуры $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ при активации в области резонансного возбуждения экситонов примерно в ~ 8 раз выше, чем в области межзонного поглощения [162]. Специфика реакции теста ФИО заключается в том, что она протекает в бинарной системе O_2-ZnO , и на фотокатализатор не влияют исходные, промежуточные и конечные продукты. Однако возможно ли провести окислительно-восстановительную реакцию в

реальных условиях? Ответ на этот вопрос мы и попытались дать в рамках данной работы.

Исследовать этот вопрос стало еще одной целью настоящей работы. Мы выбрали экологически важную реакцию $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2 + 1/2N_2 \uparrow$, ранее исследованную нами при возбуждении ZnO_{1-x} в видимой области самосенсибилизации [163].

Глава 2. Техника и методика эксперимента. Характеризация образцов оксида цинка

Для решения поставленных задач использовалась экспериментальная установка, позволяющая проводить комплексные исследования темновых и фотопроцессов на поверхности образца. Исследования проводили методами фотоманометрии, кинетической фото-масс-спектрометрии в газовой фазе и методом термодесорбционной спектроскопии с масс-анализом продуктов десорбции. Для характеристики образцов использовали следующие методы: дифракция рентгеновских лучей (ДРЛ) (Ресурсный Центр (РЦ) «Рентгенодифракционные методы исследования», Научный парк СПбГУ), ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФ ФЭС) (РЦ «Физические методы исследования поверхности», Научный парк СПбГУ), метод ВЕТ (Brunauer–Emmett–Teller) (РЦ «Инновационные технологии композитных наноматериалов», Научный парк СПбГУ), спектроскопия диффузного отражения (СДО) (РЦ «Нанопотоника», Научный парк СПбГУ), дифференциальная ультразвуковая спектроскопия (ДУС) (РЦ «Инновационные технологии композитных наноматериалов», Научный парк СПбГУ), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) (РЦ «Наноконструирование фотоактивных материалов», Научный парк СПбГУ).

2.1 Методы исследования

2.1.1 Масс-спектрометрический метод исследования

Масс-спектрометрия — экспериментальный метод исследования процессов, происходящих с атомами и молекулами в гетерогенной системе «газ – твердое тело». С его помощью проводят анализ продуктов (реагентов) реакций в

адсорбированной и газовой фазах, определяют кинетику реакций, а скорость процессов определяют дифференцированием измеряемой зависимости. Зная эталонные масс-спектры отдельных веществ, то есть, зная соотношения так называемых основного и осколочных пиков, можно определить состав анализируемой смеси.

Применение масс-спектрометрического метода при исследовании адсорбционно-десорбционных процессов основано на рассмотрении материального баланса в гетерогенной системе [164, 165], и позволяет контролировать парциальное давление компонентов газовой фазы [166, 167].

В реактор с объемом V , содержащий образец с доступной для адсорбции площадью A , газ натекает со скоростью L и откачивается со скоростью W . Если в результате адсорбционно-десорбционного процесса изменяется концентрация адсорбированных молекул n , то связь между скоростью этого процесса $\frac{dn}{dt}$ и изменением числа молекул в газовой фазе ΔN определяется уравнением материального баланса:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{1}{A} \left(\frac{d\Delta N}{dt} + \frac{W}{V} \Delta N \right), \quad (2.1)$$

где $\Delta N = N - N_0$ — отклонение числа молекул от стационарного значения N_0 . В стационарном состоянии величины входящего в реактор и выходящего потоков равны:

$$L = N_0 \frac{W}{V}. \quad (2.2)$$

Таким образом, $N_0 = L \cdot \tau$, где $\tau = \frac{W}{V}$ — характеристическое время откачки. Измеряя зависимость ΔN от t , можно контролировать кинетику изменения концентрации адсорбированных частиц.

В статическом или квазистатическом режиме (при малом отборе газа на анализ) $L = 0$ и $\frac{1}{\tau} \rightarrow 0$, что позволяет пренебречь вторым членом правой части уравнения (2.1):

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{1}{A} \frac{d\Delta N}{dt}. \quad (2.3)$$

После интегрирования имеем: $-\Delta n = \Delta N/A$.

При манометрических измерениях изменение сигнала датчика ΔU пропорционально изменению давления ΔP в реакторе: $\Delta U = \xi_{\text{ман}} \times \Delta P$, где $\xi_{\text{ман}}$ — чувствительность манометра. Таким образом:

$$-\Delta n = \frac{\Delta U \cdot V}{A \cdot k_B \cdot T \cdot \xi_{\text{ман}}}, \quad (2.4)$$

где k_B — постоянная Больцмана, T — температура в градусах Кельвина.

При масс-спектрометрической регистрации ионный ток данной массы $I_{m/e}$ пропорционален потоку соответствующего газа, который отбирается для анализа и определяется разностью давлений в реакторе и источнике ионов (ИИ), а также величиной τ откачки газа из реактора через масс-спектрометр. Зная чувствительность масс-спектрометра по потоку газа ($\xi_{\text{МС}}$), можно записать: $I_{m/e} = \xi_{\text{МС}} \cdot (N - N_{\text{ИИ}})/\tau$, тогда:

$$-\Delta n = \frac{I_{m/e} \cdot \tau}{A \cdot \xi_{\text{МС}}}. \quad (2.5)$$

При изучении термодесорбции, используют режим динамического вакуума, с помощью полноценной откачки газа через ионный источник масс-спектрометра. Если выполняется условие: $\frac{\Delta N}{d\Delta N} \gg \tau$, то уравнение (2.1) приобретает вид:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{1}{A} \frac{\Delta N}{\tau}. \quad (2.6)$$

В этом случае экспериментально измеряемая величина отклонения ионного тока от исходного стационарного значения $\Delta I_{m/e}$ пропорциональна скорости изменения числа адсорбированных частиц:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{\Delta I_{m/e}}{A \cdot \xi_{\text{МС}}}. \quad (2.7)$$

Таким образом, используются два режима измерения на масс-спектрометре: квазистатический и динамический, в зависимости от создаваемого давления в реакторе.

2.1.2 Термопрограммируемая десорбционная спектроскопия

Сложный процесс взаимодействия частиц с твердым телом включает 3 стадии: адсорбцию, превращения в адсорбированном слое, десорбцию продуктов реакции. Таким образом, адсорбция и десорбция — начальная и конечная стадии взаимодействия частиц с твердым телом; десорбция дает сведения о происшедших на поверхности процессах и свойствах поверхности.

В основе ТДС используется увеличение вероятности отрыва адсорбированных молекул при нагреве адсорбента и вылета их в газовую фазу. Термодесорбционный спектр представляет зависимость скорости десорбции $\frac{d\theta}{dt}$ от температуры адсорбента T при определённом законе изменения температуры от времени $T(t)$ (чаще всего линейном).

Измерения ТД спектров проводятся в динамическом вакууме, при этом скорость десорбции пропорциональна изменению ионного тока и определяется по формуле (2.2). В случае однородных изолированных центров десорбция описывается уравнением Поляни-Вигнера:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu_n \theta^n e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (2.8)$$

где θ — поверхностная концентрация адсорбированных молекул или степень заполнения поверхности, ν_n — частотный фактор, n — кинетический порядок реакции (1-й или 2-й), E_a — энергия активации десорбции, R — универсальная газовая постоянная, T — термодинамическая температура.

ТД спектр представляет из себя пик с максимумом при определенной температуре T_m . В зависимости от прочности связи молекул с поверхностью максимум скорости десорбции будет наблюдаться при той или иной температуре T_m , которая определённым образом связана с энергией активации десорбции E_a [136, 168, 169].

Начальное покрытие θ_0 может быть определено измерением площади под кривой $\frac{d\theta}{dt}(T)$:

$$\theta_0 = - \int_{T_0}^{T_k} \frac{d\theta}{dt} dT. \quad (2.9)$$

В методе ТДС скорость измеряют при линейном повышении температуры: $T = T_0 + \beta t$, где β — скорость нагрева (град/мин), поэтому уравнение (2.8) может быть преобразовано к виду:

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{\nu_n}{\beta} \theta^n e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (2.10)$$

При линейном законе изменения температуры $T = T_0 + \beta t$ и условии однородности центров, то есть $E \neq E(\theta)$, для $n = 1$ положение максимума T_m не зависит от начального покрытия θ_0 , пик имеет резкий спад с высокотемпературной стороны. Для $n = 2$ температура максимума смещается в область низких температур с увеличением покрытия, пик имеет симметричную форму. Таким образом, порядок реакции n можно определить по зависимости T_m от начального покрытия θ_0 или по форме кривой ТД спектра.

Так как на поверхности имеются различные адсорбционные центры, то ТД спектр представляет собой суперпозицию нескольких кривых. Строгое разделение спектра на отдельные пики весьма трудоёмко и не всегда возможно. Для случая неоднородной поверхности используется модель, где неоднородность поверхности характеризуется нелинейной зависимостью энергии активации десорбции от покрытия [29].

Из ТД спектра можно получить ряд параметров адсорбционных состояний [132, 169, 170]:

1. общее заполнение поверхности адсорбированными молекулами;
2. число различных форм адсорбции и их заселённость θ_0 ;
3. величину энергии активации десорбции E_a ;
4. порядок реакции десорбции n ;
5. «частотный фактор» (энтропийный множитель) ν .

2.1.3 Спектроскопия диффузного отражения

Метод спектроскопии диффузного отражения используется для измерения спектров поглощения оптического излучения порошковыми образцами (в диапазоне от УФ до ближнего ИК) [171]. Данный метод заключается в измерении интенсивности диффузно отражённого света от слоя слабопоглощающего порошка, для которого справедливо равенство $A + \rho = 1$, где A — доля поглощенного света, а ρ — доля отраженного света. В рамках теории Кубелки-Мунка показана взаимосвязь коэффициента поглощения в законе Бугера-Ламберта-Берра $k_{\text{погл}}$ с коэффициентом отражения ρ_{∞} бесконечного слоя порошка и функцией рассеяния s [171]:
$$\frac{k_{\text{погл}}}{s} = \frac{(1 - \rho_{\infty})^2}{2\rho_{\infty}}$$
.

Однако, данная формула не может применяться в спектральной области сильного поглощения образцом (чему как раз соответствует область межзонных переходов оксидов металлов) ввиду допущения о слабой поглощательной способности образца. Функция рассеяния s зависит, в свою очередь, от длины волны — $s \sim 1/\lambda^m$, где m зависит от среднего размера частиц образца d (для $d > 1$ мкм $m = 0$; для $0.1 < d < 1$ мкм $m = 1$; для $d < 0.1$ мкм $m \approx 3$) [171].

Измерения проводились на двухлучевом спектрофотометре Cary 5000 (РЦ «Нанопотоника», Научный парк СПбГУ), оснащённом интегрирующей сферой. Диффузно отраженный от исследуемого образца свет с длиной волны λ собирался интегрирующей сферой в телесном угле 2π на фотоприемник и его сигнал сравнивался с сигналом диффузного отражения эталона (идеально отражающего свет вещества с отражающей способностью $\rho_{\text{эталон}} = 1$, или вещества с заранее известной отражающей способностью). В качестве эталона использовался $VaSO_4$. Получаемая величина $\rho(\lambda)$ обычно представляется в относительных единицах от 0 до 1 (или от 0 до 100%). Изменения спектров диффузного отражения в ходе различных обработок образца коррелируют с изменениями коэффициента поглощения (с точностью до функции рассеяния s ,

обычно являющейся гладкой функцией длины волны) [171]. Таким образом, анализируя разностные спектры до и после какой-либо обработки, можно получить информацию о влиянии той или иной обработки на поглощение образца.

2.2. Экспериментальная установка

В состав экспериментальной установки, на которой проводились исследования, входили: реактор, система напуска газов, система сверхвысоковакуумной откачки, система управления температурой образца и система автоматизации на базе ПК. Исследования данной работы проводились на экспериментальной установке, схема которой представлена на рисунке 2.1. В зависимости от условий и целей экспериментов менялись только системы освещения и формы реакторов.

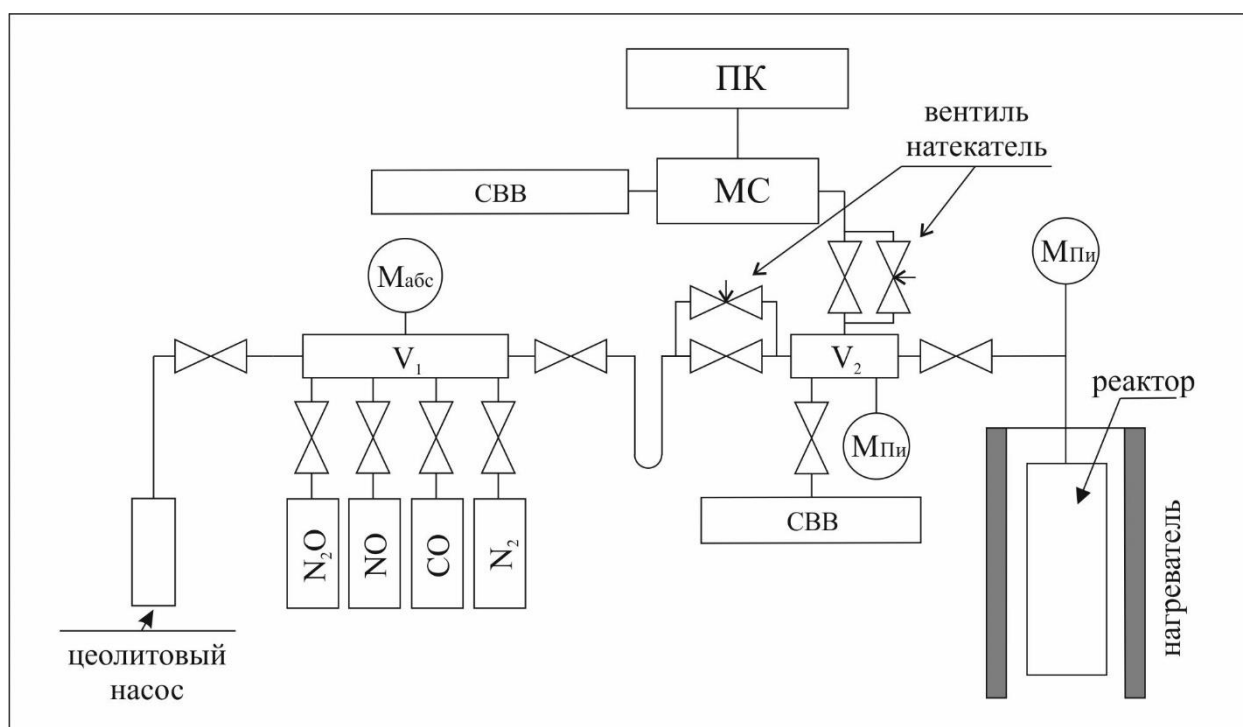


Рисунок 2.1. Схема экспериментальной установки ($M_{\text{Пи}}$ — манометр Пирани, $M_{\text{абс}}$ — абсолютный манометр, МС — масс-спектрометр, V_1 — объем для перепуска газов в V_2 — объем для приготовления газовой смеси).

Состав газовой фазы и продуктов десорбции контролировали с помощью монопольного масс-спектрометра АПДМ-1. Разрешающая способность масс-спектрометра $\frac{M}{\Delta M} = 150$ на уровне 10%. Рабочий вакуум в масс-спектрометре не хуже $P = 10^{-7}$ Торр создавался и поддерживался независимой системой сверхвысоковакуумной откачки, включающей цеолитовый насос и магниторазрядный насос Норд-100.

Управление масс-спектрометром АПДМ-1 входит в состав комплекса автоматизации, созданного автором [166] на базе персонального компьютера, модуля сбора данных LCard L-440 и блока терморегуляции ТРМ-101 (Овен).

Масс-спектрометр АПДМ-1 в силу конструкции предреакционного объема и реактора позволял проводить измерения как в квазистатическом режиме, так и в проточном. При работе в проточном режиме поток газа проходил через реактор и откачивался напрямую через ионный источник масс-спектрометра. В подобном режиме динамическое давление газа над образцом могло варьироваться в диапазоне $10^{-7} - 10^{-3}$ Торр, что позволяло контролировать адсорбционно-десорбционные процессы с высокой чувствительностью.

Во время экспериментов объем V_2 с приготовленной газовой смесью (или чистым газом) соединялся с реактором с помощью вентиля. При кинетических исследованиях часть газа отбиралась на анализ в масс-спектрометр через вентиль-напекатель (квазистатический режим), а при регистрации ТД спектров все частицы в газовой фазе откачивались через масс-спектрометр (динамический режим).

Также реактор оснащен стационарным нагревателем и термопарой хромель-алюмель для термообработок образца и линейного нагрева при измерении ТД спектров. Для удобства проводимых экспериментов (облучения и последующего нагрева (термодесорбции)) нагреватель был снабжен специальным окном со съёмной крышкой в нижней части. Таким образом, образец находился в замкнутом объеме при нагреве (ТДС), что обеспечивало гарантированную

линейность нагрева, а при экспериментах с освещением образца (кюветы) исключалось попадание стороннего света.

Система управления температурой образца выполнена на базе блока терморегуляции ТРМ-101 (Овен) и работает по принципу ПИД-регулирования [166]: ТРМ осуществляет слежение за текущим значением температуры $T_{\text{текущее}}$ (с периодом 1 с), и в случае его отклонения от заданной $T_{\text{заданное}}$ корректирует сигнал ШИМ управления питанием нагревателя.

Используемые системы управления образца позволяют нагревать (или остужать) образец по линейному закону $T = T_0 + \beta t$, где β — скорость нагрева (0.1 – 2 К/с), и стабилизировать температуру образца в диапазоне 300 – 870 К с точностью ± 0.5 К.

2.2.1 Реакторы

В работе использовались два различных реактора цилиндрической формы, но разными способами установки образцов — насыпной образец («бочка») и нанесенный на стенку цилиндрической кюветы.

В обоих случаях в качестве материала для реакторов использовался кварц по причине его прозрачности в УФ и видимой области излучения, а также высокой термической устойчивостью (для проведения нагрева образца до 823 К в опытах ТПД).

Реактор №1 представлял собой цилиндр Дьюара с широким горлом объемом 30 см³ с насыпным образцом (рисунок 2.2 а). Освещение образца производилось снизу, соответственно подобная форма реактора позволяла многократно повысить эффективность использования фотонов в области слабого поглощения (в видимой области) за счет многократных переотражений от поверхности образца (рисунок 2.2 б).

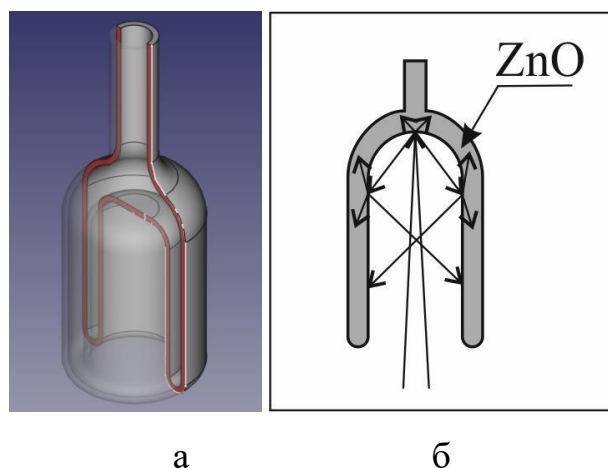


Рисунок 2.2. Реактор №1: а — форма реактора — цилиндр Дьюара с насыпным образцом; б — схематическое изображения хода лучей при многократных переотражениях света от поверхности образца.

Однако, в ходе первой части работы было выяснено, что при использовании такой формы кюветы, а также из-за большой массы порошкообразного образца (5.6 г) регистрация скоростей реакции осложнена диффузией промежуточных и конечных продуктов через образец. Предварительно было установлено, что активность образца (по ФА NO $\lambda = 404 \text{ nm}$) в новой кювете ($\approx 10^{-5}$ монослоя) по крайней мере на порядок больше, чем в старой кювете (бочке) ($\approx 10^{-6}$ монослоя), несмотря на соотношение масс образцов ≈ 19 раз в пользу бочки. Кроме того, увеличилось разрешение ТД спектров. Поэтому во второй части работы использовался, во-первых, образец с меньшей массой (около 300 мг), а во-вторых, был нанесен из водной суспензии в виде тонкого слоя на стенки цилиндрической кварцевой кюветы ($h = 40 \text{ мм}$, $d = 15 \text{ мм}$) — рисунок 2.3.

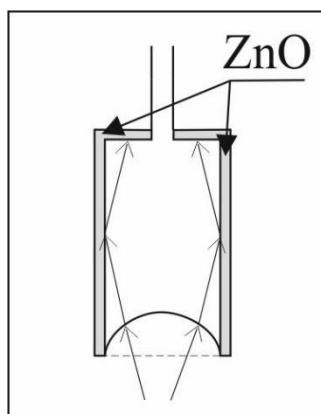


Рисунок 2.3. Реактор №2.

Плотность слоя, таким образом, составляла 15 мг/см^2 . Поглощение образцом в данном случае соответствовало поглощению плоского образца.

На рисунке 2.4 представлены для сравнения спектры поглощения образцов ZnO в реакторе №1 (рисунок 2.2) и реакторе №2 (рисунок 2.3), а также

коэффициент эффективности $\chi = \frac{(Abs_{ZnO})_{\text{цилиндр}}}{(Abs_{ZnO})_{\text{плоская}}}$.

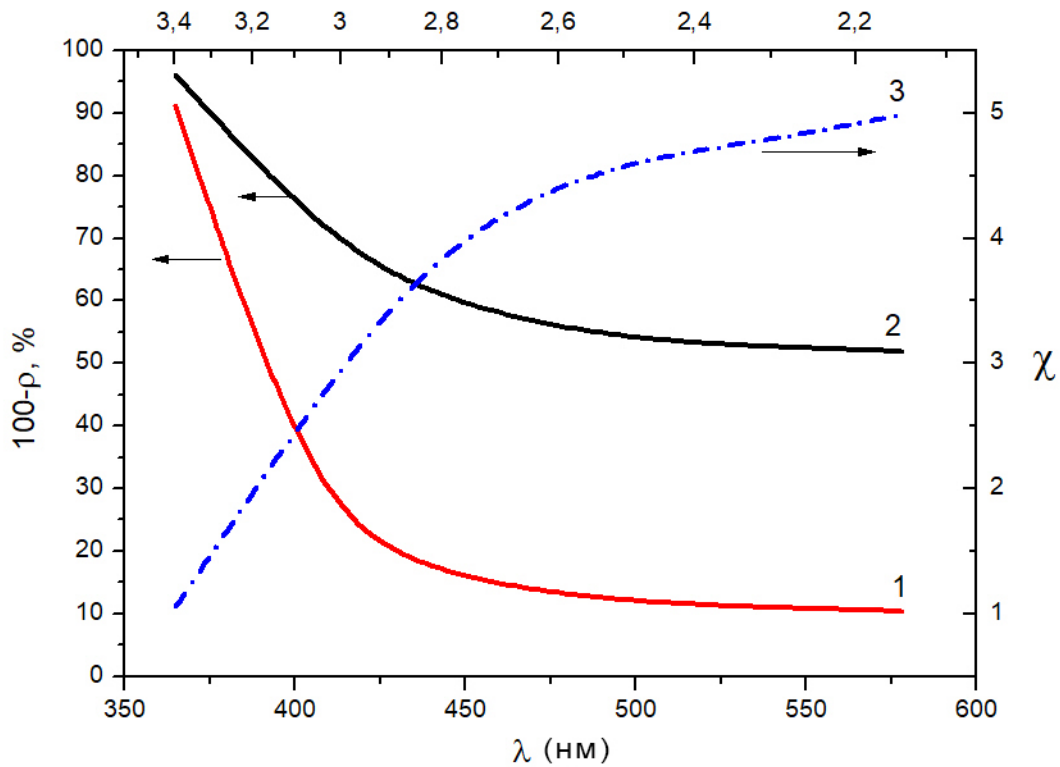


Рисунок 2.4. Спектры поглощения ZnO : 1 — плоским образцом и образцом в реакторе №2; 2 — образцом в реакторе №1; 3 — коэффициент эффективности χ .

Спектры поглощения образцов были получены с помощью двухлучевого спектрофотометра UV-Vis-NIR Cary 5000, оснащенного интегрирующей сферой. Диффузно отраженный от исследуемого образца свет с длиной волны λ собирается интегрирующей сферой в телесном угле 2π на фотоприемник и его сигнал сравнивается с сигналом диффузного отражения эталона с отражающей способностью $= 1$. В качестве эталона использовался $BaSO_4$. Измерялись спектры поглощения непосредственно в используемых в экспериментах

реакторах №1 и №2 для выяснения влияния их формы на поглощение, а также, для сравнительного анализа, в плоской кювете. Выяснилось, что образец в реакторе №2 имеет поглощение аналогичное поглощению в плоской кювете с точностью до 5%.

Таким образом, при использовании цилиндра Дьюара (реактор №1), например, на длине волны падающего излучения 546 нм количество поглощенных фотонов в пять раз больше, чем в плоском образце. В УФ области эффективность реактора №1 не превышает 2. Реактор №2 использовался для экспериментов с облучением только в УФ области, где форма реактора на эффективность поглощения света влияния практически не оказывала.

2.2.2 Система напуска газов. Используемые газы

Система напуска газов V_1 (рисунок 2.1) позволяет производить хранение, очистку и дозированный напуск исследуемых газов в предреакторный объем V_2 (рисунок 2.1), и оттуда в камеру реактора. Реактор подключался через переходы «кварц – стекло» и «стекло – ковар» к системе напуска газов, выполненной из нержавеющей стали, через сверхвысоковакуумный вентиль ДУ-10.

Все элементы систем напуска выполнены из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, все фланцевые соединения — на медных уплотнениях. Рабочий вакуум в реакторах (не хуже $P = 10^{-7}$ Торр) создается последовательной безмасляной откачкой цеолитовым и магниторазрядным насосами. Система регистрации давления состоит из манометров двух типов: мембранно-емкостного Setra 764 ($M_{абс}$, рисунок 2.1) в системе напуска газов (V_1 , рисунок 2.1) и манометров Пирани в предреакционном объеме (V_2 , рисунок 2.1) и в камере реактора, что позволяет анализировать суммарное давление и точно дозировать напускаемые газы. Использование абсолютного манометра $M_{абс}$ (рисунок 2.1) для градуировки позволило получать результаты в абсолютных единицах [молекулы \times см $^{-2}$] для покрытий и [молекулы \times с $^{-1}$ \times см $^{-2}$] для величин

потоков. Манометр Пирани способен регистрировать давление в диапазоне от 0.0001 Торр до 0.3 Торр, мембранно-емкостной манометр Setra 764 — от 10^{-5} Торр до 1 Торр. Все манометры Пирани были проградуированы по всем использованным газам с использованием манометра Setra 764. Использовались газы в металлических или стеклянных баллонах, подсоединенных к системе через вентили ДУ-10.

Используемые газы. В работе были использованы газы O_2 , $^{12}C^{16}O$ естественного изотопного состава и изотоп-обогащенный NO (95% $^{15}N^{16}O$) высокой чистоты (99.9%). Использование изотопообогащенных смесей позволило сепарировать реагенты и продукты взаимодействия в смеси $^{12}CO - ^{15}NO$.

Перед напуском газы подвергались очистке от примесей методом низкотемпературного фракционирования.

2.2.3 Системы облучения в УФ и видимой области

В первой части работы для облучения образца использовали осветители: ртутные лампы (ДРШ-250), ксеноновую лампу (Osram XBO 150W/4). Отдельные спектральные линии ртути выделяли стандартными стеклянными светофильтрами ЛОМО (СПб) с использованием теплового водяного фильтра. Спектральные характеристики пропускания комбинаций стеклянных светофильтров измеряли на двухлучевом спектрофотометре Specord. Интенсивность света, падающего на образец, измеряли градуированным фотоэлементом с массивным фотокатодом Ф17 [172], а также широкодиапазонным фотодиодным лазерным датчиком PD300-UV-ROHS. Интенсивность падающего монохроматического излучения, измеренная градуированным по термостолбику фотоэлементом Ф17, была порядка $\approx 10^{15}$ [фотонов $см^{-2} с^{-1}$] (таблица 2).

Таблица 2. Используемые комбинации светофильтров для выделения отдельных спектральных линий ртутной лампы ДРШ-250 и ксеноновой лампы Osram XBO 150W/4 и интенсивности падающего на образец излучения.

	УФС6 +БС7 365 нм	УФС1 +БС8 380 нм	ЖС10+ ПС13 404 нм	ЖС11+ СС15 436 нм	ЖС12 +СС5 465 нм	ЖС17+ СЗС20+ СЗС21 490 нм	ЖС18+ ПС7 546 нм	ОС13+ ЖС7 578 нм
$I_{\text{падающее}}$, $\times 10^{15}$ ФОТОНОВ $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$	6.07 \pm 0.04	2.48 \pm 0.05	1.55 \pm 0.04	3.42 \pm 0.05	2.5 \pm 0.06	1.34 \pm 0.07	7.96 \pm 0.16	5.65 \pm 0.12

Выходящий из источника излучения свет собирался конденсором в параллельный пучок. Облучение образца проводилось через водяной фильтр для исключения нагрева образца за счет ИК излучения источника. Для ослабления светового потока (при необходимости) использовались комплекты нейтральных стекол типа «НС» из стандартного набора светофильтров ЛОМО (рисунок 2.5 а).

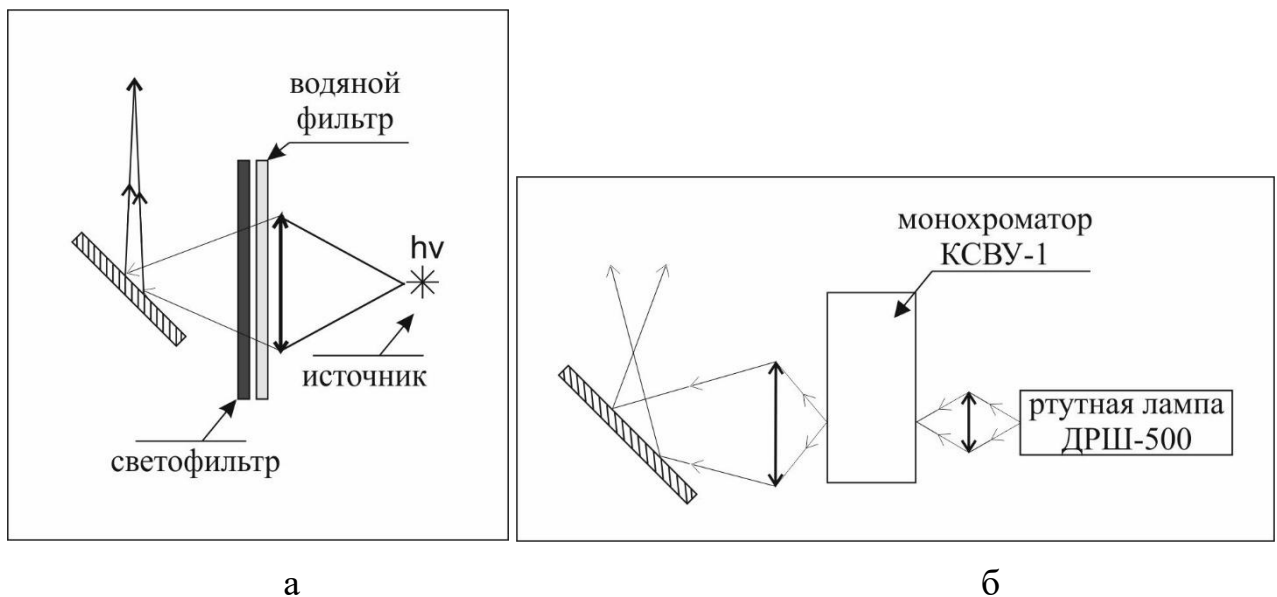


Рисунок 2.5. Системы облучения: а — реактора №1; б — реактора №2.

Во второй части работы в качестве источников излучения использовался УФ-светодиод RF-UVXC35LN-UD (Refond) с максимумом излучения $\lambda = 382$ нм, что соответствует полосе резонансного возбуждения экситона, а также ртутная лампа ДРШ-500 с применением монохроматора КСВУ-1 ($\lambda_{\text{макс}} =$

365 нм) (рисунок 2.5 б), что соответствует межзонному возбуждению образца ZnO. Интенсивность падающего излучения в обоих случаях, измеренная калиброванным фотоэлементом F17, составила $\approx 10^{16}$ фотонов $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$.

Спектр поглощенного образцом излучения светодиода лежит внутри области резонансного возбуждения экситона при комнатной температуре (рисунок 2.6, кривые 1 и 2). Кривая 3 на рисунке 2.6 представляет спектр возбуждающего света с длиной волны $\lambda = 365$ нм, излучаемого ртутной лампой ДРШ-500. Таким образом, спектры двух выбранных источников излучения лишь незначительно перекрываются в области 365 – 375 нм. Обратите внимание, что как молекулы NO, так и CO не поглощают активирующее УФ-излучение и, следовательно, не искажают исследуемый спектр фотоактивации.

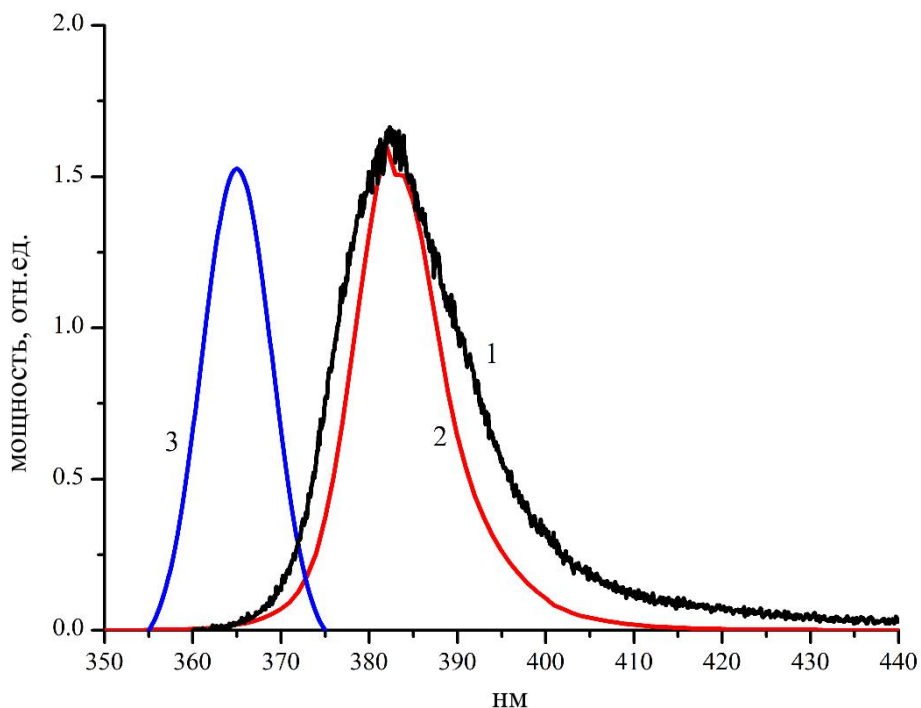


Рисунок 2.6. Спектры: 1 — резонансного возбуждения фотолюминесценции ZnO при комнатной температуре (по данным работы [162]); 2 — поглощения образцом излучения светодиода с максимумом $\lambda = 382$ нм; 3 — поглощения образцом излучения ртутной лампы ДРШ-500 с максимумом $\lambda = 365$ нм, выделенное монохроматором КСВУ-1 (измерен фотоэлементом F17).

2.3 Образец ZnO и характеристика

В работе исследовался высокодисперсный порошок ZnO «ОсЧ 12–2». Удельная поверхность (определенная методом BET, (адсорбция N_2), автоматизированная система ASAP 2020MP (Micromeritics), РЦ «Инновационные технологии композитных наноматериалов», Научный парк СПбГУ) порошка ZnO равна $20.33 \text{ м}^2/\text{г}$ с содержанием основного вещества не менее 99.99%. В первой части работы масса образца составляла 5.6 г, во второй — 300 мг.

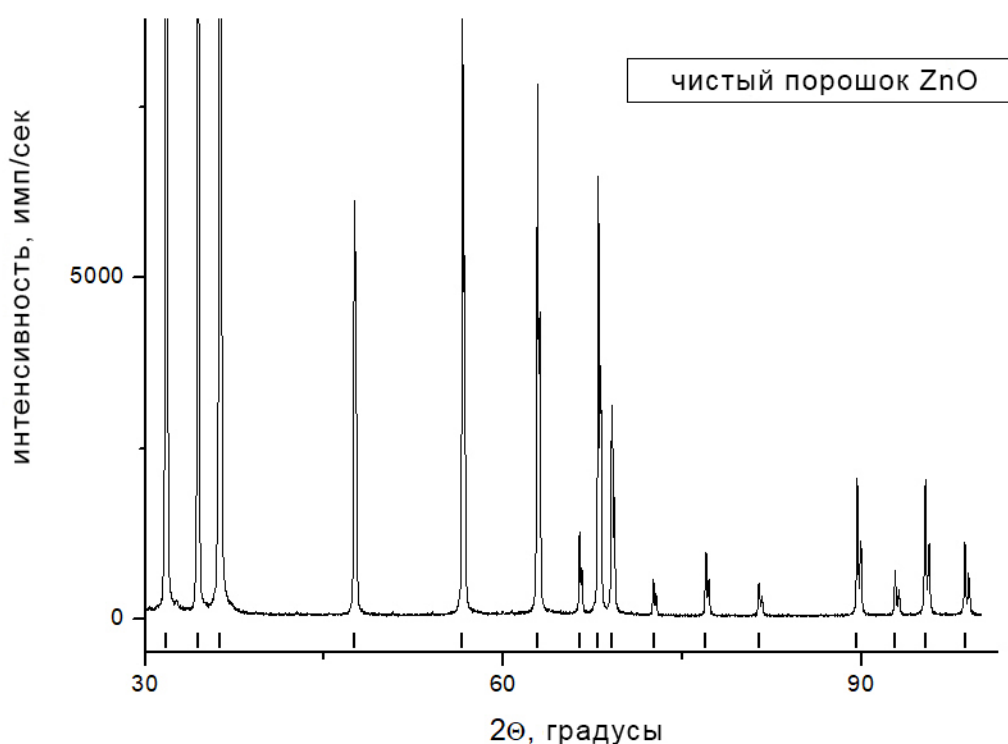


Рисунок 2.7. Рентгеноструктурный анализ ZnO ОсЧ 12–2.

Исследования фазового состава порошков методом дифракции рентгеновских лучей (дифрактометр Bruker D2 Phaser, РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования», Научный парк СПбГУ) показали, что образец на 100% состоит из фазы вюрцит. На рисунке 2.7 над осью абсцисс короткими черточками (bars) показаны рефлексы фазы вюрцит. В

принципе, можно считать, что фазовый состав образцов не менялся значительно в ходе серии экспериментов.

По данным анализа методом дифференциальной ультразвуковой спектроскопии (Mastersizer 3000 (Malvern), РЦ «Инновационные технологии композитных наноматериалов», Научный парк СПбГУ) (рисунок 2.8) частицы образца представляют собой конгломераты кристаллитов. Размеры отдельных кристаллитов, по данным СЭМ (Zeiss Crossbeam 1540XB, РЦ «Наноконструирование фотоактивных материалов», Научный парк СПбГУ), от 100 нм (рисунок 2.9).

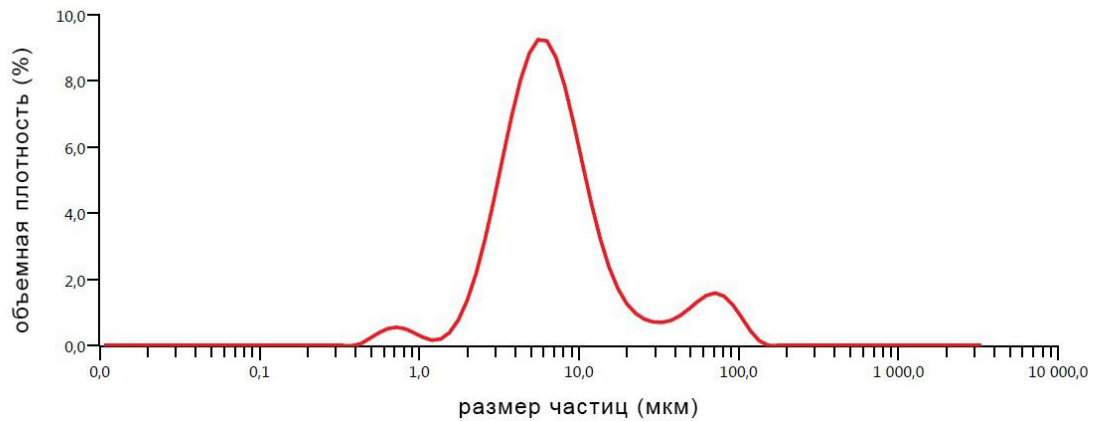


Рисунок 2.8. Распределение конгломератов ZnO ОсЧ 12–2 по размеру.

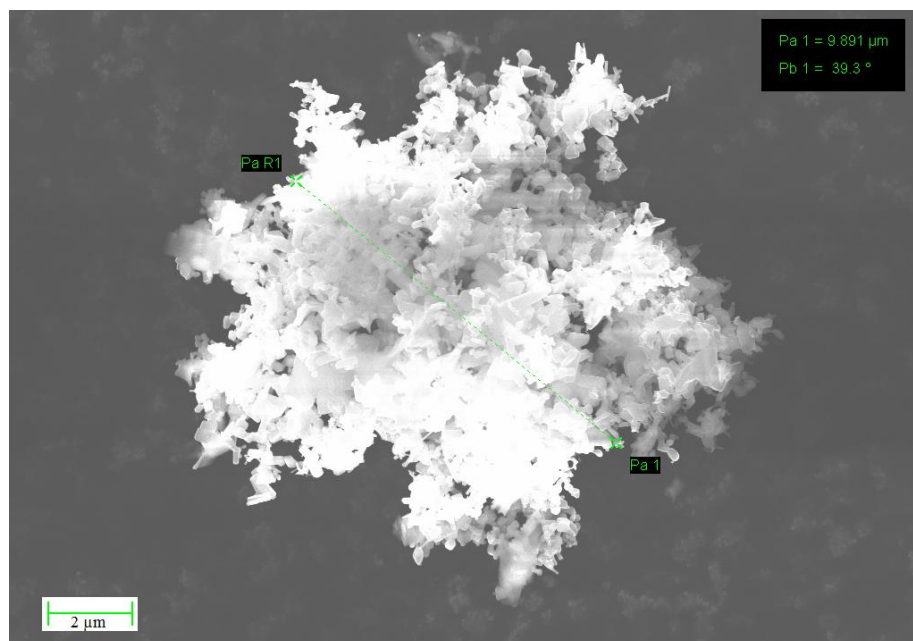


Рисунок 2.9. Изображение порошка ZnO ОсЧ 12–2, полученное на сканирующем электронном микроскопе.

Чтобы исключить зависимость характера адсорбции при комнатной температуре от степени гидратации поверхности, молекулы воды, а также другие загрязнения удаляли предварительным прогревом ZnO в потоке чистого (99.99%) кислорода ($P \approx 0.2$ Торр) при 823 К в течение двух часов до полного исчезновения в масс-спектре выходящего потока следов окисляемых загрязнений.

В первой части работы (насыпной образец в реакторе №1) использовали «окисленное» состояние образца ZnO , получаемое прогревом ZnO в кислороде при 823 К в течение 1 часа с последующим линейным остыванием в кислороде с вакуумированием при $T = 670$ К. Циклы «восстановление-окисление» проводились многократно, тем самым получая воспроизводимые характеристики образца.

Перед экспериментами во второй части работы (образец нанесен на боковую стенку реактора №2) образец подготавливался следующим образом: прогрев в атмосфере кислорода до 823 К \rightarrow остывание до 673 К \rightarrow вакуумирование при 673 К \rightarrow остывание до комнатной температуры \rightarrow засветка образца $\lambda = 365$ нм ($I_{365} \approx 10^{16}$ фотонов $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$, $t \approx 10$ мин) \rightarrow кратковременный напуск кислорода ($P = 0.1$ Торр) \rightarrow прогрев до 473 К в вакууме.

УФ 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 [36]. В результате частичного восстановления на поверхности формировался загиб зон вниз [159]. Последующая адсорбция кислорода приводит к формированию на поверхности 2D-структуры $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ [161], представляющая 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 [159].

Глава 3. Фотокаталитическая реакция $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ активируемая на ZnO в УФ и видимой областях

3.1 Введение

Одним из практических применений оксида цинка является использование его в качестве фотокатализатора для очистки окружающей среды, например, для очистки сточных вод [5–7]. Особый интерес в XXI веке ZnO представляет как очень перспективный материал для очистки загрязненного воздуха крупных городов от продуктов промышленного производства, а также выхлопа двигателей внутреннего сгорания. Одной из проблем является удаление вредных оксидов азота и углерода (NO и CO) из воздуха, например, через восстановление NO до N_2 и окисление CO до CO_2 . Оксиды азота занимают второе место после диоксида серы по вкладу в увеличение кислотности осадков. CO опасен тем, что соединяется с гемоглобином крови, в результате чего образуется карбоксигемоглобин. Повышение уровня карбоксигемоглобина в крови может вызвать нарушение функций центральной нервной системы: ослабевают зрение, реакция, ориентация во времени и пространстве. При этом вклад выбросов автотранспорта в формирование уровня загрязнения воздуха окислами азота оказывается в 2 раза больше, чем вклад выбросов промышленных предприятий, а окисью углерода — почти в 20 раз больше.

Внешнее излучение, активное для фотогенерации пар e^-/h^+ в ZnO , необходимых для проведения фотокаталитических реакций по трансформации продуктов загрязнения окружающей среды лежит в УФ области ($\lambda \leq 385$ нм). Данное условие осуществления фотокаталитических реакций на ZnO можно обеспечить с помощью обычных УФ ламп. Однако количество электроэнергии, необходимое для генерации УФ облучения в промышленных масштабах, столь огромно, что едва ли представляется экономически выгодным. Значительный интерес для использования ZnO для указанных целей представляет собой «бесплатный» источник световой энергии — Солнце. Однако, на УФ излучение,

достигающее поверхность Земли, в солнечном спектре приходится не более 5% энергии, что заметно препятствует практическому применению ZnO . На видимую же часть спектра приходится около 40% энергии. Таким образом, возникает задача расширить активную область ZnO в видимую область.

Для расширения активной области в видимую часть спектра ZnO сенсibiliзируют красителями или допированием ионами металлов и неметаллов, создают кислородные вакансии в поверхностном и приповерхностном слоях, [1, 8–10], создают композиты ZnO с узкозонными полупроводниками [1, 11, 12], плазмонные фотокатализаторы с нанесенными на ZnO наноструктурированными Au , Ag , Cu . [13, 14]. Достигнута эффективность фотоэлектрических преобразователей солнечной энергии на основе сенсibiliзированного ZnO не менее 12% [15].

Между тем, поглощение в видимой области можно создать, используя оптически активные собственные дефекты [32–34].

Целью работы, описанной в данной главе, являлось исследование возможности самосенсибилизации ZnO собственными дефектами для его фотоактивации как в УФ, так и в видимой областях спектра. А также применить теорию экситонного механизма протекания фотокаталитических реакций на ZnO , исследованную в работах [159–162]. В качестве тестовой выбрана реакция В.1: изучалось взаимодействия NO , CO и смеси $NO + CO$ с фотоактивируемой УФ и видимым светом поверхностью ZnO методами фотоманометрии, фото-масс-спектрометрии и термопрограммируемой десорбционной спектроскопии. Для анализа активных центров и построения механизма реакции исследовали спектры ее фотоактивации, особенности кинетических параметров, состав интермедиатов и конечных продуктов реакции.

Исследовался высокодисперсный порошок ZnO марки «ОСЧ 12–2», с содержанием основного вещества не менее 99.99%. Комплексные исследования проводились на экспериментальной установке (рисунок 2.1), описанной в главе 2. Насыпной образец ZnO массой 5.6 г находился в реакторе — цилиндре

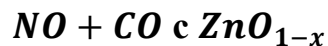
Дьюара, что позволило повысить эффективность использования фотонов в области слабого поглощения за счет многократных отражений от поверхности образца.

Состав газовой фазы и продуктов десорбции контролировали с помощью монопольного масс-спектрометра АПДМ-1, для которого были определены чувствительности ко всем используемым газам и возможным продуктам, определены соотношения основных и осколочных пиков, проведены градуировки по потоку газов, определены константы скорости убывания газа из реакционного объема за счет отбора пробы на масс-анализ. Для разделения реагентов и продуктов реакций использовали изотопообогащенный газ $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ (более подробно см. главу 2).

Продукты в адсорбированной фазе контролировали методом ТПД спектроскопии (см. гл. 2). Разброс в интенсивностях ТД спектров при идентичных предварительных обработках не превышал 5%.

Для облучения образцов светом различного спектрального состава использовали ртутную лампу ДРШ-250 и ксеноновую лампу Osram XBO 150W/4, оснащенные стеклянными светофильтрами ЛОМО и водяными фильтрами для исключения ИК-составляющей излучения. Подробнее система облучения описана в главе 2.

3.2 Темновое и фотостимулированное взаимодействие NO , CO и смеси



3.2.1 Облучение ZnO_{1-x} в смеси $\text{NO} + \text{CO}$

Обнаружено, что УФ-видимая засветка ZnO в смеси $\text{NO} + \text{CO}$ приводит к резкому падению давления NO с выделением в газовую фазу N_2O , который далее восстанавливается до N_2 (рисунки 3.1, 3.2).

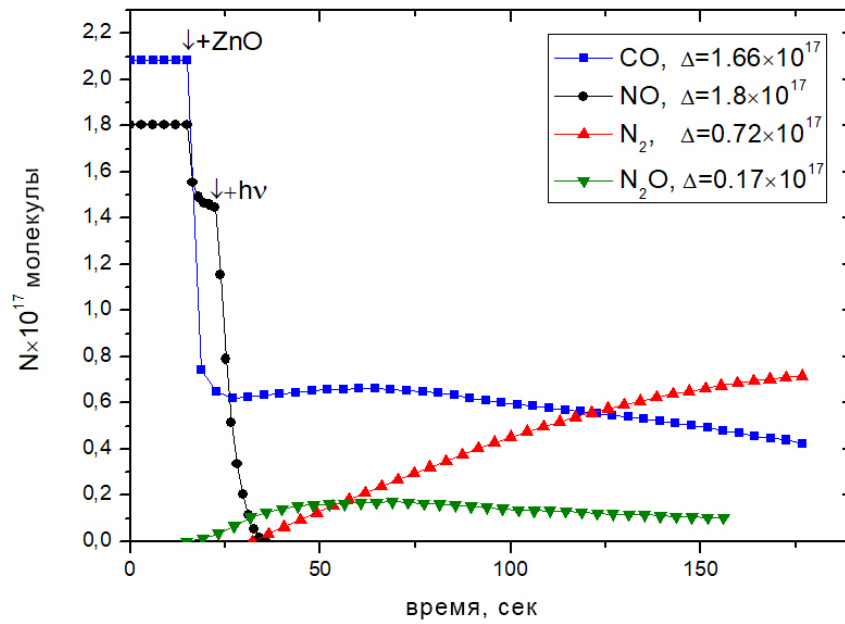


Рисунок 3.1. Типичная кинетика реакции В.1 на ZnO при облучении полным светом ртутной лампы ДРШ-250.

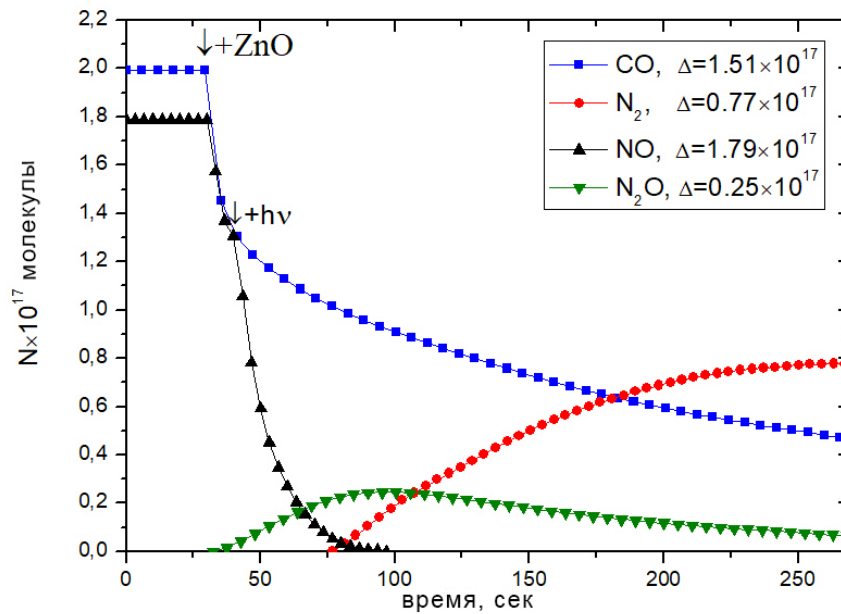


Рисунок 3.2. Типичная кинетика реакции В.1 на ZnO при облучении видимым светом ($\lambda > 390$ нм).

Выделение N_2 начинается после завершения фотоадсорбции NO . В отсутствие CO выделения N_2 в газовую фазу не обнаружено. Рост давления CO на начальном этапе при облучении полным светом (рисунок 3.1) вызван двумя причинами: с одной стороны, незначительный нагрев образца облучением (с 300 до 307 К) приводит к десорбции слабосвязанных молекул CO ; с другой стороны, возможно частичное вытеснение молекул CO продуктами ФА NO . Отметим, что после включения засветки скорость поглощения NO значительно больше, чем CO , и масс-баланс по элементам C , N , O в газовой фазе нарушается. Это означает, что важную роль во всем процессе играют адсорбированные исходные, промежуточные и конечные продукты. Характер кинетических кривых CO и NO типичен для исходных продуктов, а N_2 — для конечного. Вторым конечным продуктом — CO_2 в газовой фазе не обнаружен, он накапливается в адсорбированном состоянии. Кинетическая кривая выделения N_2O имеет максимум в средней части, что свойственно промежуточным продуктам.

Наблюдается удовлетворительный в пределах погрешности масс-баланс по азоту в газовой фазе: $-\Delta n(NO) \approx 1.8 \times 10^{17}$ молекул в сравнении с $2[(\Delta n(N_2O) + \Delta n(N_2)) \approx 0.9 \times 10^{17}$ молекул]. Это означает, что N -содержащие формы не остаются адсорбированными в конце реакции в заметных количествах.

На конечном этапе в газовой фазе остается незначительное количество N_2O (не более 10% от N_2), поскольку задачи полной переработки N_2O в данных опытах не ставилось. Известно, что N_2O фотокаталитически разлагается на ZnO [173]. Кинетические особенности реакции В.1 аналогичны наблюдавшимся ранее на TiO_2 Degussa P-25 [30].

Для анализа состава и энергии связи адсорбированных промежуточных и конечных продуктов использовали ТДС с масс-спектрометрическим анализом десорбируемой фазы (см. раздел 2.1.2). В методе используется уравнение Вигнера-Поляни для скорости десорбции: $-\frac{d\theta}{dT} = \frac{\nu_n}{\beta} \theta^n e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

В эксперименте скорость десорбции определяется масс-спектрометрически по величине потока молекул с образца в режиме проточного реактора [174].

При анализе ТД спектров адсорбированных продуктов реакции по окончании облучения неразложившимся УФ-видимым светом лампы (рисунок 3.3) или видимой компонентой (рисунок 3.4) установлено, что единственным продуктом десорбции является CO_2 , который выделяется при прогреве до 823 К. ТД спектры состоят из основного максимума (в области 750 – 800 К) и низкотемпературных плеч — в области $T > 500$ К (рисунок 3.3) и $T > 600$ К (рисунок 3.4).

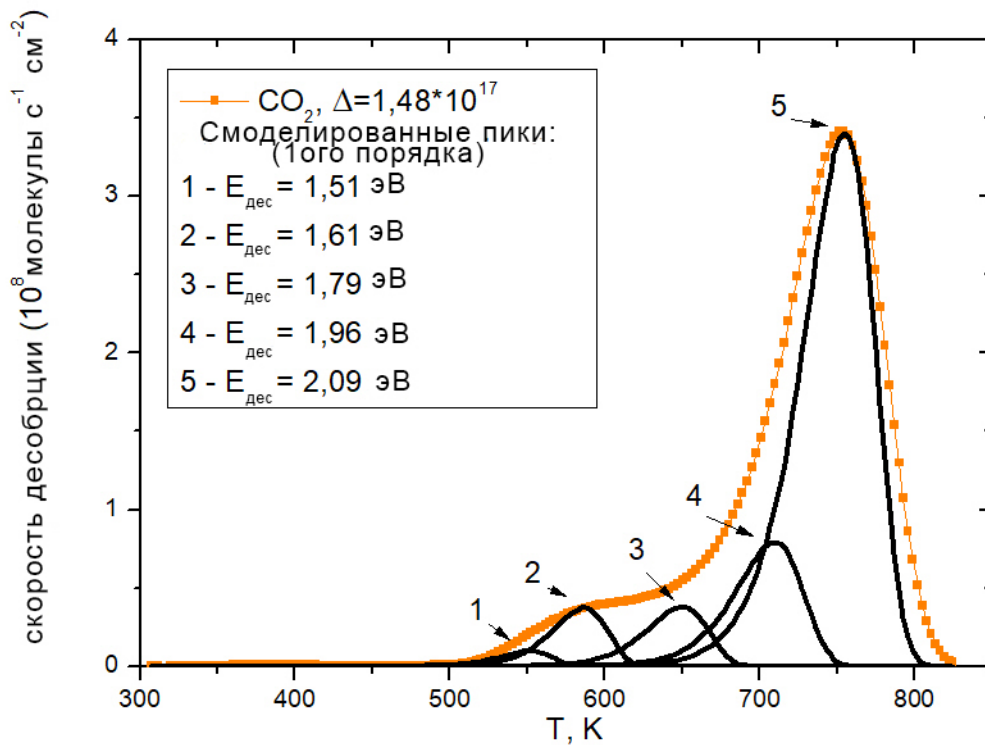


Рисунок 3.3. ТД спектр продуктов реакции В.1 после облучения полным светом (рисунок 3.1).

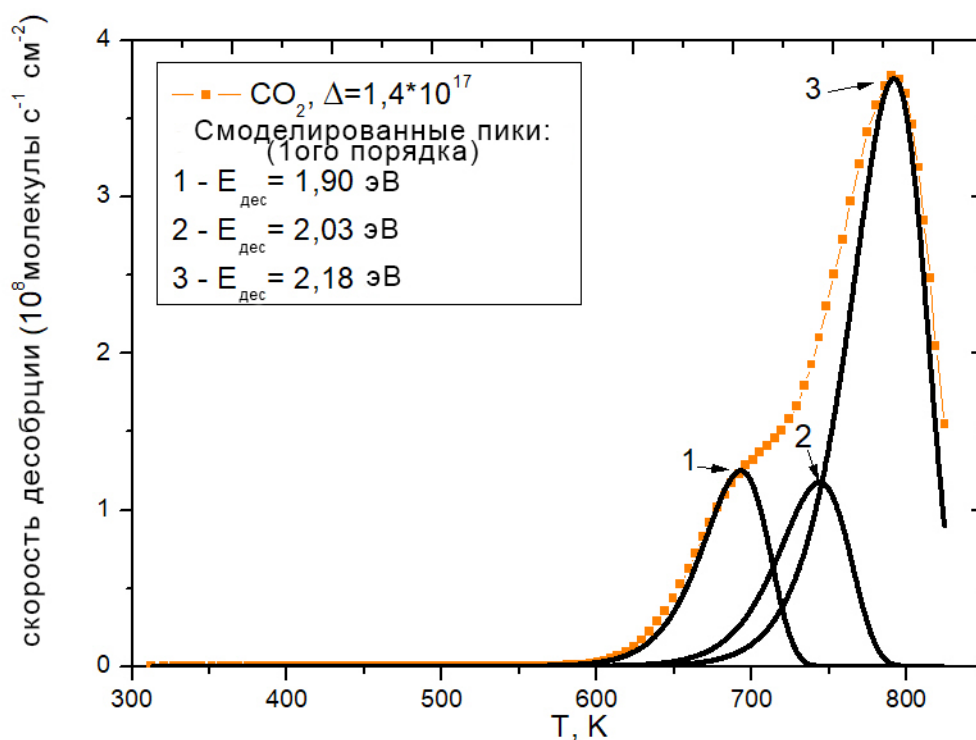


Рисунок 3.4. ТД спектр продуктов реакции В.1 после облучения видимым светом ($\lambda > 390$ нм) (рисунок 3.2).

При моделировании (разложении) экспериментальных ТД спектров предполагали, что энергия активации десорбции не зависит от покрытия, т. е. $E_{\text{дес}}(\theta) = \text{const}$, чтобы выявить качественно основные особенности ТД спектра. В настоящей работе ТД спектры смоделированы суммой ТД пиков десорбции 1-го порядка ($n = 1$) с параметрами $\nu = 10^{12} \text{ с}^{-1}$, $\beta = 20 \text{ К/мин}$ и значениями энергий активации десорбции, представленными непосредственно на рисунках 3.3–3.4, 3.8–3.10. Для моделируемых в дальнейшем ТД спектров первого порядка наличие нескольких монопиков в спектре десорбируемого CO_2 указывает на энергетическую неоднородность поверхности по отношению к адсорбции CO_2 или на наличие нескольких типов центров адсорбции.

Анализ различий ТД спектров, полученных при засветках в УФ-видимой и видимой областях (сравнение рисунков 3.3 и 3.4) выходит за рамки данной работы.

Для построения механизма реакции исследованы отдельные стадии процесса, представленные далее.

3.2.2 Темновая и фотоиндуцированная адсорбция CO

Напуск в реактор CO при комнатной температуре сопровождается быстрой обратимой адсорбцией CO . Величина покрытия при начальном давлении в реакторе $P_0 = 0.07$ Торр не превышает 10^{-4} монослоя. По литературным данным, адсорбция CO сопровождается появлением в ИК спектре ZnO полосы в области $2168 - 2192 \text{ см}^{-1}$ [145–151], которая исчезает при последующей откачке при комнатной температуре, то есть адсорбция является обратимой [145, 146]. Полосу обычно приписывают колебаниям молекулы CO , адсорбированной на ионах Zn^{2+} [145–149, 151].

Засветка приводит к дополнительной адсорбции CO . Согласно МС данным CO_2 не выделяется в газовую фазу ни в ходе темновой адсорбции, ни при облучении в CO . Ранее показано, что облучение TiO_2 в CO наводит поглощение в видимой-ИК области, обусловленное электронами проводимости, и полосы монодентатных ($1450 - 1350 \text{ см}^{-1}$) и бидентатных ($1570 - 1315 \text{ см}^{-1}$) карбонатов [37]. Аналогично, по литературным данным, при засветке ZnO в атмосфере CO появляются полосы карбоксилатных CO_2^- (полоса 1620 см^{-1}) и карбонатных CO_3^- ($1570 - 1315$ и $1450 - 1350 \text{ см}^{-1}$) структур [153, 154]. Большое влияние на формирование отрицательно заряженных комплексов, и связанных с ними положений и относительных интенсивностей ИК полос, оказывает предварительная окислительно-восстановительная обработка оксида цинка [145].

После адсорбции CO в последующем ТД спектре (рисунок 3.5), присутствует CO_2 , что говорит об окислении CO структурным кислородом поверхности образца, предварительно окисленного при 823 К.

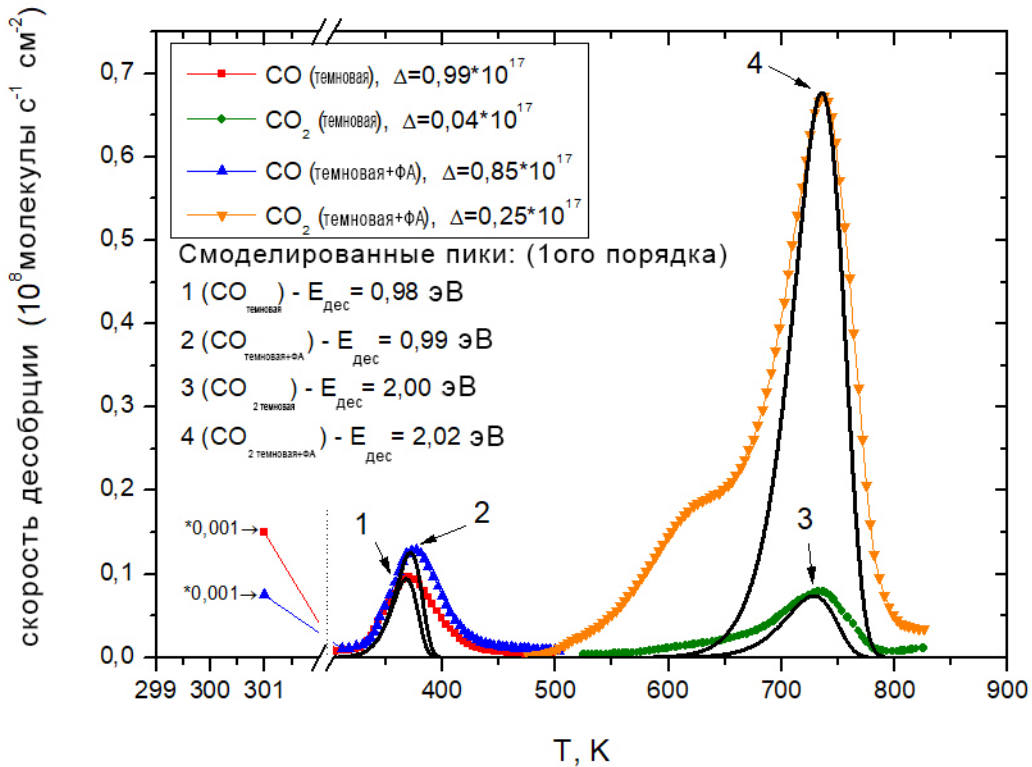


Рисунок 3.5. ТД спектр продуктов темновой и ФА CO ($\lambda > 390$ нм) на ZnO ($P_0(CO) = 0.07$ Торр идентично $P_0(CO)$ в смеси $NO + CO$ (рисунки 3.1, 3.2)).

Высокотемпературные ТД пики имеют несимметричную форму, что указывает на механизм молекулярной десорбции по первому порядку, то есть разрыв связи молекулы CO_2 как целого с центром адсорбции. Из рисунка 3.5 видно, что симулирующие монопики не заполняют экспериментальные ТД спектры. Это, как и в случае рисунков 3.3, 3.4, указывает на энергетическую неоднородность поверхности.

Анализируя ТД спектры темновой и ФА CO (рисунок 3.5), можно сделать вывод, что освещение способствует образованию прочно связанных структур CO_2 (пики в области 500 – 800 К). Малое различие площадей низкотемпературных пиков CO при 345 – 360 К при адсорбции в темноте и на свету объясняется тем, что значительная часть слабо связанного CO

десорбируется в ходе вакуумирования перед регистрацией ТД спектра, что согласуется с литературными данными [37].

3.2.3 Темновая и фотоиндуцированная адсорбция NO

NO обратимо адсорбируется на неосвещенном образце. При $T = 300$ К и $P_0(NO) = 0.013$ Торр, покрытие составляет $\approx 0.8 \times 10^{-5}$ монослоя.

При комнатной температуре NO адсорбируется на образце (рисунок 3.6), выделения N_2O в газовую фазу не наблюдается. Засветка вызывает интенсивную фотоадсорбцию NO и выделение N_2O (рисунок 3.6). Последующие 30 минут засветки не привели к появлению N_2 , несмотря на то, что NO полностью фотоадсорбировался, а давление N_2O достигло максимума.

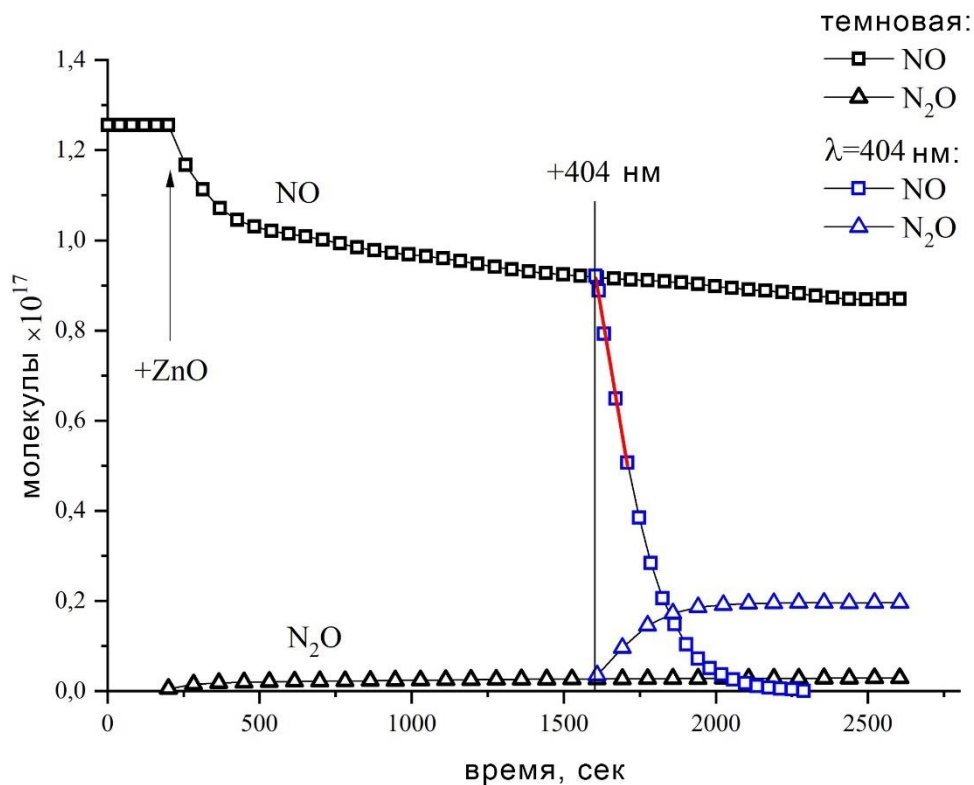


Рисунок 3.6. Кинетические кривые темновой и фото ($\lambda = 404$ нм) адсорбции NO на $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ ($P_0(NO) = 0.05$ Торр). Красная линия — линейный участок кинетики ФА NO , по которому рассчитывался квантовый выход.

Облучение ZnO в NO видимым светом формирует сильно связанные адсорбированные формы, которые не могут быть удалены вакуумированием при комнатной температуре. Согласно литературным данным, засветка ZnO в атмосфере NO уменьшает электропроводность [142], в результате захвата d-электрона на хемосорбированный NO . Фотоадсорбция NO , с расходом донорных форм, включает следующие реакции: $NO_{газ} \rightarrow NO_{адс}$, $NO_{адс} + e^- \rightarrow NO_{адс}^-$.

Захват молекулой NO квазисвободного электрона типичен для полупроводниковых оксидов металлов n -типа.

Установлено, что скорость ФА NO линейно зависит от интенсивности падающего излучения. Однако, кривая ФА NO не описывается кинетическими кривыми первого или второго порядка, что говорит о сосуществовании нескольких механизмов ФА NO . С целью получения информации о природе фотоактивированных центров, ответственных за ФА, были проанализированы спектральные характеристики ФА NO .

На рисунке 3.7 представлена спектральная зависимость квантового выхода ФА NO на ZnO_{1-x} .

Эксперименты на всех выбранных длинах волн проводили при идентичных начальных условиях ($T = 300$ К и $P_0(NO) = 0.013$ Торр). Квантовый выход ФА NO рассчитывался по начальной скорости $v_0(NO_{фотоадс})$ фотореакции, для чего выбирался линейный участок (пример — рисунок 3.6, красная прямая) соответствующих кинетических кривых ФА NO :

$$Y(\lambda) = \frac{v_0(NO_{фотоадс})}{N_{\lambda,абс}} \times 100\%.$$

$N_{\lambda,абс} = kI_{пад}$ — число фотонов, поглощаемых оксидом цинка в секунду, $k = \frac{100-\rho}{100}$ — коэффициент поглощения образцом излучения на соответствующей длине волны (рисунок 2.4), $I_{пад}$ — интенсивность падающего излучения (таблица 2).

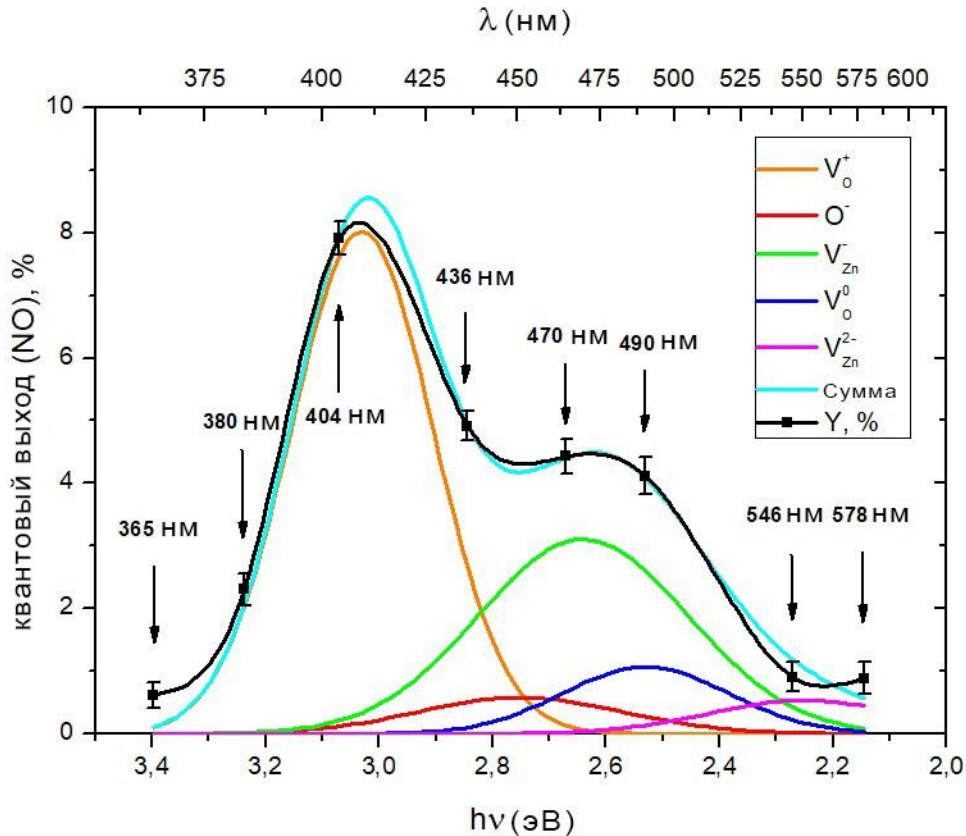


Рисунок 3.7. Спектральная зависимость квантового выхода ФА NO на ZnO_{1-x} ($T = 300$ К, $P_0 = 0.013$ Торр).

Установлено, что величина квантового выхода имеет максимумы при $h\nu = 3.07$ эВ ($\lambda = 404$ нм) и $h\nu = 2.6$ эВ ($\lambda = 480$ нм) (рисунок 3.7). Ранее нами по спектрам диффузного отражения выделена полоса поглощения $h\nu = 3.1$ эВ, отнесенная к вакансии кислорода, захватившей один электрон V_o^+ (F^+ -центр) и полоса $h\nu = 2.4$ эВ, отнесенная к F -центрам (вакансии кислорода, захватившей два электрона V_o^0 [175]). В работе [176] спектр поглощения оксида ZnO в области $2.2 - 3.4$ эВ разложен на индивидуальные полосы, соответствующие дефектам: первый пик совпадает с поглощением F^+ -центра, пики 2.6 эВ и 2.5 эВ отнесены соответственно к вакансии Zn , захватившей одну дырку V_{Zn}^- , (V -центр) и к F -центрам. Эти пики дают основной вклад в наблюдаемый эффект ФА NO . Учитывая реальное разрешение спектра возбуждения ФА NO , совпадение спектров возбуждения ФА и поглощения ZnO следует признать удовлетворительным. Ранее показано [177], что именно эти центры наиболее

активны в фотоадсорбционных и фотокаталитических реакциях на широкозонных оксидах. Как видно из рисунка 3.7, незначительный вклад в суммарный эффект дают также междуузельные ионы кислорода O_i^- , вакансии цинка, захватившие две дырки V_{Zn}^{2-} (V^0 -центры). Сумма указанных полос позволяет аппроксимировать спектральную зависимость ФА NO с точностью $\sim 97\%$ (рисунок 3.7).

На рисунке 3.8 представлены ТД спектры продуктов темновой и темновой адсорбции + фотоадсорбции чистого NO на ZnO при равных начальных давлениях NO .

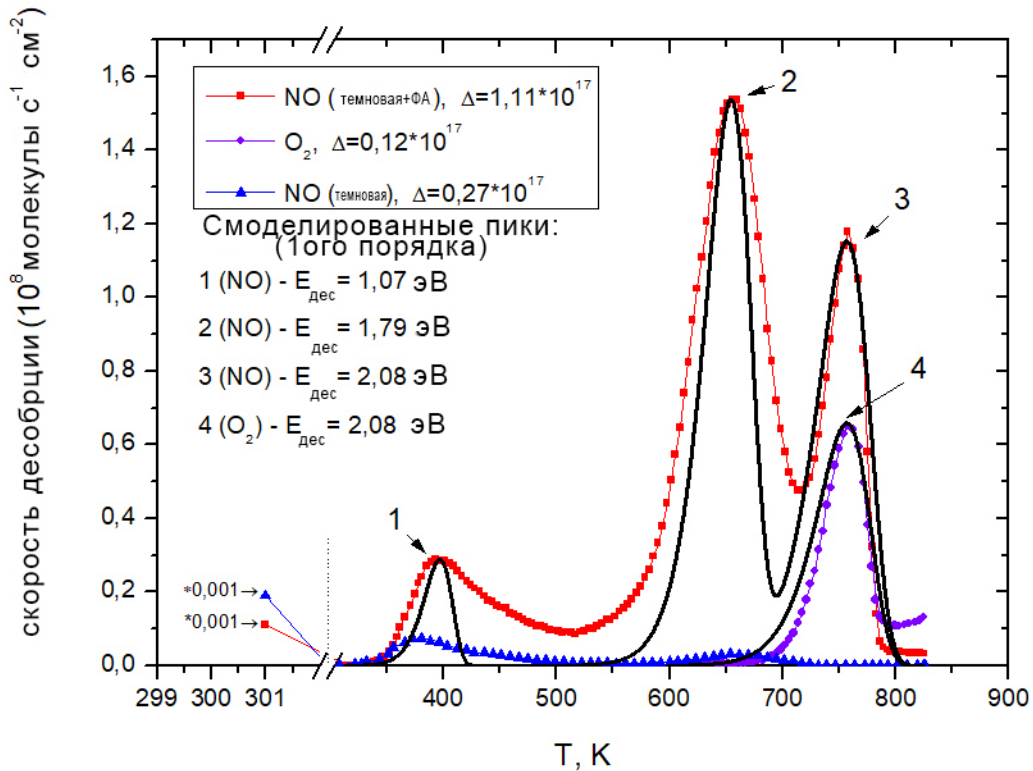


Рисунок 3.8. ТД спектр продуктов темновой и ФА NO ($\lambda > 390$ нм) на ZnO ($P_0(NO) = 0.017$ Торр идентично $P_0(NO)$ в смеси $NO + CO$ (рисунки 3.1, 3.2)).

Значительная часть слабосвязанных адсорбированных форм NO удаляется при вакуумировании реактора при комнатной температуре. В спектрах проявляются 3 типа адсорбированных форм, имеющие максимумы десорбции при $T_1 \approx 400$ К ($E_{дес} = 1.07$ эВ), $T_2 \approx 650$ К ($E_{дес} = 1.79$ эВ) и $T_3 \approx 760$ К

($E_{\text{дес}} = 2.08$ эВ). В первых двух пиках десорбируется NO . Однако, третий пик NO сопровождается идентичным по форме и положению максимумом пиком молекулярного кислорода. Это указывает на единый источник обоих пиков. Таким источником может быть диссоциативная десорбция нитритов NO_2 или нитратов NO_3 , возможно отрицательно заряженных. Отметим, что обе высокотемпературные формы специфичны именно для фотоадсорбции NO .

3.2.4 Темновая адсорбция $NO + CO$

При исследовании продуктов темновой адсорбции $NO + CO$ методом ТПД (рисунок 3.9) обнаружены десорбция CO_2 с максимумом пика при 771 К, десорбция CO при 367 К, десорбция NO с максимумами около 378 К, 690 К, 730 К.

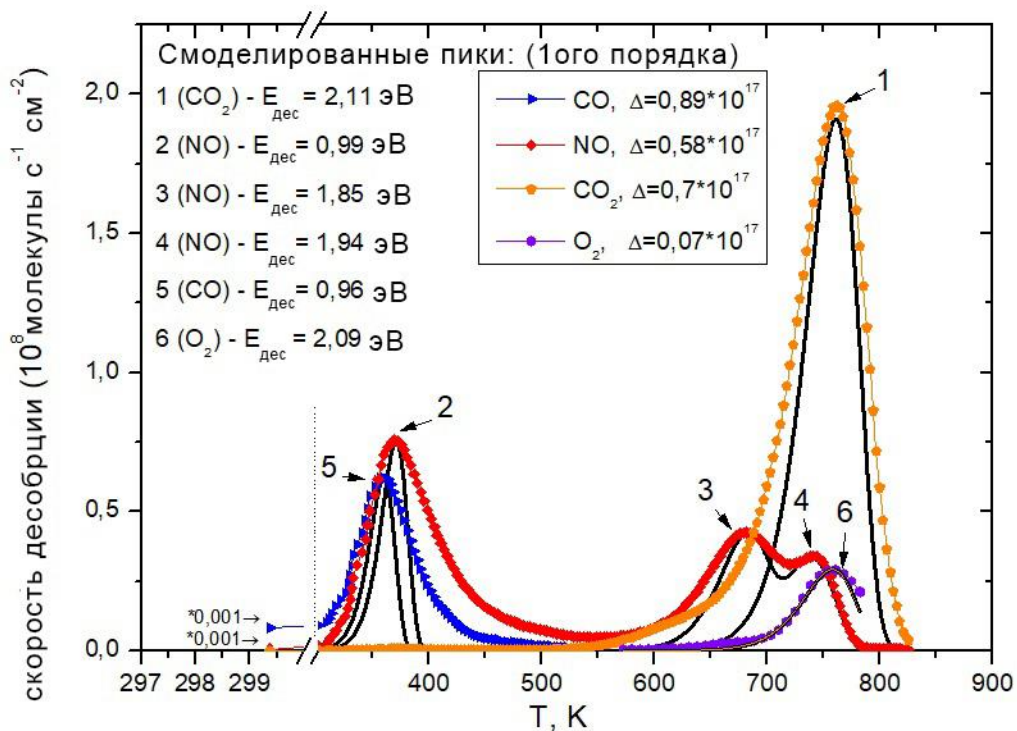


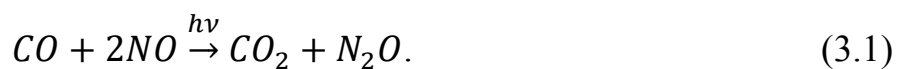
Рисунок 3.9. ТД спектр продуктов темновой адсорбции смеси $NO + CO$ на ZnO (параметры смеси идентичны представленным на рисунках 3.1, 3.2 и 3.8).

Наличие заметного количества продуктов в ТД спектре указывает на неполную обратимость темновой адсорбции смеси газов.

Из ТД спектров после темновой выдержки в смеси (рисунок 3.9) видно, что значительная часть слабосвязанных адсорбированных форм NO и CO удаляется при вакуумировании реактора при комнатной температуре — начальные точки спектров вынужденно умножены на 0.001 для сохранения удобного масштаба в области высоких температур. Сравнение полученных ТД спектров продуктов темновой адсорбции смеси $NO + CO$ (рисунок 3.9) и чистого NO (рисунок 3.8), выявляет форму адсорбированного NO (пик 4, рисунок 3.9) с $T_{\text{макс}} = 730 \text{ К}$ ($E_{\text{дес}} \approx 1.94 \text{ эВ}$), которая образуется в смеси. Энергии активации низкотемпературной формы CO ($E_{\text{дес}} \approx 1 \text{ эВ}$) и высокотемпературной формы CO_2 ($E_{\text{дес}} \approx 2.1 \text{ эВ}$) остаются неизменными (рисунки 3.5, 3.9) в присутствии NO .

3.2.5 Анализ этапов реакции $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$

Полученные кинетические данные согласуются с ранее предложенным двухэтапным механизмом окислительно-восстановительной реакции В.1 [30]. Первый этап, восстановление NO до N_2O , описывается реакцией:



N_2O является промежуточным продуктом, на что указывает специфическая форма его кинетической кривой, проходящей через максимум (рисунок 3.2).

На втором этапе N_2O восстанавливается до N_2 :



На первом этапе реакции В.1, который заканчивается в момент завершения ФА NO , как уже было сказано выше, выделения молекул N_2 в газовую фазу не обнаружено. ТД спектр адсорбированных продуктов первого этапа после откачки газовой фазы представлен на рисунке 3.10.

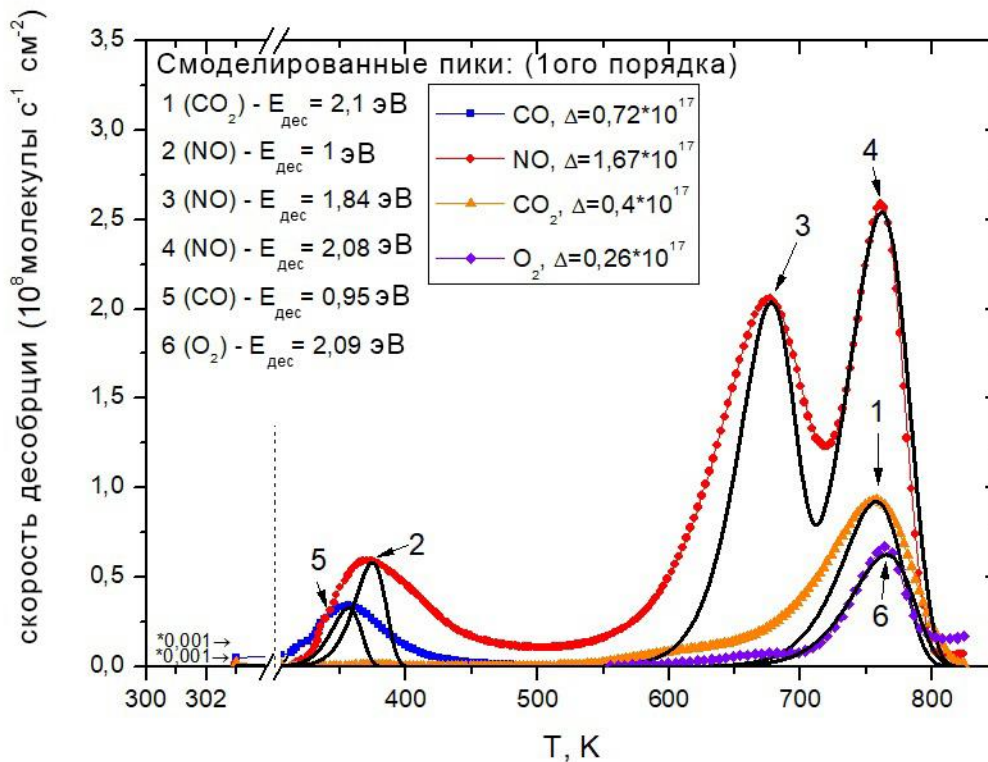


Рисунок 3.10. ТД спектр после завершения ФА NO в смеси $NO + CO + h\nu$ ($t_{h\nu} = 10$ мин) (параметры смеси идентичны представленным на рисунках 3.1, 3.2, 3.9).

Количество восстановленного NO находится из материального баланса по азоту: $\Delta n(NO_{\text{фотоадс}}) = \Delta n(NO_{\text{адс}}) + 2\Delta n(N_2O_{\text{газ}})$.

Количество NO , выделяемого при температурах 320 – 400 К, невелико, молекулы NO создали прочные связи с ZnO и проявились в ТД спектре только при высоких ($T > 670$ К) температурах.

Данные ТД спектров продуктов соответствующих реакций (рисунки 3.8, 3.9) подтверждают рост количества адсорбированных молекул при ФА. Наблюдаются три формы адсорбированного NO — низкотемпературная около 370 – 380 К ($E_{\text{дес}} \approx 1$ эВ) и две высокотемпературные формы. Первая из них проявляется в виде пика с $T_{\text{макс}} \approx 650$ К ($E_{\text{дес}} \approx 1.84$ эВ), у второй формы величины $E_{\text{дес}}$ различаются для темновой и фотоактивированной форм — $E_{\text{дес}} \approx 1.94$ эВ ($T_{\text{макс}} \approx 740$ К) и $E_{\text{дес}} \approx 2.08$ эВ ($T_{\text{макс}} \approx 760$ К) соответственно. Таким образом,

облучение незначительно увеличивает энергию связи адсорбированной формы NO . Форма, имеющая $E_{\text{дес}} \approx 1.84$ эВ является, по-видимому, прекурсором для второго этапа.

Таким образом, на первом этапе реакции В.1 на поверхности образуются углерод содержащие формы: $Zn^+ - CO$, $Zn^{2+} - CO$, CO_2^- , CO_3^- , и азот содержащие: $Zn^{2+} - NO$, NO^- , NO_2^- , NO^+ . N_2O выделяется в газовую фазу.

Второй этап — восстановление N_2O до N_2 и разрядка CO_2^- . На рисунке 3.11 представлена спектральная зависимость квантового выхода N_2 на ZnO . Максимумы (404 нм и 490 нм) повторяют максимумы квантового выхода ФА чистого NO (рисунок 3.7), однако величина квантового выхода N_2 более чем в 20 раз меньше величины квантового выхода ФА NO .

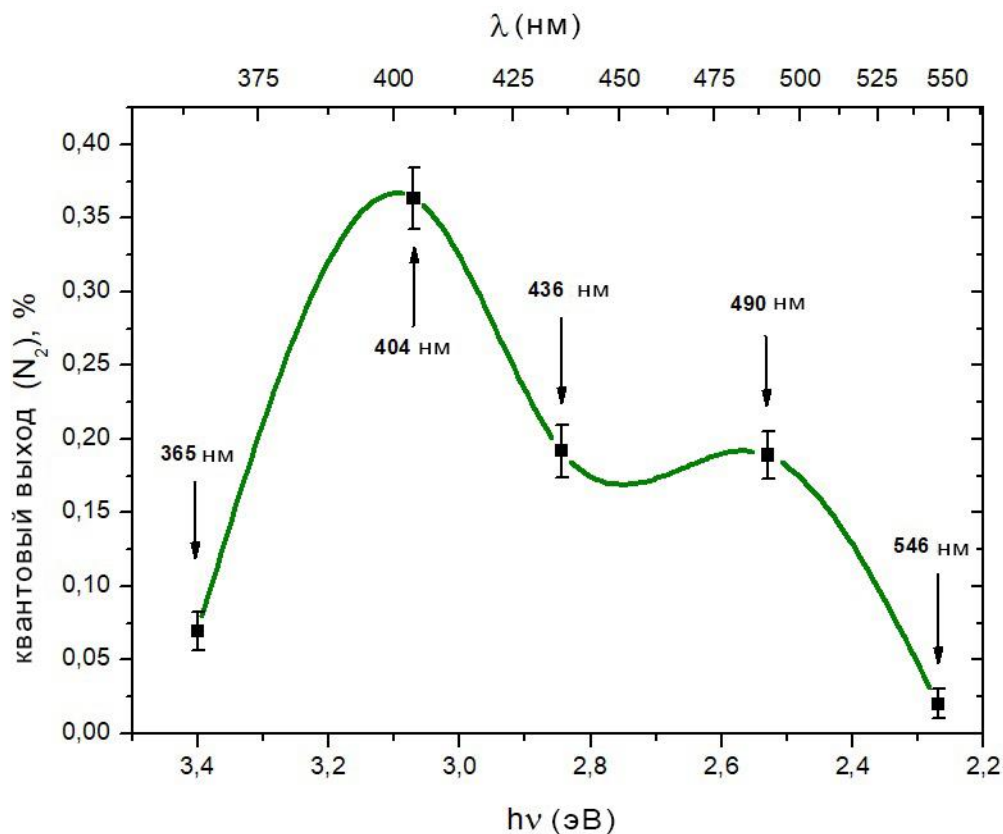


Рисунок 3.11. Спектральная зависимость квантового выхода N_2 в смеси $NO + CO$ на ZnO .

Как следует из кинетики реакции (рисунки 3.1, 3.2), молекулярный азот образуется через восстановление промежуточного продукта N_2O . Обращает внимание, что выделение N_2 начинается только после завершения ФА NO . Это означает, что захват электрона с электронно-донорных центров (V_o^+ (F^+ -центр), V_{Zn}^- (Zn^+) и V_o^0 (F -центр)) молекулой NO более эффективен, чем диссоциативный захват его молекулой N_2O . Скорости поглощения N_2O и выделения N_2 сопоставимы, то есть реакция в адсорбированной фазе не является лимитирующей. Заметим, что величина квантового выхода N_2 в видимой области вплоть до 530 нм выше, чем в УФ.

3.2.6 Влияние облучения и давления CO на протекание реакции $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2_{\text{адс}} + 1/2N_2 \uparrow$

Исследование продуктов взаимодействия CO с ZnO_{1-x} (рисунок 3.12) при различных начальных условиях показало, что при увеличении начального давления CO в два раза площади пиков CO и CO_2 (кривые 1, 2 рисунок 3.12) растут по-разному: CO увеличивается в ~ 3 раза, а CO_2 в ~ 1.5 раза.

Однако сумма площадей пиков CO и CO_2 удваивается. Это означает, что при такой предварительной обработке образца (см. раздел 2.3) адсорбция CO происходит в основном на катионах Zn с образованием слабосвязанных форм $Zn - CO$, которые могут быть удалены нагреванием до 400 К. Положение пика десорбции CO после темновых реакций не меняется (кривые 1, 2, 3 рисунок 3.12), а положение пика CO_2 зависит от степени покрытия: максимум пика смещается в сторону более низких температур с увеличением покрытия (кривые 1 и 2 рисунок 3.12). Такой максимальный сдвиг обычно характерен для ассоциативной десорбции или десорбции с неоднородной поверхности.

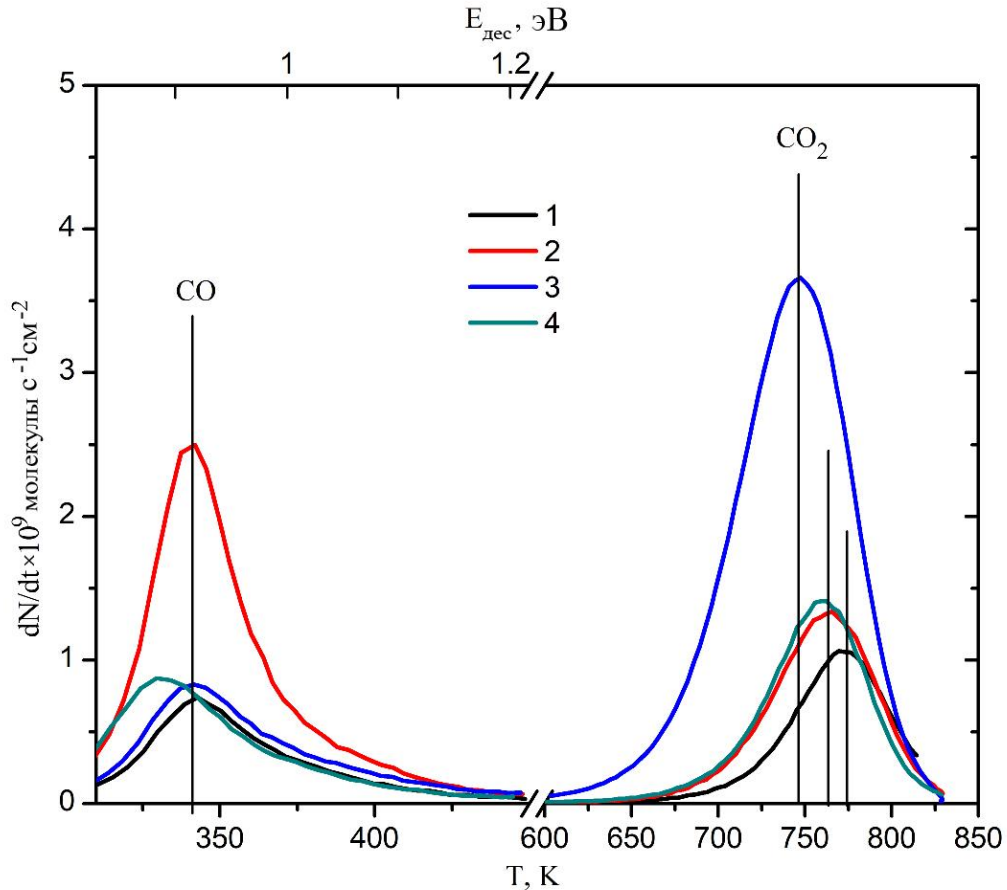
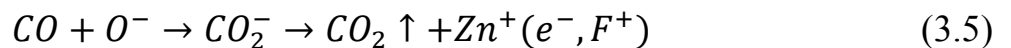
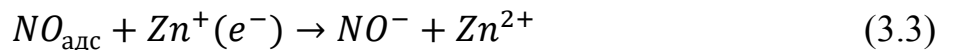


Рисунок 3.12. ТД спектры продуктов темного и фотостимулированного взаимодействия CO с $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$: 1 — CO ($P_0 = 0.05$ Торр); 2 — CO ($P_0 = 0.1$ Торр); 3 — CO ($P_0 = 0.05$ Торр) + NO ($P_0 = 0.05$ Торр); 4 — CO ($P_0 = 0.05$ Торр) + $h\nu$.

Из рисунка 3.12 видно, что наибольшее количество CO_2 термодесорбируется после темного взаимодействия смеси $NO + CO$ с ZnO (кривая 3). Это означает, что NO способствует образованию центров O^- для адсорбции CO [163]:



Эти факты подтверждаются в том числе и уравнением материального баланса по CO и $CO_{2\text{ адс}}$: добавление CO к NO приводит к дополнительной адсорбции $\Delta NO = 0.7 \times 10^{17}$ молекул, в свою очередь добавление NO к CO приводит к появлению $\Delta CO_{2\text{ адс}} = 0.69 \times 10^{17}$ по сравнению с ТД спектром темнового взаимодействия CO с ZnO (рисунок 3.12).

На рисунке 3.13 представлены кинетические зависимости концентраций реагентов и продуктов темновой адсорбции NO без CO и в смеси $NO + CO$.

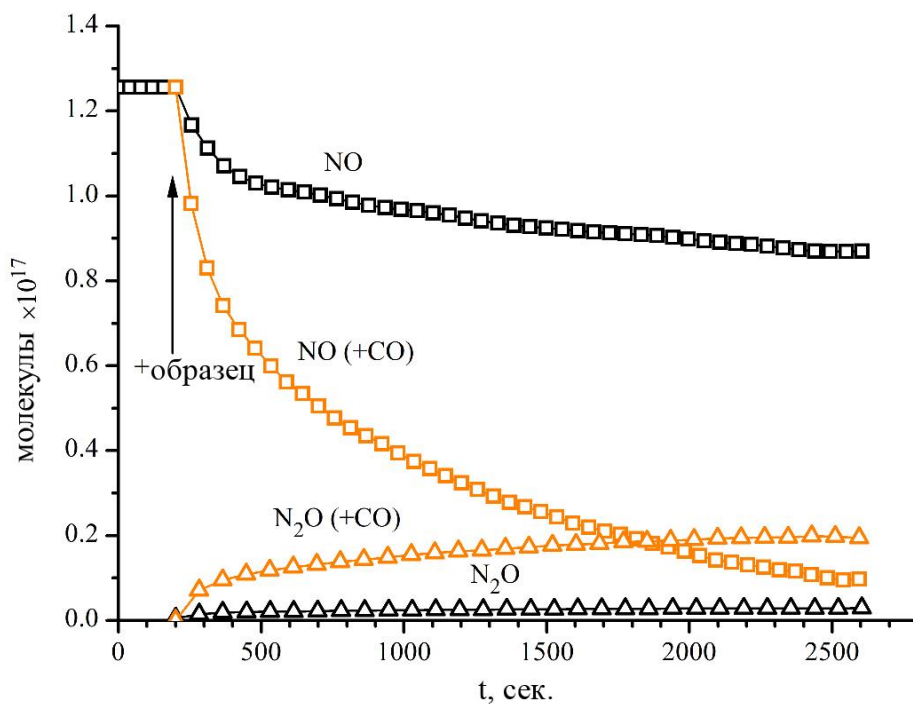


Рисунок 3.13. Кинетические кривые темновой адсорбции NO и NO в смеси $NO + CO$ ($P_0(NO) = P_0(CO) = 0.05$ Торр) на $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$.

Напуск смеси $NO + CO$ на образец приводит к быстрой адсорбции CO и NO , с формированием слабосвязанных форм NO^- , $CO - Zn^+$, $CO - Zn^{2+}$, которые были описаны выше. Добавление CO в смесь к NO значительно ускоряет адсорбцию NO , так как адсорбция CO приводит к восстановлению ZnO , что подтверждается, в частности, ускорением образования N_2O (рисунок 3.13), и

генерацией поверхностных кислородных вакансий V_O (F -центров) [163]. Таким образом, при взаимодействии с молекулой CO удаляется поверхностный адсорбированный и структурный кислород O^- . Электроны, генерированные при формировании кислородной вакансии V_O , локализуются на катионах цинка (Zn^+) и/или на самой вакансии, образуя F^+ -центры, активные в адсорбции NO .

На рисунке 3.14 представлены ТД спектры продуктов взаимодействия NO с $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ в присутствии CO и без него (см. рисунок 3.13).

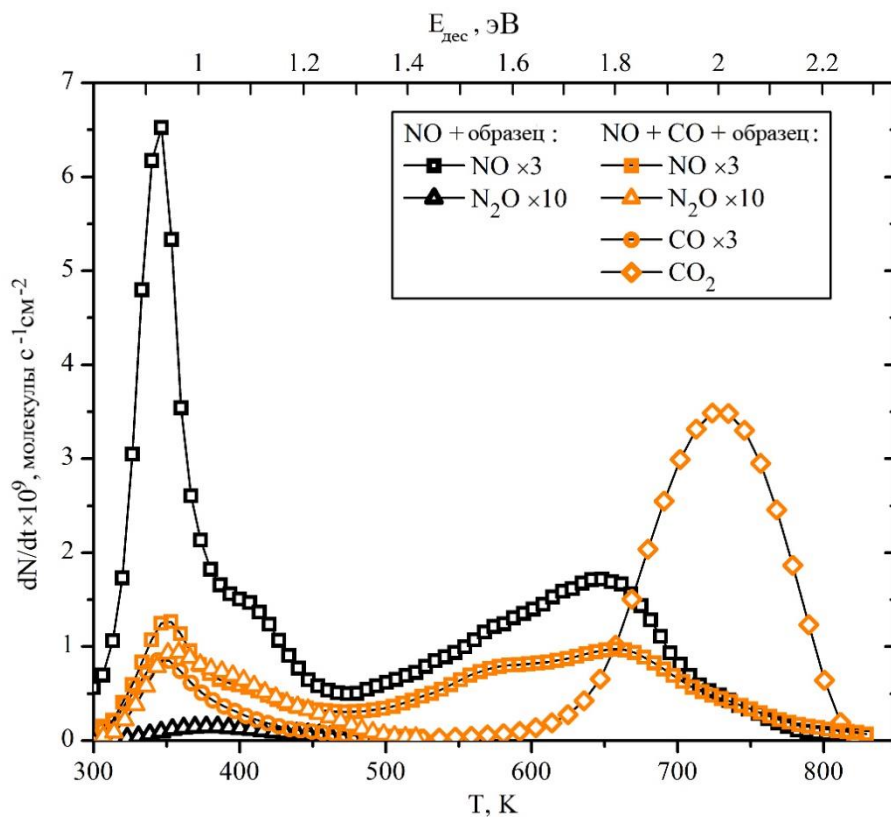


Рисунок 3.14. ТД спектры продуктов реакций $NO + ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ и $NO + CO + ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$.

В присутствии CO наблюдается увеличение количества N_2O как в газовой фазе (рисунок 3.13), так и в адсорбированной, коррелирующее с уменьшением низкотемпературных форм NO (рисунок 3.14).

На рисунке 3.15 показано разделение стадий фотоадсорбции NO и последующей фотореакции CO с фотоадсорбированным NO . На интервале 1 NO

полностью фотоадсорбировался ($\lambda = 382$ нм), а в газовой фазе появился N_2O в количестве $\approx 30\%$ (в пересчете на содержание N) от начального количества NO .

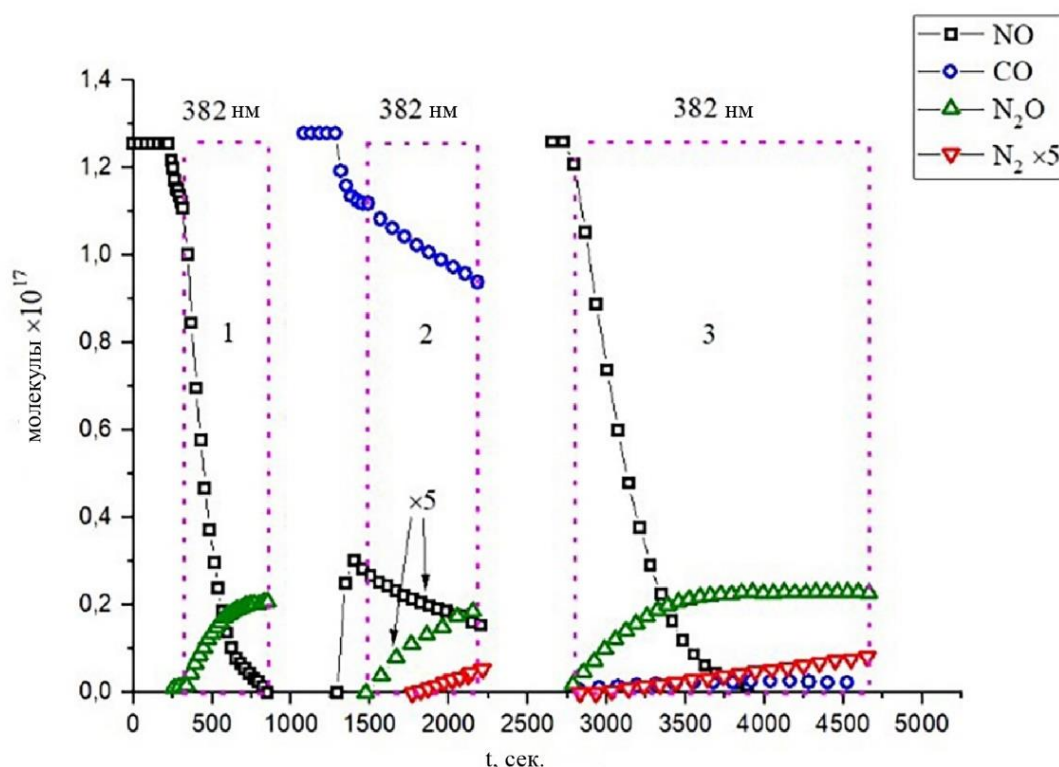


Рисунок 3.15. Кинетические кривые полученные при облучении образца $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ в: 1 — NO ; 2 — $NO_{\text{адс}} + CO$; 3 — $NO_{\text{газ}} + NO_{\text{адс}} + CO_{\text{адс}}$ с откачкой оставшихся продуктов в газовой фазе в конце каждого этапа.

После откачки N_2O на интервале 2 проведена засветка образца в атмосфере CO . Заметно выделение молекул NO , вытесненных с центров адсорбции молекулами CO . N_2O выделяется в газовую фазу в количестве в 5 раз меньше, чем на интервале 1. Это коррелирует с соотношением давлений NO на первом и втором этапах и показывает, что на образование N_2O расходуется NO преимущественно из газовой фазы, хотя на образце адсорбировано до 65% азотосодержащих форм, образованных на интервале 1. Облучение в CO (рисунок 3.15, интервал 2) ведет к выделению N_2 в газовую фазу, однако с меньшей скоростью, чем при облучении смеси $NO + CO$ (рисунок 3.1 а).

На интервале 3 фотоадсорбция NO несколько слабее, чем на интервале 1. В газовую фазу выделяется N_2O и, в отличие от интервала 1, N_2 .

Из данного эксперимента следует, что для наиболее эффективного восстановления NO до N_2O и затем N_2O до N_2 необходимы облучение и наличие CO в газовой фазе.

В проведенных экспериментах (рисунки 3.12–3.15) наблюдалось ускорение адсорбции NO с одновременным выделением N_2O как при включении засветки образца, так и при добавлении CO в смесь. Таким образом, установлена качественная зависимость эффективности восстановления NO до N_2O и затем N_2O до N_2 от сочетания условий засветки и количества CO в газовой смеси $NO + CO$.

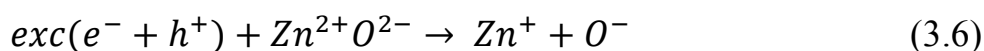
**3.3 Фотокаталитическая реакция $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$,
активируемая на $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ при возбуждении экситонного
резонанса**

В предыдущем разделе 3.2 исследовалась спектральная зависимость квантового выхода реакции В.1, характеризующая эффективность поглощение собственных анионных и катионных вакансий (центры F и V типа соответственно) для самосенсибилизации ZnO к видимой области спектра [32, 163]. Исследование показало, что квантовый выход реакции $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ при засветке светом видимого диапазона практически на порядок больше, чем при засветке в УФ диапазоне 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 и, как следствие, слабого поглощения образцом.

В работе, описанной в данном разделе, 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 [159–162].

Было показано, что в результате такой процедуры формируется поверхностная субмонослойная 2D-структура $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$, эффективно подавляющая экситонную ФЛ. В такой 2D-структуре экситон не излучается, но распадается на пару долгоживущих (до 8×10^3 с) электронно-донорных и дырочных центров, на которых и происходит окислительно-восстановительная реакция [159], например, фотоактивированный изотопный обмен кислорода [162]. Было показано, что эффективность 2D-структуры $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ при активации в области резонансного возбуждения экситонов примерно в ~ 8 раз выше, чем в области межзонного поглощения. Специфика реакции теста ФИО заключается в том, что она протекает в бинарной системе O_2-ZnO , и на фотокатализатор не влияют исходные, промежуточные и конечные продукты. Однако возможно ли провести окислительно-восстановительную реакцию в реальных условиях?

Исследовать этот вопрос стало целью настоящей работы. Мы выбрали экологически важную реакцию $NO + CO \xrightarrow{hv} CO_2 + 1/2N_2 \uparrow$, ранее исследованную нами при возбуждении ZnO в видимой области самосенсибилизации [163]. Для сравнения использованы область межзонного возбуждения ($\lambda = 365$ нм) и полоса резонансного возбуждения экситона ($\lambda = 382$ нм). Первичный фотофизический акт возбуждения катализатора при взаимодействии с экситоном:



Далее реакция $NO + CO \xrightarrow{hv} CO_2 + 1/2N_2$ протекает в 2 стадии по сценарию, аналогичному в разделе 3.2 [163].

На рисунке 3.16 представлены зависимости концентраций реагентов и продуктов реакции В.1 от времени при облучении на $\lambda = 382$ нм (а) и на $\lambda = 365$ нм (б). Напуск смеси $NO + CO$ сопровождается быстрой темновой адсорбцией обоих газов с выделением в газовую фазу N_2O . Засветка включена незадолго до полной адсорбции NO .

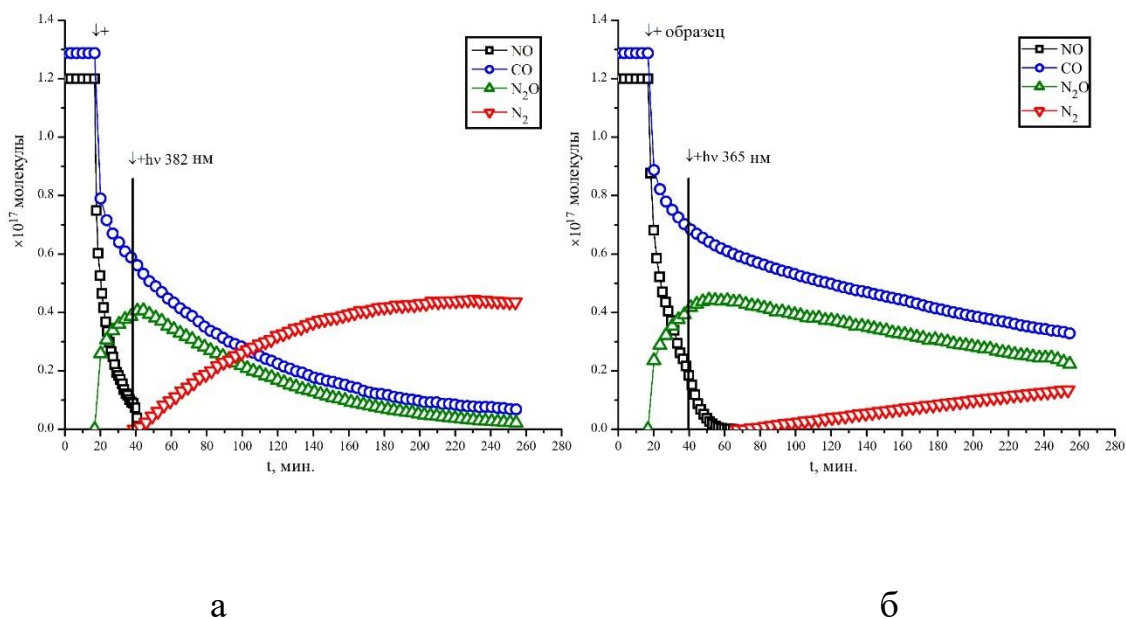


Рисунок 3.16. Зависимости концентраций реагентов и продуктов реакции В.1 от времени на $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ при облучении: а — $\lambda = 382$ нм; б — $\lambda = 365$ нм, ($T = 300$ К и $P_0(NO) = P_0(CO) = 0.05$ Торр). Интенсивность падающего излучения: $I_{382} = I_{365} = 5 \times 10^{16}$ фотонов $см^{-2}с^{-1}$.

Выделение N_2 начинается после завершения фотоадсорбции NO только при наличии CO в газовой фазе. Характер кинетических кривых CO и NO типичен для исходных продуктов реакции, а N_2 — для конечного. Второй конечный продукт — CO_2 в газовой фазе не обнаружен, он накапливается в адсорбированном состоянии. Кинетическая кривая выделения N_2O имеет максимум в средней части, что типично для промежуточных продуктов.

Поскольку NO практически полностью адсорбировался в темновых условиях (рисунок 3.16 а), для сравнительного анализа кинетических параметров

выбран второй этап реакции В.1 — выделение в газовую фазу молекулярного азота N_2 . На рисунке 3.17 представлены процессы выделения N_2 (а) и N_2O (б) при облучении $\lambda = 365$ нм и $\lambda = 382$ нм. Реакция В.1 протекает при облучении как на $\lambda = 382$ нм, так и на $\lambda = 365$ нм. Участок падения давления N_2O ($\lambda = 382$ нм) хорошо описывается экспоненциальной функцией, что говорит о первом порядке протекающей реакции.

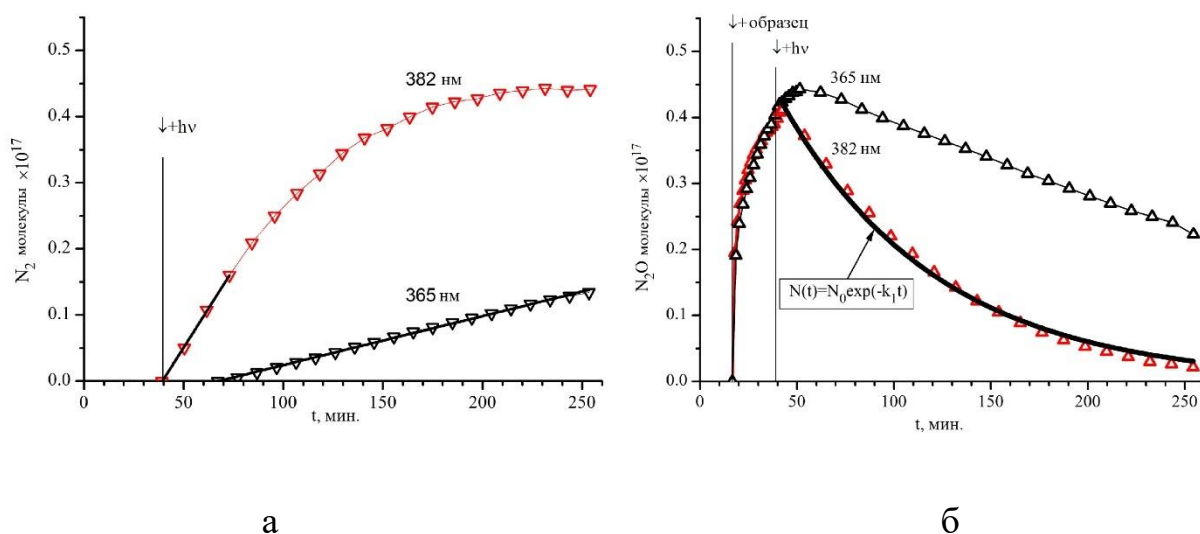


Рисунок 3.17. Выделение в газовую фазу: а — N_2 и б — N_2O в реакции В.1 при засветках на $\lambda = 382$ нм и $\lambda = 365$ нм. Освещенность образца в обоих случаях одинакова.

Для количественного сравнения эффективностей $\lambda = 365$ нм и $\lambda = 382$ нм выбран начальный линейный участок кинетики N_2 (рисунок 3.17 а, черные линии). Эффективность и квантовый выход азота при облучении на $\lambda = 382$ нм в 5–7 раз больше, чем на $\lambda = 365$ нм.

На рисунке 3.18 приведены кинетики реакции В.1 в темновых условиях и по «памяти», то есть с предварительной засветкой в вакууме $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ $\lambda = 382$ нм в течение 1 часа.

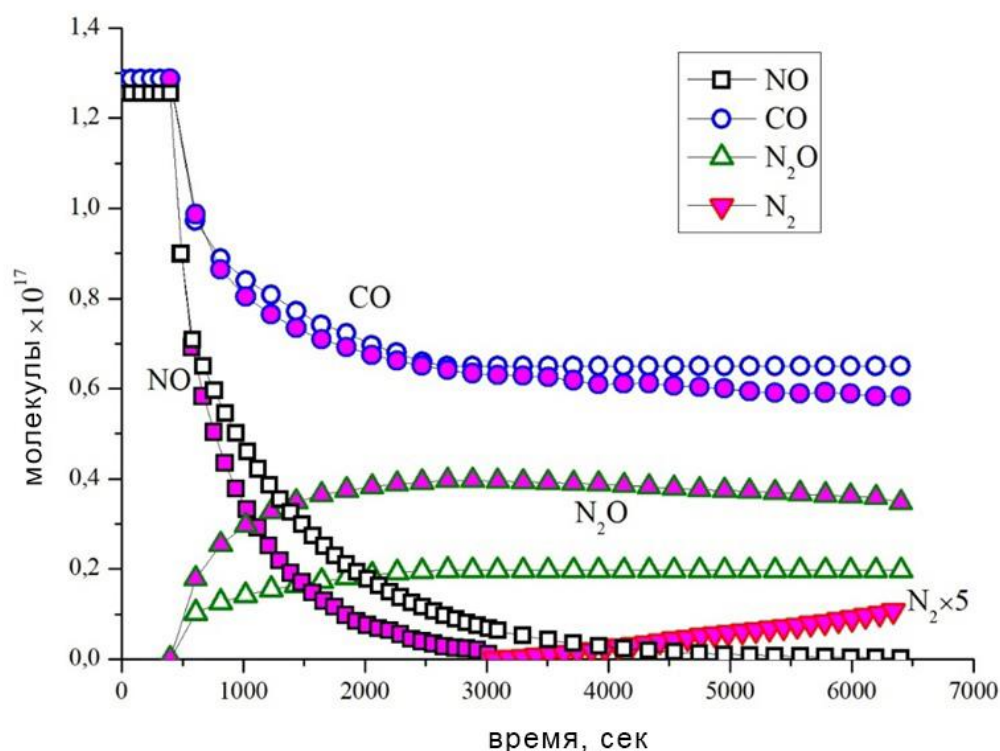


Рисунок 3.18. Эффект «памяти»: предварительная засветка 1 час $\lambda = 382$ нм и напуск смеси (кинетики отмечены цветной заливкой). Сравнение с темновым напуском $NO + CO$ (пустые фигурки).

N_2O существенно больше, чем в темновом опыте. Азот в газовой фазе появился. Все это говорит о том, что излучательный распад экситона на поверхности ZnO значительно уменьшается благодаря двумерной структуре $ZnO/ZnO^{1-x}/O^-$, в которой экситон безызлучательно распадается на пару долгоживущих (до 6×10^3 сек) электронных и дырочных активных центров. На этих центрах этапы реакции могут происходить многократно — эффект «памяти» на освещение. Эффект «памяти» при облучении светом с $\lambda = 365$ нм значительно слабее из-за малого времени жизни центров.

3.4 Механизм реакции $NO + CO + hv \rightarrow CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$ активируемой на ZnO_{1-x}

Полученные кинетические данные согласуются с ранее предложенным двухэтапным механизмом окислительно-восстановительной реакции В.1 [30]. Первый этап, восстановление NO до N_2O , описывается реакцией:



N_2O является промежуточным продуктом, на что указывает специфическая форма его кинетической кривой, проходящей через максимум.

На втором этапе N_2O восстанавливается до N_2 :

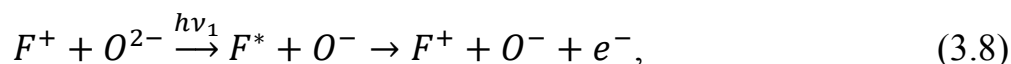


Из результатов приведенного разложения (рисунок 3.7) видно, что основной вклад в поглощение вносят полосы, соответствующие вакансиям V_o^+ (F^+ -центр), V_{Zn}^- (V^- – центр) и V_o^0 (F -центр). Для описания кинетики ФА NO с формированием различных адсорбированных форм можно предложить следующую цепочку реакций.

На коротковолновом краю кривой эффективности образуются электронно-дырочные пары:

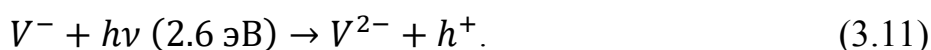
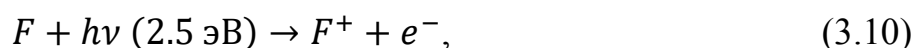


В полосе 404 нм возможен процесс [178]:

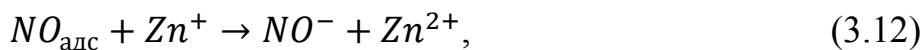


где F^* — возбужденное состояние F центра.

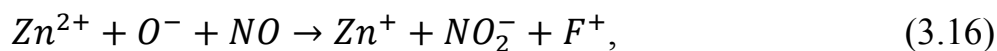
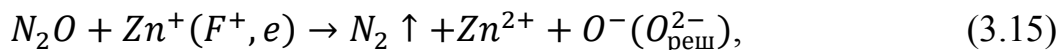
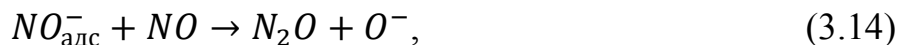
В длинноволновой полосе (2.5 эВ – 2.6 эВ) происходит фотогенерация электрона и дырки:



Далее следуют реакции NO с фотогенерированными носителями:

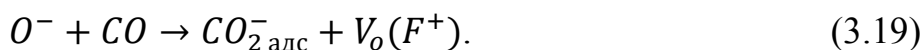


Вторичные реакции в адсорбированной фазе:

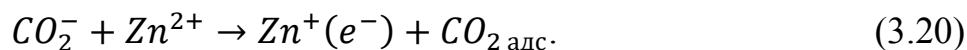


Как видим, в процессах 3.7–3.10 генерируются электронно-донорные центры, дающие формы NO^- , NO_2^- , NO_3^- . Кроме того, при напуске NO образуются слабо связанные нитрозильные комплексы $Zn - NO$, дающие в ИК спектре полосы 1915 см^{-1} и 1900 см^{-1} . Эти полосы удаляются откачкой при комнатной температуре.

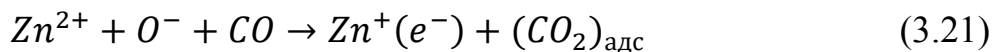
Образование CO_2^- и CO_3^- на поверхности ZnO при облучении можно представить взаимодействием CO с дырочными центрами O^- , в том числе образовавшимися в результате реакции 3.14:



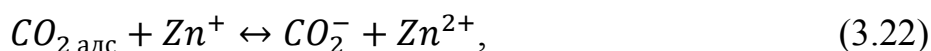
Возможна перезарядка CO_2^- с образованием электронного центра:



Сам процесс можно описать упрощенной реакцией на основе реакций 3.17, 3.19:

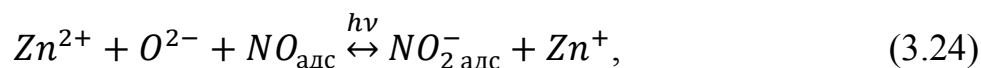


В свою очередь, $CO_{2 \text{ адс}}$ может формировать карбоксилатный CO_2^- комплекс, взаимодействуя с Zn^+ , или карбонатный комплекс CO_3^- [148, 149], при взаимодействии с дырочным центром:



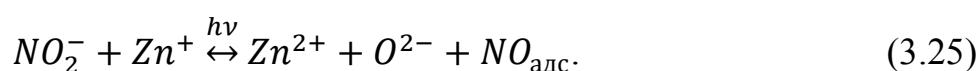
Приведенные структуры оксидов углерода прочно связаны с поверхностью и удаляются лишь при нагреве до 750 – 800 К. Вместе с тем, ТД спектры демонстрируют на освещаемой поверхности слабосвязанные карбонильные группы $Zn^+ - CO$, удаляемые откачкой при комнатной температуре. Именно эти структуры вступают в реакцию на первом этапе.

Однако засветка приводит к незначительной дополнительной фотоадсорбции CO , как было обнаружено из ТД спектров (рисунок 3.12), из чего следует вывод, что количество $(CO_2)_{\text{адс}}$ увеличивается в результате засветки ZnO в смеси $NO + CO$ в основном на дырочных центрах из реакции 3.14, и в результате восстановления $NO_2^-_{\text{адс}}$:

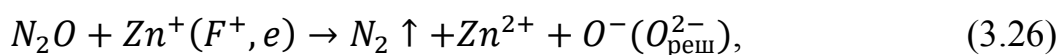


Стадии второго этапа также требуют фотоактивации, каналы которой рассмотрены выше. Взаимодействие CO с дырочным центром O^- ведет к образованию F^- или F^+ -центра (вакансии V_O), с локализацией электрона на катионе или F^- -центре.

NO_2^- при взаимодействии с Zn^+ , переходит в слабосвязанное состояние $NO_{\text{адс}}$:



N_2O формируется при взаимодействии NO^- и $NO_{\text{адс}}$ (3.14) через образование димера $N_2O_2^-$. В свою очередь N_2O восстанавливается до молекулярного азота при диссоциативном захвате электрона по схеме:



с формированием лабильного O^- на поверхности, или с заполнением вакансии:



Суммарный процесс замкнутого цикла, включающего первый и второй этапы, записывается как: $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + \frac{1}{2}N_2 \uparrow$.

Реакции 3.7–3.28 исчерпывающе описывают селективное восстановление NO в присутствии CO до молекулярного азота с параллельным окислением CO до CO_2 на поверхности ZnO при фотоактивации реакции В.1 в УФ-видимой областях. Фотоадсорбированные формы NO^- , NO_2^- , $NO - Zn^{2+}$ практически полностью восстанавливаются до N_2 при дополнительном облучении, о чем свидетельствует материальный баланс по азоту в газовой фазе.

Перечисленные реакции могут быть наглядно визуализированы при помощи реакционного цикла (рисунок 3.19):

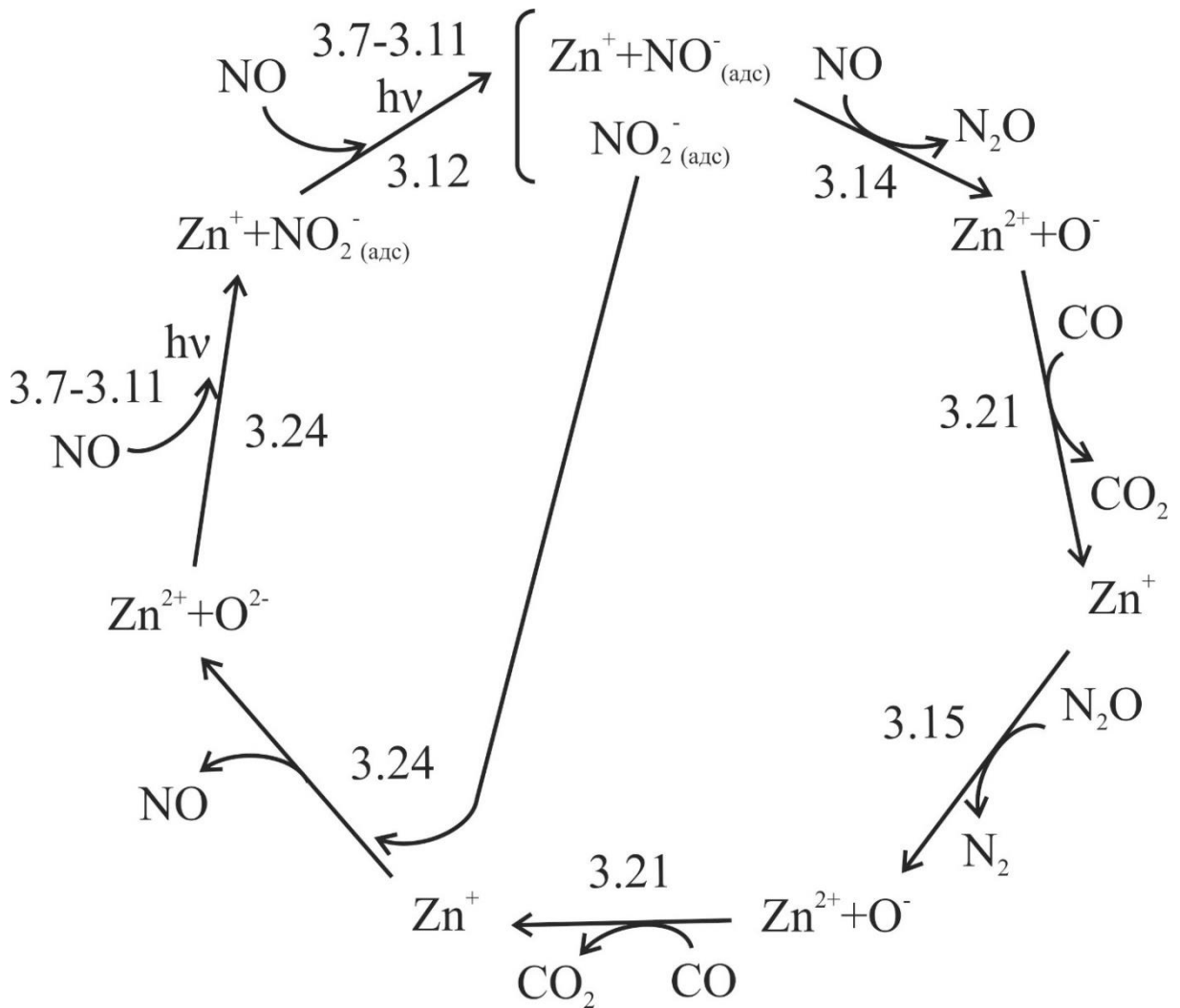


Рисунок 3.19. Цикл фотокаталитической реакции В.1.

Также важно отметить, что квантовый выход по выделению N_2 в видимой области вплоть до 530 нм выше, чем в УФ области. Это объясняется двумя обстоятельствами. Во-первых, концентрация собственных поверхностных дефектов в ZnO_{1-x} , поглощающих в видимой области, не превосходит $\approx 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Это обеспечивает высокую прозрачность кристаллитов в видимой области и, как следствие, увеличение на несколько порядков засвеченной поверхности по сравнению с засветкой в УФ области. Во-вторых, если время жизни фотогенерированной пары e^-/h^+ до рекомбинации оценивается в 10^{-9} секунд, то время жизни фотоактивированных дефектов может достигать 10^3 секунд. Именно совокупность этих факторов обеспечивает высокую величину квантового выхода.

3.5 Выводы к главе

Впервые экологически важная окислительно-восстановительная $NO + CO \xrightarrow{h\nu} N_2 \uparrow + CO_{2 \text{ адс}}$ обнаружена и исследована на самосенсибилизированном оксиде цинка ZnO_{1-x} при освещении в УФ-видимой областях спектра. Квантовый выход реакции по выделению N_2 максимален в видимой области, спектр действия простирается до $\lambda \geq 530 \text{ нм}$ и типичен для широкозонного оксида, самосенсибилизированного собственными дефектами типа анионных вакансий V_O^+ , V_O^0 (F^+ , F -центров), Zn^+ и отрицательно заряженных катионных вакансий V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} (V^- , V^{2-} -центров). Более высокий, чем в УФ области, квантовый выход реакции в видимой области, несмотря на низкую поверхностную концентрацию активных центров объясняется большей, чем при УФ засветке освещаемой поверхностью и длительным, до 10^3 секунд, временем жизни фотоактивированных центров.

Реакция В.1 протекает в два этапа. Первый этап характеризуется ФА исходных продуктов с образованием $CO_{2 \text{ адс}}$ и восстановлением NO до N_2O :



После завершения ФА NO начинается второй этап — восстановление промежуточного продукта N_2O до N_2 :



Конечный продукт CO_2 остается в адсорбированном состоянии и может быть выделен термически в стехиометрическом соотношении.

На основании ТД спектров и литературных данных по ИК-Фурье спектрам предложены структуры промежуточных адсорбционных комплексов.

Особенности кинетики фото-активированной реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} 1/2N_2 \uparrow + CO_{2\text{ адс}}$ на ZnO_{1-x} в основных чертах повторяют полученные ранее для диоксида титана марки Degussa [30], однако величина квантового выхода и спектр действия превосходят эти параметры для TiO_2 (Degussa).

Впервые использован экситонный канал активации экологически важной фотокаталитической реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2 + 1/2N_2$ на ZnO . Эффективность канала экситонного возбуждения была показана ранее в работе [162] на примере модельной окислительно-восстановительной реакции фотоизотопного обмена. Однако реакция ФИО протекает в бинарной системе $ZnO-O_2$ и остается вопрос — сохранится ли активность фотокатализатора в атмосфере реальной реакционной смеси? Проведенные в данной работе эксперименты дали положительный ответ на этот вопрос. Это позволяет рекомендовать систему $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ для очистки воздушной среды в замкнутых помещениях с использованием для активации фотокатализатора высокоэффективных резонансных светодиодных источников света (LED), излучающих в экситонной области ZnO .

Для модельной окислительно-восстановительной реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2 + 1/2N_2$ ($\lambda = 382$ нм) полученные величины квантового выхода Y (количество актов на поглощенный квант) и эффективности E (количество актов

на падающий квант) при экситонном возбуждении на $\lambda = 382$ нм в 5–7 раз больше, чем при возбуждении в области межзонного поглощения на $\lambda = 365$ нм.

Детально изучен механизм экологически важной фотокаталитической реакции $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2 + 1/2N_2$ на ZnO , в продолжении работы [163].

Заключение

По результатам исследования взаимодействия CO , NO и смеси $NO + CO$ с поверхностью ZnO , предварительно окисленного при 823 К, в темноте и при фотоактивации облучением в УФ-видимой области установлено:

- 1) Контакт CO с образцом ZnO при комнатной температуре сопровождается быстрой адсорбцией CO , являющейся обратимой. Покрытие CO при начальном давлении в реакторе $P_0 = 0.07$ Торр не превышает 10^{-4} монослоя. Облучение ZnO в CO приводит к незначительной дополнительной адсорбции CO . Согласно МС данным CO_2 не выделяется в газовую фазу ни в ходе темновой адсорбции, ни при облучении в CO . В последующем ТД спектре наблюдаются низкотемпературный пик CO ($E_{\text{дес}} \approx 1$ эВ, $T = 390$ К) и высокотемпературный пик прочно связанных структур CO_2 ($E_{\text{дес}} \approx 2$ эВ, $T = 740$ К). Облучение ZnO в CO сопровождается образованием CO_2 , то есть окислением CO с вовлечением структурного кислорода поверхности ZnO .
- 2) NO обратимо адсорбируется на неосвещенном образце ZnO . При $T = 300$ К и $P_0(NO) = 0.013$ Торр, покрытие составляет $\approx 0.8 \times 10^{-5}$ монослоя. В последующем ТД спектре проявляется низкотемпературная форма NO ($E_{\text{дес}} = 1.07$ эВ, $T = 400$ К).

Облучение в NO вызывает интенсивную фотоадсорбцию NO и выделение N_2O в газовую фазу, N_2 при этом не выделяется. В ТД спектрах выявлены три типа адсорбированных форм, имеющие максимумы десорбции при $T_1 \approx 400$ К ($E_{\text{дес}} = 1.07$ эВ), $T_2 \approx 650$ К ($E_{\text{дес}} = 1.79$ эВ) и $T_3 \approx 760$ К ($E_{\text{дес}} = 2.08$ эВ). В первых двух пиках десорбируется NO , а третий пик NO (760 К) сопровождается идентичным по форме и положению максимума пиком молекулярного кислорода, что может быть приписано диссоциативной десорбции нитритов NO_2 или нитратов NO_3 .

- 3) Напуск смеси $NO + CO$ на образец приводит к быстрой адсорбции CO и NO , с выделением в газовую фазу N_2O . Увеличение давления CO в смеси с NO

значительно ускоряет адсорбцию NO , так как адсорбция CO приводит к восстановлению ZnO , что подтверждается, в частности, ускорением образования N_2O . Последующий ТД спектр показал десорбцию CO_2 с максимумом пика при 771 К, CO при 367 К, NO с максимумами около 378 К, 690 К, 730 К.

Облучение УФ или видимым светом ZnO в смеси $NO + CO$ приводит к резкому падению давления NO с выделением в газовую фазу N_2O , который далее восстанавливается до N_2 . Реакция протекает в два этапа. Первый этап включает фотостимулированную адсорбцию NO и формирование промежуточных продуктов (N_2O в газовой фазе и ряд комплексов NO_x , адсорбированных на поверхности ZnO). Второй этап начинается только после завершения ФА NO и включает расход адсорбированных форм NO на производство N_2O с параллельным восстановлением последнего до N_2 . Вторым конечным продуктом реакции — CO_2 — накапливается в адсорбированном сильно связанном состоянии ($E_{\text{дес}} = 2.1$ эВ) и выделяется в ходе прогрева при температурах 500 – 800 К.

Характер протекания реакции и состав формирующихся продуктов на поверхности и в газовой фазе не зависят от спектрального состава света, который влияет лишь на скорость протекания реакции (или ее отдельных стадий). Предложен механизм отдельных стадий реакции с участием исходных реагентов и промежуточных продуктов, в котором адсорбция NO и последующие трансформации его производных происходят с участием фотоактивированных центров электронодонорного типа: V_o^+ (F^+ -центр), V_{Zn}^- (Zn^+) и V_o^0 (F -центр), а реакции окисления CO с центрами электроноакцепторного типа (дырочные центры): O^- .

Суммарный процесс замкнутого цикла, включающего первый и второй этапы, записывается как: $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\text{ адс}} + 1/2N_2 \uparrow$.

4) По результатам измерения спектральных характеристик фотоадсорбции NO , установлено, что величина квантового выхода имеет максимумы при $h\nu = 3.07$ эВ ($\lambda = 404$ нм) и $h\nu = 2.6$ эВ ($\lambda = 480$ нм). Первый пик совпадает с поглощением F^+ -центра, пики 2.6 эВ и 2.5 эВ отнесены соответственно к вакансии Zn , захватившей одну дырку V_{Zn}^- (V -центр), и к F -центрам. Эти пики дают основной вклад в наблюдаемый эффект фотоадсорбции NO . Незначительный вклад в суммарный эффект дают также междуузельные ионы кислорода O_i^- , вакансии цинка, захватившие две дырки V_{Zn}^{2-} (V^0 -центры). Сумма указанных полос позволяет аппроксимировать спектральную зависимость фотоадсорбции NO с точностью $\sim 97\%$.

Спектральная зависимость квантового выхода N_2 в реакции В.1 на ZnO показала максимумы 404 нм и 490 нм, что повторяет максимумы квантового выхода ФА чистого NO . Поскольку выделение N_2 начинается только после завершения ФА NO , то это означает, что захват электрона с электронно-донорных центров (V_o^+ (F^+ -центр), V_{Zn}^- (Zn^+) и V_o^0 (F -центр)) молекулой NO более эффективен, чем диссоциативный захват его молекулой N_2O . Величина квантового выхода N_2 в видимой области вплоть до 530 нм выше, чем в УФ.

5) Исследование реакции В.1 на структуре $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$, сформированной по процедуре, описанной в [161], при облучении в области собственного поглощения вне полосы экситонного поглощения ($\lambda = 365$ нм) и в максимуме экситонной полосы ($\lambda = 382$ нм) показало, что эффективность и квантовый выход азота в 5–7 раз больше при облучении $\lambda = 382$ нм, чем при облучении $\lambda = 365$ нм. Поведение согласуется с гипотезой, предложенной в [159, 161], что в такой 2D-структуре экситон распадается на пару долгоживущих (до 8×10^3 с) электронно-донорных и дырочных центров, на которых могут происходить окислительно-восстановительные реакции.

Основные результаты, представленные в диссертации, опубликованы в работах [163, 179] и доложены на 4 российских и международных конференциях и симпозиумах.

Автор выражает искреннюю благодарность научным руководителям – профессору Лисаченко Андрею Андреевичу, Басову Льву Леонидовичу и доц. Михайлову Руслану Вячеславовичу за неоценимую помощь в обучении и проведении научно-исследовательской работы. Также автор выражает благодарность коллегам из СПбГУ – Титову В.В., Зайцеву Н.А., Никитину К.В., Баринову Д.С., Шайтанову Л.Л., Петровой А.О., Крюковой О.Н. за поддержку и помощь в получении результатов. Данная работа выполнена при поддержке фонда РФФИ в рамках гранта №18-03-00754.

Список сокращений и терминов

ФА — фотоадсорбция

УФ — ультрафиолет

ЭПР — электронный парамагнитный резонанс

ТПД — термопрограммируемая десорбция

МС — масс-спектрометрия

ТДС — термодесорбционная спектроскопия

ALD — atomic layer decomposition

ТД спектр — термодесорбционный спектр

ФЛ — фотолюминесценция

УФ ФЭС — ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия

ФИО кислорода — фотоизотопный обмен кислорода

ДРЛ — дифракция рентгеновских лучей

ВЕТ — Brunauer–Emmett–Teller

СДО — спектроскопия диффузного отражения

ДУС — дифференциальная ультразвуковая спектроскопия

СЭМ — сканирующая электронная микроскопия

ИИ — источник ионов

ИК излучение — инфракрасное излучение

РЦ — ресурсный центр

$+h\nu$, $-h\nu$ — на рисунках обозначают моменты начала и окончания, соответственно, облучения образца.

Список литературы

1. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.* 2005, 98, 041301, DOI: 10.1063/1.1992666.
2. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.C., Capper P., Kasap S., Willoughby A. *Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications* // JohnWiley & Sons. 2011.
3. Chong-Chen Wang, Jian-Rong Li, Xiu-Liang Lu, Yan-Qiu Zhang, Guangsheng Guo. Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks // *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 2831, DOI: 10.1039/c4ee01299b.
4. Hernández-Alonso M.D., Fresno F., Suárez S., Coronado J.M. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities // *Energy and Environmental Science.* 2009, 2, 12, 1231–1257, DOI: 10.1039/b907933e.
5. Kumar S. Girish, Koteswara Rao K. S. R. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surfacebulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications // *RSC Adv.* 2015, 5, 3306, DOI: 10.1039/c4ra13299h.
6. Li Q., Mahendra S., Lyon D.Y., Li, D., Alvarez, P.J.J. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications // *Water Research.* 2008, 42, 18, 4591–4602, DOI: 10.1016/j.watres.2008.08.015.
7. Lee K.M., Lai C.W., Ngai K.S., Juan J.C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review // *Water Research.* 2015, DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.045.
8. Law M., Greene L.E., Johnson J.C. Nanowire dye-sensitized solar cells // *Nature Materials.* 2005, 4, 6, 455–459, DOI:10.1038/nmat1387.
9. Rehman S., Ullah R., Butt A.M., Gohar N.D. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active // *Journal of Hazardous Materials.* 2009, 170, 560–569, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.064.
10. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review // *Materials.* 2014, 7, 2833–2881; DOI:10.3390/ma7042833.
11. Yajun Wang, Qisheng Wang, Xueying Zhan. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review // *Nanoscale.* 2013, 5, 8326, DOI: 10.1039/c3nr01577g.
12. Drozd V.E., Titov V.V., Kasatkin I.A., Basov L.L., Lisachenko A.A., Stroyuk O.L., Kuchmiy S.Y. Structure, optical properties and visible-light-induced photochemical activity of nanocrystalline ZnO films deposited by atomic layer deposition onto Si (100) // *Thin Solid Films.* 2014, 573, 128–133, DOI: 10.1016/j.tsf.2014.11.023.
13. Xianjun Lang, Xiaodong Chen, Jincai Zhao. Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations // *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 473, DOI: 10.1039/c3cs60188a.

14. Yuanhui Zheng, Lirong Zheng, Yingying Zhan, Xingyi Lin, Qi Zheng, Kemei Wei. Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photocatalysis // *Inorg. Chem.* 2007, 46, 6980–6986, DOI: 10.1021/ic700688f.
15. Meng Y., Lin Yu., Yang J. Synthesis of rod-cluster ZnO nanostructures and their application to dye-sensitized solar cells // *Appl. Surface Science.* 2013, 268, 561–565, DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.171.
16. McLaren A., Valdes-Solis T., Li G., and Tsang S.C. Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity // *J. AM. CHEM. SOC.* 2009, 131, 12540–12541, DOI: 10.1021/ja9052703.
17. Dodd A., McKinley A., Tsuzuki T., Saunders M. Mater. Tailoring the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide by transition metal oxide doping // *Chem. Phys.* 2009, 114, 382–386, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.041>.
18. Li G. R., Hu T., Pan G. L., Yan T. Y., Gao X. P., Zhu H. Y. Morphology– function relationship of ZnO: polar planes, oxygen vacancies, and activity// *J. Phys. Chem. C.* 2008, 112, 11859–11864, DOI:10.1021/jp8038626.
19. Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H. Q., Wu Y. Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. D. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers // *Science.* 2001, 292, 1987–1989, DOI: 10.1126/science.1060367.
20. Keis K., Vayssieres L., Lindquist S. E., Hagfeldt A. Nanostructured ZnO electrodes for photovoltaic applications // *Nanostructured Materials.* 1999, 12, 1–4, 487–490, DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00165-8.
21. Goldberger J., Sirbully D. J., Law M., Yang. ZnO Nanowire Transistors // *P. J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 1, 9–14, DOI: 10.1021/jp0452599.
22. Kind H., Yan H. Q., Messer B., Law M., Yang P. D. Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches // *Advanced Materials.* 2002, 14, 158–160, DOI: 10.1002/1521-40952002, 14, 158.
23. Wan Q., Li Q. H., Chen Y. J., Wang T. H., He X. L., Li J. P., Lin C. L. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors // *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 3654–3656, DOI: 10.1063/1.1738932.
24. Wang Z. L., Song J. H. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays // *Science.* 2006, 312, 242–246, DOI: 10.1126/science.1124005.
25. Lizama, C., Freer, J., Baeza, J. and Mansilla, H.D. Optimized Photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO Suspensions // *Catalysis Today.* 2002, 76, 235-246, DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00222-5.
26. S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy and V. Murugesan. Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂ // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2003, 77, 1, pp. 65–82, DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00255-6.
27. Теренин А.Н. Избранные труды. В 3-х томах // Теренин А.Н. – Л.: Изд-во «Наука», Ленингр.отд. – 1974 г.

28. Басов, Л.Л., Котельников, В.А., Лисаченко, А.А., Рапопорт, В.Л., Солоницын, Ю.П. Фотосорбция простых газов и фотодиссоциация адсорбированных молекул на оксидных адсорбентах // Сборник «Успехи фотоники». 1969, Вып. 1, Л.: Изд-во Ленингр. Университета, 78–111.
29. Lisachenko, A.A., Chihachev, K.S., Zakharov, M.N., Basov, L.L., Shelimov, B.N., Subbotina, I.R., Che, M., Coluccia, S. Kinetic investigation of the photocatalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide at low pressure on silica-supported molybdenum oxide // *Topics in Catalysis*. 2002, 20, 119–128, DOI: 10.1023/A:1016311718237.
30. Lisachenko A.A., Mikhaylov R.V., Basov L.L., Shelimov B.N., Che M. Photocatalytic reduction of NO by CO on titanium dioxide under visible light irradiation // *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 14440–14447, DOI: 10.1021/jp72158c.
31. Lisachenko, A.A., Mikhaylov, R.V., Glazkova, N.I., Nikitin, K.V. Investigation of the features of the reaction $\text{CO} + \text{NO} + \text{h}\nu \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$ on TiO_2 Hombifine N under visible light irradiation // *Book of Proceedings. 7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications - SPEA7 (17-20th June 2012 Porto, Portugal)*, 674–676.
32. Lisachenko A.A., Basov L.L. Point defects of F-type as centers of self-sensitization of ZnO in visible region // *25th International Conference on Defects in Semiconductors, St Petersburg, Russia, July 20–24, Book of Abstracts, 2009*, 363.
33. Janotti A., Van de Walle C.G. Native point defects in ZnO // *Phys. Rev. B* 2007, 76, 165202, 1–22, DOI: 10.1103/PhysRevB.76.165202.
34. Lisachenko A.A. Electron and molecular processes on the surface of wide-bandgap oxides induced by photo-excitation of point defects // *Physica B: Condensed Matter*. 2009, 404, 4842–4845, DOI: 10.1016/j.physb.2009.08.169.
35. Lisachenko A.A., Kuznetsov V.N., Zakharov M.N., Mikhailov R.V. The interaction of O_2 , NO, and N_2O with surface defects of dispersed titanium dioxide // *Kinetics and catalysis*. 2004, 45, 2, 189–197, DOI: 10.1023/B: KICA.0000023790.87804.cc.
36. Mikhaylov R.V., Lisachenko A.A., Titov V.V. Investigation of Photostimulated Oxygen Isotope Exchange on TiO_2 Degussa P25 Surface upon UV–Vis Irradiation // *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 44, 23332–23341, DOI: 10.1021/jp305652p.
37. Mikhaylov R.V., Lisachenko A.A., Shelimov B.N., Kazansky V.B. FTIR and TPD analysis of surface species on a TiO_2 photocatalyst exposed to NO, CO, and NO-CO mixtures: effect of UV-Vis light irradiation // *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 20381–20387, DOI: 10.1021/jp906176c.
38. An'chkov D. G., Davydov S. Yu. Effect of adsorption on the surface mobility of charge carriers in a semiconductor substrate // *Physics of the Solid State*. 2011, 53, 4, 878–882, DOI: 10.1134/S1063783411040020.
39. Wang Z. L. Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: A New Nanomaterial Family for Nanotechnology // *ACS Nano*. 2008, 2, 10, 1987–1992, 10.1021/nm800631r.
40. Bates C. H., White W. B., Roy R. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide // *Science*. 1962, 137, 3534, 993, DOI: 10.1126/science.137.3534.993.

41. Look D.C., Clafin B. P-type doping and devices based on ZnO // *Physica status solidi B* 2004, 241, 3, 624–630, DOI: 10.1002/pssb.200304271
42. Banerjee D., Lao J.Y., Wang D.Z., Huang J.Y., Ren Z.F., Steeves D., Kimball B., Sennett M. Large-quantity free-standing ZnO nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 2061–2063, DOI: 10.1063/1.1609036.
43. Hahn Y.B. Zinc oxide nanostructures and their applications // *Korean J. Chem. Eng.* 2011, 28, 1797–1813, DOI: 10.1007/s11814-011-0213-3.
44. Frade T., Melo Jorge M.E., Gomes A. One-dimensional ZnO nanostructured films: Effect of oxide nanoparticles // *Materials Letters*. 2012, 82, 13–15, DOI: 10.1016/j.matlet.2012.05.028.
45. Wahab R., Ansari S.G., Kim Y.S., Seo H.K., Shin H.S. Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method // *Applied Surface Science*. 2007, 253, 7622–7626, DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.03.060.
46. Kong X., Ding Y., Yang R., Wang Z.L. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar-nanobelts // *Science*. 2004, 303, 1348–1351, DOI: 10.1126/science.1092356.
47. Pan Z.W., Dai Z.R., Wang Z.L. Nanobelts of semiconducting oxides // *Science*. 2001, 291, 1947–1949, DOI: 10.1126/science.1058120.
48. Wu J.J., Liu S.C., Wu C.T., Chen K.H., Chenm L.C. Heterostructures of ZnO–Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes // *Applied Physics Letters*. 2002, 81, 1312–1314, DOI: 10.1063/1.1499512.
49. Chen W.J., Liu W.L., Hsieh S.H., Tsai T.K. Preparation of nanosized ZnO using α brass // *Applied Surface Science*. 2007, 253, 6749–6753, DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.01.091.
50. Liu J.; Huang X.; Duan J.; Ai H.; Tu P. A low-temperature synthesis of multiwhisker-based zinc oxide micron crystals // *Materials Letters*. 2005, 59, 3710–3714, DOI: 10.1016/j.matlet.2005.06.043.
51. Huang Y., He J., Zhang Y., Dai Y., Gu Y., Wang S., Zhou C. Morphology, structures and properties of ZnO nanobelts fabricated by Zn-powder evaporation without catalyst at lower temperature // *Journal of Materials Science*. 2006, 41, 3057–3062, DOI: 10.1007/s10853-006-6978-9.
52. Nikoobakht B., Wang X., Herzing A., Shi J. Scalable synthesis and device integration of self-registered one-dimensional zinc oxide nanostructures and related materials // *Chemical Society Review*. 2013, 42, 342–365, DOI: 10.1039/C2CS35164A.
53. Tien L.C., Pearton S.J., Norton D.P., Ren F. Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition // *Journal of Materials Science*. 2008, 43, 6925–6932, DOI: 10.1007/s10853-008-2988-0.
54. Cui J. Zinc oxide nanowires // *Materials Characterization*. 2012, 64, 43–52, DOI: 10.1016/j.matchar.2011.11.017.
55. Chiu W.S., Khiew P.S., Clokea M., Isaa D., Tana T.K., Radimanb S., Abd-Shukorb R., Abd-Hamid M.A., Huangc N.M., Limd H.N. et al. Photocatalytic study of two-

- dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue // *Chemical Engineering Journal*. 2010, 158, 345–352, DOI: 10.1016/j.cej.2010.01.052.
56. Jose-Yacaman M., Gutierrez-Wing C., Miki M., Yang D.Q., Piyakis K.N., Sacher E. Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, 9703–9711, DOI: 10.1021/jp0509459.
 57. Polshettiwar V., Baruwati B., Varma R.S. Self-assembly of metal oxides into three-dimensional nanostructures: Synthesis and application in catalysis // *ACS Nano*. 2009, 3, 728–736, DOI:10.1021/nn800903p.
 58. Xie Q., Dai Z., Liang J., Xu L., Yu W., Qian Y. Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties // *Solid State Communications*. 2005, 136, 304–307, 10.1016/j.ssc.2005.07.023.
 59. Liu J., Huang X., Li Y., Sulieman K.M., Sun F., He X. Selective growth and properties of zinc oxide nanostructures // *Scripta Materialia*. 2006, 55, 795–798, 10.1016/j.scriptamat.2006.07.010.
 60. Bitenc M., Orel Z.C. Synthesis and characterization of crystalline hexagonal bipods of zinc oxide // *Materials Research Bulletin*. 2009, 44, 381–387, DOI: 10.1016/j.materresbull.2008.05.005.
 61. Langer D. W., Vesely C. J. Electronic Core Levels of Zinc Chalcogenides // *Physical Review B*. 1970, 2, 12, 4885–4892, DOI: 10.1103/PhysRevB.2.4885.
 62. Dong C. L., Persson C., Vayssieres L. et al. Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation // *Physical Review B*. 2004, 70, 19, 195325, 10.1103/PhysRevB.70.195325.
 63. Preston A. R. H., Ruck B. J., Piper L. F. J. Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy // *Physical Review B*. 2008, 78, 15, 155114, DOI: 10.1103/PhysRevB.78.155114.
 64. King P. D. C., Veal T. D., Schleife A. et al. Valence-band electronic structure of CdO, ZnO, and MgO from x-ray photoemission spectroscopy and quasi-particle-corrected density-functional theory calculations // *Physical Review B*. 2009, 79, 20, 205205, DOI: 10.1103/PhysRevB.79.205205.
 65. Duke C. B., Lubinsky A. R., Chang S. C. et al. Low-energy-electron-diffraction analysis of the atomic geometry of ZnO ($10\bar{1}0$) // *Physical Review B*. 1977, 15, 10, 4865–4873, DOI: 10.1103/PhysRevB.15.4865.
 66. Ozawa K., Sawada K., Shirotori Y. et al. Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the anion-derived dangling-bond band on ZnO ($10\bar{1}0$) // *Physical Review B*. 2003, 68, 12, 125417, DOI: 10.1103/PhysRevB.68.125417.
 67. Girard R. T., Tjernberg O., Ghiana G. et al. Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy // *Surface Science*. 1997, 373, 2–3, 409–417, DOI: 10.1016/s0039-6028(96)01181-8.
 68. Wolfgang H. Hirschwald. Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor // *Acc. Chem. Res*. 1985, 18, 8, 228–234, DOI: 10.1021/ar00116a001.

69. Ezema F.I., Nwankwo U. O. A. Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of zinc oxide (ZnO) nanocrystals prepared by sol gel // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2010, 5, 4, 981–988.
70. Schleife A., Funch F., Pollmann J. First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs // *Physical Review B*. 2006, 73, 24, 245212–245226, DOI: 10.1103/PhysRevB.73.245212.
71. Jaffe J. E., Snyder J. A., Lin Z. et al. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO // *Physical Review B*. 2000, 62, 3, 1660–1665, DOI: 10.1103/PhysRevB.62.1660.
72. Hill N. A., Waghmare U. First-principles study of strain-electronic interplay in ZnO: Stress and temperature dependence of the piezoelectric constants // *Physical Review B*. 2000, 62, 13, 8802–8810, DOI: 10.1103/PhysRevB.62.8802.
73. Wang Y. R., Duke C. B. Surface reconstructions of ZnO cleavage faces // *Surface Science*. 1987, 192, 2, 309–322, DOI: 10.1016/S0039-6028(87)81126-3.
74. Schröer P., Kruger P., Pollmann J. Self-consistent electronic-structure calculations of the (101⁻0) surfaces of the wurtzite compounds ZnO and CdS // *Physical Review B*. 1994, 49, 24, 17092–17101, DOI: 10.1103/PhysRevB.49.17092.
75. Hagemark K.I., Toren P.E. Determination of Excess Zn in ZnO. The Phase Boundary Zn-Zn_{1+x}O // *Journal of The Electrochemical Society*. 1975, 122, 7, 992–994, DOI: 10.1149/1.2134384.
76. Ziegler E., Heinrich A., Oppermann H., Stöver G. Electrical properties and nonstoichiometry in ZnO single crystals // *Physica status solidi (a)*. 1981, 66, 635-648, DOI: 10.1002/pssa.2210660228.
77. Blashkov I.V., Basov L.L., Lisachenko A.A. XII Europ. Congr. on Catalysis: "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources", 2015, book of abstr., 138.
78. Blashkov I.V., Basov L.L., Lisachenko A.A. 4-th Intern. Symp. «Molecular Photonics» dedicated to academician A.N. Terenin, St. Petersburg, 2016, book of abstr., 66.
79. Morazzoni F., Scotti R., Volontè S. Electron paramagnetic resonance investigation of paramagnetic point defects in ZnO and ZnO-supported ruthenium // *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions*. 1990, 86, 1587–1591, DOI: 10.1039/FT9908601587.
80. Runge F., Göpel W. Comparative Study on the Reactivity of Polycrystalline and Single Crystal ZnO Surfaces: O₂ and CO₂ Interaction // *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* 1980, 123, 173–192, DOI: 10.1524/zpch.1980.123.2.173.
81. Sancier K.M. ESR investigation of photodamage to zinc oxide powders // *Surface Science*. 1970, 21, 1–11, DOI: 10.1016/0039-6028(70)90059-2.
82. Солоницын Ю. П. Фотосорбция кислорода на окиси цинка. Спектральная и температурная зависимости скорости фотосорбции // *Журн. Физ. Хим.* 1962, 4, 863–864.
83. Drouilly C., Krafft J.-M., Averseng F., Casale S., Bazer-Bachi D., Chizallet C., Lecocq V., Vezin H., Lauron-Pernot H., Costentin G. ZnO Oxygen Vacancies Formation and

- Filling Followed by in Situ Photoluminescence and in Situ EPR // *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 21297–21307, DOI: 10.1021/jp307693y.
84. Morazzoni F., Scotti R., Di Nola P., Milani C., Narducci D. Electron Paramagnetic Resonance Study of the Interaction of the ZnO Surface with Air and Air-Reducing Gas Mixtures // *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions*. 1992, 88, 1691–1694, DOI: 10.1039/FT9928801691.
 85. Kohan A.F., Morgan D., Van de Walle C.G. First-principles study of native point defects in ZnO // *Physical Review B*, 2000, 61, 15019–15027, DOI: 10.1103/PhysRevB.61.15019.
 86. Han J., Mantas P.Q., Senos A.M.R. Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, 22, 49–59, DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00241-2.
 87. Van de Walle C.G. Defect analysis and engineering in ZnO // *Physica B: Condensed Matter*. 2001, 308–310, 899–903, 10.1016/S0921-4526(01)00830-4.
 88. Cox S.F.J., Davis E.A., Cottrell S.P., King P.J.C., Lord J.S., Gil J.M., Alberto H.V., Vilão R.C., Duarte J.P., de Campos N.A., Weidinger A., Lichti R.L., Irvine S.J.C. Experimental Confirmation of the Predicted Shallow Donor Hydrogen State in Zinc Oxide // *Physical Review Letters*. 2001, 86, 2601–2604, DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.2601.
 89. Van de Walle C.G. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide // *Physical Review Letters*. 2000, 85, 1012–1015, 10.1103/PhysRevLett.85.1012.
 90. Oba F., Togo A., Tanaka I., Paier J., Kresse G. Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study // *Physical Review B* 2008, 77, 245202, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.245202.
 91. Lima S.A.M., Sigoli F.A., Jafellicci Jr. M., Davolos M.R. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide // *International Journal of Inorganic Materials*. 2001, 3 (7), 749–754, DOI: 10.1016/S1466-6049(01)00055-1.
 92. Hu J., Pan B.C. Electronic structures of defects in ZnO: Hybrid density functional studies // *J. Chem. Phys.* 2008, 129 (15), 154706 (1–8), DOI: 10.1063/1.2993166.
 93. Erhart P., Albe K., Klein A. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects // *Physical Review B* 2006, 73 (20), 205203 (1–9), DOI: 10.1103/PhysRevB.73.205203.
 94. Djurisi A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications // *Progress in Quantum Electronics*. 2010, 34, 191–259, DOI: 10.1016/j.pquantelec.2010.04.001.
 95. Kim Y.S., Park C.H. Rich Variety of Defects in ZnO via an Attractive Interaction between O Vacancies and Zn Interstitials: Origin of n-Type Doping // *Physical Review Letters*. 2009, 102 (8), 086403 (1–4), DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.086403.
 96. Xu P.S., Sun Y.M., Shi C.S., Xu F.Q., Pan H.B. The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2003, 199, 286–290, 10.1016/S0168-583X(02)01425-8.

97. Srikant V., Clarke D. R. On the optical band gap of zinc oxide // *Journal of Applied Physics*. 1998, 83, 5447, DOI: 10.1063/1.367375.
98. Qiu R., Zhang D., Mo Y., Song L., Brewer E., Huang X., Xiong Y. Photocatalytic activity of polymer-modified ZnO under visible light irradiation // *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 156, 80–85, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.114.
99. Sato K., Bergqvist L., Kudrnovsky J., Dederichs P.H., Eriksson O., Turek I., Sanyal B., Bouzerar G., Katayama-Yoshida H., Dinh V.A., Fukushima T., Kizaki H., Zeller R. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors // *Reviews of Modern Physics*. 2010, 82, 1633, DOI: 10.1103/RevModPhys.82.1633.
100. Li D., Haneda H. Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003, 155, 171–178, DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00371-4.
101. Li D., Haneda H. Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe₂O₃-ZnO and WO₃-ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003, 160, 203–212, DOI: 10.1016/S1010-6030(03)00212-0.
102. Lin H.F., Liao S.C., Hung S.W., The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2005, 174, 82–87, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.02.015.
103. Kanade K.G., Kale B.B., Baeg J.O., Lee S.M., Lee C.W., Moon S.J., Chang H. Self-assembled aligned Cu doped ZnO nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation // *Materials Chemistry and Physics*. 2007, 102, 98–104, DOI: 10.1016/j.matchemphys.2006.11.012.
104. Wang Y.S., Thomas P.J., O'Brien P. Optical properties of ZnO nanocrystals doped with Cd, Mg, Mn, and Fe ions // *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 21412–21415, DOI: 10.1021/jp0654415.
105. Deka S., Joy P.A. Electronic structure and ferromagnetism of polycrystalline Zn_{1-x}Co_xO (0 ≤ x ≤ 0.15) // *Solid State Communications*. 2005, 134, 665–669, DOI: 10.1016/j.ssc.2005.03.013.
106. Fitzgerald C.B., Venkatesan M., Lunney J.G., Dorneles L.S., Coey J.M.D. Cobaltdoped ZnO — a room temperature dilute magnetic semiconductor // *Applied Surface Science*. 2005, 247, 493–496, DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.01.043.
107. Colis S., Bieber H., Bégin-Colin S., Schmerber G., Leuvrey C., Dinia A. Magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors prepared by low-temperature mechanosynthesis // *Chemical Physics Letters*. 2006, 422, 529–533, DOI: 10.1016/j.cplett.2006.02.109.
108. Naeem M., Hasanain S.K., Mumtaz A. Electrical transport and optical studies of ferromagnetic cobalt doped ZnO nanoparticles exhibiting a metal–insulator transition // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008, 20, 2, 7, DOI: 10.1088/0953-8984/20/02/025210.

109. Ekambaram S., Iikubo Y., Kudo A. Combustion synthesis and photocatalytic properties of transition metal-incorporated ZnO // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, 433, 237–240, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.045>.
110. Scarano D., Zecchina A., Spoto G. and Geohaldo F. CoO–ZnO solid solution as a model to investigate the CO–cation interaction: an FTIR and HRTEM study // *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions*. 1995, 91, 4445–4450, DOI: 10.1039/FT9959104445.
111. Shinde V.R., Gujar T.P., Lokhande C.D., Mane R.S., Han S.-H. Mn doped and undoped ZnO films: a comparative structural, optical and electrical properties study // *Materials Chemistry and Physics*. 2006, 96, 326–330, 10.1016/j.matchemphys.2005.07.045.
112. Ullah R., Dutta J. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese doped ZnO nanoparticles // *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 156, 194–200, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.033.
113. Srinivasana G., Kumar J. Effect of Mn doping on the microstructures and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films // *Journal of Crystal Growth*. 2008, 1841–1846, 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.056.
114. Xiao Q., Zhang J., Xiao C., Tan X. Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn_{1-x}Co_xO under visible light irradiation // *Materials Science and Engineering: B* 2007, 142, 21–25, 10.1016/j.mseb.2007.06.021.
115. Chang Y.H., Chiang M.Y., Chang J.H., Lin H.N. Enhanced visible light photocatalysis of cuprous oxide nanoparticle modified zinc oxide nanowires // *Materials Letters*. 2015, 138, 85–88, 10.1016/j.matlet.2014.09.098.
116. Lam S.M., Sin J.C., Abdullah A. Z., Mohamed A. R. Transition metal oxide loaded ZnO nanorods: preparation, characterization and their UV–vis photocatalytic activities // *Separation and Purification Technology*. 2014, 132, 378–387, 10.1016/j.seppur.2014.05.043.
117. Liu Y., Li G., Mi R., Deng C., Gao P. An environment-benign method for the synthesis of p-NiO/n-ZnO heterostructure with excellent performance for gas sensing and photocatalysis // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, 191, 537–544, 10.1016/j.snb.2013.10.068.
118. Borgohain C., Senapati K. K., Sarma K.C., Phukan P. A facile synthesis of nanocrystalline CoFe₂O₄ embedded one-dimensional ZnO hetero-structure and its use in photocatalysis // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012, 363–364, 495–500, DOI: 10.1016/j.molcata.2012.07.032.
119. Hakamada M., Yuasa M., Yoshida T., Hirashima F., Mabuchi M. Visible-light photocatalysis of ZnO deposited on nanoporous Au // *Applied Physics A* 2014, 114, 1061–1066.
120. Chiu H.M., Yang T.H., Hsueh Y.C., Perng T.P., Wu J.M. Fabrication and characterization of well-dispersed plasmonic Pt nanoparticles on Ga-doped ZnO nanopagodas array with enhanced photocatalytic activity // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 163, 156–166, DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.039.

121. Senthilraja A., Subash B., Krishnakumar B., Swaminathan M., Shanthi M. Novel Sr-Au-ZnO: Synthesis, characterization and photocatalytic activity // *Superlattices and Microstructures*. 2014, 75, 701–715, DOI: 10.1016/j.spmi.2014.09.001.
122. Huang Y.M., Ma Q.L., Zhai B.G. Core-shell Zn/ZnO structures with improved photocatalytic properties synthesized by aqueous solution method // *Functional Materials Letters*. 2013, 6, 6, 1350058, DOI: 10.1142/S1793604713500586.
123. Ma Q.L., Xiong R., Zhai B.G., Huang Y.M. Core-shelled Zn/ZnO microspheres synthesized by ultrasonic irradiation for photocatalytic applications // *Micro Nano Letters*. 2013, 8, 491–495, DOI: 10.1049/mnl.2013.0394.
124. Liu S., Sun H., Suvorova A., Wang S. One-pot hydrothermal synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites using Zn powders for enhanced photocatalysis // *Chemical Engineering Journal*. 2013, 229, 533–539, 10.1016/j.cej.2013.06.063.
125. Chen D., Wang D., Ge Q., Ping G., Fan M., Qin L., Bai L., Lv C., Shu K. Graphene-wrapped ZnO nanospheres as a photocatalyst for high performance photocatalysis // *Thin Solid Films*. 2015, 574, 1–9, DOI: 10.1016/j.tsf.2014.11.051.
126. Glebovskii A.A., Lisachenko A.A., Moiseenko I.F. Separation of oxygen adsorbed on ZnO according to their oxidizing power // *Kinetics and catalysis*. 1984, 25, 3, 696–701.
127. Fujita Yu., Kwan T., J. Res. Photoresponses for the oxygen adsorbed on zinc oxide powder // *Journal of the research institute for catalysis Hokkaido University*. 1959, 7, 24–41.
128. Солоницын Ю.П., В сборн. Элементарные фотопроцессы в молекулах, «Наука», 1966, 433.
129. Artamonov P.O., Kleimenov V.I., Lisachenko A.A. On the influence of oxygen photodesorption on the electrophysical and optical properties of ZnO // *Sov. J. Chem. Phys.* 1993, 10 (10), 2063–2072.
130. Nagarjunan T.S., Calvert J.G. The photooxidation of carbon monoxide on zinc oxide // *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 17.
131. Лисаченко А.А., Скорняков Ю.Ф. Фотодесорбция кислорода с окиси цинка в условиях сверхвысокого вакуума // *Поверхность. Физика, химия, механика*. 1982, 9, 54–59.
132. Лисаченко А.А., Моисеенко И.Ф., Глебовский А.А. Термодесорбция атомарного кислорода с окиси цинка // *Журнал технической физики*. 1981, том LI, 1721–1723.
133. Aprelev A.M., Artamonov P.O., Lisachenko A.A. Peculiarities of electronic and atomic processes during oxygen photodesorption from ZnO surface // *Phys. Low-Dim. Struct.* 1995, 1, 79–92.
134. Klimovskii A.O., Lisachenko A.A. Determination of the kinetic parameters for the photoadsorption and photodesorption of oxygen on zinc oxide // *Kinetics and Catalysis*. 1991, 32, 2, 373–377.
135. Eger D., Goldstein Y., Many A. Oxygen Chemisorption and Photodesorption Processes on ZnO Surfaces // *Radio Corp. Am. Rev.* 1975, 36, 3, 508.

136. Artamonov P.O., Lisachenko A.A. Temperature dependence of the effectiveness of oxygen photodesorption on ZnO surface // *Sov. J. Chem. Phys.* 1992, 11, 3, 484–494.
137. Tkalich V.S., Lisachenko A.A., Klimovskii A.O. Formation of highly active forms of oxygen during photoadsorption on zinc oxide // *Khim. Fiz.* 1982, 1, 11, 1525–1528.
138. Tkalich V.S., Lisachenko A.A., Klimovskii A.O. Highly active photoadsorbed oxygen species on zinc oxide // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1982, 20, 3-4, 317–320, DOI: 10.1007/BF02066318.
139. Boccuzzi F., Guglielminotti E. and Chiorino A. IR study of gas-sensor materials: NO interaction on ZnO and TiO₂, pure or modified by metals // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 1992, 7, 64–650, DOI: 10.1016/0925-4005(92)80379-C.
140. Boccuzzi F., Guglielminotti E. and Spoto G. Vibrational and electronic effects of NO chemisorption on TiO₂ and Ru/TiO₂ // *Surface Science.* 1991, 251–252, 1069–1074, 10.1016/0039-6028(91)91152-N.
141. Lunsford J. H. Surface Interactions of Zinc Oxide and Zinc Sulfide with Nitric Oxide // *The Journal of Physical Chemistry.* 1968, 72, 6, 2141–2144, DOI: 10.1021/j100852a045.
142. Kase K., Yamaguchi M., Suzuki T., Kaneko K. Photoassisted Chemisorption of NO on ZnO // *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 13307–13309, DOI: 10.1021/j100036a002.
143. Kokado H., Inoue E., Yamaguchi T., Takahashi K. // *Bull. Chem. SOC. Jpn.* 1961, 34, 705.
144. Kaneko K., Kugawa S., Ishida S., Kadowaki Y., Uekawa N., Suzuki T. // *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions.* 1992, 88, 1327.
145. Lavalley J. C., Saussey J., Rais T. Infrared study of the interaction between CO and H₂ on ZnO: mechanism and sites of formation of formyl species // *Journal of Molecular Catalysis.* 1982, 17, 289–298, DOI: 10.1016/0304-5102(82)85040-2.
146. Taylor J. H., Amberg C. H. Infrared spectra of gases chemisorbed on zinc oxide: CO and CO₂ // *Canadian Journal of Chemistry.* 1961, 39, 535–539, DOI: 10.1139/v61-064.
147. Seanor D.A., Amberg C.H. Infrared band intensities of adsorbed carbon monoxide. *The Journal of Chemical Physics* 1965, 42, 2967, DOI: 10.1063/1.1703271.
148. Scarano D., Spoto G., Bordiga S., Zecchina A. Lateral interactions in CO adlayers on prismatic ZnO faces: a FTIR and HRTEM study // *Surface Science.* 1992, 276, 281–298, DOI: 10.1016/0039-6028(92)90716-J.
149. Scarano D., Bertarione S., Spoto G., Zecchina A., Arean C. FTIR spectroscopy of hydrogen, carbon monoxide, and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide // *Thin Solid Films.* 2001, 400, 50–55, DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01472-9.
150. Griffin G. L., Yates Jr. J. T. Coadsorption studies of CO and H₂ on ZnO // *The Journal of Chemical Physics.* 1982, 77, 3751, DOI: 10.1063/1.444241.
151. Adriano Zecchina, Domenica Scarano, Silvia Bordiga, Gabriele Ricchiardi, Giuseppe Spoto, Francesco Geobaldo. IR studies of CO and NO adsorbed on well characterized oxide single microcrystals // *Catalysis Today.* 1996, 27, 403–435, DOI: 10.1016/0920-5861(95)00202-2.

152. Meyer B., Marx D. First-principles study of CO adsorption on ZnO Surfaces // *Journal of physics: condensed matter*. 2003, 15, 89–94, DOI: 10.1088/0953-8984/15/2/112.
153. Busca G., Lorenzelli V. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces // *Materials Chemistry*. 1982, 7, 89–126, DOI: 10.1016/0390-6035(82)90059-1.
154. Raskó J., Solymosi F. Infrared spectroscopic study of the photoinduced activation of CO₂ on TiO₂ and Rh/TiO₂ catalysts // *The Journal of Physical Chemistry*. 1994, 98, 7147–7152, DOI: 10.1021/j100080a009.
155. Hu Y., Griffiths K., Norton P. R. Surface science studies of selective catalytic reduction of NO: Progress in the last ten years // *Surface Science*. 2009, 603, 1740–1750, DOI: 10.1016/j.susc.2008.09.051.
156. Алексеев А.В., Филимонов В.Н. Исследование фотостимулированных реакций NO на двуокиси титана методом ИК-спектроскопии // *Журнал физической химии*. 1984, 8, 2023–2027.
157. Е.Ф. Гросс, Н.А. Каррыев. Доклады Академии наук СССР 1952, 84 (3), 471–474.
158. А.Н. Теренин. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений 1967, 498.
159. Titov V.V., Lisachenko A.A., Labzovskaya M.E., Akopyan I.Kh., Novikov B.V. Long-Lived Photocatalysis Centers Created in ZnO via Resonant Exciton Excitation // *Physics of the solid state*. 2019, 61(11), 2134–2138, DOI: 10.1134/S1063783419110398;
160. Akopyan I.Kh., Labzovskaya M.E., Lisachenko A.A., Novikov B.V., Serov A.Yu., Titov V.V., Filosofov N.G. Manifestation of oxygen desorption in photoluminescence spectra of ZnO // *Physics of the Solid State*. 2016, 58, 9, 1767–1771, DOI: 10.1134/S1063783416090031.
161. Titov V.V., Lisachenko A.A., Akopyan I.K., Labzovskaya M.E., Novikov B.V. On the nature of the effect of adsorbed oxygen on the excitonic photoluminescence of ZnO // *Journal of Luminescence*. 2018, 195, 153–158, DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.11.022.
162. Titov V.V., Lisachenko A.A., Labzovskaya M.E., Akopyan I.Kh., Novikov B.V. Exciton Channel of Photoactivation for Redox Reactions on the Surface of 2D ZnO Nanostructures // *Journal of physical Chemistry C* 2019, 123, 27399–27405, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08507.
163. Blashkov I.V., Basov L.L., Lisachenko A.A. Photocatalytic Reaction $\text{NO} + \text{CO} + h\nu \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2$ Activated on ZnO_{1-x} in the UV–Vis Region // *Journal of Physical Chemistry C* 2017, 121, 51, 28364–28372, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10143.
164. Lisachenko A.A., Vilesov F.I., Terenin A.N. Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Chemistry Section, 160 №4 (1965), 864–866.
165. Хансен Р., Мимо В. Хемосорбция в системах с ультравысоким вакуумом / Хансен Р., Мимо В. – В кн.: Экспериментальные методы исследования катализа, М.: Мир, 1972, 220–262.

166. Михайлов Р.В. Фотостимулированное взаимодействие O_2 , CO , NO с дисперсным TiO_2 при облучении в области его собственного и несобственного поглощения: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Михайлов Руслан Вячеславович – Санкт-Петербург, СПбГУ, 2015 – 158 с.
167. Кузнецов В.Н. Динамический характер фотостимулированных процессов в гетерогенной системе кислород – оксид бериллия: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.14 / Кузнецов Вячеслав Никитич – Ленинград, ЛГУ, 1986 – 196 с.
168. Lisachenko A.A., Aprelev A.M. Energy spectrum of occupied surface states in the band gap of ZnO determined by ultraviolet photoemission spectroscopy ($h\nu = 8.43$ eV) // *Technical Physics Letters*. 1995, 21, 9, 681–683.
169. Агеев В.Н., Зандберг Э.Я. Адсорбционно-десорбционные процессы на поверхности твердого тела // *Вестник АН СССР*. 1985, 12, 17–29.
170. Кислюк М. У., Розанов В. В. Термопрограммированная десорбция и термопрограммированная реакция — методы изучения кинетики и механизма гетерогенных каталитических процессов // *Кинетика и Катализ*. 1995, 36, 1, 89–98.
171. Stone F. S. UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy Applied to Bulk and Surface Properties of Oxides and Related Solids. *Surface Properties and Catalysis by Non-Metals* // *NATO ASI Series*. 1983, 105, 237–272, DOI:10.1021/jp074219c.
172. Берковский А.Г., Гаванин В.А., Зайдель И.Н. Вакуумные фотоэлектронные приборы // «Энергия», 1976, 344.
173. Tanaka K., Blyholder G. Photocatalytic reactions on semiconductor surfaces. I. Decomposition of nitrous oxide on zinc oxide // *The Journal of Physical Chemistry*. 1971, 75, 1037, DOI: 10.1021/j100678a004.
174. Lisachenko A.A., Klimovskii A.O., Mikhailov R.V., Shelimov B.N., Che M. Mass spectrometric study of heterogeneous chemical and photochemical reactions of NO_x on alumina taken as a model substance for mineral aerosol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006, 67, 127–135, DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.04.018.
175. Vdovenko, N.V.; Kuznetsov, V.N.; Lisachenko, A.A. Changes in the reflectivity of finely divided zinc oxide on vacuum heat treatment // *Journal of Applied Spectroscopy*. 1991, 54, 394–398, DOI: 10.1007/BF00665583.
176. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Li Chundon. Comparative analysis of emission and absorption spectra of zinc oxide powders // *Journal of surface investigation*. 2011, 5, 4, 775–779, DOI: 10.1134/S1027451011070160.
177. Lisachenko A.A. Photon-driven electron and atomic processes on solid-state surface in photoactivated spectroscopy and photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2008, 196, 127–137, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.01.017.
178. Crawford J. H. Recent developments in Al_2O_3 color-center research // *Semicond. Insulat.* 1983, 5, 3-4, 599–620.

179. Blashkov I.V, Titov V.V. Photocatalytic Reaction $\text{NO} + \text{CO} + h\nu = (\text{CO}_2)_{\text{ads}} + 1/2\text{N}_2$, activated on $\text{ZnO}/\text{ZnO}_{1-x}/\text{O}^-$ under exciton resonance excitation // Optics and Spectroscopy. 2022, 130, 12, 1826–1835, DOI: 10.21883/OS.2022.12.54087.3884-22.

SAINT-PETERSBURG UNIVERSITY

Manuscript copyright

Blashkov Ilia Vladimirovich

Photocatalytic reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\ ads} + 1/2N_2\uparrow$, activated on zinc oxide by irradiation in the UV and visible spectral ranges

Scientific specialization 1.3.8. Condensed matter physics

Dissertation is submitted for the degree of Candidate
of Physical and Mathematical sciences

Translation from Russian

Scientific supervisor:
Candidate of Physical and Mathematical sciences
Ruslan Vyacheslavovich Mikhailov

Saint Petersburg

2023

Table of contents

Introduction	125
Chapter 1. Interaction of O_2 , NO , and CO with zinc oxide (literature review)	133
1.1 Crystal and electronic structure of ZnO	133
1.2 Defective ZnO surface.....	137
1.3 Methods of ZnO sensitization to visible radiation region.....	142
1.3.1 Doping with nonmetals	142
1.3.2 Doping with metals	143
1.3.3 Composites semiconductor/ ZnO	144
1.4 Interaction of O_2 with the ZnO surface	147
1.5 Interaction of NO with the ZnO surface.....	151
1.6 Interactions of CO and CO_2 with the ZnO surface.....	153
1.7 Reaction $NO + CO + hv \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$	154
1.7.1 Reaction $NO + CO + hv \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ on MoO_3/SiO_2	154
1.7.2 Reaction $NO + CO + hv \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ on TiO_2 (Degussa P-25)..	156
1.7.3 Reaction $NO + CO + hv \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ on TiO_2 (Hombifine N)..	158
1.8 Exciton channel activation of photocatalytic reactions at ZnO	159
1.9 Conclusions from the literature review	162
Chapter 2: Technique and methodology of the experiment. Characterization of zinc oxide samples	165
2.1 Research methods	165
2.1.1 Mass spectrometric method of research.....	165
2.1.2 Thermal programmable desorption spectroscopy	167
2.1.3 Diffuse reflectance spectroscopy	169
2.2. Experimental setup	170
2.2.1 Reactors.....	172
2.2.2 Gas inflation system. Gases used	175
2.2.3 UV and visible irradiation systems	176
2.3 ZnO sample and characterization	178
Chapter 3: Photocatalytic reaction $NO + CO + hv \rightarrow CO_{2\ ads} + 1/2N_2 \uparrow$ activated on ZnO in UV and visible regions	182
3.1 Introduction.....	182

3.2 Dark and photostimulated interaction NO , CO and mixture $NO + CO$ with ZnO_{1-x}	184
3.2.1 Irradiation ZnO_{1-x} with mixture $NO + CO$	184
3.2.2 Dark and photoinduced adsorption of CO	188
3.2.3 Dark and photoinduced adsorption of NO	190
3.2.4 Dark adsorption $NO + CO$	195
3.2.5 Analysis of reaction steps $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_{2\ ads} + 1/2N_2 \uparrow$	196
3.2.6 Effects of irradiation and CO pressure on the reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_{2\ ads} + 1/2N_2 \uparrow$	199
3.3 Photocatalytic reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_{2\ ads} + 1/2N_2 \uparrow$ activated on $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ by exciton resonance excitation.....	204
3.4 Mechanism of the reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_{2\ ads} + 1/2N_2 \uparrow$ activated on ZnO_{1-x}	209
3.5 Chapter Conclusions.....	213
Conclusion.....	215
List of abbreviations and terms.....	219
List of references.....	220

Introduction

Actuality of work

Due to the complex of unique properties, *ZnO* has become one of the most researched materials of the XXI century to develop photocells for converting solar energy into chemical and electrical, photocatalysts for environmental purification, functional elements of optoelectronics [1, 2]. In the energy structure of *ZnO*, the reduction potential of the electron at the bottom of the conduction band lies above the H^+/H_2 level, and the oxidative potential of the hole lies significantly below the O_2/H_2O level. Therefore, e^-/h^+ vapor in ultraviolet (UV) irradiated *ZnO* has one of the highest redox potential among photocatalysts, which makes it possible to use it in photochemical cells for hydrogen production and purify the environment. Photocatalysis on *ZnO* is effective in the degradation of a wide range of organic and inorganic pollutants into biodegradable or less toxic organic compounds [3, 4]. *ZnO* is widely used as a photocatalyst for wastewater treatment [5–7].

The radiation active for photogeneration of the e^-/h^+ pair in *ZnO* lies in the UV region $\lambda \leq 385 \text{ nm}$, which accounts for no more than 5% of the energy in the solar spectrum. To expand the active region into the visible part of the spectrum, *ZnO* is sensitized with dyes or doping with metal and nonmetal ions, oxygen vacancies are created in the surface and near-surface layers, [1, 8–10], *ZnO* composites with narrow-band semiconductors [1, 11, 12], plasmon photocatalysts with nanostructured *Au*, *Ag*, *Cu* deposited on *ZnO* are created. [13, 14]. The efficiency of photovoltaic solar energy converters based on sensitized *ZnO* has been achieved by at least 12% [15]. In [16, 17], the dependence of the photoactivity of *ZnO* on the size and shape of particles was also revealed: exposure to a larger proportion of polar faces leads to greater photocatalytic activity. The results of work [18] offer an alternative understanding, revealing a positive correlation between the proportion of open polar faces and the content of surface oxygen vacancies in the samples. Oxygen vacancies in *ZnO* act as

potential wells, trapping one or two electrons, thereby accelerating the separation of electron-hole pairs and, consequently, increasing the photocatalytic activity.

The combination of the above facts means that *ZnO* can be used in a wide range of optical and electronic applications. It is also noteworthy that *ZnO* is biocompatible and has high mechanical, thermal and chemical stability. Thus, *ZnO* is applicable for the creation of UV lasers [19], solar cells [20], field-effect transistors [21], photodetectors [22], gas sensors [23], piezoelectric generators [24] and in photocatalysis [25, 26].

With all the variety of methods for studying the interactions of simple gases (O_2 , *NO*, *CO*, N_2O , H_2 , etc.) with *ZnO*, it is important to note that in most cases the conditions used in experiments remain far from real. For example, studies of nanoscale *ZnO* objects (real photocatalysts are powders with a large surface/volume ratio, etc.), as well as studies using methods such as IR spectroscopy and electron paramagnetic resonance (EPR), which are used mainly at low temperatures ($T \ll 290\text{ K}$) and at which, however, adsorbed particles may lose properties such as the formation of additional adsorbed forms and their migration over the surface. For these reasons, studies of samples at room temperature play an important role in understanding the processes on the surface of real systems.

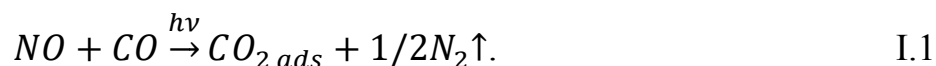
Studies of photostimulated processes in heterogeneous systems have been carried out at the Department of Photonics of St. Petersburg State University for many decades since the pioneering work of the founder of the department, Academician A.N. Terenin in the 1940s [27]. Further development in the research of heterogeneous systems was characterized by the development and introduction of new methods and approaches for in situ analysis of gas and adsorbed phases, optical, electrophysical and electronic properties of solids in order to identify the mechanisms of individual stages in photostimulated reactions on the surface [28].

This work was a logical continuation of the work carried out at the Department of Photonics of the Faculty of Physics of St. Petersburg State University. In particular, in [29], an ecologically important photocatalytic reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2 + 1/2N_2$ was

detected and investigated on the MoO_3/SiO_2 catalyst activated in the spectral region of 320 – 340 nm, as well as on TiO_2 Degussa P-25 [30] and TiO_2 Hombifine N [31] having absorption in the region $\lambda < 440$ nm. It was found that the most effective area is 365 – 404 nm.

Meanwhile, absorption in the visible region can be created using optically active intrinsic defects [32–34]. Using the photoadsorption (PA) reactions of oxygen and hydrogen as test reactions, it is possible to trace the mechanisms of interaction of photogenerated carriers with adsorbate at the stages of reduction and oxidation [35]. The analysis of the kinetics of photoactivated isotope exchange of oxygen with oxide makes it possible to trace the complete cycle of the redox reaction [36].

For fundamental research, the reaction:



is attractive because by combining the monitoring of products in the gas phase by the mass spectrometric method with the analysis of intermediate products in the adsorbed phase by the methods of IR-Fourier spectroscopy and thermoprogrammable desorption (TPD), it is possible to obtain extensive information about the mechanism of this multistage reaction. The redox reaction I.1 makes it possible to investigate the mechanism of the physical stages of photoexcitation of the system, relaxation, and transfer of the excitation energy of the electronic subsystem to reactants and subsequent reactions of electronically excited precursors [30, 37]. Note that NO and CO molecules do not absorb activating UV and visible radiation and do not distort the studied spectrum of ZnO photoactivation. Thus, reaction I.1 can be used as a test in the development and comparison of highly efficient photocatalysts.

With the proximity of the photocatalytic parameters TiO_2 and ZnO , the latter has a number of advantages. Unlike TiO_2 , ZnO is a direct band semiconductor, so its absorption in the near-threshold region is stronger than that of TiO_2 . The electron mobility in ZnO is two orders of magnitude higher than in TiO_2 [38], which dramatically increases the efficiency of photogenerated carrier delivery to the surface reaction centers. The binding energy of excitons is 60 meV [39], which ensures their

stability at room temperature ($kT = 27 \text{ meV}$). This also allows us to consider the possibility of an exciton mechanism of ZnO excitation.

The purpose of the dissertation work is an experimental study of activation methods of nominally pure photocatalyst ZnO , using various methods of pretreatment of the sample, under irradiation in different spectral regions and using simple gases NO and CO .

To achieve this purpose, the following tasks were solved:

- To investigate the possibility of carrying out an environmentally important reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2 \text{ ads}} + 1/2N_2\uparrow$ (reduction of NO to N_2 with parallel oxidation of CO to CO_2) when irradiated with ZnO in a mixture of $NO + CO$ by mass spectrometry and thermoprogrammable desorption spectroscopy. To study the spectra of its photoactivation, the characteristics of the kinetic parameters of the reaction, the composition of intermediates and final products of the reaction.
- To investigate the possibility of absorption of UV and visible light by the ZnO photocatalyst using optically active intrinsic defects formed by the method of self-sensitization. The environmentally important reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2 \text{ ads}} + 1/2N_2\uparrow$ was chosen as a test reaction.
- To investigate the spectral characteristic of photoadsorption of NO on a self-sensitized ZnO sample to obtain information about the nature of photoactivated centers.
- To compare the activation efficiency of the ecologically important reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2 \text{ ads}} + 1/2N_2\uparrow$ when excited in the exciton resonance region ($\lambda = 382 \text{ nm}$) and interband absorption ($\lambda = 365 \text{ nm}$).
- Based on the obtained and published data, to construct a detailed mechanism of the reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2 \text{ ads}} + 1/2N_2\uparrow$.

Scientific novelty

- It was shown that the photocatalytic reaction of $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\ ads} + 1/2N_2\uparrow$ can occur on self-sensitized catalysts ZnO_{1-x} under irradiation of UV and visible light ($\lambda < 580\ nm$) at room temperature. The conditions and features of the reduction reaction of NO to N_2 are revealed. It is shown that when irradiated with ZnO in a mixture of $NO + CO$, the reactions of the formation of strongly bound photoadsorbed forms of NO are dominant if NO is present in the gas phase. In the absence of NO in the gas phase, during the subsequent interaction of CO with the photogenerated centers, oxygen vacancies are formed, and an intermediate product N_2O is formed, and then N_2 .
- It has been established that the quantum yield of NO photoadsorption has maxima at $h\nu = 3.07\ eV$ ($\lambda = 404\ nm$) and $h\nu = 2.60\ eV$ ($\lambda = 480\ nm$): the first peak refers to absorption by F^+ centers, the second is formed from the joint contribution of Zn vacancies that captured one hole V_{Zn}^- , (V^- -center) and to F -centers. These peaks make the main contribution to the observed effect of NO photoadsorption.
- The quantum yield of the N_2 release reaction is maximal in the visible region, the spectrum of action extends to $\lambda \geq 530\ nm$ and is typical for wide-band oxide, self-sensitized by intrinsic defects such as anionic vacancies V_o^+ , V_o^0 (F^+ , F -centers), Zn^+ and negatively charged cationic vacancies V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} (V^- , V^{2-} -centers). The higher quantum yield of the reaction in the visible region than in the UV region, despite the low surface concentration of active centers, is explained by a longer lifetime of photoactivated centers than with UV illumination of the illuminated surface and a long, up to $10^3\ sec$.
- For the first time, an exciton ZnO photoactivation channel was used to conduct a photocatalytic reaction of $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\ ads} + 1/2N_2\uparrow$ on ZnO . When the excitation energy is delivered to the surface by an electrically neutral exciton, there are no losses for recombination and for overcoming the surface potential barrier, which are the main ones when transferring photo-generated e^-/h^+ pairs. To

suppress the radiative decay of the exciton, a quantum-dimensional 2D structure $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ was created on the ZnO surface, in which the exciton decays radiationlessly into a pair of long-lived local states of an electron and a hole, on which reaction acts take place.

- The initial, intermediate, and final products of the reaction I.1, the peculiarities of the influence of the molecules of the initial gases NO and CO on each other during their interaction and their mixture with ZnO in the dark and under irradiation were studied by mass spectrometry (MS) and thermal desorption spectroscopy (TDS). A detailed mechanism of the reaction of $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\ ads} + 1/2N_2\uparrow$ on ZnO is constructed.

Provisions submitted for protection:

- 1) A method for investigating the activation of optically active intrinsic defects for the absorption of UV and visible light by the ZnO photocatalyst, based on the analysis of the rates of photoadsorption of NO , as well as the release of N_2 in the reaction of $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\ ads} + 1/2N_2\uparrow$ at room temperature.
- 2) Photoactivatable reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\ ads} + 1/2N_2\uparrow$ for reduction NO to N_2 and oxidation CO to CO_2 under irradiation of ZnO in the UV and visible regions ($365\text{ nm} < \lambda < 578\text{ nm}$).
- 3) Photocatalytic reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\ ads} + 1/2N_2\uparrow$ activated on $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ when exciton resonance is excited.

Practical significance of the work

The information obtained on the conditions and features of the reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\ ads} + 1/2N_2\uparrow$ on ZnO under irradiation can be used in updating modern ideas about the possibility of photocatalytic air purification from common industrial pollutants NO and CO . Also, this reaction can be used as a model, for comparative testing and approbation of the photocatalytic activity of the new photocatalysts being

created based on ZnO , which is very popular in applied research, since this redox reaction takes place with the participation of photogenerated centers of both signs.

The proposed approach to determining the role of various ZnO surface centers in NO photoadsorption can be used as an effective method for identifying photogenerated at room temperature active centers on the surface of ZnO -based photocatalysts.

The results obtained in this work can be used in the development, creation and testing of real photocatalytic systems based on ZnO and interpretation of the obtained data. It is also important to note that all the studies in this work were carried out on nominally pure powder ZnO without any dopants, which can simplify the creation of real or new test systems.

Personal contribution of the author

All the results given in the dissertation work were obtained with the direct participation of the author. The author's personal contribution consists of the analysis of literary data, planning and execution of all experimental work and data processing. The analysis and discussion of the obtained results, the preparation of publications was carried out jointly with the supervisor and co-authors of the works. This work was carried out with the support of the resource centers of the St. Petersburg State University Science Park: "Innovative technologies of composite nanomaterials", "Physical methods of surface research", "X-ray diffraction research methods", "Nanophotonics", "Nanoconstruction of photoactive materials".

Approbation of the results

The results of the work were reported at the following symposiums and conferences:

International Student Conference "Science and progress", November 10–12, 2014, St. Petersburg, Russia.

12th European Congress on Catalysis – EuropaCat-XII, August 30 – September 5, 2015, Kazan, Russia.

21st International Conference on Photochemical Transformation and Storage of Solar Energy, July 25–29, 2016, St. Petersburg, Russia

4th International Symposium named after Academician A. N. Terenin "Molecular Photonics", July 21–24, 2016, St. Petersburg, Russia.

Publications

The results of the work have been published in 2 articles in domestic and foreign journals and collections of abstracts of 4 conferences and symposiums.

The structure and scope of the thesis

The dissertation consists of an introduction, 3 chapters, a conclusion, a list of abbreviations and terms, a list of cited literature. The work is presented on 111 pages of printed text, includes 38 figures and 2 tables. The list of references contains 179 titles.

The work was performed at the Department of Photonics of the Physics Faculty of St. Petersburg State University.

Chapter 1. Interaction of O_2 , NO , and CO with zinc oxide (literature review)

1.1 Crystal and electronic structure of ZnO

In materials science, zinc oxide is classified as a semiconductor of group II–VI, whose covalence is at the boundary between ionic and covalent semiconductors. The most common crystalline modification of zinc oxide is the hexagonal wurtzite type, which can be represented as the densest hexagonal packing of anions, in which cations uniformly occupy half of all tetrahedral voids. The coordination numbers of zinc and oxygen are 4 (tetrahedral coordination).

The ideal value for the wurtzite crystal structure is $c/a = \sqrt{\frac{8}{3}} \approx 1.633$. The deviation of the c/a value from the ideal is usually explained by the stability of the resulting crystal structure or the degree of ionic bonding [1]. Rarer modifications are also known: cubic type sphalerite and cubic structure of sodium chloride obtained at high pressures. Their elementary cells are shown in Figure 1.1 [1].

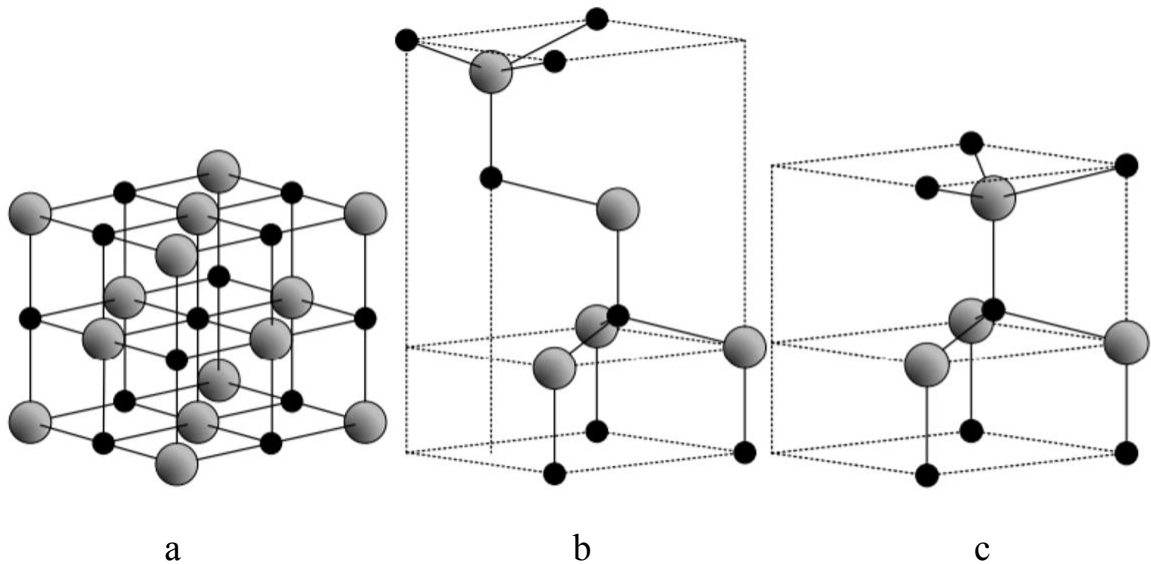


Figure 1.1. Crystal structures of ZnO : a — cubic structure of sodium chloride; b — cubic structure of sphalerite type; c is the hexagonal structure of wurtzite. The gray and black spheres represent the Zn and O atoms, respectively.

The form of sphalerite can be stable when growing ZnO on substrates with a cubic lattice. The hexagonal structure and the sphalerite structure do not have symmetry with respect to inversion. This leads to the piezoelectric properties of these modifications and the pyroelectric properties of the hexagonal ZnO . The bond in ZnO is predominantly ionic, which explains the strong piezoelectric properties. Zinc oxide can be obtained by burning or oxidizing zinc, by firing zinc sulfide in air, by calcining salts, by precipitation with ammonia from a boiling aqueous solution of zinc nitrate. The phase transition of wurtzite into the rock salt structure is carried out under a pressure of about 10 GPa and is accompanied by a decrease in volume to 17% [40]. It was found that this phase is metastable for a long time at atmospheric pressure and temperature above 370 K .

ZnO crystals are almost always n -type, which is the reason for extensive research. To obtain p -type conductivity, it is necessary to determine the optimal alloying elements and the method of their introduction into the composition of ZnO [41].

Zinc oxide occurs in the form of one- (1D), two-(2D), or three-dimensional (3D) structures. One-dimensional structures make up the largest group, including nanorods [42–44], needles [45], spirals, springs and rings [46], ribbons [47], tubes [48–50], belts [51] and wires [52–54] (Figure 1.2). Zinc oxide can also be obtained in two-dimensional structures, such as nanoplates/nanolattices and nanotablets [55, 56]. Examples of 3D structures of zinc oxide are flower, dandelion, snowflake, etc. [57–60].

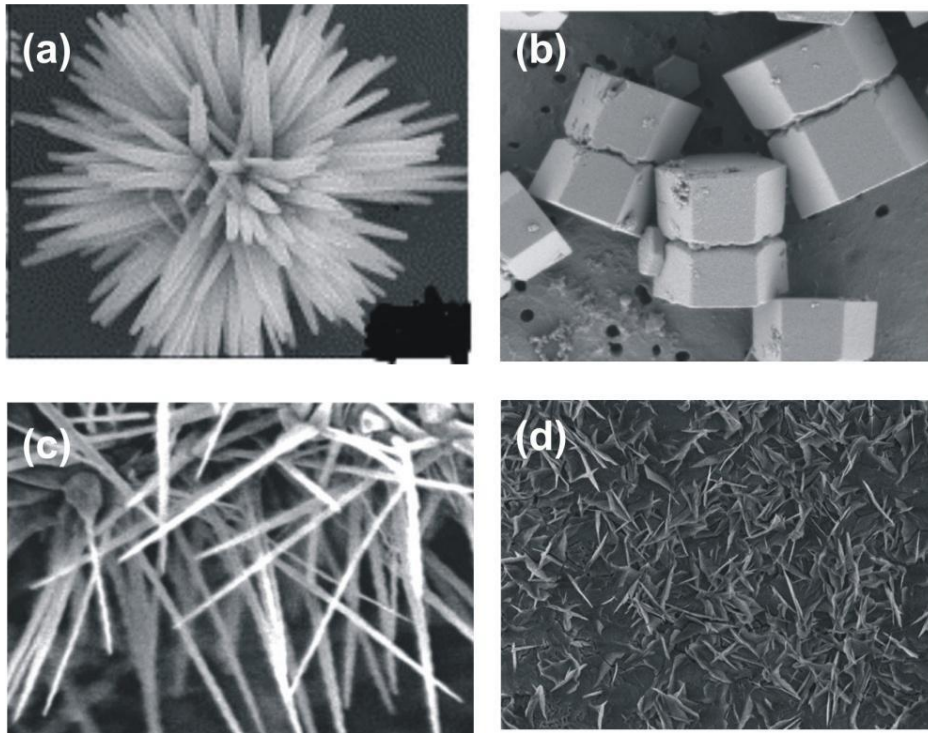


Figure 1.2. Example of the ZnO structure: flower (a); rods (b); waves (c, d) [43, 49, 58, 60].

Experimental methods are used to study the electronic band structure: photoinduced X-ray absorption [61], X-ray and photoemission spectroscopy [62–64], diffraction of slow electrons [65] and photoelectron spectroscopy [66, 67]. Experimental methods have established that the ZnO valence band is mainly formed by $3d$ Zn levels and $2p$ O levels, and the conduction band s by Zn levels. The experimentally determined value of the band gap of ZnO with the wurtzite structure lies in the range from 3.2 to 3.2 eV [68]. As for dispersed zinc oxide samples, in this case the band gap width depends on various factors, for example, on the annealing temperature of ZnO samples. [69].

In parallel with experimental methods of studying the ZnO band structure, theoretical calculations were used: the Green functional method and the "first principles" [70–74]. During the research, a good agreement was reached on a qualitative level between theoretical and experimental data on the propagation of the valence band, however, quantitative estimates of the band gap width were quite contradictory, in addition, the problem of predicting the location of $3d$ orbitals of Zn

remained. In [70], the authors showed that the inclusion of $3d$ orbitals of Zn in the calculations makes it possible to achieve good agreement with experimental data.

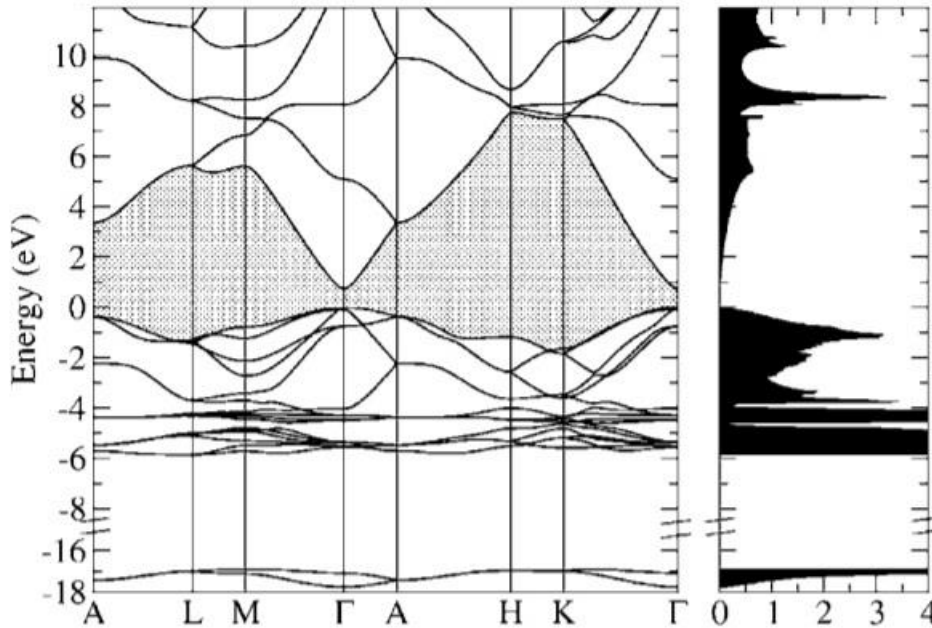


Figure 1.3. Band structure and electronic states density of ZnO (wurtzite) [70].

Figure 1.3 shows that the minimum of the conduction band and the maximum of the valence bands are located at the point Γ of the Brillouin zone corresponding to the quasi-pulse value $k = 0$, indicating that ZnO is a straight-band semiconductor. $3d$ -orbitals of Zn lead to the appearance of two groups of bands at point Γ in the energy range $4 - 6$ eV below the maximum of the valence band, which usually show splitting and dispersion of the wave vector outside point Γ . The extremely intense peaks caused by these $Zn3d$ base groups are clearly visible on the density of electronic states (Figure 1.3). In addition, the $3d$ -orbitals of Zn act more subtly on the structure of the zones by repelling the p and d bands caused by the hybridization of the corresponding states (Figure 1.3). Bands in the range from 0 eV to -4 eV correspond to $2p$ -orbitals O . The bands corresponding to the $2s$ -orbitals O appear about $15.5 - 18.5$ eV below the maximum of the valence band. The calculated value of the band gap width was 3.37 eV, which is in good agreement with experimental data.

1.2 Defective ZnO surface

Nonstoichiometry of zinc oxide ZnO_{1-x} is caused by the formation of its own point defects. The excess of Zn in comparison with the stoichiometric ratio $[Zn]:[O] = 1$ may be due to the formation of both interstitial zinc atoms and oxygen vacancies. Both types of defects are donor defects and, according to most researchers, are responsible for the n-type conductivity of the material.

Two types of interstitial zinc (Zn_i^*) and oxygen (O_i^*) atoms are possible in the structure of wurtzite ZnO : some are in a tetrahedral environment, others are in an octahedral one. In addition to the interstitial zinc atom, oxygen vacancies (V_O^*) can also be formed.

The formation of ionized defects V_O^* and Zn_i^* leads to an increase in the concentration of electrons in the material. Thus, additional information about the presence of defects in the structure of ZnO is provided by the study of the charge carriers concentration. For example, to analyze the deviation of the composition from stoichiometry, the Hall effect measurement method is used [75, 76], but it does not allow us to draw an unambiguous conclusion about the nature of defects. To explain the existence of a compound with a non-stoichiometric composition $Zn_{1+x}O$, the authors of [75] assume the presence of an excess of zinc in the structure of zinc oxide, while the authors of [34, 76] assume the presence of oxygen vacancies, and the non-stoichiometric phase is designated as ZnO_{1-x} . The deviation of the composition from stoichiometric is most characteristic for films and nanostructures obtained under nonequilibrium conditions.

The use of point volume and surface defects is the basis of the method of "self-sensitization" of zinc oxide developed by us [34, 77, 78]. Such defects can be created by reducing ZnO to ZnO_{1-x} by heating in a vacuum to the decomposition temperature of the oxide or by photo-healing the surface to form $ZnO_{(volume)}/ZnO_{1-x(surface)}$. In the first case, F - and V -type centers are formed in the volume, and in the second case, defects are formed only on the surface.

Low-temperature photoluminescence is used to study the nature of defects in zinc oxide. The undoped ZnO is characterized by a green line in the luminescence spectrum ($E \approx 2.5 \text{ eV}$). It is most often attributed to donor defects, for example, charged oxygen vacancies, to acceptor defects V_{Zn} , complex defects including Zn_i , O_{Zn} , V_O [1].

Another experimental method for studying defects in the ZnO structure is electron paramagnetic resonance [79–81]. In the above works, signals with $g \sim 1.96$ are attributed to intrinsic defects: ionized oxygen vacancies V_O^* ; interstitial zinc Zn_i^* ; complexes of defects — interstitial zinc Zn_i^* and oxygen vacancies V_O^* ; surface oxygen vacancies $V_{O(surf)}^*$; free electrons e^- ; localized electrons near defects of excess zinc in the ZnO structure; interstitial oxygen ions; oxygen defects; surface and bulk donors; electrons bound on donor centers. The difficulty of unambiguous interpretation of the EPR signal is due to the fact that the calculated value for the electron associated with the oxygen vacancy is about 2.01 [82, 83]. Based on this, some authors explain the signal with $g \sim 1.96$ by the presence of impurities in the sample or by the shift of the signal from oxygen vacancies due to the influence of impurities. The most common interpretation of the signal with $g \sim 1.96$ is to attribute it to oxygen vacancies [82]. Experimentally, the authors [84] confirm this by the fact that during annealing in a nitrogen atmosphere, the signal intensity increases, and during annealing in oxygen-containing atmosphere, it decreases.

Since experimental methods do not allow determining the nature of defects in zinc oxide, computational methods are widely used to study defects. The authors of [85] calculated the formation energies of ZnO intrinsic point defects using the pseudopotential of a plane wave. The concentration of defects in the crystal depends on the Gibbs free energy of defect formation ΔG_f :

$$c = N_{sites} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{k_B T}\right), \quad (1.1)$$

where N_{sites} — concentration of areas in the crystal where this defect can form, k_B — Boltzmann constant, T — temperature. The free energy of defect formation is defined as:

$$\Delta G_f = \Delta E_f - T\Delta S_f + P\Delta V_f, \quad (1.2)$$

where ΔE_f — change in total energy, ΔS_f — entropy change, ΔV_f — volume change during defect formation. Since the volume change is quite small, and the entropy change is approximately the same for different defects, the main contribution to the value of ΔG_f is made by the total energy. Low energy of formation leads to a high equilibrium concentration of defects of this type, defects with a high value of ΔG_f are practically not formed. The energy of formation of a point defect with charge q is defined as:

$$E_f(q) = E^{tot}(q) - n_{Zn}\mu_{Zn} - n_O\mu_O - qE_F, \quad (1.3)$$

where $E^{tot}(q)$ — the total energy of a system consisting of n_{Zn} and n_O zinc and oxygen atoms, μ_{Zn} и μ_O — chemical potentials of zinc and oxygen, respectively, E_F — Fermi energy. The results of the calculation of the energy of defect formation in ZnO are shown in Figure 1.4 [85].

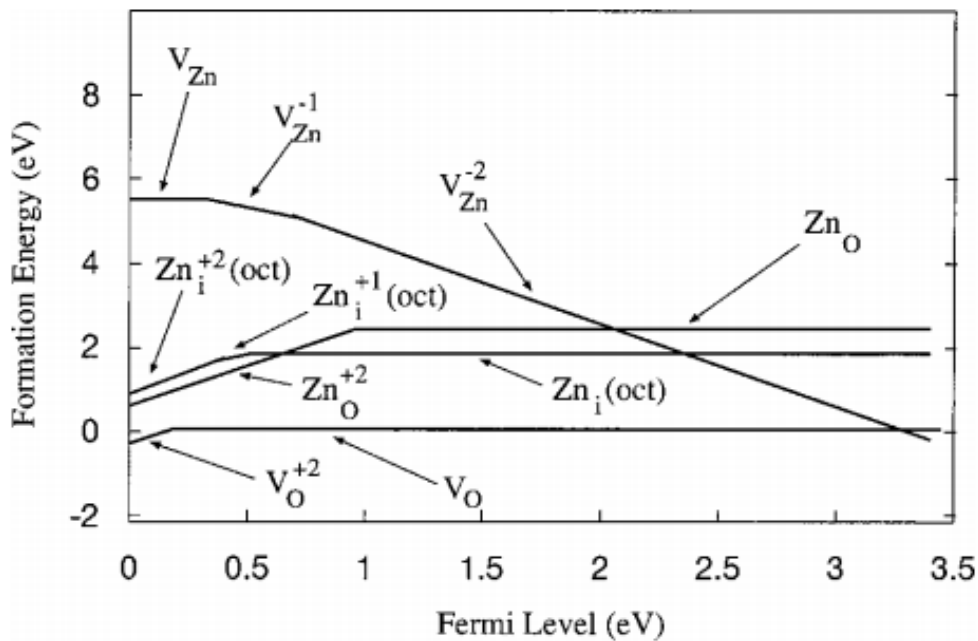


Figure 1.4. Calculated energies of the formation of the main intrinsic point defects in ZnO (with an excess of Zn), depending on the position of the Fermi level. Only defects with the lowest formation energy are shown. The zero value of the Fermi level corresponds to the upper edge of the valence band. "Oct" is an octahedral interstitial [1].

A comparison of the energy of formation of intrinsic point defects shows that oxygen vacancies (V_O) have a lower energy of formation than interstitial zinc atoms (Zn_i), and, therefore, should be more common under conditions of zinc excess. However, the analysis of the ionization energy of defects [86] (Table 1) indicates that the ionization of interstitial zinc should proceed most easily compared to the vacancy of oxygen, and this process should mainly contribute to an increase in the concentration of electrons.

Table 1. Ionization energies of defects at room temperature [86].

Point defect	Ionization energy, eV
Zn_i^*	0.05
Zn_i^{**}	0.20
V_O^*	0.32
V_O^{**}	2.0
V'_{Zn}	1.0
V''_{Zn}	2.8

Comparison of the concentrations of defects V_O and Zn_i with the concentration of charge carriers in zinc oxide leads to a contradiction. In the undoped zinc oxide, the electron concentration is $10^{17} cm^{-3}$ [1]. It follows from calculations [86] that the formation of intrinsic defects cannot lead to such a large concentration of surface defects. Interstitial zinc atoms have a relatively high energy of formation. As for oxygen vacancies, they are more likely to be bulk defects than surface defects [87].

There is a widespread variant according to which the n-type of ZnO conductivity is associated with hydrogen, which acts as a surface defect with an ionization energy of 30 meV [1, 85, 88]. This assumption is since hydrogen is always present during the synthesis of zinc oxide by various methods and can easily diffuse into a zinc oxide crystal due to its high mobility. Calculations show that hydrogen embedded in the ZnO structure makes a significant contribution to the electron concentration [89].

Theoretical studies of ZnO defects were carried out in [90–93]. Data on theoretically calculated energy levels of various ZnO defects are collected in [94] and are presented in Figure 1.5.

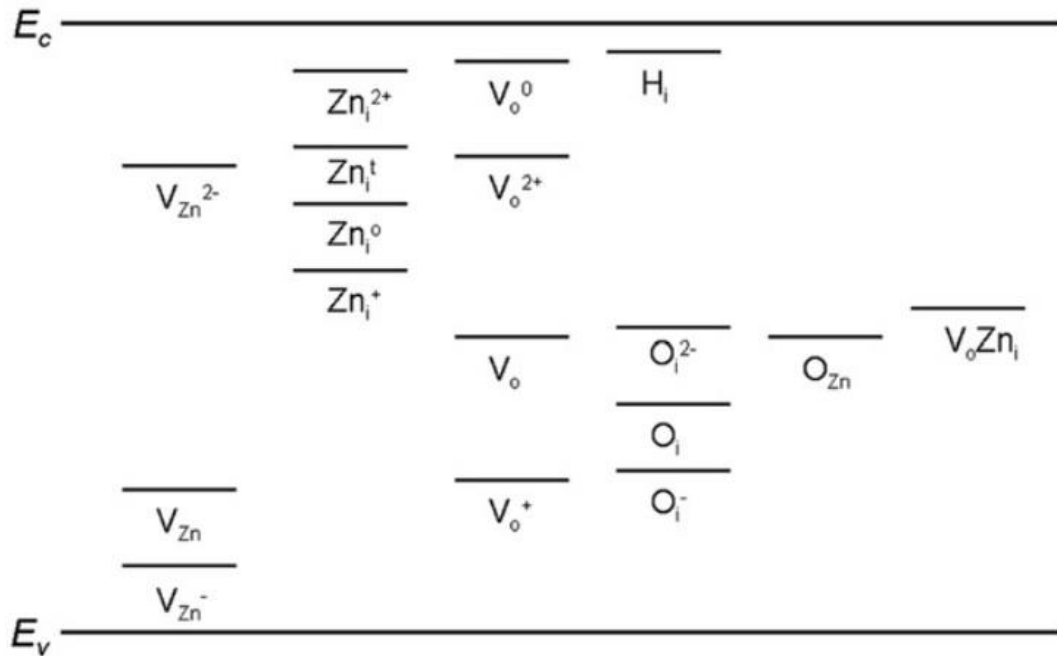


Figure 1.5. Calculated energy levels of various defects in ZnO [94]. V_{Zn} , V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} denote neutral, single-charge and double-charge zinc vacancies, respectively; Zn_i^o and Zn_i^t — neutral octahedral and tetrahedral zinc internodes; Zn_i^+ and Zn_i^{2+} — single-charge and double-charge zinc internodes; V_o^0 and V_o — neutral oxygen vacancies; V_o^+ and V_o^{2+} — single-charge and double-charge oxygen vacancies; H_i and O_i — hydrogen and oxygen interstitial; O_{Zn} — antistructural oxygen; $V_o Zn_i$ — complex oxygen vacancy and interstitial zinc.

In different studies, different energy levels for the same type of defect were obtained during calculations and, therefore, an unambiguous interpretation was not obtained. In [95] it was suggested that the calculations should consider the interaction between individual defects, including the donor-donor interaction, and not only the donor-acceptor. In oxygen deficient ZnO , there is an interaction between the oxygen vacancy and the zinc internodes, which reduces their formation energy and can lead to

their joint existence in defective complexes [95]. A very small number of papers are devoted to the study of defective complexes rather than single-point defects [96], and far from all possible defective complexes have been considered so far.

Thus, there is currently no single idea of which defects determine the n-type of conductivity of zinc oxide. The electronic type of conductivity of ZnO can be caused both by the presence of intrinsic defects and the formation of non-stoichiometric oxide $Zn_{1+x}O$, and by the presence of uncontrolled impurities (for example, hydrogen or carbon-containing compounds) embedded in the structure during growth.

1.3 Methods of ZnO sensitization to visible radiation region

Since the band gap of zinc oxide is $\sim 3.1 - 3.3 eV$ [97], the radiation active for photogeneration of the e^-/h^+ pair in ZnO lies in the UV region $\lambda \leq 375 - 400 nm$, which accounts for no more than 5% of the energy in the solar spectrum. Therefore, a whole area of ZnO research is associated with its sensitization to visible light, which would increase the efficiency of its use as a photoactive material at times [1, 9]. To expand the active region into the visible part of the spectrum, ZnO is sensitized with organic materials [98] dyes or doping with metal and nonmetal ions [1, 8–10, 99], ZnO composites with narrow-band semiconductors are created [1, 11, 12], plasmon photocatalysts with nanostructured Au , Ag , Cu deposited on ZnO . [13, 14]. The efficiency of photovoltaic solar energy converters based on sensitized ZnO has been achieved by at least 12% [15].

1.3.1 Doping with nonmetals

Irradiation of ZnO/Si films with visible light ($\lambda > 500 nm$) [12] leads to photoinduced desorption of water vapor and CO_2 into the gas phase as a result of photocatalytic degradation of organic contaminants present on the surface of ZnO/Si samples. The presented evidence of the possibility of spectral sensitization of zinc

oxide using Si shows the prospects of using the ALD (atomic layer decomposition) method for the manufacture of silicon-based composite materials combining photovoltaic properties and photocatalytic activity induced by visible light.

Various methods are used to dope ZnO with nitrogen, for example pyrolysis [100, 101], or plasma heat treatment [102] — thus ZnO becomes a p -type semiconductor. According to [100, 101], N -doping generates a new absorption band close to the ZnO valence band, from which electrons from the ZnO valence band make a two-stage transition to the conduction band using visible light, as shown in Figure 1.6.

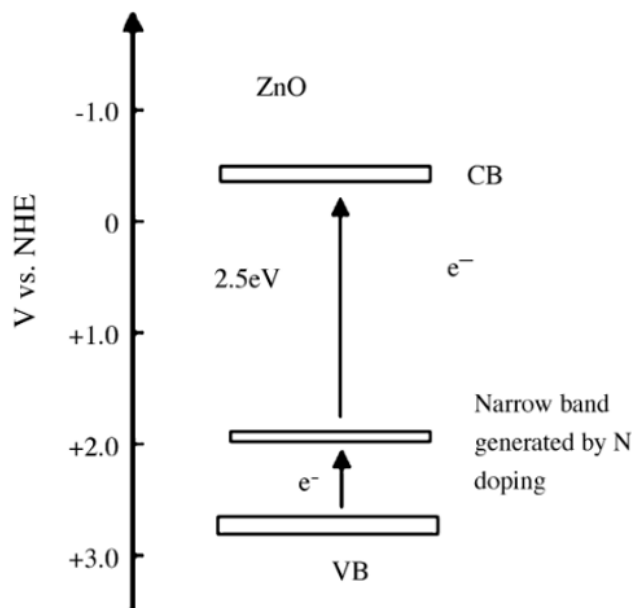


Figure 1.6. Absorption of visible radiation of nitrogen doped ZnO [100, 101].

1.3.2 Doping with metals

ZnO is doped with a large number of various transition metals, such as Cu [103], Cd [104], Co [105–110], Mn [104, 109, 112, 113], Fe [104] and Ni [109].

Each dopant has a unique effect on the optical properties and photocatalytic activity of ZnO . When the ions of the above transition metals replace the ions of Zn^{2+} with tetrahedrally coordinated O in the ZnO lattice, the band gap narrows through the

exchange interactions of *sp-d* orbitals between the electrons of the conduction band and the d-electrons of transition metals [105–109, 111].

In most cases, *Mn* doping introduces defective states near the conduction band, however, the band gap decreases due to the appearance of tail states close to the valence band of *ZnO* [112]. A high level of *Mn* doping can also increase the band gap of *ZnO* [104] *Ni* [109] due to the Burstein-Moss effect [113].

In the visible region of the spectrum, the absorption of *ZnO*, in the case of *Co* doping, corresponds to a d-d transition due to the splitting of the crystal field of *3d Co* levels in the *ZnO* lattice. Three different absorption peaks appear at 564, 610 and 652 nm [105–109]. With an increase in the concentration of *Co* in *ZnO*, the absorption of visible light and the concentration of surface oxygen vacancies increased [114]. *ZnO* doped with *Co* showed better activity in the visible region of the radiation spectrum than *ZnO* doped with *Mn* and *Ni*, due to comparatively better crystallinity and a narrower band gap [109].

1.3.3 Composites semiconductor/*ZnO*

In [115], high photoactivity of *Cu₂O* nanoparticles modified with *ZnO* nanowires is reported when irradiated in the visible spectral region. Modification of nanoparticles was carried out by photo-reduction and subsequent vacuum thermal annealing of the sample.

Lam et al. applied oxides of *Wo*, *Cu*, *Ni* to *ZnO* nanorods by hydrothermal deposition [116]. It was found that due to the application of *WO₃* and *CuO*, the width of the *ZnO* band gap narrows, as shown by UV-visible diffuse reflection spectra. All *ZnO* samples with these three transition metal oxides deposited showed excellent photocatalytic activity with respect to phenol degradation under UV-visible irradiation. The increase in photocatalytic activity was mainly due to the inter-semiconductor distribution of e^- and h^+ due to the *ZnO/WO₃* heterojunction. The photocatalytic

activity of ZnO/WO_3 was higher than that of pure ZnO and a commercial photocatalyst TiO_2 .

Liu et al. obtained the $p - NiO/n - ZnO$ heterostructure as a result of a two-stage process consisting of an initial ZnO with a three-dimensional flower-type structure obtained by chemical deposition and dispersion of NiO particles using carbamide [117]. The study of photocatalytic activity showed that the $p - NiO/n - ZnO$ heterostructure has a higher photocatalytic activity than pure NiO , ZnO in the case of degradation of the dye "methylene orange" under the action of ultraviolet radiation due to the increased efficiency of photogeneration of electron-hole pairs at $p - n$ heterojunctions. In general, the described synthesis strategy opens up extensive prospects for the development of composite $p - n$ nanostructures for various types of applications: from selective sensor devices to high-performance photocatalysts.

Borgohain et al. synthesized a one-dimensional heterostructure of $CoFe_2O_4 - ZnO$ from polyethylene glycol sonochemically [118]. Using electron microscopy, IR spectroscopy and raman scattering, it was found that one-dimensional nanostructures with an average length of 700 nm and a diameter of 70 nm are formed as a result of heterogeneous nucleation of ZnO due to the absorption of polyethylene glycol on the surface of the nanoparticle $CoFe_2O_4$. The observed increase in the photocatalytic activity of the sample is associated with the formation of a heterojunction at the interface of $CoFe_2O_4$ and ZnO . The one-dimensional nanostructure of $CoFe_2O_4 - ZnO$ showed excellent photocatalytic activity with respect to the reduction of phenolphthalein under ultraviolet irradiation. Numerous studies have shown that the properties of these types of composites strongly depend on the size of the metal particle, dispersion and composition. When the metal particle size is less than 2.0 nm , composites exhibit exceptional catalytic behavior. It has been suggested that too high a concentration of metal particles reduces the absorption of photons by zinc oxide and allows metal particles to become electron-hole recombination centers, which leads to a decrease in efficiency.

Hakamada et al. applied ZnO to nanoporous Au [119]. ZnO sprayed on nanoporous Au showed photocatalytic activity during degradation of an aqueous solution of methyl orange when excited in the visible radiation region. In calculations based on first principles (ab initio), it was suggested that the compaction of surface gratings in nanoporous Au sufficiently narrowed the ZnO band gap, which ensured the absorption of visible radiation. A change in the lattice constant on the surface of the nanoporous Au induced a built-in electric field inside the deposited ZnO layer. This led to photocatalysis in the visible region and an increase in the lifetime of photogenerated holes and electrons. These two factors led to the formation of strong Au/ZnO bonds that perform photocatalysis in the visible region, since the Au/ZnO surface is very large due to the nanoporous Au 's own large surface area.

Chiu et al. investigated the effect of Pt nanoparticles on the photocatalytic activity of Pt/Ga -doped ZnO nanocomposites [120]. Due to the competing effects of absorption/transmission of Pt nanoparticles, electron-hole separation/recombination and local surface plasmon resonance, it was necessary to determine the exact concentration of the content of Pt nanoparticles exhibiting the maximum photocatalytic activity of the one-dimensional structure of Pt/Ga doped ZnO -hybrid nanocomposites. Pt/Ga -doped ZnO -hybrid nanocomposites showed a significant increase in photocatalytic activity at ultraviolet illumination of 254 nm by about 2.7 times, which is higher than demonstrated by pure ZnO nanoparticles doped with Ga . Pt nanoparticles create numerous additional photoadsorption centers. In addition, Pt nanoparticles act as plasmon centers that transfer additional photoexcited "hot" electrons, as well as electromagnetic energy into ZnO nanoparticles doped with Ga , forming more photogenerated electrons and holes for catalysis. However, Pt nanoparticles reduce the transmission of light to ZnO doped with Ga , thereby reducing the photocatalytic activity.

Senthilraja et al. examined the $Sr - Au - ZnO$ photocatalyst [121]. It was found that $Sr - Au - ZnO$ is more effective than $Sr - ZnO$, $Au - ZnO$, pure ZnO , commercial ZnO , $TiO_2 - P25$ and TiO_2 (Aldrich) under the action of UV-visible light.

Also, Huang et al. manufactured the core/shell structure of the Zn/ZnO photocatalyst [122, 123].

It is possible to create connected colloidal structures, for example, graphene [124], in which irradiation of one semiconductor causes a response in another semiconductor at the interface between them. Coupled semiconductor photocatalysts exhibit very high photocatalytic activity for both gas and liquid-phase reactions, due to charge separation and an increase in the spectral range. Particle geometry, surface texture and particle size play an important role in the transfer. For effective charge separation, it is important to ensure the proper placement of individual semiconductors and the optimal thickness of the coating semiconductor. Nanocomposites increase the optical absorption and adsorption capacity associated with the effective charge transfer of photogenerated electrons in the ZnO conduction band to the level created by graphene [125].

1.4 Interaction of O_2 with the ZnO surface

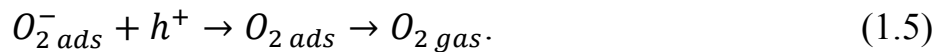
The systematic study of the oxygen—zinc oxide system is stimulated by the fact that the electrophysical [27], catalytic [126], photocatalytic [27] and phosorption [127, 128] properties of dispersed ZnO layers significantly depend on the amount and bond strength of adsorbed oxygen, which creates acceptor levels in the ZnO band gap [129]. It is known that moderate heating $T < 623 K$ in oxygen activates zinc oxide to oxygen phosorption [127, 128] and photocatalytic oxidation reactions [127, 130].

The length of the thermal desorption (TD) spectra of oxygen chemisorbed on ZnO and a large number of maxima [131–133] indicate the energy heterogeneity of the surface and the variety of shapes. The low-temperature peaks of the TD spectra ($T_{des} < 420 K$) belong to the adsorbed form O_2^- [133], and the high-temperature peaks ($T_{des} \approx 470 - 480 K$) are associated with dissociated O^- and O^{2-} . The filling of various states largely depends on the conditions of pretreatment of the adsorbent. This is due to the peculiarities of the formation of defects [126, 131, 132]. The O_2 coating on the reduced

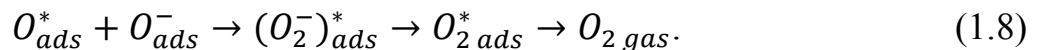
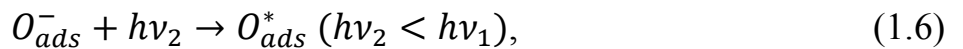
sample, according to [134], is almost 200 times higher than the coating on the oxidized one. At the same time, the shapes of the TD spectra did not differ.

An increase in the adsorption capacity of pre-illuminated samples confirms the previously discovered photosorption effect of "memory" [28] — the formation of adsorption centers as a result of localization of nonequilibrium carriers on surface states. In comparison with chemisorption, high-temperature phases ($420\text{ K} < T_{des} < 520\text{ K}$) were predominantly filled at the memory centers, but no new adsorption phases were detected [131].

Changes in the adsorbed layer O_2 under the influence of light lead to a redistribution of charge on the surface. Thus, oxygen photodesorption is associated with the formation of highly enriched layers [135], UV-induced adsorption in the IR region [27] and with the appearance of luminescence [27]. It was proved in [131] that desorption of O_2 from the illuminated sample leads to its decrease in the adsorbed layer and is not a consequence of photochemical reactions involving oxygen-containing molecules (H_2O , CO , CO_2). Two models have been proposed that exhaustively explain the main features of the effect. In the interval $T_{des} < 520\text{ K}$:



At a $T_{des} > 520\text{ K}$:



According to [133], the amount of photodesorbed O_2 can reach 20% of the initial cover. It was found [129] that ZnO illumination in ultrahigh vacuum reduces the magnitude of the photovoltaic work of the output due to the dipole component, induces optical absorption in the region $h\nu > 1.5\text{ eV}$ and causes photodesorption of oxygen. These effects are explained by the photo-activated redistribution of electrons between the adsorbed oxygen and the surface states of non-adsorption origin in the oxide. Irradiation creates holes on the surface of the catalyst [136], to which electrons migrate

from the adsorbent particles. The surface field of charges promotes the transfer of holes to the surface and the drift of electrons into the sample volume, thereby weakening reverse recombination and increasing the efficiency of photoadsorption.

The authors of [133] proposed a mechanism for oxygen desorption:

1. Fundamental absorption by the band gap \rightarrow generation of free carriers \rightarrow neutralization of O^- surface lattice ions \rightarrow recombination of neutral atoms into molecules \rightarrow "fast" oxygen desorption.

2. Absorption by local states \rightarrow excitation of local surface centers \rightarrow electron transfer from O^- to these discharged centers \rightarrow precursor O_2 \rightarrow "slow" oxygen desorption.

In [132], atomic oxygen was experimentally detected, which is formed during the restructuring of the adsorbed layer structure due to thermally activated dissociation of adsorbed oxygen at $T < 550\text{ K}$. Thermal activation of oxygen is accompanied by an increase in the activity of isotope exchange [137].

Photoadsorbed oxygen is an intermediate product in the reaction of photo isotope exchange of molecular oxygen with the ZnO surface. The forms of photoadsorbed oxygen having maxima in the TD spectrum at $390 - 430\text{ K}$ have the greatest activity [138]. According to [134], the photoadsorption rate is proportional to the pressure and concentration of adsorption centers on the illuminated sample. Secondly, these centers are heterogeneous. The "fast" centers have a larger capture cross-section ($2.0 \times 10^{-18}\text{ cm}^2$) than the "slow" ones ($1.3 - 2.0 \times 10^{-18}\text{ cm}^2$). The centers from which photodesorption occurs, according to the same work, have a much smaller cross-section — $(1.3 - 2.0) \times 10^{-18}\text{ cm}^2$.

The experimental results [126] show that the adsorbed oxygen, as a rule, is not only unevenly inhomogeneous, but also not balanced in the chemical sense. Support for this last statement can be found in the specific effect of electron-donor molecules on various types of adsorbed oxygen. For example, the launch of H_2 on a sample of ZnO [126] with pre-adsorbed O_2 showed that low-temperature forms of adsorbed oxygen participate in the oxidation of hydrogen and the formation of water and hydroxyls ($T_{des} < 370\text{ K}$) and form $T_{des} \approx 460\text{ K}$.

A total of 14 metal oxides were investigated in [82]. Only three (Ga_2O_3 , BeO , ZnO) showed EPR signals somehow related to oxygen photosorption or its dark sorption after preliminary irradiation (postsorption).

In the initial spectrum, only a line with $g = 2.015$ (peak 1, Figure 1.7, a) is observed, associated with impurity paramagnetic centers (or defects) localized in the volume of microcrystals.

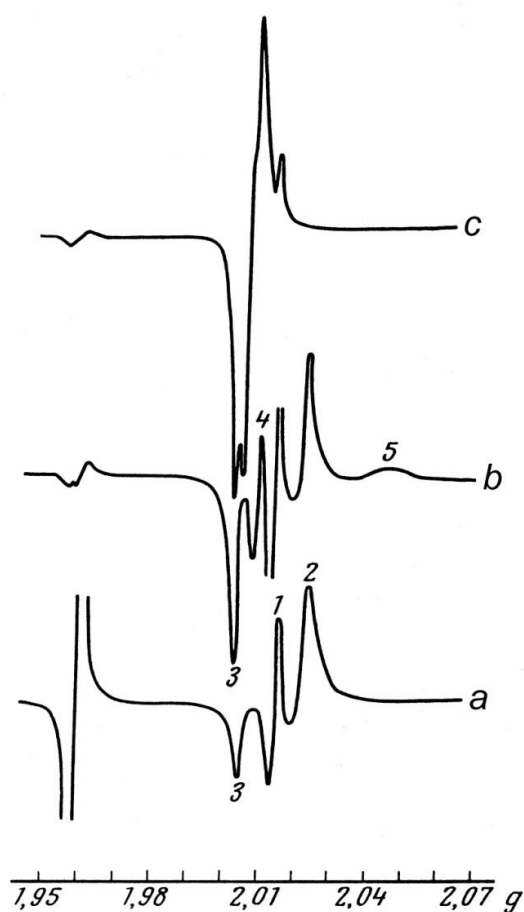


Figure 1.7. EPR spectra of zinc oxide: *a* — after irradiation in vacuum at 300 K; *b* — after photoadsorption of oxygen at 300 K (gain increased by 4 times); *c* — "cold signal" [82].

Irradiation leads to the appearance in the spectrum of an intense line with $g = 1.96$ (Figure 1.7, spectrum a) attributed to electron-redundant centers, mainly localized on the surface of electrons, as well as a complex asymmetric signal of components 2 and 3 in the region from $g = 2.00$ to $g = 2.02$, which is attributed to photoinduced hole localized on the surface centers.

The injection of oxygen to the pre-irradiated sample with subsequent pumping of the oxygen remaining in the gas phase leads to the almost complete disappearance of the line with $g = 1.96$ and the appearance of a signal with $g_1 = 2.047$, $g_2 = 2.010$, $g_3 = 2.003$ (components 4, 5 spectrum *b* in Figure 1.7); the intensity of component 3 also increases. The signal is attributed to the phosorbed oxygen in the form of O_2^- .

When oxygen is injected into an oxygen sample cooled to 77 K, all signals reversibly disappear, but a new signal appears (spectrum *c* in Figure 1.7) attributed to oxygen adsorption on hole centers with the formation of a complex O_3^- .

Later, these assumptions were confirmed by other researchers using the isotope O^{17} , which has a paramagnetic core, which allows us to obtain additional information by splitting lines in the EPR spectrum and perform calculations confirming that the signal belongs to the formation O_3^- .

When hydrogen is injected, it is found that the formation of type O_2^- is inactive (additional irradiation is necessary for its activation). It has also been established that hydrogen injection leads to the irreversible disappearance of lines attributed to photoinduced hole centers localized on the surface. After that, the signal from the formation of O_3^- is not observed when oxygen is released. If hydrogen is released onto a sample with already formed O_3^- complexes, then a gradual decrease in signal intensity is observed until its complete disappearance.

Comparing the spectra *a*, *b* and *c* (Figure 1.7), it is easy to notice that the EPR signals of the "positive hole", "phosorbed oxygen" and "cold" have a high-field component 3 coinciding in position in the spectrum, as a result of which it is possible that component 3 does not belong to any of these signals at all.

1.5 Interaction of NO with the ZnO surface

It was established by the method of IR-Fourier spectroscopy [139] that zinc oxide, previously purified from surface contaminants, has high transparency in the IR range of $4000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$. Only some groups of residual hydroxyls are present in the

range of $3700 - 3400 \text{ cm}^{-1}$. The assumption of NO leads to the growth of bands $1560, 1544, 1331, 1233, 1208, 980$ and 893 cm^{-1} corresponding to nitrates and nitrites. These strips are removed by pumping at room temperature.

IR transmission of the reduced ZnO samples would show that the capture processes of free electrons formed in the ZnO phase during the reduction treatment are caused by the interaction of NO molecules. The authors [139] proposed dissociative adsorption of NO with the participation of free electrons or electrons trapped by oxygen vacancies:



A similar spectroscopic effect was detected in the interaction of NO with reduced TiO_2 [140] and was interpreted in the same way: NO molecules rapidly dissociate on the surface of reduced semiconductor oxides due to the electron transfer of free electrons from the volume to the NO molecule. According to [139], on the recovered samples, ZnO NO reacts with nitrogen atoms formed during dissociation in accordance with the following reaction:

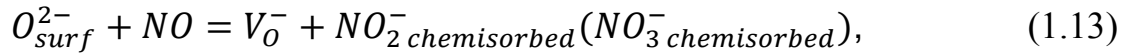


Lunsford [141] concluded from the EPR spectra (signal $g = 1.96$) that the ion NO_2^- is the result of the dark interaction of NO with ZnO ($T_{exp} = 77 \text{ K}$), determining the binding energy of the molecule NO with ZnO : $E_{bind} = 0.5 \text{ eV}$.

Chemisorption and photoadsorption of NO on ZnO at room temperature, as well as the accompanying change in the conductivity of the sample, were studied in [142]. The illumination of ZnO in the atmosphere of NO reduces the electrical conductivity, as a result of the capture of the d-electron on the chemisorbed NO . The capture of a quasi-free electron by the NO molecule is typical for n -type oxides [143, 144]. Visible irradiation of ZnO in pure NO yields highly adsorbed forms that cannot be removed by vacuuming at room temperature. NO photoadsorption with the consumption of donor vacancies includes the following sequence of reactions:



A mechanism of pseudo-oxygen defect [142] is proposed to explain the conductivity of *n*-type semiconductors during chemisorption *NO*:



1.6 Interactions of *CO* and *CO*₂ with the *ZnO* surface

The adsorption of *CO* on *ZnO* is accompanied by the appearance of a band in the IR spectrum in the region of 2168 – 2192 *cm*⁻¹ [145–151], which disappears during subsequent pumping at room temperature, so the adsorption is reversible [145, 146]. The band is usually attributed to the vibrational frequency of the *CO* molecule adsorbed on ions *Zn*²⁺ [145–149, 151].

Seanor и Amberg [147] found that the vibration frequency of *CO* depends on the pretreatment of *ZnO*. *ZnO* evacuated at 673 *K*, followed by oxygen treatment at the same temperature, gives a *CO* band of 2212 *cm*⁻¹. If short-term vacuuming is carried out after oxygen treatment, and the sample is cooled to room temperature in vacuum, then the *CO* band is shifted to 2187 *cm*⁻¹.

When *CO* and *CO*₂ are coadsorbed on *ZnO* [145], the frequency of *CO* shifts from 2187 *cm*⁻¹ to 2212 *cm*⁻¹. This shift reflects the fact that *CO*₂ enhances the Lewis acidity of *Zn* ions, which initially possess two coordination-unsaturated lattice sites.

In [152], the binding energies of the *CO* molecule with *Zn* ions on the pure surface of *ZnO* were determined: 0.24 *eV* and 0.37 *eV* for nonpolar (1010) and polar (0001) surfaces, respectively.

Illumination leads to additional adsorption of *CO*. It was previously shown that *TiO*₂ irradiation in *CO* induces absorption in the UV-visible region due to conduction electrons and bands of monodentate (1450 – 1350 *cm*⁻¹) and bidentant (1570 – 1315 *cm*⁻¹) carbonates [37]. Similarly, when the illumination of *ZnO* in the atmosphere of *CO* lines appear carboxylate *CO*₂⁻ (strip 1620 *cm*⁻¹) and carbonate *CO*₃⁻ (1570 – 1315 *cm*⁻¹ and 1450 – 1350 *cm*⁻¹) structures [153, 154]. Preliminary

redox treatment of zinc oxide has a great influence on the formation of negatively charged complexes, and the positions and relative intensities of IR bands associated with them [145].

1.7 Reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$

The practical interest in this reaction is caused by the worsening pollution of the environment with carbon monoxide CO and compounds NO_x [155], which creates the need to find ways to purify water and air that turn pollutants into N_2 and CO_2 . At the same time, the aim is to use an economically attractive source of energy — solar radiation.

1.7.1 Reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ on MoO_3/SiO_2

The first photocatalyst studied in the world for the reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ was the system MoO_3/SiO_2 [29]. Typical kinetic reaction curves obtained in [29] are shown in Figure 1.8. The reaction is photoactivated in the region $\lambda < 360\text{ nm}$ on the catalyst MoO_3/SiO_2 .

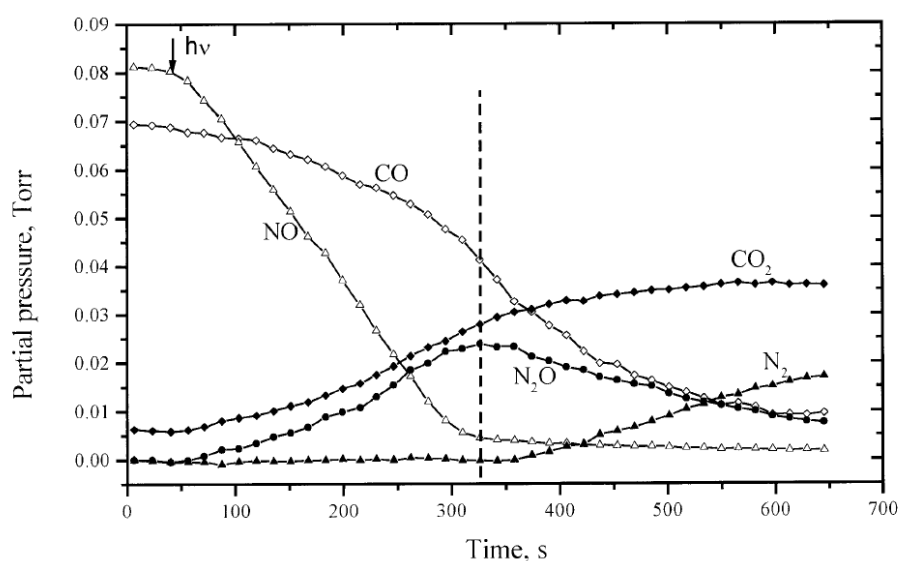


Figure 1.8. Typical reaction kinetics $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ on MoO_3/SiO_2 [29].

2 stages of the reaction are clearly distinguished (especially at pressures less than 0.05 Torr). The first of them is determined by the following parameters:

- an increase in the rate of absorption of CO , as well as the formation of CO_2 and N_2O in the initial time period;
- the almost constant rate of expenditure is, not taking into account the initial period (up to 50–60 seconds);
- N_2 is not formed;
- all the nitrogen contained in NO was transferred during the reaction to N_2O .

The first stage ends at a point defined by the following parameters:

- partial pressure of NO decreases to almost zero;
- partial pressure N_2O reaches its maximum value. The allocation of N_2 begins due to the absorption of N_2O ;
- derivative $\frac{d[CO]}{dt}$ reaches a maximum.

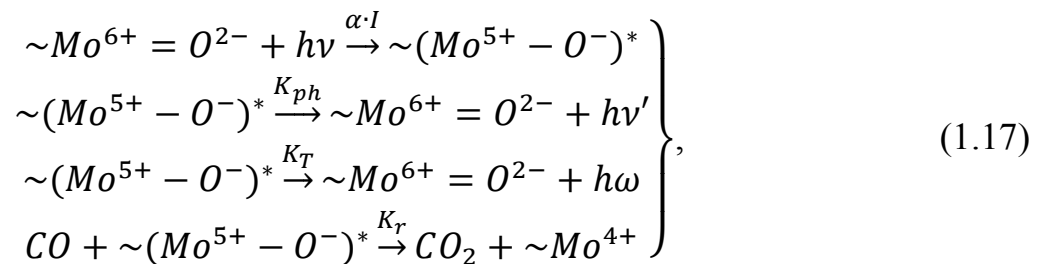
Such features were observed in all experiments without exception. At the first stage, a significant amount of N_2O is produced according to the scheme:

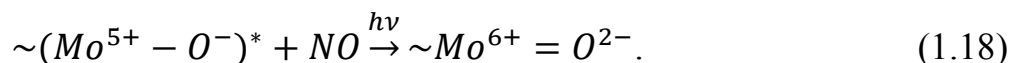


This N_2O begins to be transformed into N_2 only during the second stage of the reaction:

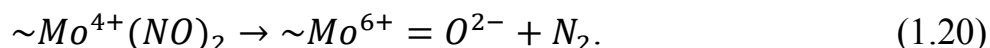
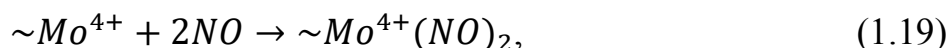


Based on the data obtained, a reaction scheme was proposed in [29] $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ on the photocatalyst MoO_3/SiO_2 . It is assumed (in contrast to [156]) that in addition to the deactivation channels listed in (1.17), the excited state $(Mo^{5+} - O^-)^*$ can be extinguished by NO molecules without the formation of any product:

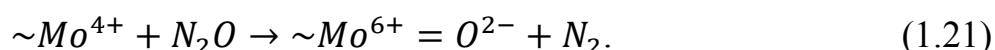




Mo^{4+} ions interact with NO molecules in the following way:



Reactions 1.17 and 1.18–1.20 describe the first stage of the kinetic curves in figure 1.8. The most probable way of N_2 formation is the decomposition of N_2O on ions Mo^{4+} (second stage):



1.7.2 Reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ on TiO_2 (Degussa P-25)

The next photocatalyst that investigated the reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ was TiO_2 (Degussa P-25) [30].

Figure 1.9 shows the kinetics of the reaction on the previously reduced TiO_2 (Degussa P-25) when irradiated with light with a wavelength $\lambda > 380 \text{ nm}$ [30].

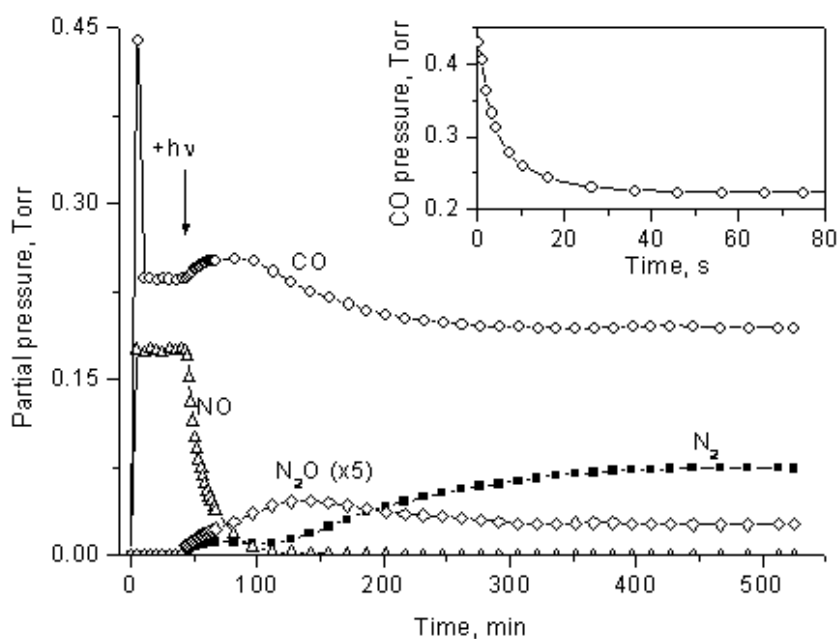


Figure 1.9. Reaction kinetics $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ on TiO_2 (Degussa P-25) [30].

Significant dark adsorption of CO is observed. In the IR spectrum of CO adsorbed on TiO_2 , after vacuuming, an absorption band of 2131 cm^{-1} remains, which completely disappears when heated to 343 K [37]. This band is attributed to the CO molecule adsorbed on Ti^{3+} ions or near oxygen vacancies. The absorption bands 2192 cm^{-1} and 2209 cm^{-1} correspond to CO weakly bound to coordination unsaturated ions Ti^{4+} .

Unlike CO , the pressure of NO remains almost constant in the absence of irradiation. Under the influence of visible radiation, photoadsorption of NO to TiO_2 occurs. Simultaneously, N_2O and N_2 appear in the gas phase. After 500 minutes of irradiation, the pressure N_2 in the gas phase reaches half of the initial pressure NO in accordance with the stoichiometry of the reaction:



During the first 20–25 minutes of irradiation, the CO pressure increases slightly, since, due to a slight increase in the sample temperature, some of the molecules are desorbed from the TiO_2 surface. With further irradiation, the CO pressure gradually decreases, as a result of the reaction, CO_2 is formed on the surface of TiO_2 , which can be completely removed by heating up to 500 K . If the reaction is carried out at 350 K , CO_2 is released into the gas phase simultaneously with N_2 and N_2O . It has been shown that the adsorbed CO_2 does not block the active centers on the surface TiO_2 .

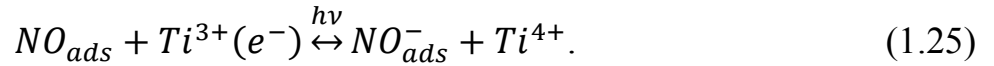
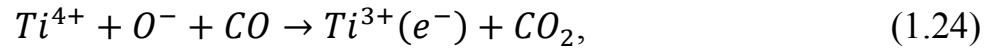
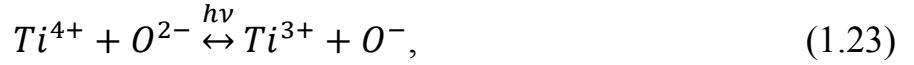
The kinetics of the reaction on an oxidized sample is generally similar to the kinetics observed when using a pre-reduced sample. The kinetics of the reaction under irradiation in the self-absorption region ($\lambda = 365\text{ nm}$) is identical to that shown in Figure 1.9.

The photocatalytic activity of TiO_2 in the visible region of the spectrum is associated, at least, with the presence of localized electron-donating centers (ions Ti^{3+} , F^- , F^+ -centers), absorbing visible light. The reaction mechanism is proposed [30]

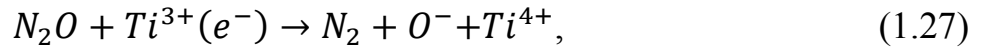
When TiO_2 is irradiated in a mixture of $NO + CO$, a more significant release of N_2 and N_2O occurs than in the absence of CO in the system. In this case, most of the N_2 is released into the gas phase after the completion of photoadsorption of NO . The

same result is observed in the case of TiO_2 irradiation in CO after preliminary photoadsorption NO .

Inter-zone transition in the surface zone:



The light is absorbed by the local center and the electron is transferred to the molecule NO :



The total process is written as: $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2ads} + 1/2N_2\uparrow$.

That is, there is a selective catalytic reduction of NO by carbon monoxide to molecular nitrogen.

The described scheme assumes the formation of adsorbed CO_{2ads}^{-} , or carbonates. It was found that carbonates on the TiO_2 surface are thermally stable enough: according to IR spectroscopy, these compounds are destroyed only partially when heated to 340 K. This may explain why gaseous CO_2 is not detected when irradiated at room temperature and appears only when irradiated at 340 K.

1.7.3 Reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ on TiO_2 (Hombifine N)

In studies of the $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ reaction on another TiO_2 sample — Hombifine N (anatase) [31], it was shown that the reaction has qualitatively the same basic steps as on TiO_2 Degussa P-25, and proceeds under both UV and visible light irradiation ($\lambda > 400\text{ nm}$). The first step involves adsorption of NO . The second step involves the release of N_2 . The second product CO_2 remains on the surface and is released when heated in the temperature range of 400 – 500 K according to the

Polanyi-Wigner 2nd order desorption equation with $E_{des} = 0.9 \text{ eV}$, $\nu = 2.5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$.

No release of the intermediate product N_2O was detected during the reaction, due to the formation of a more strongly coupled form of N_2O adsorption on the TiO_2 Hombifine N surface, which has a 380 K peak in the TD spectrum.

Experiments were performed under irradiation in various spectral regions in the 300–440 nm range. It was found that the region of 365–404 nm was the most effective in the first and second stages.

1.8 Exciton channel activation of photocatalytic reactions at ZnO

Another way to increase the efficiency of photocatalytic reactions on ZnO is to use the exciton as an energy carrier.

The main reason for the decrease in the quantum yield of the reaction during activation in the UV region is the loss of carriers as they move to the surface centers of photocatalysis, due to the recombination of paired $e^- - h^+$ and with the recombination centers. In addition, the surface potential barrier, contributing to the exit of carriers of one sign to the surface, detains carriers of the opposite sign.

After the discovery of a neutral excited particle in crystals, called an exciton [157], A.N. Terenin suggested using it to activate catalytic reactions on semiconductor crystals instead of charge carriers [158]. Thus, the losses mentioned above can be significantly reduced if excitons are used for excitation energy transfer. The uniquely high binding energy of excitons in ZnO is 60 meV, which ensures the stability of e^-/h^+ pairs during their transfer at room temperature ($kT = 27 \text{ meV}$).

However, the exciton decays radiatively on the surface; apparently, for this reason, exciton activity in photocatalysis on semiconductors has not been experimentally confirmed until recently [159].

The effect of oxygen desorption on the photoluminescence of zinc oxide was studied in [160]. It was found that regardless of the form in which oxygen is adsorbed on the ZnO surface, its further removal (desorption) from the surface leads to the formation of positively charged oxygen vacancies. As a result, the slope of the zone surface decreases, which increases the overlap of the electron and hole wave functions and contributes to a multiple increase in the exciton luminescence intensity.

In [161] it was shown that the surface photoluminescence (PL) on ZnO can be suppressed by a special treatment in an oxygen atmosphere. In this work, the electrophysical parameters of the sample (Schottky barrier value, dipole layer of adsorbed oxygen, and surface bending zones) were controlled in situ by UV photoelectron spectroscopy (8.43 eV) (Nanolab Research Platform, Resource Center "Physical Methods of Surface Research", SPbU Science Park). A sequence of oxidation cycles was performed in combination with dosed photoreduction of the surface layer by photodesorption of oxygen in ultrahigh vacuum (the amount of photodesorbed oxygen was monitored by a mass spectrometer). This procedure was shown to form a $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ 2D surface submonolayer structure (Figure 1.10) that effectively suppresses exciton PL.

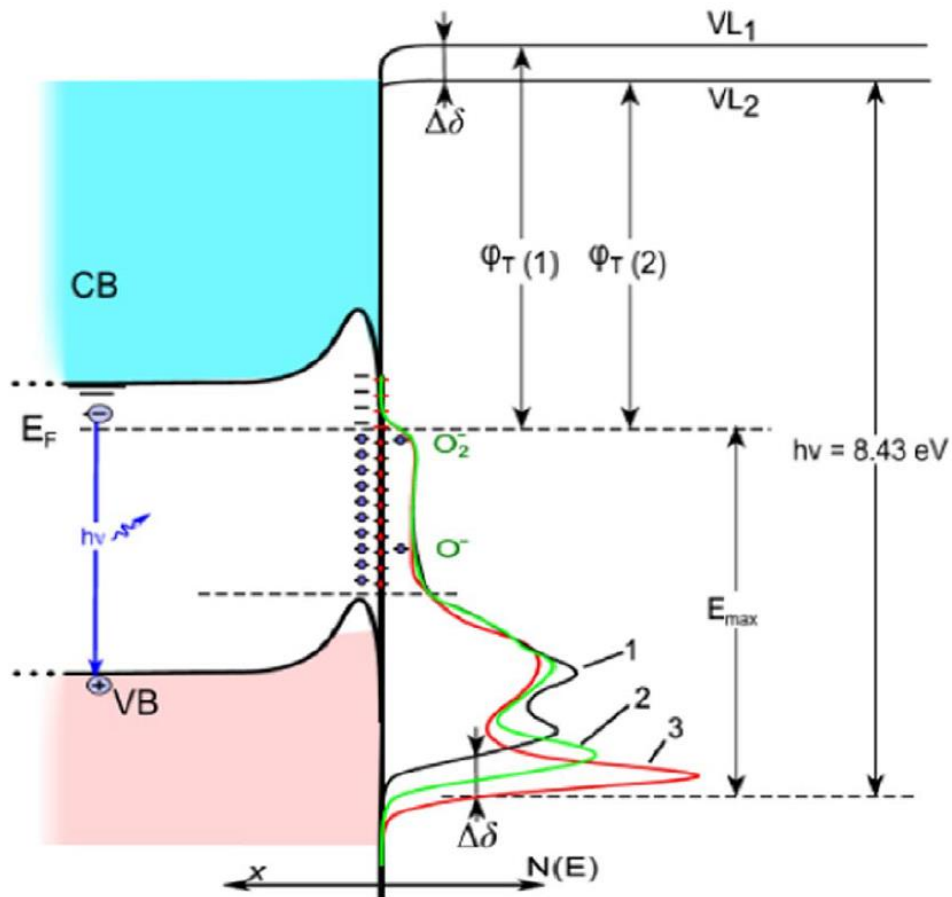


Figure 1.10. Energy structure of ZnO [161]. VB — valence band; CB — conduction zone; VL_1, VL_2 — vacuum levels before and after oxygen desorption; E_F — Fermi level; V_S — zone bending; δ — dipole component; φ_T — thermoelectric work function; DOS — the density of filled levels; E_{max} — maximum depth of sounding energy; $N(E)$ — filled level density according to the UPS. 1 — oxidized sample; 2 — reduced; 3 — after oxygen photodesorption.

In such a 2D structure the exciton is not emitted, but decays into a pair of long-lived (up to $8 \times 10^3 \text{ sec}$) electron-donor and hole centers, on which the redox reaction can occur [159].

Indeed, using the example of photoactivated oxygen isotope exchange, which is used as a model for redox reactions, it has been shown that the efficiency of the 2D $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ structure when activated in the resonance excitation region of excitons is approximately ~ 8 times higher than in the interband absorption region [162]. The specificity of the POIE test reaction is that it proceeds in the O_2-ZnO binary

system, and the photocatalyst is unaffected by the initial, intermediate, and final products. However, is it possible to carry out the redox reaction under real conditions?

To investigate this question was one of the goals of this work.

1.9 Conclusions from the literature review

In recent years, *ZnO* occupies one of the leading places among semiconductor photocatalysts. Photocatalysis on *ZnO* is effective in degrading a wide range of organic and inorganic pollutants into biodegradable or less toxic organic compounds [3].

ZnO electronic structure peculiarities — large band gap width $\sim 3.1 - 3.3$ eV [97]) at electronic affinity value ~ 4.0 eV, high carrier mobility (200 cm² V⁻¹ sec⁻¹) at 300 K [1]) made *ZnO* the most active (along with TiO₂) photocatalyst of oxidation-reduction reactions. However, the photoactivation of *ZnO* requires UV radiation, whose share in the solar spectrum does not exceed $\sim 5\%$. Various methods of *ZnO* sensitization by doping with metals and nonmetals [100–113], organic sensitizers, formation of heterostructures with narrow-gap semiconductors are used to shift the *ZnO* activity spectrum to the visible region [1, 11, 12].

Logically, a greater percentage of recent work on *ZnO* has focused either on the synthesis of new doped *ZnO* powders [100–113] or on nanoscale objects [42–54]. Meanwhile, the detailed mechanism of intrinsic defects in photoactivated processes remains unstudied.

The non-stoichiometry of zinc oxide ZnO_{1-x} is caused by the formation of intrinsic point defects. The excess *Zn* over the stoichiometric ratio $[Zn]:[O] = 1$ can be due to the formation of both interstitial zinc atoms (Zn_i^*) and interstitial oxygen ions (O_i^*). Both types of defects are donor and, according to most researchers, are responsible for the *n*-type conductivity of the material. In addition to inter-nodal zinc and oxygen atoms, oxygen (V_O^*) and zinc (V_{Zn}^*) vacancies can form.

The use of point volume and surface defects is the basis of our developed method of "self-sensitization" of zinc oxide [34, 77, 78]. Such defects can be created by

reducing ZnO to ZnO_{1-x} by heating in vacuum to the decomposition temperature of the oxide or by photo-reducing the surface to form $ZnO_{(volume)}/ZnO_{1-x (surface)}$. In the first case, F - and V -type centers are formed in the volume, while in the second case defects are formed only on the surface. In this regard, the study of the sensitizing capacity of intrinsic defects of real ZnO structures become of fundamental importance.

Reaction I.1 is not only a model reaction, i.e. it allows revealing and studying various properties of zinc oxide in principle, but also "live" one, having prospects of application in practical sense. Practical interest in this reaction is caused by the worsening pollution of the environment with carbon monoxide CO and compounds NO_x [155], which creates the need to find ways to purify water and air, transforming pollutants into N_2 and CO_2 . The aim is to use an economically attractive source of energy-solar radiation.

This work is a logical continuation of the reaction studies on MoO_3/SiO_2 [29], on TiO_2 Degussa P-25 [30] and on TiO_2 Hombifine N [31] carried out in our research group.

With the proximity of the photocatalytic parameters of TiO_2 and ZnO , the latter has a number of advantages. Unlike TiO_2 , ZnO is a direct-gap semiconductor, so its absorption in the near-edge absorption region is stronger than that of TiO_2 . The electron mobility in ZnO is two orders of magnitude higher than in TiO_2 [38], which dramatically increases the efficiency of delivering photogenerated carriers to the surface reaction centers.

However, the efficiency of visible light is relatively low due to the weak absorption of the sample. It is possible to increase the quantum yield in the absorption region of ZnO by using a neutral excited particle, an exciton [157], proposed as an activator of photocatalytic reactions by A.N. Terenin [158] as a charge carrier.

The activity of excitons in photocatalysis on semiconductors was confirmed in [159, 160]. A sequence of oxidation cycles in combination with dosed photoreduction of the surface layer by oxygen photodesorption in ultrahigh vacuum was carried out to form a $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ surface submonolayer 2D-structure that effectively

suppresses exciton photoluminescence [161]. In such a 2D-structure, the exciton is not emitted, but decays into a pair of long-lived (up to $8 \times 10^3 \text{ sec}$) electron-donor and hole centers, on which the redox reaction occurs [159].

Using the example of photoactivated oxygen isotope exchange (POIE), which is used as a model for redox reactions, it is shown that the efficiency of the $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ structure when activated in the resonance excitation region of excitons is approximately ~ 8 times higher than in the interband absorption region [162]. The specificity of the POIE test reaction is that it proceeds in the O_2-ZnO binary system, and the photocatalyst is unaffected by the initial, intermediate, and final products. However, is it possible to carry out the redox reaction in real conditions? The answer to this question we tried to give within the framework of this work.

To investigate this question was another goal of this work. We chose the environmentally important reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2 + 1/2N_2 \uparrow$, previously studied by us in the excitation of ZnO_{1-x} in the visible region of self-sensitization [163].

Chapter 2: Technique and methodology of the experiment. Characterization of zinc oxide samples

For the solution of the set tasks the experimental installation allowing to carry out complex researches of dark and photoprocesses on a surface of a sample was used. The studies were carried out by methods of photomanometry, kinetic photo-mass spectrometry in the gas phase and the method of thermodesorption spectroscopy with mass analysis of desorption products. The following methods were used to characterize the samples: X-ray diffraction (XRD) (Resource Center (RC) "X-ray diffraction methods of research", SPbU Science Park), ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS) (RC "Physical methods of surface research", SPbU Science Park), BET (Brunauer-Emmett-Teller) method (RC "Innovative technologies of composite nanomaterials", Research Park SPbU), diffuse reflectance spectroscopy (DRS) (RC "Nanophotonics", Research Park SPbU), differential ultrasonic spectroscopy (DUS) (RC "Innovative technologies of composite nanomaterials", Research Park SPbU), scanning electron microscopy (SEM) (RC "Nanoconstruction of photoactive materials", Research Park SPbU).

2.1 Research methods

2.1.1 Mass spectrometric method of research

Mass spectrometry is an experimental method to study the processes occurring with atoms and molecules in a heterogeneous "gas-solid" system. It is used to analyze the products (reactants) of reactions in the adsorbed and gas phases, to determine the kinetics of reactions, and the rate of processes is determined by differentiating the measured dependence. Knowing the reference mass spectra of individual substances, i.e. knowing the ratios of the so-called main and fragmentation peaks, it is possible to determine the composition of the mixture under analysis.

Application of the mass spectrometric method in the study of adsorption-desorption processes is based on consideration of the material balance in a heterogeneous system [164, 165], and allows controlling the partial pressure of gas phase components [166, 167].

In a reactor with a volume V containing a sample with an area A available for adsorption, gas flows in at a rate L and is pumped out at a rate W . If the concentration of adsorbed molecules n changes as a result of the adsorption-desorption process, the relationship between the rate of this process $\frac{dn}{dt}$ and the change in the number of molecules in the gas phase ΔN is determined by the material balance equation:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{1}{A} \left(\frac{d\Delta N}{dt} + \frac{W}{V} \Delta N \right), \quad (2.1)$$

where $\Delta N = N - N_0$ — is the deviation of the number of molecules from the stationary value N_0 . In the steady state, the values of the incoming and outgoing flows are equal:

$$L = N_0 \frac{W}{V}. \quad (2.2)$$

Thus, $N_0 = L \cdot \tau$, where $\tau = \frac{W}{V}$ — characteristic pumping time. By measuring the dependence of ΔN on t we can control the kinetics of changes in the concentration of adsorbed particles.

In static or quasi-static mode (with little gas sampling for analysis) $L = 0$ and $\frac{1}{\tau} \rightarrow 0$, which allows us to neglect the second term of the right-hand side of the equation (2.1):

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{1}{A} \frac{d\Delta N}{dt}. \quad (2.3)$$

After integration we have: $-\Delta n = \Delta N/A$.

With manometric measurements, the change in the sensor signal ΔU is proportional to the change in pressure ΔP in the reactor: $\Delta U = \xi_{man} \times \Delta P$, where ξ_{man} — the sensitivity of the pressure gauge. Thus:

$$-\Delta n = \frac{\Delta U \cdot V}{A \cdot k_B \cdot T \cdot \xi_{man}}, \quad (2.4)$$

where k_B — Boltzmann constant, T — temperature in degrees Kelvin.

In mass spectrometric registration, the ion current of a given mass $I_{m/e}$ is proportional to the flow of the corresponding gas, which is sampled for analysis and determined by the pressure difference in the reactor and the ion source (IS), as well as the value τ of the pumping of gas from the reactor through the mass spectrometer. Knowing the sensitivity of the mass spectrometer to the gas flow (ξ_{MS}), we can write: $I_{m/e} = \xi_{MS} \cdot (N - N_{IS})/\tau$, then:

$$-\Delta n = \frac{I_{m/e} \cdot \tau}{A \cdot \xi_{MS}} \quad (2.5)$$

When studying thermodesorption, a dynamic vacuum mode is used, with full gas pumping through the ion source of the mass spectrometer. If the condition $\frac{\Delta N}{d\Delta N} \gg \tau$ is met, then equation (2.1) takes the form:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{1}{A} \frac{\Delta N}{\tau} \quad (2.6)$$

In this case, the experimentally measured value of the deviation of the ion current from the initial steady-state value $\Delta I_{m/e}$ is proportional to the rate of change in the number of adsorbed particles:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{\Delta I_{m/e}}{A \cdot \xi_{MS}} \quad (2.7)$$

Thus, two modes of measurement on the mass spectrometer are used: quasi-static and dynamic, depending on the pressure created in the reactor.

2.1.2 Thermal programmable desorption spectroscopy

The complex process of interaction of particles with a solid includes 3 stages: adsorption, transformations in the adsorbed layer, desorption of reaction products. Thus, adsorption and desorption are the initial and final stages of interaction of particles with a solid; desorption provides information about the processes and surface properties that occurred on the surface.

TDS is based on the increase in the probability of the adsorbed molecules detaching when the adsorbent is heated and escaping into the gas phase. The

thermodesorption spectrum represents the dependence of the desorption rate $\frac{d\theta}{dt}$ on the adsorbent temperature T under a certain law of temperature change with time $T(t)$ (most often linear).

TD spectra are measured in a dynamic vacuum, where the desorption rate is proportional to the change in ion current and is determined by formula (2.2). In the case of homogeneous isolated centers, desorption is described by the Polanyi-Wigner equation:

$$-\frac{d\theta}{dt} = \nu_n \theta^n e^{-\frac{E_a}{kT}}, \quad (2.8)$$

where θ — surface concentration of adsorbed molecules or degree of surface filling, ν_n — frequency factor, n — kinetic order of reaction (1st or 2nd), E_a — desorption activation energy, R — universal constant gas, T — thermodynamic temperature.

The TD spectrum is a peak with a maximum at a certain temperature T_m . Depending on the bond strength of the molecules with the surface, the desorption rate maximum will be observed at a particular temperature T_m , which is definitely related to the desorption activation energy E_a [136, 168, 169].

The initial coverage θ_0 can be determined by measuring the area under the curve $\frac{d\theta}{dt}(T)$:

$$\theta_0 = - \int_{T_0}^{T_k} \frac{d\theta}{dt} dT. \quad (2.9)$$

In the TDS method, the velocity is measured with a linear increase in temperature: $T = T_0 + \beta t$, where β — heating rate (deg/min), so equation (2.8) can be transformed to the form:

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{\nu_n}{\beta} \theta^n e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (2.10)$$

With a linear law of temperature change $T = T_0 + \beta t$ and the condition of homogeneity of the centers, i.e. $E \neq E(\theta)$, T_m does not depend on the initial coverage θ_0 , the peak has a sharp drop on the high-temperature side. For $n = 2$ the temperature of the maximum shifts to the low temperature region with increasing coverage, the peak has a symmetrical shape. Thus, the order of reaction n can be determined from

the dependence of T_m on the initial coating θ_0 or from the shape of the TD spectrum curve.

Since there are different adsorption centers on the surface, the TD spectrum is a superposition of several curves. Strict separation of the spectrum into separate peaks is very laborious and not always possible. For the case of an inhomogeneous surface, we use a model where the surface inhomogeneity is characterized by a nonlinear dependence of the desorption activation energy on the coating [29].

A number of adsorption state parameters can be obtained from the TD spectrum [132, 169, 170]:

1. total surface occupancy by adsorbed molecules.
2. The number of different forms of adsorption and their occupancy θ_0 .
3. The value of the desorption activation energy E_a .
4. The order of the desorption reaction n .
5. The "frequency factor" (entropy multiplier) ν .

2.1.3 Diffuse reflectance spectroscopy

The diffuse reflection spectroscopy method is used to measure the absorption spectra of optical radiation by powder samples (in the range from UV to near-IR) [171]. This method consists in measuring the intensity of diffusely reflected light from a layer of weakly absorbing powder for which the equality $A + \rho = 1$ is true, where A is the fraction of absorbed light and ρ is the fraction of reflected light. Within the framework of the Kubelka-Munk theory, we show the relationship between the absorption coefficient in the Bouguer-Lambert-Berre law k_{abs} and the reflection coefficient ρ_∞ of the infinite powder layer and the scattering function s [171]:
$$\frac{k_{abs}}{s} = \frac{(1-\rho_\infty)^2}{2\rho_\infty}.$$

However, this formula cannot be applied in the spectral region of strong sample absorption (which corresponds to the region of interband transitions of metal oxides) due to the assumption of weak absorptivity of the sample. The scattering function s depends in turn on the wavelength — $s \sim 1/\lambda^m$, where m depends on the average

particle size of the sample d (for $d > 1 \mu\text{m}$ $m = 0$; for $0.1 < d < 1 \mu\text{m}$ $m = 1$; for $d < 0.1 \mu\text{m}$ $m \approx 3$) [171].

The measurements were performed on a Cary 5000 double-beam spectrophotometer (RC "Nanophotonics", SPbU Science Park) equipped with an integrating sphere. Diffusely reflected light with wavelength λ from the sample under study was collected by the integrating sphere in the solid angle 2π on the photodetector and its signal was compared with the diffuse reflection signal of the standard (ideally reflecting substance with reflectance $\rho_{reference} = 1$, or substance with known reflectance in advance). $BaSO_4$ was used as a standard. The resulting value $\rho(\lambda)$ is usually presented in relative units from 0 to 1 (or 0 to 100%). Changes in the diffuse reflectance spectra during the various sample treatments correlate with changes in the absorption coefficient (to the accuracy of the scattering function s , which is usually a smooth function of wavelength) [171]. Thus, by analyzing the difference spectra before and after any treatment, it is possible to obtain information on the effect of one or another treatment on the absorption of the sample.

2.2. Experimental setup

The experimental setup in which the studies were carried out consisted of the reactor, the system of gas injection, the system of ultrahigh-vacuum pumping, the system of sample temperature control, and the PC-based automation system. Studies of this work were carried out on an experimental setup, the scheme of which is shown in Figure 2.1. Depending on the conditions and goals of the experiments, only the lighting systems and shapes of the reactors were changed.

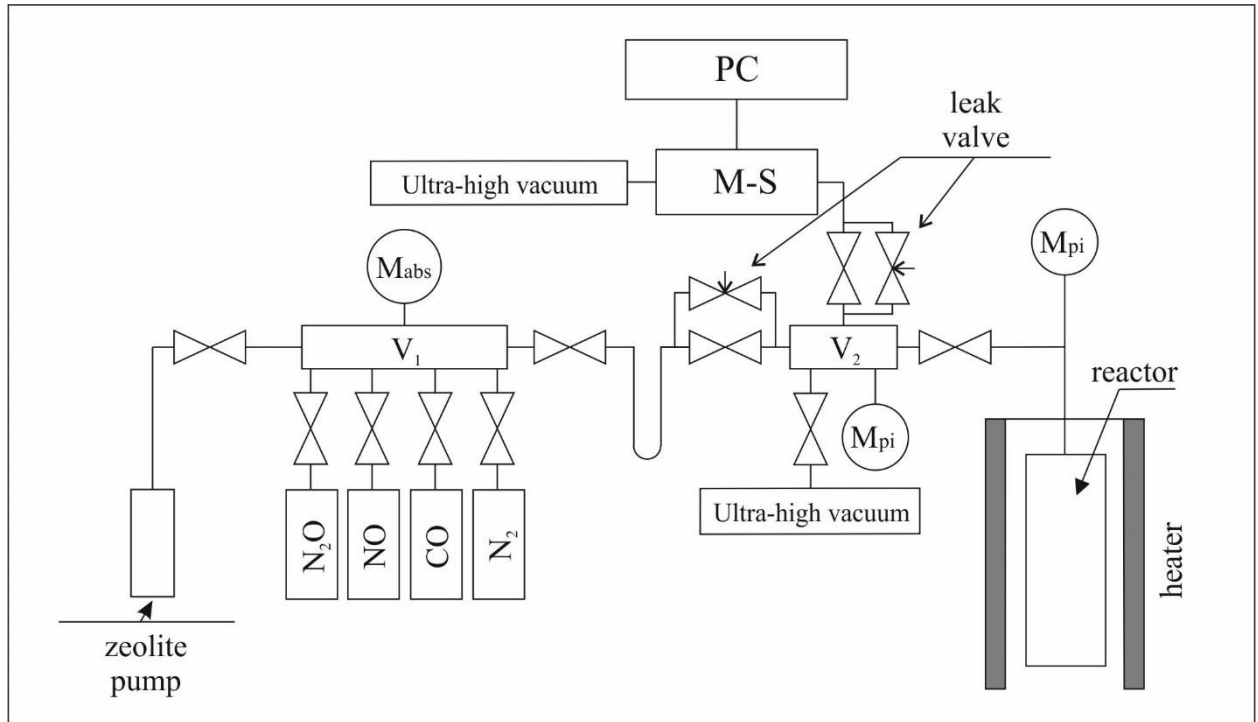


Figure 2.1. Schematic of the experimental setup (M_{pi} — Pirani gauge, M_{abs} — absolute pressure gauge, MS — mass spectrometer, V_1 — volume to bypass gases in V_2 — volume for the preparation of the gas mixture).

The composition of the gas phase and desorption products were monitored using an APDM-1 monopole mass spectrometer. The resolution of the mass spectrometer $\frac{M}{\Delta M} = 150$ at 10%. Operating vacuum in the mass spectrometer was not worse than $P = 10^{-7}$ Torr and was maintained by an independent system of ultrahigh-vacuum pumping including a zeolite pump and a Nord-100 magnet-discharge pump.

The control of the mass spectrometer APDM-1 is a part of the automation complex created by the author [166] on the basis of a personal computer, a data collection module LCard L-440, and a thermoregulation unit TRM-101 (Oven).

The APDM-1 mass spectrometer, due to the design of the pre-reaction volume and reactor, allowed measurements to be made both in the quasi-static mode and in the flow mode. When operating in the flow-through mode, the gas flow passed through the reactor and was pumped directly through the ion source of the mass spectrometer. In this mode the dynamic gas pressure over the sample could vary in the range of 10^{-7} —

10^{-3} Torr, which allowed the adsorption-desorption processes to be monitored with high sensitivity.

During the experiments, the volume V_2 with the prepared gas mixture (or pure gas) was connected to the reactor using a valve. During kinetic studies, part of the gas was sampled for analysis in a mass spectrometer through a leakage valve (quasi-static mode), while during registration of TD spectra all particles in the gas phase were evacuated through a mass spectrometer (dynamic mode).

The reactor was also equipped with a stationary heater and a chromel-alumel thermocouple for thermal treatment of the sample and linear heating when measuring TD spectra. For convenience of the experiments performed (irradiation and subsequent heating (thermodesorption)), the heater was equipped with a special window with a removable cover at the bottom. Thus, the sample was in a closed volume during heating (TPD), which ensured guaranteed linearity of heating, and during experiments with illumination of the sample (cuvette) the penetration of extraneous light was excluded.

The sample temperature control system is based on the TRM-101 (Aries) thermoregulation unit and operates on the principle of PID regulation [166]: the TRM monitors the current temperature value $T_{current}$ (with a period of 1 s), and in case of its deviation from the preset T_{set} corrects the PWM control signal of the power heater.

The used sample control systems allow heating (or cooling down) the sample according to linear law $T = T_0 + \beta t$, where β is the heating rate ($0.1 - 2$ K/sec) and stabilize the sample temperature in the range of $300 - 870$ K with the accuracy of ± 0.5 K.

2.2.1 Reactors

Two different cylindrical reactors were used in the work, but with different methods of sample installation — a bulk sample ("barrel") and applied to the wall of a cylindrical cuvette.

In both cases, quartz was used as the material for the reactors because of its transparency in the UV and visible region of radiation, as well as its high thermal stability (for heating the sample to 823 K in the TPD experiments).

Reactor №1 was a wide-necked Dewar cylinder with a volume of 30 cm^3 with a bulk sample (Figure 2.2 a). The sample was illuminated from below, so this form of reactor allowed the efficiency of photons in the region of weak absorption (in the visible region) to be increased many times due to multiple re-reflections from the surface of the sample (Figure 2.2 b).

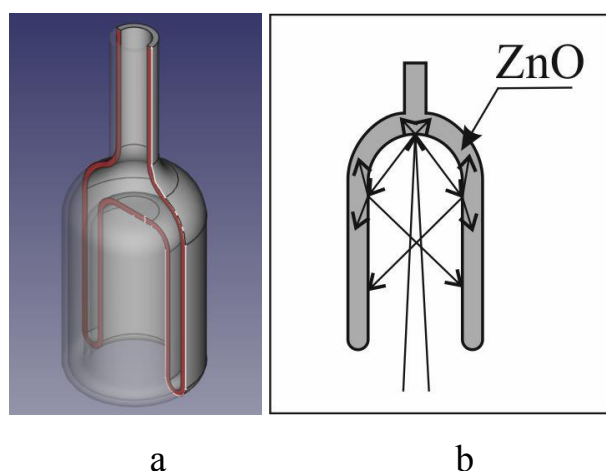


Figure 2.2. Reactor №1: a — reactor form — Dewar cylinder with a bulk sample; b — schematic representation of the ray path during multiple re-reflections of light from the sample surface.

However, during the first part of the work, it was found that the registration of reaction rates is complicated by the diffusion of intermediate and final products through the sample when using this form of cuvette, as well as due to the large mass of the powdered sample (5.6 g). Preliminarily, it was found that the sample activity (by PA NO $\lambda = 404\text{ nm}$) in the new cuvette ($\approx 10^{-5}$ monolayer) was at least an order of magnitude greater than in the old cuvette (barrel) ($\approx 10^{-6}$ monolayer), despite the sample mass ratio of ≈ 19 times in favor of the barrel. In addition, the resolution of the TD spectra increased. Therefore, in the second part of the work, firstly, a sample with a smaller mass (about 300 mg) was used, and secondly, it was applied from an aqueous suspension as a thin layer on the walls of a cylindrical quartz cuvette ($h = 40\text{ mm}$, $d = 15\text{ mm}$) — Figure 2.3.

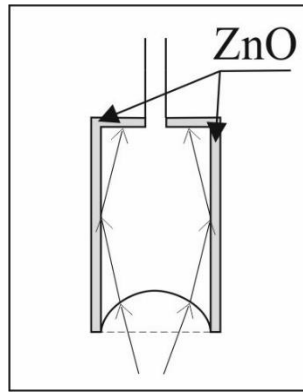


Figure 2.3. Reactor № 2.

The density of the layer was thus 15 mg/cm^2 . Absorption of the sample in this case corresponded to absorption of a flat sample.

Figure 2.4 shows for comparison the absorption spectra of *ZnO* samples in reactor 1 (Figure 2.2) and reactor 2 (Figure 2.3), as well as the efficiency factor $\chi = \frac{(Abs_{ZnO})_{cylinder}}{(Abs_{ZnO})_{flat}}$.

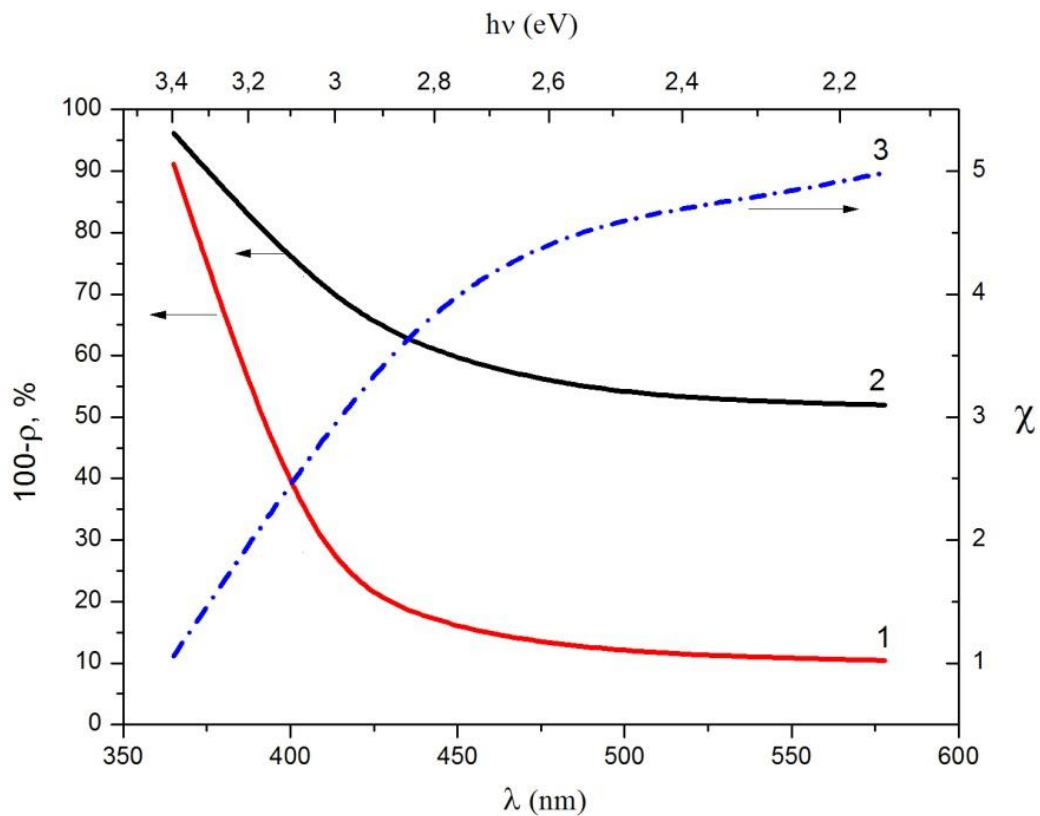


Figure 2.4. *ZnO* absorption spectra: 1 — flat sample and sample in reactor № 2; 2 — sample in reactor № 1; 3 — efficiency factor χ .

The absorption spectra of the samples were obtained using a UV-Vis-NIR Cary 5000 dual-beam spectrophotometer equipped with an integrating sphere. Diffusely reflected light with wavelength λ from the studied sample is collected by the integrating sphere in solid angle 2π on the photodetector and its signal is compared with the signal of diffuse reflection of the standard with reflectance = 1. $BaSO_4$ was used as the standard. Absorption spectra were measured directly in reactors №1 and №2 used in the experiments to find out the effect of their shape on absorption, and, for comparative analysis, in a flat cuvette. It turned out that the sample in reactor №2 has an absorption similar to that in the flat cuvette with an accuracy of 5%.

Thus, when using a Dewar cylinder (reactor №1), for example, at an incident wavelength of 546 nm, the number of absorbed photons is five times greater than in a flat sample. In the UV region, the efficiency of reactor №1 does not exceed 2. Reactor №2 was used for experiments with irradiation only in the UV region, where the form of the reactor had almost no influence on the efficiency of light absorption.

2.2.2 Gas inflation system. Gases used

The gas inlet system V_1 (Figure 2.1) allows storage, purification and dosed injection of the studied gases into the pre-reactor volume V_2 (Figure 2.1), and from there into the reactor chamber. The reactor was connected through the transitions "quartz-glass" and "glass-kovar" to the gas inlet system, made of stainless steel, through ultrahigh-vacuum valve DU-10.

All elements of the inlet system are made of stainless steel 12X18H10T, all flange connections are on copper seals. Operating vacuum in reactors (not worse than $P = 10^{-7}$ Torr) is created by sequential oil-free pumping by zeolite and magnet-discharge pumps. The pressure recording system consists of two types of pressure gauges: a Setra 764 membrane capacitance gauge (M_{abs} , Figure 2.1) in the gas inlet system (V_1 , Figure 2.1) and Pirani gauges in the pre-reaction volume (V_2 , Figure 2.1) and in the reactor chamber, which allows for analysis of the total pressure and precise dosing of inlet

gases. The use of the M_{abs} absolute gauge (Figure 2.1) for graduation allowed results in absolute units [$molecules \times cm^{-2}$] for coatings and [$molecules \times sec^{-1} \times cm^{-2}$] for flux values. The Pirani gauge is capable of recording pressures ranging from 0.0001 Torr to 0.3 Torr, the Setra 764 membrane capacitance gauge from 10^{-5} Torr to 1 Torr. All Pirani gauges were calibrated for all gases used using the Setra 764 gauge. The gases used were in metal or glass cylinders connected to the system through DU-10 valves.

Gases used. We used gases O_2 , $^{12}C^{16}O$ of natural isotopic composition and isotope-enriched NO (95% $^{15}N^{16}O$) of high purity (99.9%). The use of isotope-enriched mixtures allowed the separation of reagents and interaction products in the $^{15}N^{16}O$ mixture.

The gases were purified of impurities by low-temperature fractionation prior to venting.

2.2.3 UV and visible irradiation systems

In the first part of the work to irradiate the sample used illuminators: mercury lamps (DRSh-250), xenon lamp (Osram XBO 150W/4). Separate spectral lines of mercury were distinguished by standard glass light filters LOMO (SPb) with the use of a thermal water filter. Spectral transmission characteristics of glass filter combinations were measured on a Specord dual-beam spectrophotometer. The intensity of light incident on the sample was measured with a graded photocell with a F17 array photocathode [172] and a PD300-UV-ROHS wide-range photodiode laser sensor. The incident monochromatic radiation intensity measured by the thermocouple graded photocell F17 was of the order of $\approx 10^{15}$ [$photons \text{ cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$] (Table 2).

Table 2. Used combinations of filters to separate spectral lines of mercury lamp DRSh-250 and xenon lamp Osram XBO 150W/4 and intensity of incident radiation on the sample.

	UFS6+ BS7 365 nm	UFS1+ BS8 380 nm	JS10+P S13 404 nm	JS11+S S15 436 nm	JS12+S S5 465 nm	JS17+S ZS20+S ZS21 490 nm	JS18+PS 7 546 nm	OS13+ ZS7 578 nm
$I_{falling},$ $\times 10^{15}$ photons $cm^{-2} s^{-1}$	6.07 \pm 0.04	2.48 \pm 0.05	1.55 \pm 0.04	3.42 \pm 0.05	2.5 \pm 0.06	1.34 \pm 0.07	7.96 \pm 0.16	5.65 \pm 0.12

The light coming out of the radiation source was collected by a condenser in a parallel beam. The sample was irradiated through a water filter to exclude heating of the sample due to infrared radiation of the source. To weaken the light flux (if necessary) the sets of neutral glasses of "NS" type from the standard set of LOMO filters were used (Figure 2.5 a).

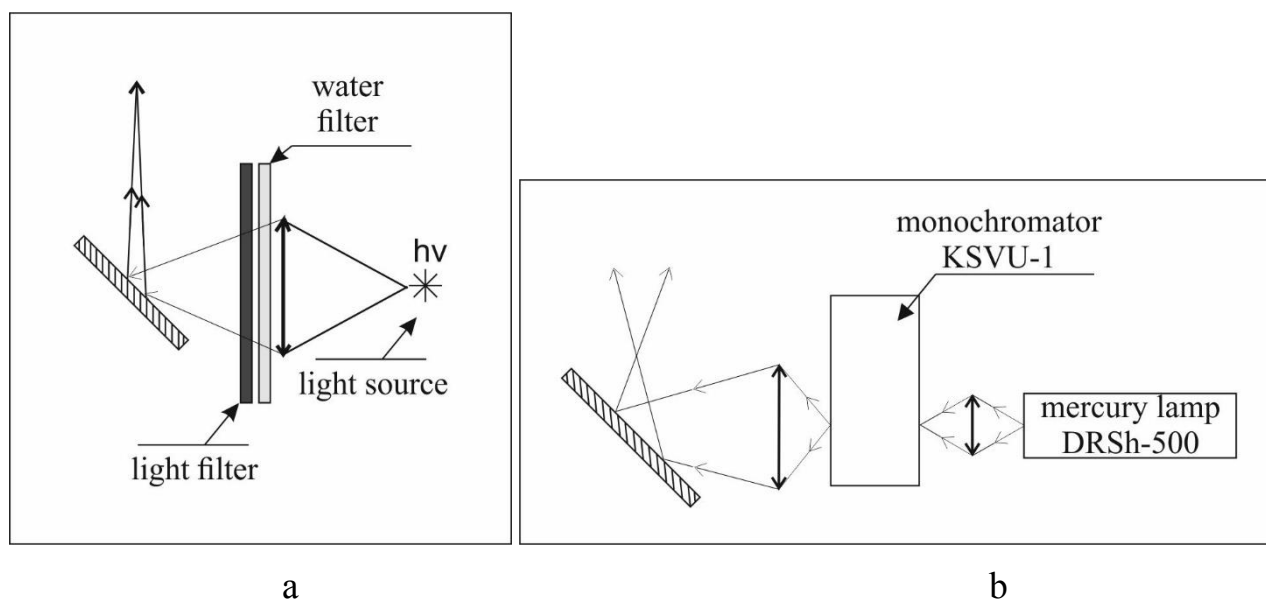


Figure 2.5. Irradiation systems: a — reactor №1; b — reactor №2.

In the second part of the study, the RF-UVXC35LN-UD UV-LED (Refond) with the emission maximum $\lambda = 382 \text{ nm}$, which corresponds to the exciton resonance excitation band, and the mercury lamp DRSH-500 with the KSVU-1 monochromator

($\lambda_{max} = 365 \text{ nm}$) (Figure 2.5 b), which corresponds to the interband excitation of *ZnO* sample were used as radiation sources. The intensity of incident radiation in both cases measured by a calibrated F17 photocell was $\approx 10^{16} \text{ photons cm}^{-2} \text{ sec}^{-1}$.

The spectrum of the LED radiation absorbed by the sample lies inside the resonance exciton excitation region at room temperature (Figure 2.6, curves 1 and 2). Curve 3 in Figure 2.6 represents the spectrum of excitation light with wavelength $\lambda = 365 \text{ nm}$ emitted by the mercury lamp DRSH-500. Thus, the spectra of the two selected emission sources overlap only slightly in the region of $365 - 375 \text{ nm}$. Note that both *NO* and *CO* molecules do not absorb the activating UV radiation and, therefore, do not distort the studied photoactivation spectrum.

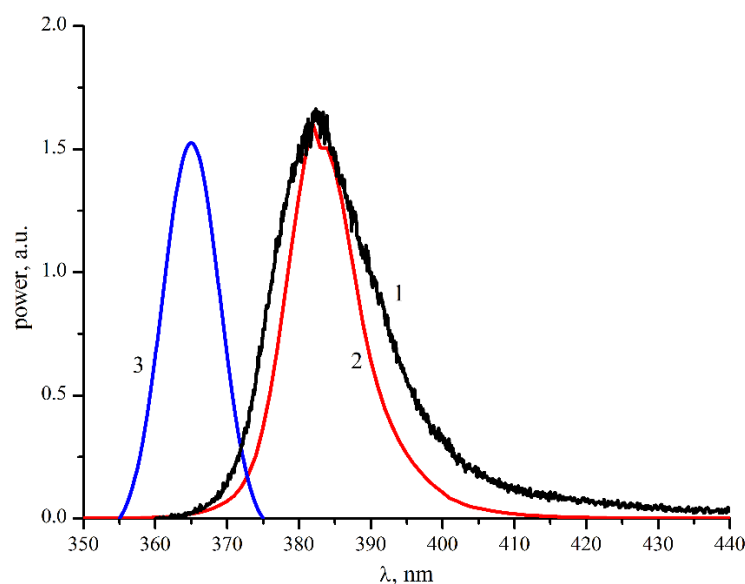


Figure 2.6. Spectra: 1 — resonance excitation of *ZnO* photoluminescence at room temperature (according to [162]); 2 — absorption of LED radiation with maximum $\lambda = 382 \text{ nm}$; 3 — absorption of mercury lamp DRSH-500 radiation with maximum $\lambda = 365 \text{ nm}$, separated by KSVU-1 monochromator (measured with F17 photocell).

2.3 *ZnO* sample and characterization

The highly dispersed *ZnO* powder "OSCh 12-2" was investigated in the work. The specific surface (determined by the BET method (N_2 adsorption), automated

system ASAP 2020MP (Micromeritics), RC "Innovative technologies of composite nanomaterials", SPbU Science Park) of ZnO powder is equal to $20.33 \text{ m}^2/\text{g}$ with the main substance content not less than 99.99%. In the first part of the work, the mass of the sample was 5.6 g, and in the second part, it was 300 mg.

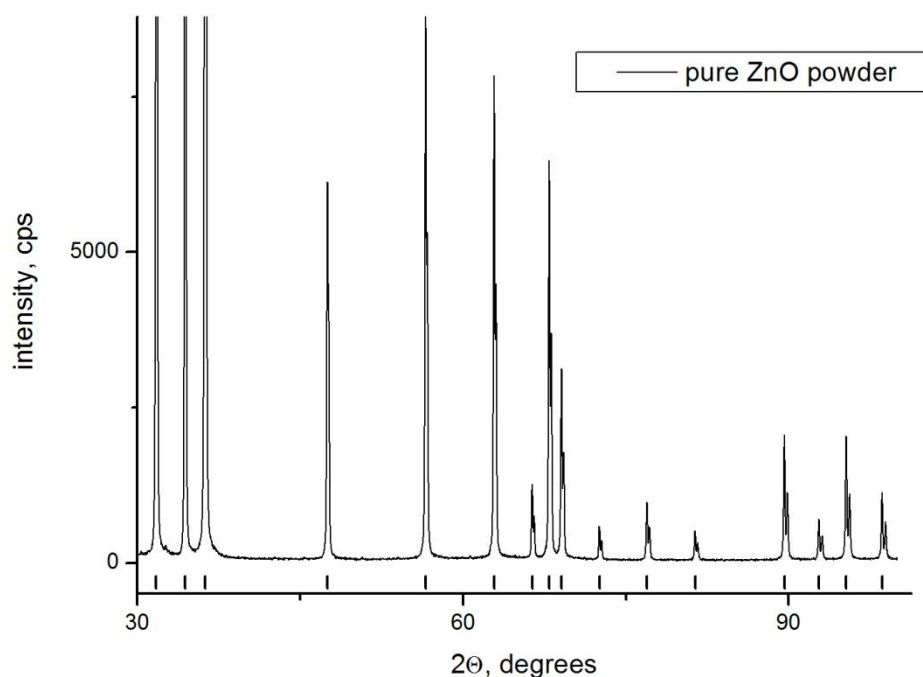


Figure 2.7. Rangtgenostruktural analysis ZnO OSCh 12–2.

Studies of the powder phase composition by X-ray diffraction (Bruker D2 Phaser diffractometer, RC "X-ray diffraction methods of research", SPbU Science Park) showed that the sample consists 100% of the wurtzite phase. In Figure 2.7 short dashes (bars) above the abscissa axis show the reflexes of wurtzite phase. In principle, we can assume that the phase composition of the samples did not change significantly during the series of experiments.

According to the data of differential ultrasonic spectroscopy (Mastersizer 3000 (Malvern), RC "Innovative technologies of composite nanomaterials", SPbU Scientific Park) (Figure 2.8) the particles of the sample are conglomerates of crystallites. The size of individual crystallites, according to SEM data (Zeiss Crossbeam 1540XB, RC "Nano-construction of photoactive materials", SPbU Science Park), from 100 nm (Figure 2.9).

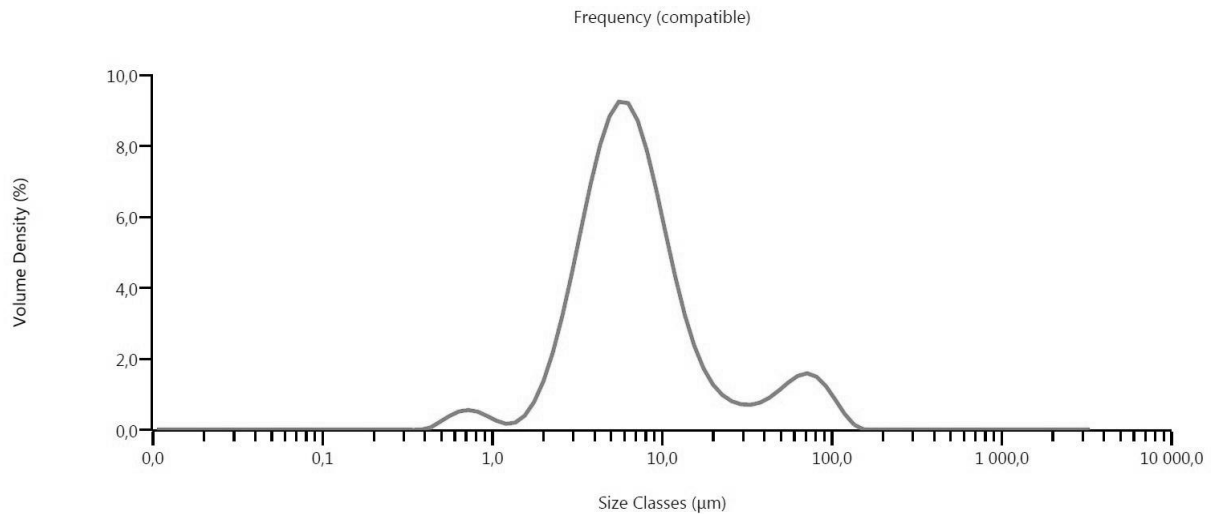


Figure 2.8. Size distribution of ZnO OSCh 12-2 conglomerates.

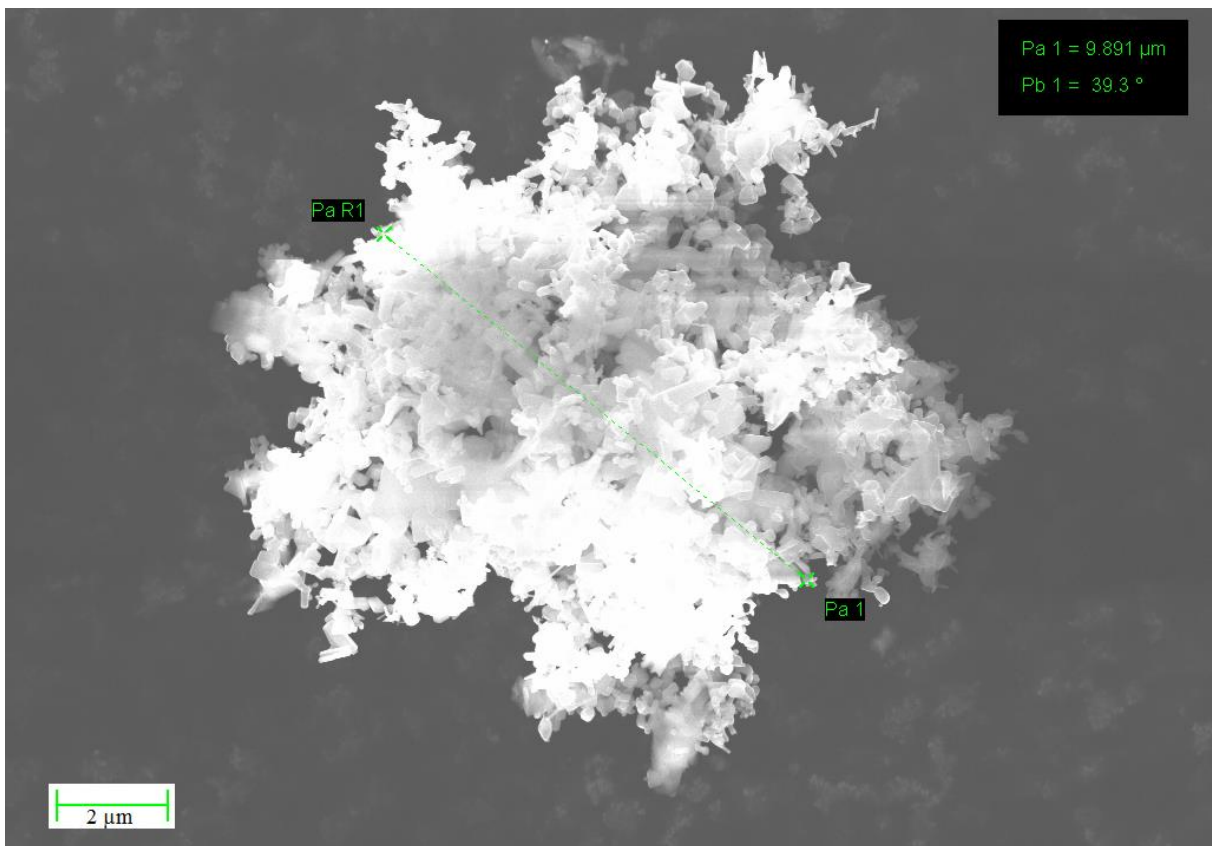


Figure 2.9. Scanning electron microscope image of ZnO OSCh 12-2 powder.

To exclude the dependence of adsorption character at room temperature on the degree of surface hydration, water molecules as well as other impurities were removed by preheating ZnO in a flow of pure (99.99%) oxygen ($P \approx 0.2 \text{ Torr}$) at 823 K for

two hours until traces of oxidizable impurities completely disappeared in the mass spectrum of the outgoing flow.

In the first part of the work (bulk sample in reactor 1) we used the "oxidized" state of the ZnO sample obtained by heating ZnO in oxygen at 823 K for 1 hour followed by linear cooling in oxygen with vacuuming at $T = 670$ K. The reduction-oxidation cycles were performed many times, thereby obtaining reproducible sample characteristics.

Before the experiments in the second part of the work (the sample was applied to the side wall of reactor №2), the sample was prepared as follows: warming in oxygen atmosphere to 823 K \rightarrow cooling to 673 K \rightarrow vacuuming at 673 K \rightarrow cooling to room temperature \rightarrow illumination of the sample with $\lambda = 365$ nm ($I_{365} \approx 10^{16}$ photons $cm^{-2}sec^{-1}$, $t \approx 10$ min) \rightarrow brief oxygen induction ($P = 0.1$ Torr) \rightarrow heating to 473 K in vacuum.

UV illumination led to photodesorption of molecular oxygen from the surface and photodestruction of the surface layer due to photodesorption of structural oxygen. The amount of photosorbed molecular oxygen from the adsorbed layer and atomic oxygen from the surface layer of the structure was determined mass spectrometrically [36]. Partial reduction resulted in the formation of a downward curvature of the zones on the surface [159]. Subsequent adsorption of oxygen leads to the formation of a 2D $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ structure on the surface [161], which is a pit bounded by a Schottky barrier on the inside of the surface and an adsorbed oxygen field on the outside. It is in this quantum-sized 2D structure that the exciton decays emission-free into a pair of long-lived centers [159].

**Chapter 3: Photocatalytic reaction $NO + CO + hv \rightarrow CO_{2\text{ ads}} + 1/2N_2 \uparrow$
activated on ZnO in UV and visible regions**

3.1 Introduction

One of the practical applications of zinc oxide is its use as a photocatalyst for environmental treatment, for example, for wastewater treatment [5–7]. ZnO is of particular interest in the XXI century as a very promising material for purifying the polluted air of large cities from the products of industrial production, as well as the exhaust of internal combustion engines. One of the problems is the removal of harmful nitrogen and carbon oxides (NO and CO) from the air, for example, through the reduction of NO to N_2 and oxidation of CO to CO_2 . Nitrogen oxides are second only to sulfur dioxide in contributing to the acidity of precipitation. CO is dangerous because it combines with blood hemoglobin to form carboxyhemoglobin. Increased levels of carboxyhemoglobin in the blood can cause impairment of central nervous system functions: vision, reaction, orientation in time and space are weakened. At the same time, the contribution of motor transport emissions to the level of air pollution by nitrogen oxides is 2 times greater than the contribution of emissions from industrial enterprises, and carbon monoxide — almost 20 times greater.

The external radiation active for photogeneration of e^-/h^+ pairs in ZnO required for photocatalytic reactions to transform products of environmental pollution lies in the UV region ($\lambda \leq 385\text{ nm}$). This condition for the implementation of photocatalytic reactions on ZnO can be achieved using conventional UV lamps. However, the amount of electricity required to generate UV irradiation on an industrial scale is so huge that it hardly seems cost-effective. Of considerable interest for the use of ZnO for these purposes is the "free" source of light energy — the Sun. However, the UV radiation that reaches the surface of the Earth in the solar spectrum accounts for no more than 5% of the energy, which significantly hinders the practical application of ZnO . The visible part of the spectrum accounts for about 40% of the energy. Thus, the challenge arises to expand the active region of ZnO into the visible region.

To extend the active region into the visible part of the spectrum *ZnO* is sensitised by dyes or doped with metal and nonmetal ions, oxygen vacancies are created in the surface and near-surface layers [1, 8–10], *ZnO* composites with narrow-gap semiconductors are created [1, 11, 12], plasmonic photocatalysts applied by nanostructured *Au*, *Ag* and *Cu* on *ZnO*. [13, 14]. Photovoltaic solar energy converters based on sensitized *ZnO* have achieved at least 12% efficiency [15].

Meanwhile, absorption in the visible region can be created using optically active intrinsic defects [32–34].

The aim of the work described in this chapter was to investigate the possibility of self-sensitization of *ZnO* by its own defects for its photoactivation both in the UV and visible regions of the spectrum. As well as to apply the theory of the exciton mechanism of photocatalytic reactions on *ZnO* investigated in [159–162]. Reaction I.1 was chosen as a test one: the interaction of *NO*, *CO* and *NO + CO* mixture with UV- and visible-light photoactivated *ZnO* surface was studied by photomanometry, photo-mass spectrometry and thermal-programmed desorption spectroscopy. To analyze the active centers and construct the mechanism of the reaction, its photoactivation spectra, peculiarities of kinetic parameters, composition of intermediates and final reaction products were studied.

Highly dispersed *ZnO* powder of "OSCh 12-2" mark, with the main substance content not less than 99.99%, was investigated. Complex studies were carried out on the experimental setup (Figure 2.1) described in chapter 2. A bulk *ZnO* sample weighing 5.6 g was placed in a reactor-cylinder Dewar, which allowed increasing the efficiency of photons in the region of weak absorption due to multiple reflections from the sample surface.

The composition of the gas phase and desorption products were controlled using an APDM-1 monopole mass spectrometer, for which the sensitivity to all the gases and possible products used was determined, the ratio of the main and fragmentation peaks was determined, gas flow calibrations were performed, and the rate constants of gas decrease from the reaction volume due to sampling for mass analysis were determined.

Isotope-enriched gas 5.6 r was used to separate the reagents and reaction products (see Ch. 2 for more details).

The products in the adsorbed phase were controlled by TPD spectroscopy (see Ch. 2). The variation in the intensities of TD spectra at identical pretreatments did not exceed 5%.

To irradiate the samples with light of different spectral composition used mercury lamp DRSh-250 and xenon lamp Osram XBO 150W/4, equipped with glass filters LOMO and water filters to exclude the IR component of the radiation. The irradiation system is described in detail in Ch. 2.

3.2 Dark and photostimulated interaction NO , CO and mixture $NO + CO$ with ZnO_{1-x}

3.2.1 Irradiation ZnO_{1-x} with mixture $NO + CO$

It was found that UV-visible illumination of ZnO in the $NO + CO$ mixture leads to a sharp drop in NO pressure with the release of N_2O into the gas phase, which is further reduced to N_2 (Figures 3.1, 3.2).

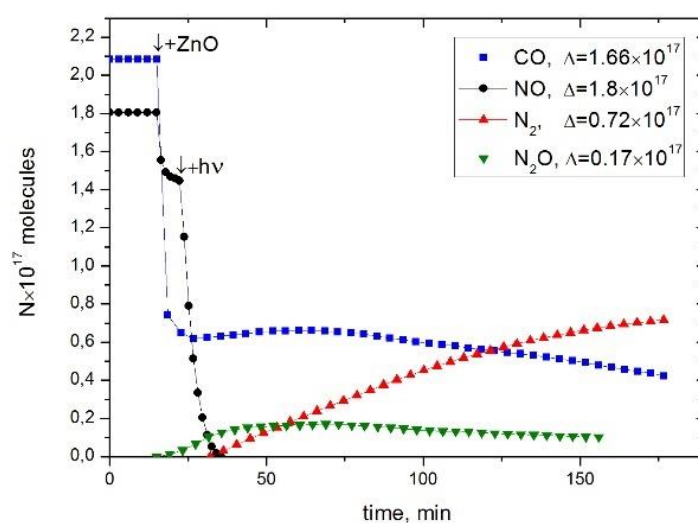


Figure 3.1. Typical kinetics of reaction I.1 on ZnO under full-light irradiation of mercury lamp DRSh-250.

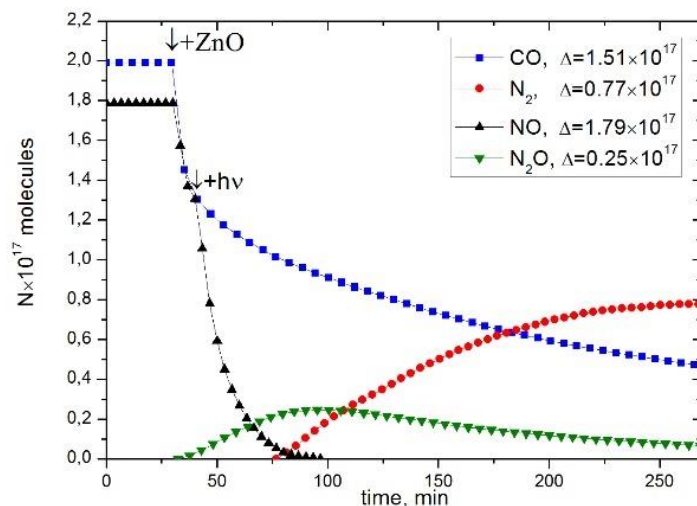


Figure 3.2. Typical kinetics of reaction I.1 on *ZnO* under visible light irradiation ($\lambda > 390 \text{ nm}$).

The release of N_2 begins after the completion of NO photoadsorption. In the absence of CO , the release of N_2 into the gas phase was not detected. The growth of CO pressure at the initial stage during full-light irradiation (Figure 3.1) is caused by two reasons: on the one hand, a slight heating of the sample by irradiation (from 300 K to 307 K) leads to desorption of weakly bound CO molecules; on the other hand, partial displacement of CO molecules by NO PA products is possible. Note that after switching on the illumination, the absorption rate of NO is much greater than that of CO and the mass balance for the elements C , N , and O in the gas phase is disturbed. This means that the adsorbed initial, intermediate, and final products play an important role in the whole process. The nature of the kinetic curves of CO and NO is typical of the initial products, and N_2 is typical of the final product. The second final product, CO_2 , is not detected in the gas phase; it accumulates in the adsorbed state. The kinetic curve of N_2O release has a maximum in the middle part, which is characteristic of the intermediate products.

A satisfactory mass balance for nitrogen in the gas phase is observed within the margin of error: $-\Delta n(NO) \approx 1.8 \times 10^{17}$ molecules compared to $2[(\Delta n(N_2O) + \Delta n(N_2) \approx 0.9 \times 10^{17} \text{ molecules}]$. This means that the N -containing forms do not remain adsorbed in appreciable amounts at the end of the reaction.

At the final stage, an insignificant amount of N_2O remains in the gas phase (no more than 10% of N_2) since the task of complete recycling of N_2O in these experiments was not set. It is known that N_2O photocatalytically decomposes into ZnO [173]. The kinetic features of reaction I.1 are similar to those previously observed on TiO_2 Degussa P-25 [30].

TDS with mass spectrometric analysis of the desorbed phase (see Section 2.1.2) was used to analyze the composition and binding energy of the adsorbed intermediate and final products. The method uses the Wigner-Polany equation for the desorption rate:

$$-\frac{d\theta}{dT} = \frac{\nu_n}{\beta} \theta^n e^{-\frac{E_a}{RT}}. \quad (2.10)$$

In the experiment, the desorption rate is determined mass spectrometrically by the magnitude of the molecule flux from the sample in the flow reactor mode [174].

When analyzing the TD spectra of the adsorbed reaction products at the end of irradiation with undiluted UV-visible lamp light (Figure 3.3) or visible component (Figure 3.4), it was found that the only desorption product is CO_2 , which is released upon heating to 823 K. The TD spectra consist of a main maximum (in the region of 750 – 800 K) and low-temperature shoulders — in the region of $T > 500$ K (Figure 3.3) and $T > 600$ K (Figure 3.4).

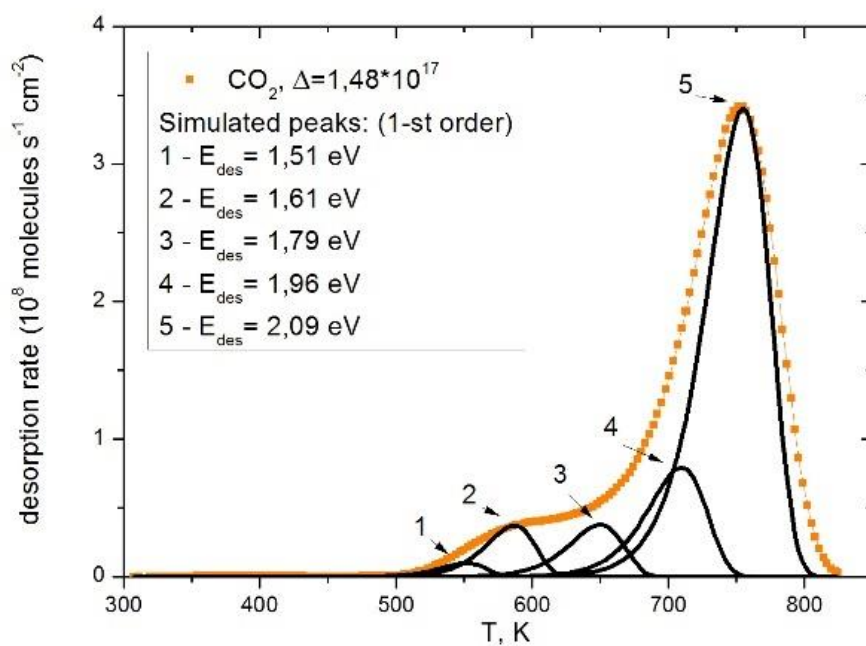


Figure 3.3. TD spectrum of reaction products I.1 after full light irradiation (Figure 3.1).

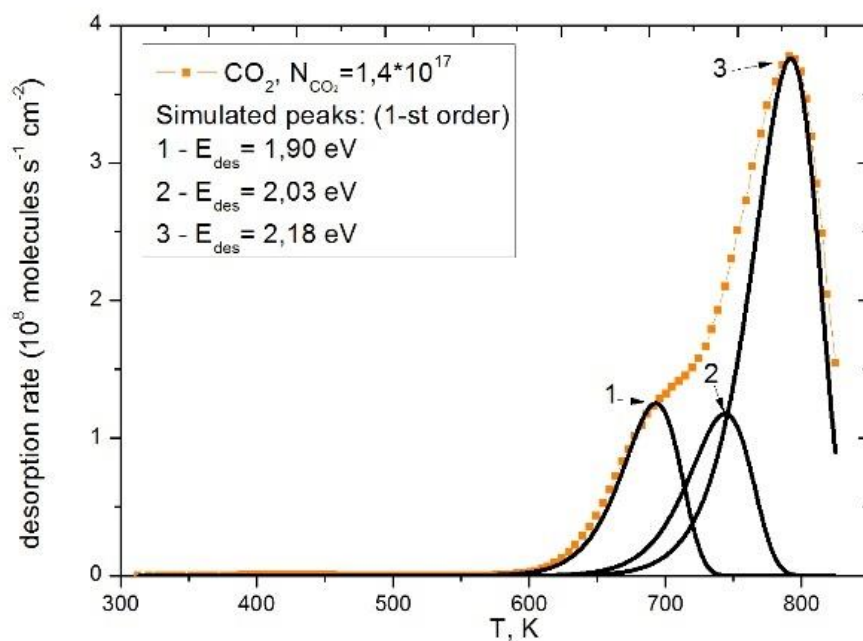


Figure 3.4. TD spectrum of reaction products I.1 after visible light irradiation ($\lambda > 390$ nm) (Figure 3.2).

When modeling (decomposing) the experimental TD spectra, we assumed that the desorption activation energy does not depend on the coating, i.e., $E_{des}(\theta) = const$, in order to reveal qualitatively the main features of the TD spectrum. In the present work, the TD spectra were modeled by summing the 1st order TD peaks of desorption ($n = 1$) with parameters $\nu = 10^{12} \text{ sec}^{-1}$, $\beta = 20 \text{ K/min}$ and the values of desorption activation energies shown directly in Figures 3.3–3.4, 3.8–3.10. For the first-order TD spectra simulated hereafter, the presence of several monopics in the spectrum of desorbed CO_2 indicates the energy heterogeneity of the surface with respect to the adsorption of CO_2 or the presence of several types of adsorption centers.

It is beyond the scope of this work to analyze the differences in the TD spectra obtained by illumination in the UV-visible and visible regions (comparison of Figures 3.3 and 3.4).

In order to construct the reaction mechanism, the individual stages of the process presented below were investigated.

3.2.2 Dark and photoinduced adsorption of CO

Injection of CO into the reactor at room temperature is accompanied by rapid reversible adsorption of CO . The magnitude of coverage at the initial pressure in the reactor $P_0 = 0.07 \text{ Torr}$ does not exceed 10^{-4} monolayer. According to literature data, CO adsorption is accompanied by the appearance of a band in the region of $2168 - 2192 \text{ cm}^{-1}$ in the IR spectrum of ZnO [145–151], which disappears during subsequent pumping at room temperature, that is, adsorption is reversible [145, 146]. The band is usually attributed to vibrations of the CO molecule adsorbed on the ions Zn^{2+} [145–149, 151].

The irradiation leads to additional adsorption of CO . According to MS data, CO_2 is not released into the gas phase during either dark adsorption or irradiation in CO . It has been previously shown that irradiation of TiO_2 in CO induces absorption in the visible-IR region due to conduction electrons and bands of monodentate (1450 –

1350 cm^{-1}) and bidentate (1570 – 1315 cm^{-1}) carbonates [37]. Similarly, according to the literature data, the *ZnO* light-up in the CO atmosphere produces carboxylate CO_2^- (1620 cm^{-1} band) and carbonate CO_3^- (1570 – 1315 cm^{-1} and 1450 – 1350 cm^{-1}) structures [153, 154]. The formation of negatively charged complexes, and the associated positions and relative intensities of the IR bands, is greatly influenced by the redox pretreatment of zinc oxide [145].

After CO adsorption, in the subsequent TD spectrum (Figure 3.5), CO_2 is present, indicating CO oxidation by structural oxygen of the sample surface pre-oxidized at 823 K.

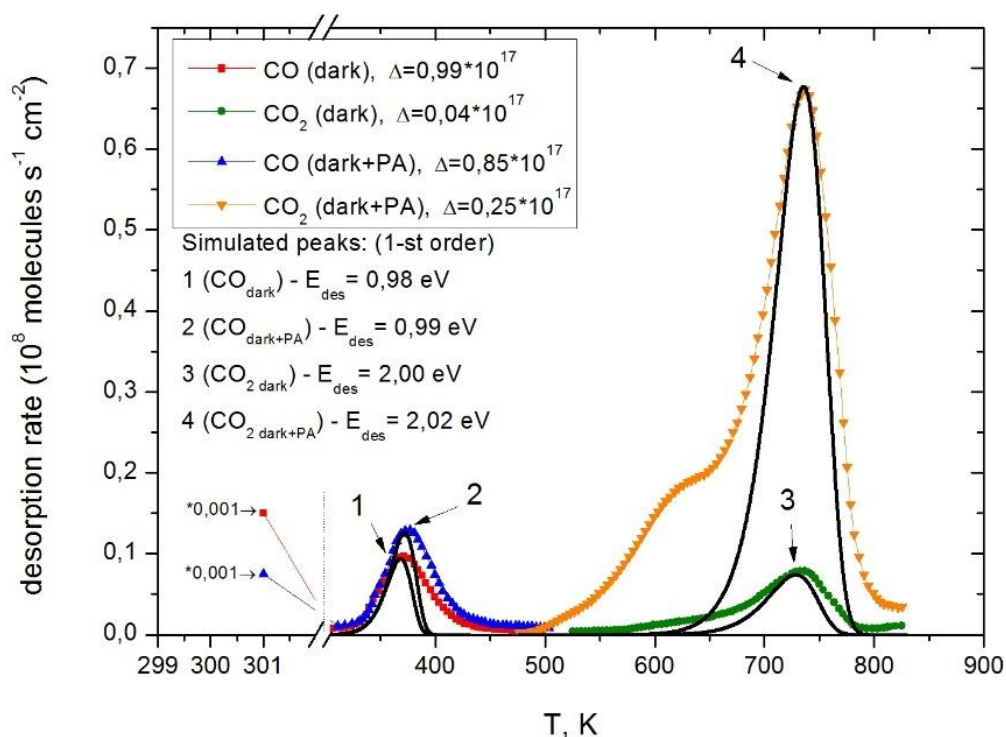


Figure 3.5. TD spectrum of dark and PA products CO ($\lambda > 390$ nm) on ZnO (P_0 (CO) = 0.07 Torr identical to P_0 (CO) in the NO + CO mixture (Figures 3.1, 3.2)).

The high-temperature TD peaks are asymmetric in shape, indicating a first-order molecular desorption mechanism, i.e., breaking the bond of the CO₂ molecule as a whole with the adsorption center.

Figure 3.5 shows that the simulation monolayers do not fill the experimental TD spectra. This, as in the case of Figures 3.3, 3.4, indicates the energy heterogeneity of the surface.

Analyzing the TD spectra of dark and PA CO (Figure 3.5), we can conclude that illumination promotes the formation of firmly bound CO_2 structures (peaks in the 500 – 800 K region). The small difference in the areas of low-temperature CO peaks at 345 – 360 K during adsorption in the dark and in the light is explained by the fact that a significant part of weakly bound CO is desorbed during evacuation before recording the TD spectrum, which agrees with the literature data [37].

3.2.3 Dark and photoinduced adsorption of NO

NO reversibly adsorbed on the unlit sample. At $T = 300\text{ K}$ and $P_0(NO) = 0.013\text{ Torr}$, the coverage is $\approx 0.8 \times 10^{-5}$ monolayer.

At room temperature, NO is adsorbed on the sample (Figure 3.6), no release of N_2O into the gas phase is observed. Illumination causes intense photoadsorption of NO and release of N_2O (Figure 3.6). Subsequent 30 minutes of illumination did not lead to the appearance of N_2 , even though NO was completely photoadsorbed and the pressure of N_2O reached its maximum.

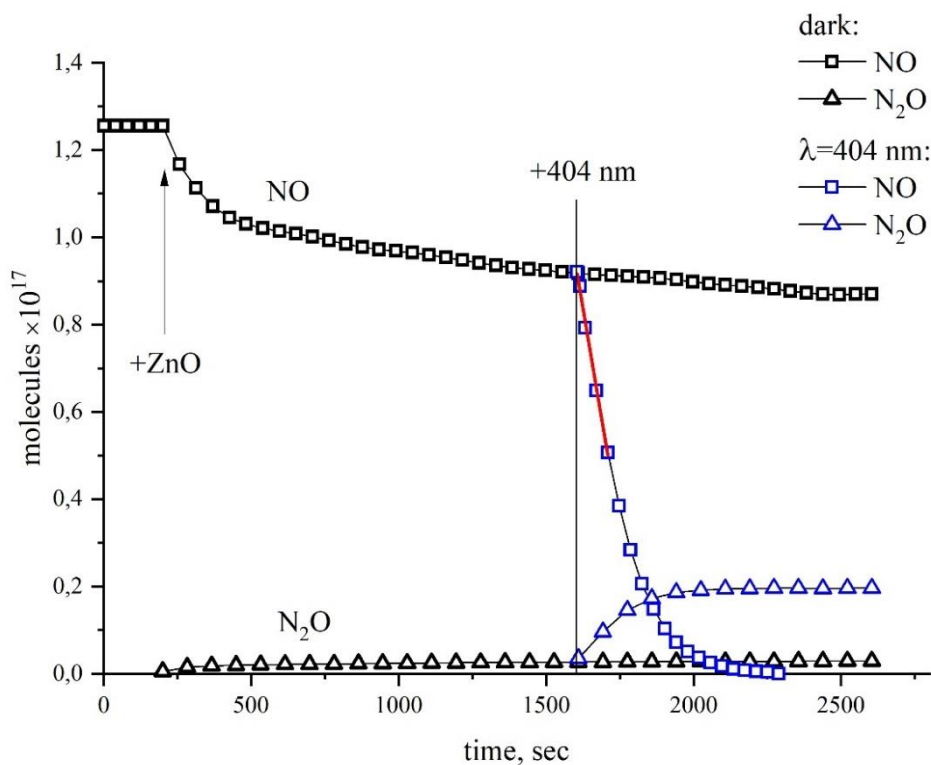


Figure 3.6. Kinetic curves dark and photo ($\lambda = 404 \text{ nm}$) adsorption of NO on $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ ($P_0(NO) = 0.05 \text{ Torr}$). The red line is the linear section of the NO PA kinetics by which the quantum yield was calculated.

Irradiation of ZnO in NO by visible light forms strongly bound adsorbed forms that cannot be removed by vacuuming at room temperature. According to the literature data, illumination of ZnO in an NO atmosphere reduces the electrical conductivity [142], as a result of d-electron capture on the chemisorbed NO . NO photoadsorption, with expenditure of donor forms, involves the following reactions: $NO_{gas} \rightarrow NO_{ads}$, $NO_{ads} + e^- \rightarrow NO_{ads}^-$.

The quasi-free electron capture by the NO molecule is typical of n-type semiconductor metal oxides.

It was found that the PA rate of NO depends linearly on the intensity of the incident radiation. However, the PA NO curve is not described by first- or second-order kinetic curves, suggesting the coexistence of several PA NO mechanisms. In order to

obtain information on the nature of the photoactivated centers responsible for PA, the spectral characteristics of PA NO were analyzed.

Figure 3.7 shows the spectral dependence of the quantum yield PA NO on ZnO_{1-x} .

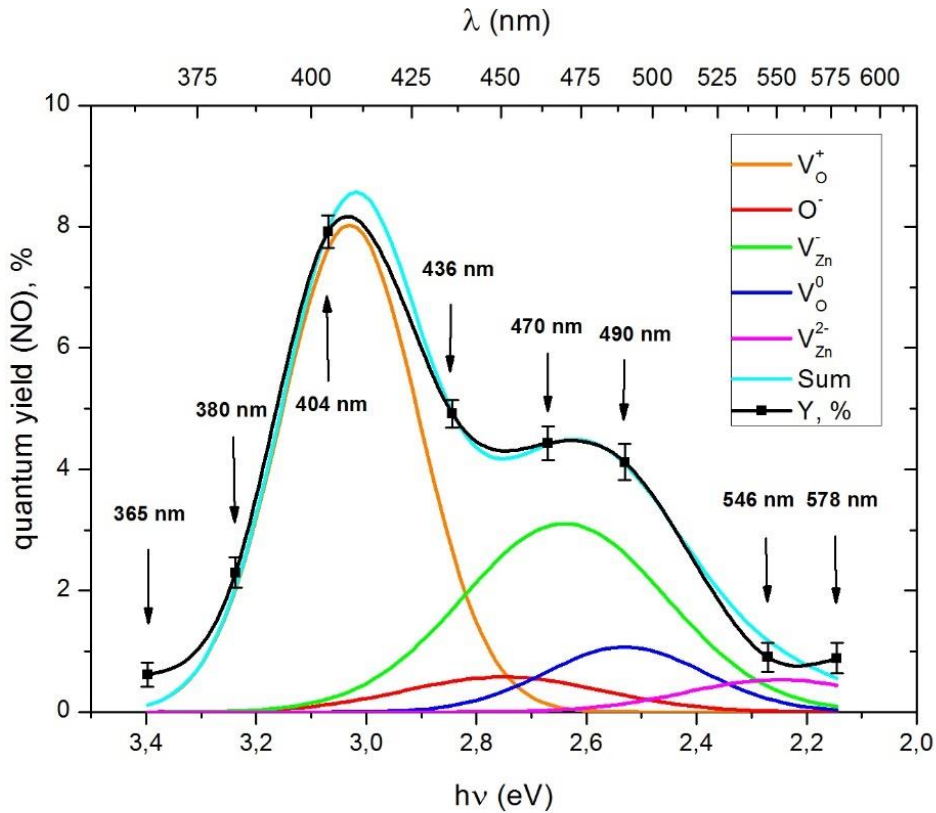


Figure 3.7. Spectral dependence of quantum yield of PA NO on ZnO_{1-x} ($T = 300\text{ K}$, $P_0 = 0.013\text{ Torr}$).

Experiments at all selected wavelengths were performed under identical initial conditions ($T = 300\text{ K}$ и $P_0(NO) = 0.013\text{ Torr}$). The quantum yield of PA NO was calculated from the initial rate $v_0(NO_{photoads})$ of the photoreaction, for which the linear section (example — Figure 3.6, red line) of the corresponding kinetic curves of PA NO was chosen:

$$Y(\lambda) = \frac{v_0(NO_{photoads})}{N_{\lambda,abs}} \times 100\%.$$

$N_{\lambda,abs} = kI_{incid}$ — the number of photons absorbed by the zinc oxide per second, $k = \frac{100-\rho}{100}$ — is the absorption coefficient of the sample at the corresponding wavelength (Figure 2.4), I_{incid} — intensity of incident radiation (Table 2).

It was found that the quantum yield value has maximums at $h\nu = 3.07 \text{ eV}$ ($\lambda = 404 \text{ nm}$) and $h\nu = 2.6 \text{ eV}$ ($\lambda = 480 \text{ nm}$) (Figure 3.7). Previously, we identified from diffuse reflectance spectra the absorption band $h\nu = 3.1 \text{ eV}$, attributed to the oxygen vacancy capturing one electron V_o^+ (F^+ center) and the band $h\nu = 2.4 \text{ eV}$, attributed to F centers (oxygen vacancy capturing two electrons V_o^0 [175]). In [176], the absorption spectrum of ZnO oxide in the range of $2.2 - 3.4 \text{ eV}$ was decomposed into individual bands corresponding to defects: the first peak coincides with the absorption of the F^+ center, the 2.6 eV and 2.5 eV peaks are attributed, respectively, to the Zn vacancy capturing one hole V_{Zn}^- , (V center) and to F centers. These peaks provide the main contribution to the observed PA effect of NO . Given the real resolution of the PA NO excitation spectrum, the coincidence of the PA excitation and absorption spectra of ZnO should be considered satisfactory. It has been previously shown [177] that these centers are the most active in photoadsorption and photocatalytic reactions on wide-gap oxides. As can be seen from Figure 3.7, the inter-nodal oxygen ions O_i^- , zinc vacancies capturing two holes V_{Zn}^{2-} (V^0 -centers) also contribute insignificantly to the total effect. The sum of these bands allows us to approximate the spectral dependence of PA NO with an accuracy of $\sim 97\%$ (Figure 3.7).

Figure 3.8 shows the TD spectra of the products of dark and dark adsorption + photoadsorption of pure NO on ZnO at equal initial NO pressures.

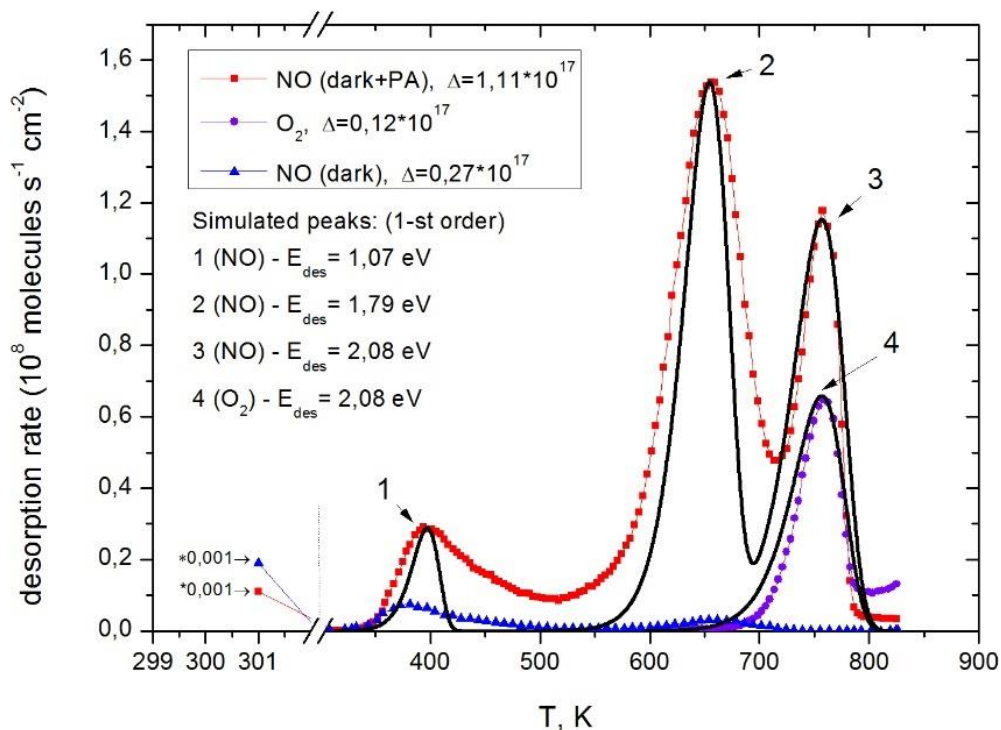


Figure 3.8. TD spectrum of dark and PA NO products ($\lambda > 390 \text{ nm}$) on ZnO ($P_0(NO) = 0.017 \text{ Torr}$ identical to $P_0(NO)$ in mixture $NO + CO$ (Figures 3.1, 3.2)).

A significant fraction of the weakly bound adsorbed forms of NO is removed when the reactor is evacuated at room temperature. The spectra show 3 types of adsorbed forms having desorption maxima at $T_1 \approx 400 \text{ K}$ ($E_{des} = 1.07 \text{ eV}$), $T_2 \approx 650 \text{ K}$ ($E_{des} = 1.79 \text{ eV}$) and $T_3 \approx 760 \text{ K}$ ($E_{des} = 2.08 \text{ eV}$). In the first two peaks, NO is desorbed. However, the third peak of NO is accompanied by an identical peak of molecular oxygen in shape and position of the maximum. This indicates a single source for both peaks. Such a source may be the dissociative desorption of nitrite NO_2 or nitrate NO_2^- , possibly negatively charged. Note that both high-temperature forms are specific for photoadsorption of NO .

3.2.4 Dark adsorption $NO + CO$

At research of products of dark-time adsorption of $NO + CO$ by TPD method (Figure 3.9) the desorption of CO_2 with peak maximum at 771 K, desorption of CO at 367 K, desorption of NO with maximums about 378 K, 690 K and 730 K were found.

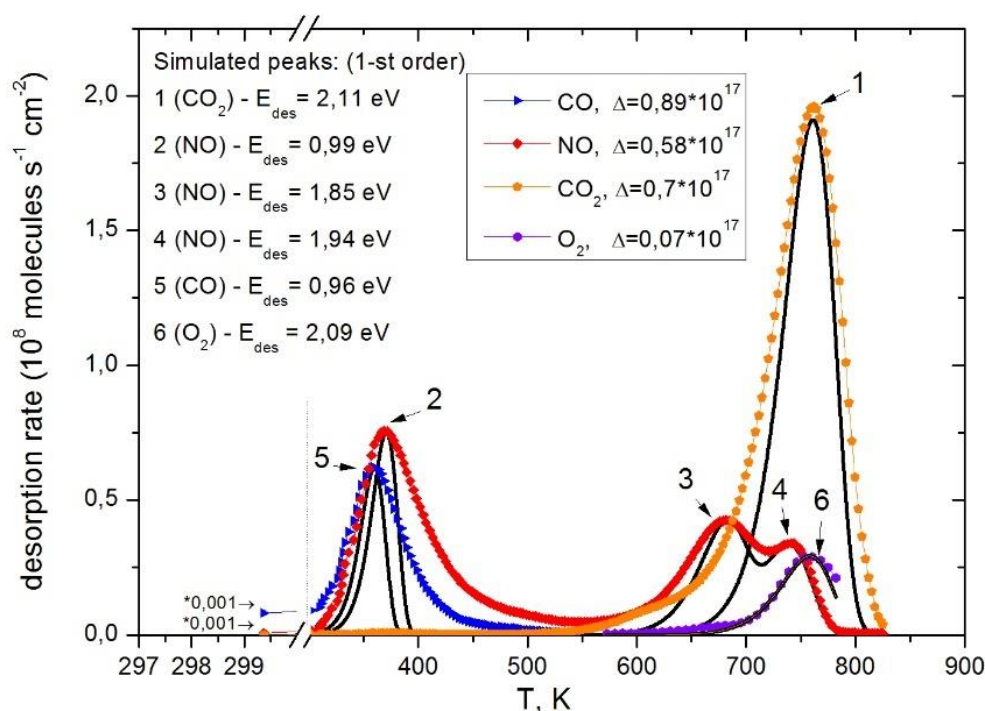


Figure 3.9. TD spectrum of products of dark adsorption of $NO + CO$ mixture on ZnO (the mixture parameters are identical to those shown in Figures 3.1, 3.2 and 3.8).

The presence of a significant number of products in the TD spectrum indicates the incomplete reversibility of the dark adsorption of the gas mixture.

From the TD spectra after dark soaking in the mixture (Figure 3.9) it is clear that a significant fraction of the weakly bound adsorbed forms of NO and CO is removed when the reactor is evacuated at room temperature-the starting points of the spectra are forced to be multiplied by 0.001 to maintain a convenient scale in the high temperature region. Comparison of the obtained TD spectra of the products of dark adsorption of the $NO + CO$ mixture (Figure 3.9) and pure NO (Figure 3.8), reveals the form of

adsorbed NO (peak 4, Figure 3.9) with $T_{max} = 730\text{ K}$ ($E_{des} \approx 1.94\text{ eV}$), which is formed in the mixture. The activation energies of the low-temperature form of CO ($E_{des} \approx 1\text{ eV}$) and the high-temperature form CO_2 ($E_{des} \approx 2.1\text{ eV}$) remain unchanged (Figures 3.5, 3.9) in the presence of NO .

3.2.5 Analysis of reaction steps $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_{2\text{ ads}} + 1/2N_2 \uparrow$

The kinetic data obtained are in agreement with the previously proposed two-step redox reaction mechanism I.1 [30]. The first step, the reduction of NO to N_2O , is described by the reaction:



N_2O is an intermediate product, as indicated by the specific shape of its kinetic curve passing through the maximum (Figure 3.2).

In the second stage N_2O is reduced to N_2 :



At the first stage of reaction I.1, which ends at the time of completion of the NO PA, as mentioned above, the release of N_2 molecules into the gas phase was not detected. TD spectrum of adsorbed products of the first stage after pumping out the gas phase is shown in Figure 3.10.

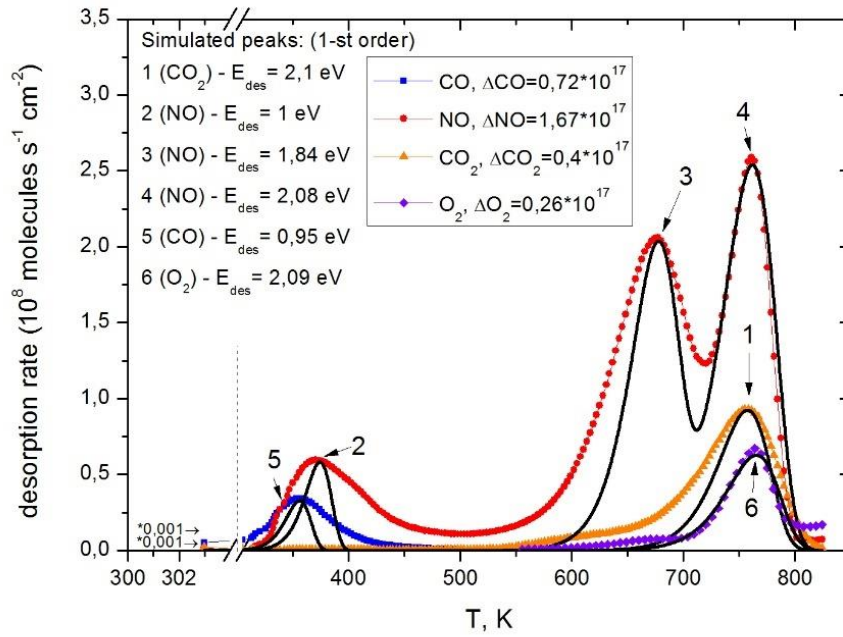


Figure 3.10. TD spectrum after the completion of PA NO in the mixture $NO + CO + hv$ ($t_{hv} = 10 \text{ min}$) (the mixture parameters are identical to those shown in Figures 3.1, 3.2, 3.9).

The amount of reduced NO is found from the material balance of nitrogen:

$$\Delta n(NO_{photoads}) = \Delta n(NO_{ads}) + 2\Delta n(N_2O_{gas}).$$

The amount of NO released at temperatures of $320 - 400 \text{ K}$ is small, the NO molecules created strong bonds with ZnO and appeared in the TD spectrum only at high ($T > 670 \text{ K}$) temperature.

The data of TD spectra of the products of the corresponding reactions (Figures 3.8, 3.9) confirm the increase in the number of adsorbed molecules during PA. Three forms of adsorbed NO are observed: a low-temperature form around $370 - 380 \text{ K}$ ($E_{des} \approx 1 \text{ eV}$) and two high-temperature forms. The first of them appears as a peak with $T_{max} \approx 650 \text{ K}$ ($E_{des} \approx 1.84 \text{ eV}$), the second form has different E_{des} values for the dark and photoactivated forms — $E_{des} \approx 1.94 \text{ eV}$ ($T_{max} \approx 740 \text{ K}$) and $E_{des} \approx 2.08 \text{ eV}$ ($T_{max} \approx 760 \text{ K}$) respectively. Thus, irradiation slightly increases the binding energy of the adsorbed form of NO . The form having $E_{des} \approx 1.84 \text{ eV}$ is apparently the precursor for the second stage.

Thus, the first step of reaction I.1 produces on the surface carbon-containing forms: $Zn^+ - CO$, $Zn^{2+} - CO$, CO_2^- , CO_3^- , and nitrogen containing: $Zn^{2+} - NO$, NO^- , NO_2^- , NO^+ . N_2O is released into the gas phase.

The second stage is the reduction of N_2O to N_2 and the discharge of CO_2^- . Figure 3.11 shows the spectral dependence of the N_2 quantum yield on ZnO . The maxima (404 nm and 490 nm) repeat the PA quantum yield maxima of pure NO (Figure 3.7), but the N_2 quantum yield value is more than 20 times less than the PA quantum yield value NO .

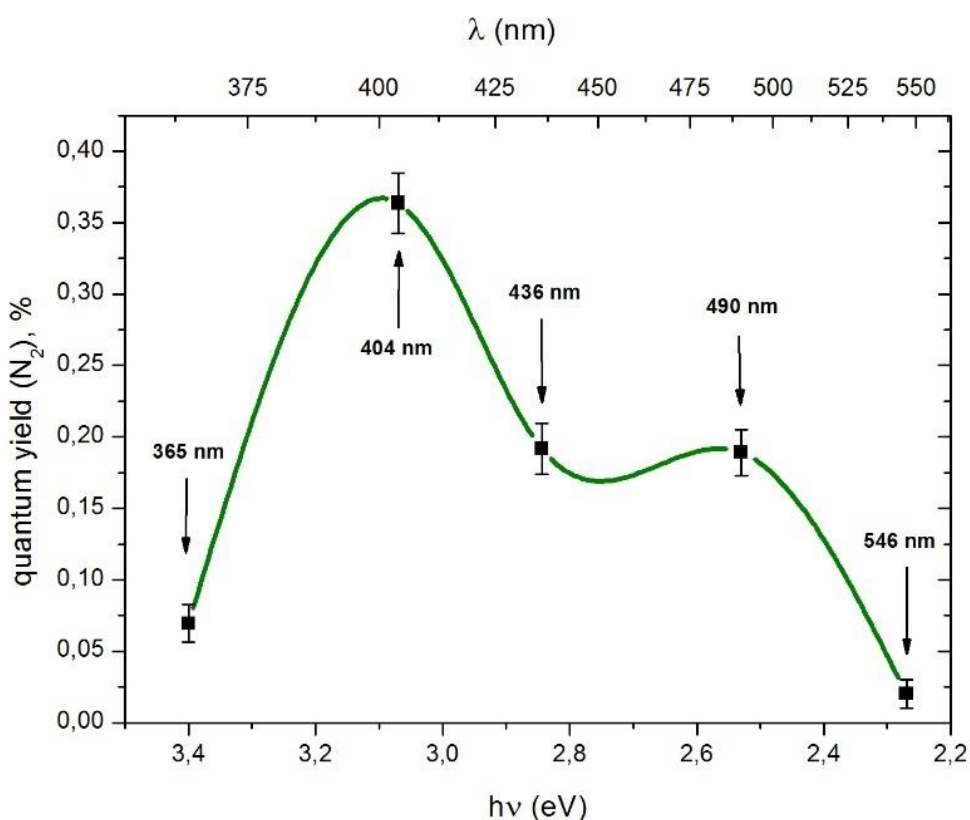


Figure 3.11. Spectral dependence of N_2 quantum yield in $NO + CO$ mixture on ZnO .

As follows from the reaction kinetics (Figures 3.1, 3.2), molecular nitrogen is formed through reduction of the intermediate product N_2O . It is noteworthy that the release of N_2 begins only after the PA of NO is complete. This means that electron capture from electron-donating centers (V_o^+ (F^+ -center), V_{Zn}^- (Zn^+) и V_o^0 (F -center)) by the NO molecule is more efficient than dissociative capture by its N_2O molecule.

The rates of N_2O uptake and N_2 release are comparable, that is, the reaction in the adsorbed phase is not limiting. Note that the quantum yield of N_2 in the visible region up to 530 nm is higher than in the UV.

3.2.6 Effects of irradiation and CO pressure on the reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_{2\text{ ads}} + 1/2N_2 \uparrow$

A study of the products of the interaction of CO with ZnO_{1-x} (Figure 3.12) at different initial conditions showed that when the initial CO pressure is doubled, the areas of CO and CO_2 peaks (curves 1, 2, Figure 3.12) grow differently: CO increases by ~ 3 times, and CO_2 by ~ 1.5 times.

However, the sum of the peak areas of CO and CO_2 doubles. This means that during this pretreatment of the sample (see section 2.3), CO adsorption occurs mainly on Zn cations with the formation of weakly bound $Zn - CO$ forms, which can be removed by heating to 400 K. The position of the CO desorption peak after dark reactions does not change (curves 1, 2, 3 of Figure 3.12), and the position of the CO_2 peak depends on the degree of coverage: the peak maximum shifts toward lower temperatures with increasing coverage (curves 1 and 2 of Figure 3.12). This maximum shift is usually characteristic of associative desorption or desorption from an inhomogeneous surface.

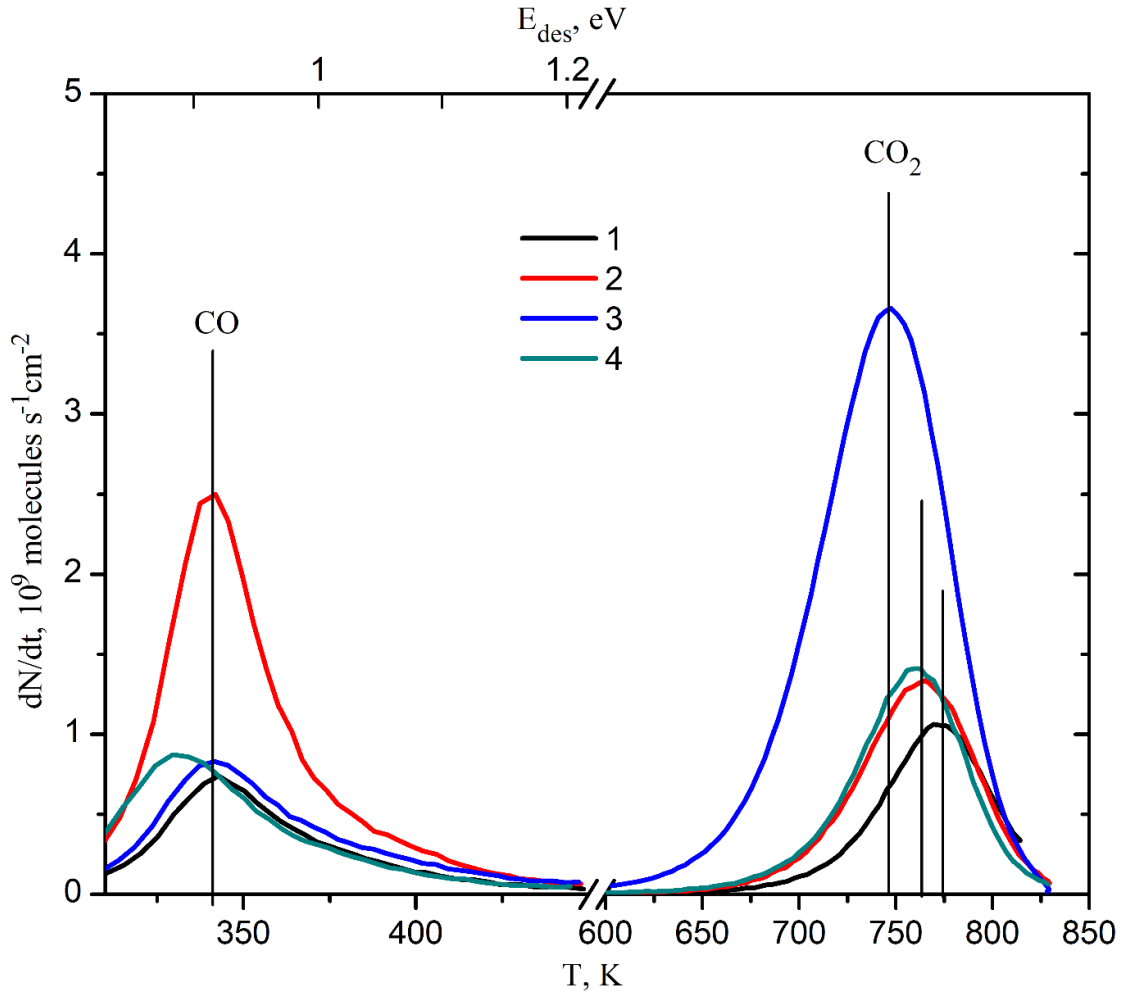
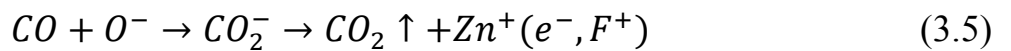
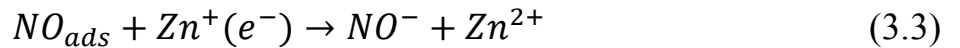


Figure 3.12. TD spectra of products of dark and photostimulated interactions CO with $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$: 1 — CO ($P_0 = 0.05$ Torr); 2 — CO ($P_0 = 0.1$ Torr); 3 — CO ($P_0 = 0.05$ Torr) + NO ($P_0 = 0.05$ Torr); 4 — CO ($P_0 = 0.05$ Torr) + $h\nu$.

Figure 3.12 shows that the greatest amount of CO_2 is thermodesorbed after dark interaction of the $NO + CO$ mixture with ZnO (curve 3). This means that NO promotes the formation of O^- centers for CO adsorption [163]:



These facts are confirmed, among others, by the material balance equation by CO and $CO_{2 ads}$: addition of CO to NO leads to additional adsorption $\Delta NO = 0.7 \times 10^{17}$

molecules, In turn, the addition of NO to CO results in $\Delta CO_{2\ ads} = 0.69 \times 10^{17}$ compared to the TD spectrum of dark interactions CO with ZnO (Figure 3.12).

Figure 3.13 shows kinetic dependences of concentrations of reagents and products of dark adsorption of NO without CO and in the mixture $NO + CO$.

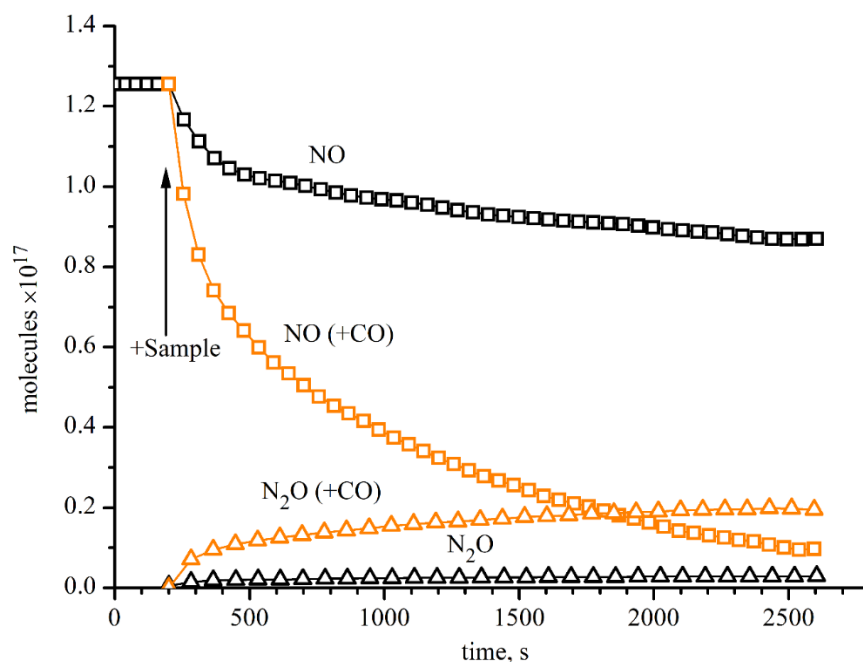


Figure 3.13. Kinetic curves of dark adsorption of NO and NO in the mixture $NO + CO$ ($P_0(NO) = P_0(CO) = 0.05$ Torr) on $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$.

Putting $NO + CO$ mixture on the sample leads to rapid adsorption of CO and NO , with the formation of weakly bound forms NO^- , $CO - Zn^+$, $CO - Zn^{2+}$, which were described above. The addition of CO to NO in the mixture significantly accelerates the adsorption of NO , since CO adsorption leads to the reduction of ZnO , which is confirmed, in particular, by the acceleration of N_2O formation (Figure 3.13), and the generation of surface oxygen vacancies V_O (F -centers) [163]. Thus, surface adsorbed and structural oxygen O^- is removed during the interaction with the CO molecule. The electrons generated during the formation of the V_O oxygen vacancy are localized on the zinc cations (Zn^+) and/or on the vacancy itself, forming F^+ centers active in the adsorption of NO .

Figure 3.14 shows the TD spectra of the interaction products of NO with $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ in the presence of CO and without it (see Figure 3.13).

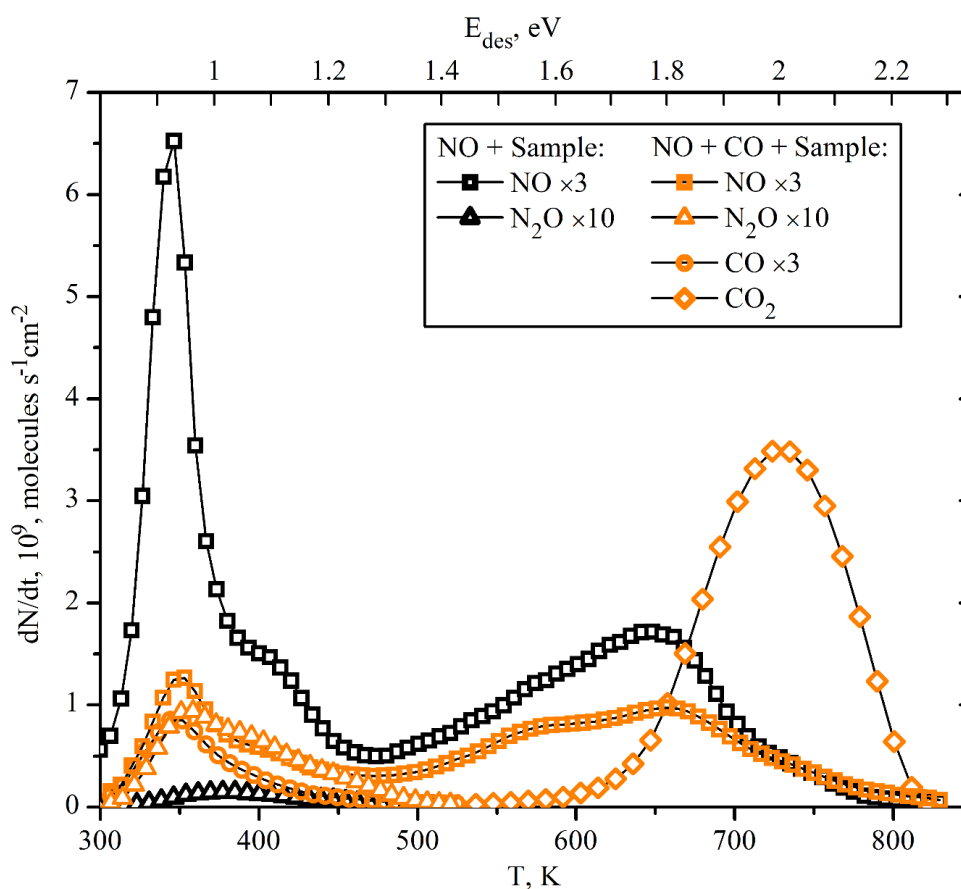


Figure 3.14. TD spectra of $NO + ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ and $NO + CO + ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ reaction products.

In the presence of CO , an increase in the amount of N_2O both in the gas phase (Figure 3.13) and in the adsorbed phase is observed, correlating with a decrease in the low-temperature forms of NO (Figure 3.14).

Figure 3.15 shows the separation of the NO photoadsorption and subsequent CO photoreaction stages with photoadsorbed NO . At interval 1, NO was completely photoadsorbed ($\lambda = 382 \text{ nm}$), and N_2O appeared in the gas phase in the amount of $\approx 30\%$ (in terms of N content) of the initial amount of NO .

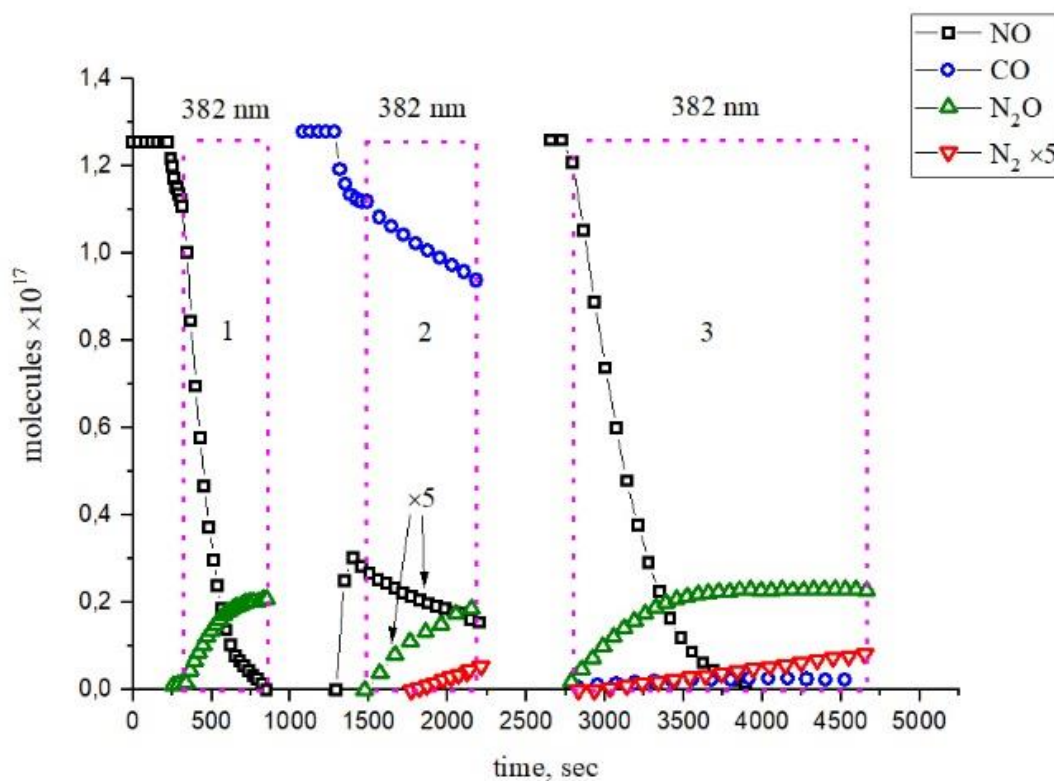


Рисунок 3.15. Kinetic curves obtained by irradiating the sample $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ in: 1 — NO ; 2 — $NO_{ads} + CO$; 3 — $NO_{gas} + NO_{ads} + CO_{ads}$ with pumping out the remaining products in the gas phase at the end of each stage.

After pumping N_2O at interval 2, the sample was illuminated in a CO atmosphere. The release of NO molecules displaced from the adsorption centers by CO molecules is noticeable. N_2O is released into the gas phase in an amount 5 times smaller than in interval 1. This correlates with the ratio of NO pressures in the first and second stages and shows that NO is consumed primarily from the gas phase to form N_2O , although up to 65% of the nitrogen-containing forms formed in interval 1 are adsorbed on the sample. CO irradiation (Figure 3.15, interval 2) leads to the release of N_2 into the gas phase, but at a lower rate than the $NO + CO$ mixture irradiation (Figure 3.1 a).

At interval 3, NO photoadsorption is somewhat weaker than at interval 1. N_2O and, in contrast to interval 1, N_2 is released into the gas phase.

It follows from this experiment that the most effective reduction of NO to N_2O and then N_2O to N_2 requires irradiation and the presence of CO in the gas phase.

In the experiments performed (Figures 3.12–3.15), an acceleration of NO adsorption with simultaneous release of N_2O was observed both when the sample was illuminated and when CO was added to the mixture. Thus, a qualitative dependence of the efficiency of NO reduction to N_2O and then N_2O to N_2 on the combination of the illumination conditions and the amount of CO in the $NO + CO$ gas mixture was established.

3.3 Photocatalytic reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2_{ads} + 1/2N_2 \uparrow$ activated on $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ by exciton resonance excitation

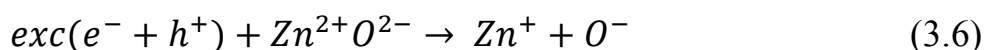
In the previous section 3.2, the spectral dependence of the quantum yield of reaction I.1, which characterizes the absorption efficiency of intrinsic anionic and cationic vacancies (F and V type centers, respectively) for ZnO self-sensitization to the visible region of the spectrum, was studied [32, 163]. The study showed that the quantum yield of the reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_2 + 1/2N_2$ when illuminated with visible light is almost an order of magnitude greater than when illuminated in the UV range due to the increased illuminated surface of the powder catalyst (the absorption coefficient k is small) and the creation of long-lived active centers. However, the E efficiency of photoactivation was lower than in the interband absorption region because of the low concentration of structural defects and, as a consequence, the weak absorption of the sample.

In the work described in this section, an attempt was made to combine the high absorption coefficient of excitons with the high efficiency of excitation energy transfer to chemical reagents by reducing the energy transfer losses in the solid. To this end, an electrically neutral exciton was chosen as the energy carrier [159–162].

It has been shown that this procedure results in the formation of a $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ surface submonolayer 2D structure that effectively suppresses exciton PL.

In such a 2D-structure, the exciton is not emitted but decays into a pair of long-lived (up to 8×10^3 sec) electron-donor and hole centers, on which the redox reaction occurs [159], such as photoactivated oxygen isotope exchange [162]. It has been shown that the $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ 2D-structure activation efficiency in the resonance exciton excitation region is approximately ~ 8 times higher than in the interband absorption region. The specificity of the POIE test reaction is that it proceeds in the O_2-ZnO binary system, and the photocatalyst is unaffected by the initial, intermediate, and final products. However, is it possible to carry out the redox reaction under real conditions?

To investigate this question was the purpose of the present work. We chose the environmentally important reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2 + 1/2N_2 \uparrow$, previously studied by us during ZnO excitation in the visible region of self-sensitization [163]. The interband excitation region ($\lambda = 365$ nm) and the exciton resonance excitation band ($\lambda = 382$ nm) were used for comparison. The primary photophysical act of catalyst excitation during interaction with the exciton:



Then, the reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_2 + 1/2N_2$ proceeds in 2 stages according to the scenario similar to that in section 3.2 [163].

Figure 3.16 shows the time dependences of the concentrations of reactants and reaction products I.1 when irradiated at $\lambda = 382$ nm (a) and at $\lambda = 365$ nm (b). The induction of the $NO + CO$ mixture is accompanied by rapid dark adsorption of both gases with release of N_2O into the gas phase. The illumination is switched on shortly before complete adsorption NO .

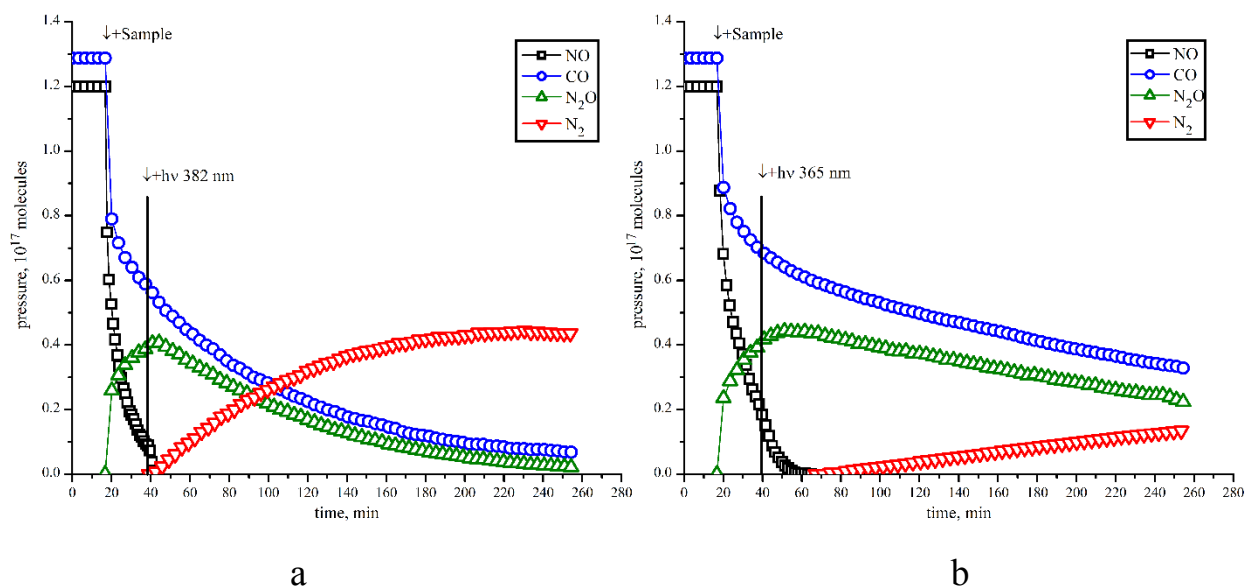


Figure 3.16. Time dependences of concentrations of reagents and reaction products I.1 on $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ at irradiation: a — $\lambda = 382\text{ nm}$; b — $\lambda = 365\text{ nm}$, ($T = 300\text{ K}$ and $P_0(NO) = P_0(CO) = 0.05\text{ Torr}$). Intensity of incident radiation: $I_{382} = I_{365} = 5 \times 10^{16}\text{ photons cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$.

The release of N_2 begins after the completion of NO photoadsorption only in the presence of CO in the gas phase. The character of the kinetic curves of CO and NO is typical for the initial reaction products, while N_2 is typical for the final product. The second final product, CO_2 , is not detected in the gas phase; it accumulates in the adsorbed state. The kinetic curve of N_2O release has a maximum in the middle part, which is typical for intermediate products.

Since NO was almost completely adsorbed under dark conditions (Figure 3.16 a), the second stage of reaction I.1, the release of molecular nitrogen N_2 into the gas phase, was chosen for a comparative analysis of the kinetic parameters. Figure 3.17 shows the processes of N_2 (a) and N_2O release (b) at $\lambda = 365\text{ nm}$ and $\lambda = 382\text{ nm}$ irradiation. Reaction I.1 proceeds during irradiation at both $\lambda = 382\text{ nm}$ and $\lambda = 365\text{ nm}$. The pressure drop section of N_2O ($\lambda = 382\text{ nm}$) is well described by the exponential function, which indicates that the reaction proceeds in the first order.

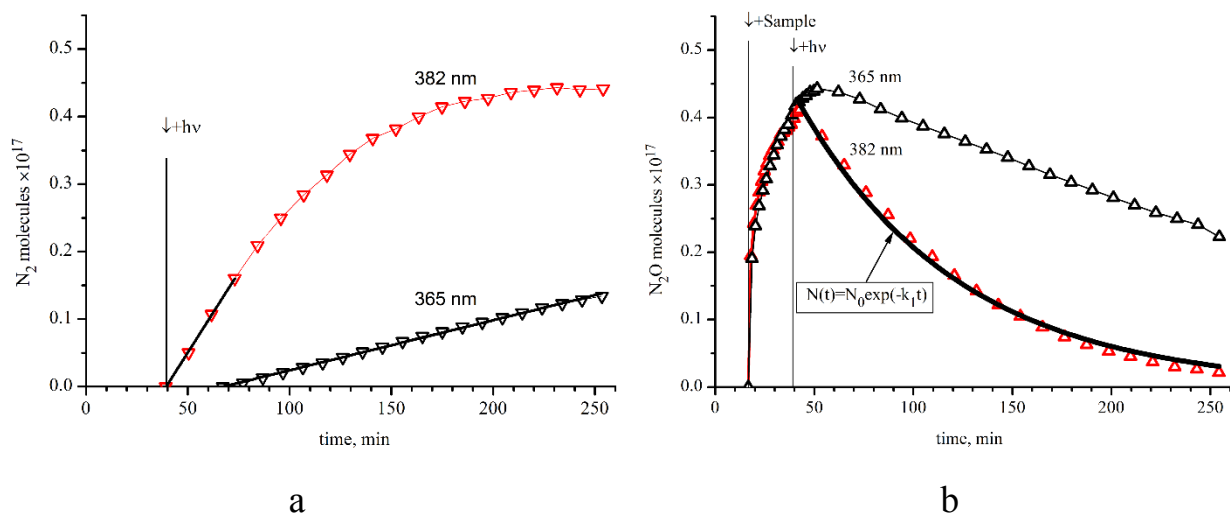


Figure 3.17. Emission into the gas phase: a — N_2 and b — N_2O in reaction I.1 at irradiations at $\lambda = 382\text{ nm}$ and $\lambda = 365\text{ nm}$. The illuminance of the sample in both cases is the same.

To quantitatively compare the efficiencies of $\lambda = 365\text{ nm}$ and $\lambda = 382\text{ nm}$, the initial linear section of the N_2 kinetics (Figure 3.17 a, black lines) was chosen. The efficiency and quantum yield of nitrogen when irradiated at $\lambda = 382\text{ nm}$ is 5–7 times higher than at $\lambda = 365\text{ nm}$.

Figure 3.18 shows the kinetics of reaction I.1 under dark and "memory" conditions, that is, with pre-illumination in vacuum $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ $\lambda = 382\text{ nm}$ for 1 hour.

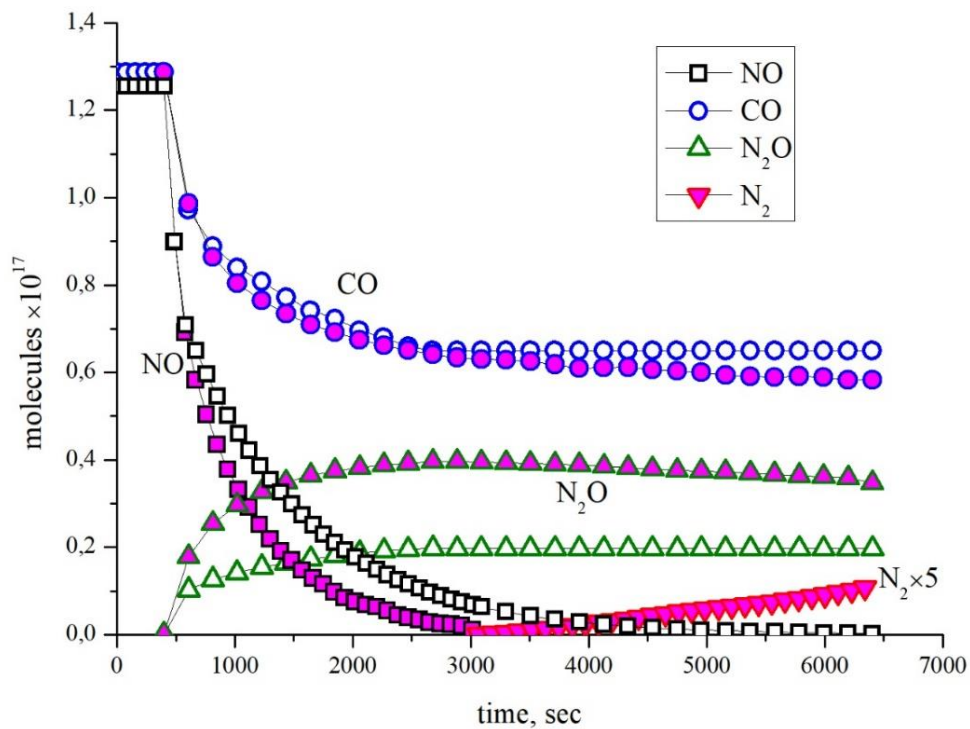


Figure 3.18. The "memory" effect: 1 h preillumination with $\lambda = 382 \text{ nm}$ and mixture influx (kinetics are marked with a colored fill). Comparison with the dark $\text{NO} + \text{CO}$ bulking (empty figures).

N_2O significantly more than in the dark experiment. Nitrogen in the gas phase appeared. All this suggests that the radiative decay of the exciton on the ZnO surface is greatly reduced due to the two-dimensional structure of $\text{ZnO}/\text{ZnO}^{1-x}/\text{O}^-$, in which the exciton is emission-free decomposed into a pair of long-lived (up to 6×10^3 seconds) electronic and hole active centers. At these centers, the reaction steps can occur repeatedly—the "memory" effect on illumination. The "memory" effect when irradiated with light of $\lambda = 365 \text{ nm}$ is much weaker because of the small lifetime of the centers.

3.4 Mechanism of the reaction $NO + CO + h\nu \rightarrow CO_{2ads} + 1/2N_2 \uparrow$ activated on ZnO_{1-x}

The kinetic data obtained are in agreement with the previously proposed two-step redox reaction mechanism I.1 [30]. The first step, the reduction of NO to N_2O , is described by the reaction:



N_2O is an intermediate product, as indicated by the specific shape of its kinetic curve passing through the maximum.

In the second stage, N_2O is reduced to N_2 :

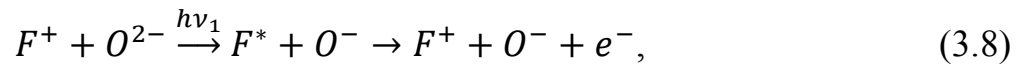


The results of the above decomposition (Figure 3.7) show that the main contribution to absorption is made by the bands corresponding to vacancies V_o^+ (F^+ -center), V_{Zn}^- (V^- -center) and V_o^0 (F -center). To describe the kinetics of PA NO with the formation of various adsorbed forms, the following chain of reactions can be proposed.

At the short-wave edge of the efficiency curve, electron-hole pairs are formed:

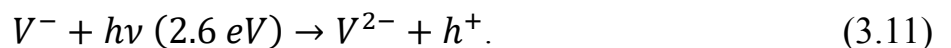
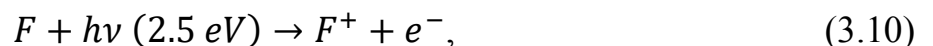


In the 404 nm band, a process is possible [178]:

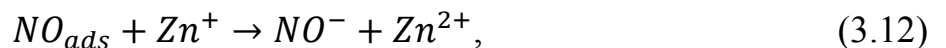


where F^* — the excited state of the F center.

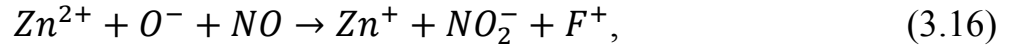
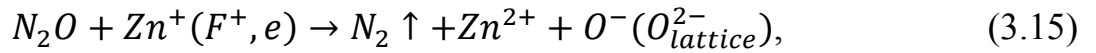
In the long-wave band (2.5 eV – 2.6 eV) there is photogeneration of electron and hole:



Next are the reactions of NO with photogenerated carriers:

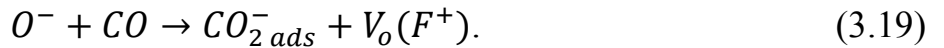


Secondary reactions in the adsorbed phase:

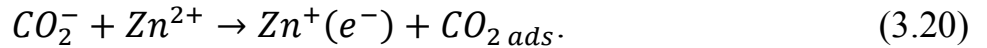


As we see, in processes 3.7–3.10 electron-donor centers are generated, giving the forms NO^- , NO_2^- , NO_3^- . In addition, NO influx produces weakly bound $Zn - NO$ nitrosyl complexes that give 1915 cm^{-1} and 1900 cm^{-1} bands in the IR spectrum. These bands are removed by pumping at room temperature.

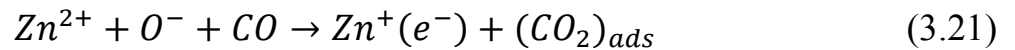
The formation of CO_2^- and CO_3^- on ZnO surface during irradiation can be represented by the interaction of CO with hole centers O^- , including those formed by reaction 3.14:



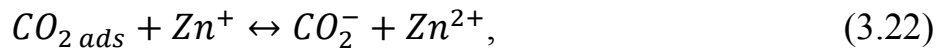
Overcharging of CO_2^- with the formation of an electron center is possible:



The process itself can be described by a simplified reaction based on reactions 3.17, 3.19:

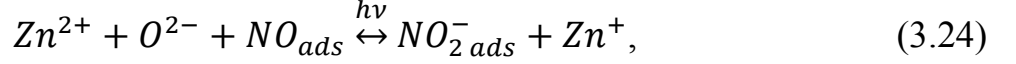


In its turn, CO_{2ads} can form the carboxylate CO_2^- complex by interacting with Zn^+ , or the carbonate complex CO_3^- [148, 149], by interacting with the hole center:



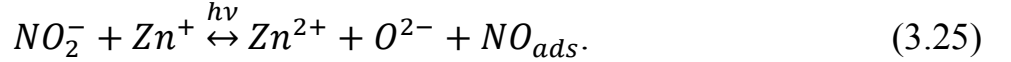
These carbon oxide structures are firmly bound to the surface and are removed only when heated to $750 - 800 \text{ K}$. At the same time, TD spectra show on the illuminated surface weakly bound carbonyl groups $Zn^+ - CO$, removed by pumping at room temperature. It is these structures that enter into the reaction in the first step.

However, the backlighting leads to little additional photoadsorption of CO , as detected from the TD spectra (Figure 3.12), from which it follows that the amount of $(CO_2)_{ads}$ increases as a result of the ZnO backlighting in $NO + CO$ mixture mainly on the hole centers from reaction 3.14, and the reduction $NO_2^-_{ads}$:

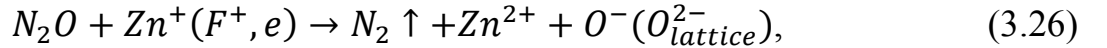


The stages of the second stage also require photoactivation, the channels of which are discussed above. The interaction of CO with the hole center O^- leads to the formation of the F^- or F^+ -center (vacancy V_O), with localization of the electron at the cation or F^- -center.

NO_2^- interacting with Zn^+ , goes to the weakly bound state NO_{ads} :



N_2O is formed by the interaction of NO^- and NO_{ads} (3.14) through the formation of the dimer $N_2O_2^-$. In turn, N_2O is reduced to molecular nitrogen by dissociative electron capture according to the scheme:



with the formation of labile O^- on the surface, or with the filling of a vacancy:



The total process of the closed loop, including the first and second stages, is written as: $NO + CO \xrightarrow{h\nu} (CO_2)_{ads} + \frac{1}{2}N_2 \uparrow$.

Reactions 3.7–3.28 exhaustively describe the selective reduction of NO in the presence of CO to molecular nitrogen with parallel oxidation of CO to CO_2 on the ZnO surface upon photoactivation of reaction I.1 in the UV-visible region. The photoadsorbed forms NO^- , NO_2^- , $NO - Zn^{2+}$ are almost completely reduced to N_2 under additional irradiation, as indicated by the material balance of nitrogen in the gas phase.

The listed reactions can be visually visualized using the reaction cycle (Figure 3.19):

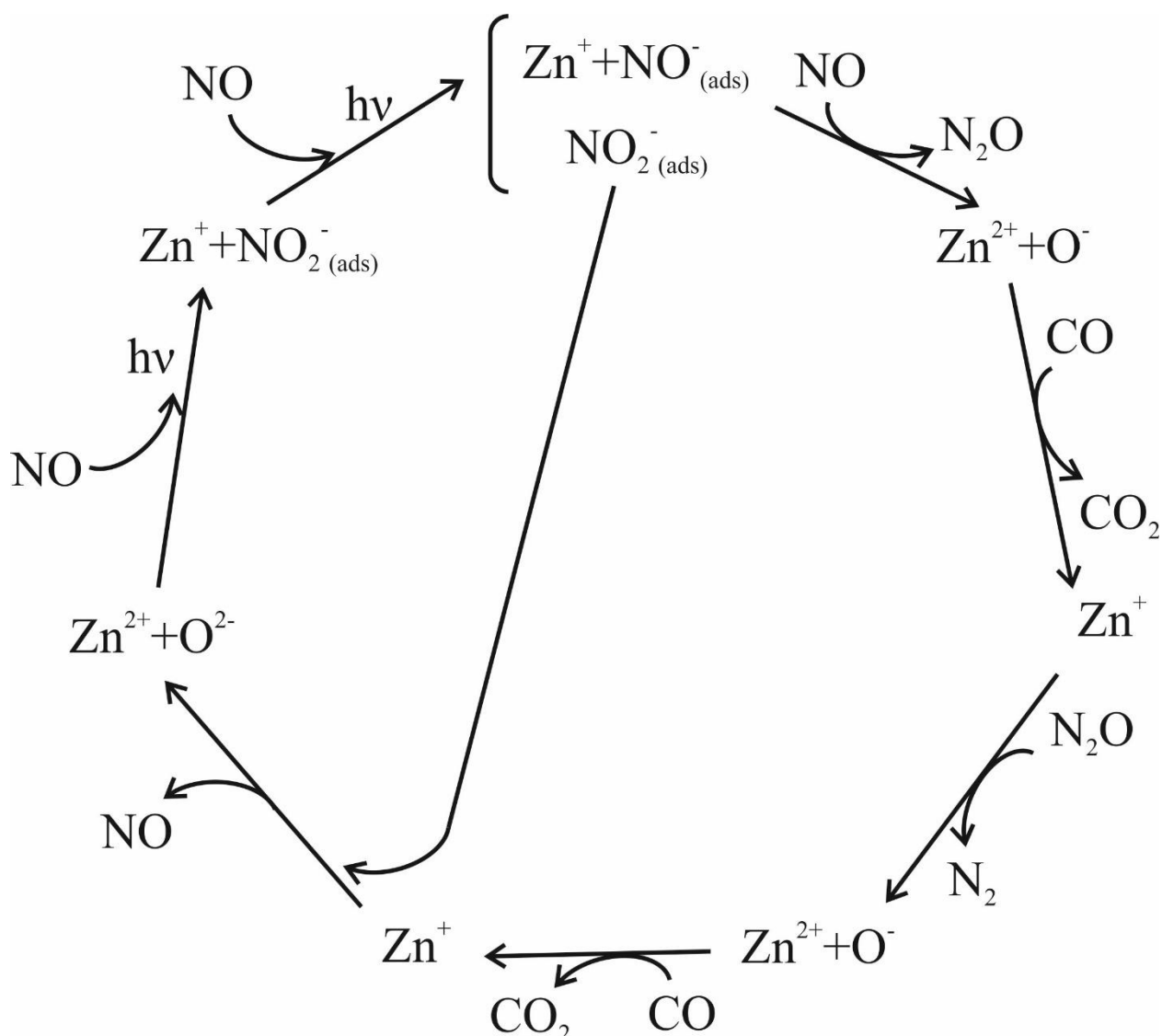


Figure 3.19. Photocatalytic reaction cycle I.1.

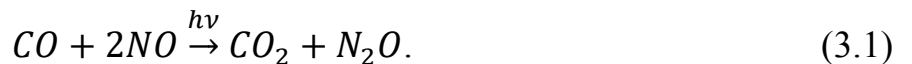
It is also important to note that the quantum yield of N_2 emission in the visible region up to 530 nm is higher than in the UV region. This is explained by two circumstances. First, the concentration of intrinsic surface defects in ZnO_{1-x} that absorb in the visible region does not exceed $\approx 10^{11}\text{ cm}^{-2}$. This provides a high transparency of crystallites in the visible region and, as a consequence, an increase by several orders of magnitude in the illuminated surface compared to illumination in the UV region. Secondly, while the lifetime of the photogenerated e^{-}/h^{+} pair before recombination is estimated at 10^{-9} seconds, the lifetime of photoactivated defects can

reach 10^3 seconds. It is the combination of these factors that provides a high value of the quantum yield.

3.5 Chapter Conclusions

The environmentally important redox $NO + CO \xrightarrow{h\nu} N_2 \uparrow + CO_{2\text{ ads}}$ was first detected and studied on self-sensitized zinc oxide ZnO_{1-x} under UV-visible light. The quantum yield of the reaction on the release of N_2 is maximum in the visible region, the spectrum extends up to $\lambda \geq 530\text{ nm}$ and is typical for a wide-band oxide, self-sensitized by intrinsic defects such as anion vacancies V_O^+ , V_O^0 (F^+ , F -centers), Zn^+ and negatively charged cation vacancies V_{Zn}^- , V_{Zn}^{2-} (V^- , V^{2-} -centers). The higher quantum yield of the reaction in the visible region than in the UV region, despite the low surface concentration of active centers, can be explained by the longer lifetime of photoactivated centers, up to 10^3 seconds, than in the UV illumination of the illuminated surface.

Reaction I.1 proceeds in two stages. The first stage is characterized by the PA of the initial products with the formation of $CO_{2\text{ ads}}$ and the reduction of NO to N_2O :



After the completion of PA NO , the second stage begins — the recovery of the intermediate product N_2O to N_2 :



The final product CO_2 remains in the adsorbed state and can be thermally separated in the stoichiometric ratio.

Based on TD spectra and literature data on FTIR spectra, structures of intermediate adsorption complexes were proposed.

The peculiarities of kinetics of photo-activated reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} 1/2N_2 \uparrow + CO_{2\text{ ads}}$ on ZnO_{1-x} in the main lines repeat the obtained earlier for Degussa titanium

dioxide [30], However, the quantum yield value and action spectrum exceed these parameters for TiO_2 (Degussa).

The exciton channel activation of the ecologically important photocatalytic reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} 1/2N_2 \uparrow + CO_{2\ ads}$ on ZnO was used for the first time. The efficiency of the exciton excitation channel was shown earlier in [162] using a model redox reaction of photoisotope exchange as an example. However, the POIE reaction proceeds in the binary $ZnO-O_2$ system, and the question remains whether the activity of the photocatalyst in the atmosphere of the real reaction mixture will be preserved. The experiments carried out in this work gave a positive answer to this question. This allows us to recommend the $ZnO/ZnO_{1-x}/O^-$ system for purifying the air environment in confined spaces using high-efficiency resonant LED light sources emitting in the exciton region of ZnO to activate the photocatalyst.

For the model redox reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} 1/2N_2 \uparrow + CO_{2\ ads}$ ($\lambda = 382\ nm$) the obtained quantum yield Y (number of acts per absorbed quantum) and efficiency E (number of acts per incident quantum) for exciton excitation at $\lambda = 382\ nm$ are 5–7 times greater than the excitation in the interband absorption region at $\lambda = 365\ nm$.

The mechanism of the ecologically important photocatalytic reaction $NO + CO \xrightarrow{h\nu} 1/2N_2 \uparrow + CO_{2\ ads}$ on ZnO , in continuation of [163].

Conclusion

The results of the study of the interaction of CO , NO and $NO + CO$ mixture with the surface of ZnO , pre-oxidized at 823 K , in the dark and under photoactivation by irradiation in the UV-visible region established:

- 1) CO contact with the ZnO sample at room temperature is accompanied by rapid adsorption of CO , which is reversible. CO coating at the initial pressure in the reactor $P_0 = 0.07\text{ Torr}$ does not exceed 10^{-4} monolayer. Irradiation of ZnO in CO results in negligible additional adsorption of CO . According to MS data CO_2 is not released into the gas phase during either dark adsorption or CO irradiation. In the subsequent TD spectrum, a low-temperature CO peak ($E_{des} \approx 1\text{ eV}$, $T = 390\text{ K}$) and a high-temperature peak of firmly bound CO_2 structures ($E_{des} \approx 2\text{ eV}$, $T = 740\text{ K}$) are observed. The irradiation of ZnO in CO is accompanied by the formation of CO_2 , that is, the oxidation of CO involving structural oxygen of the ZnO surface.
- 2) NO is reversibly adsorbed on the unlit ZnO sample. At $T = 300\text{ K}$ and $P_0(NO) = 0.013\text{ Torr}$, the coverage is $\approx 0.8 \times 10^{-5}$ monolayer. The subsequent TD spectrum shows a low-temperature form of NO ($E_{des} \approx 1.07\text{ eV}$, $T = 400\text{ K}$). NO irradiation induces intense photoadsorption of NO and release of N_2O into the gas phase, while N_2 is not released. The TD spectra reveal three types of adsorbed forms with desorption peaks at $T_1 \approx 400\text{ K}$ ($E_{des} = 1.07\text{ eV}$), $T_2 \approx 650\text{ K}$ ($E_{des} = 1.79\text{ eV}$), and $T_3 \approx 760\text{ K}$ ($E_{des} = 2.08\text{ eV}$). The first two peaks desorb NO , whereas the third NO peak (760 K) is accompanied by a peak of molecular oxygen identical in shape and position of the maximum, which may be ascribed to dissociative desorption of nitrites NO_2 or nitrates NO_3 .
- 3) Running a mixture of $NO + CO$ on the sample leads to rapid adsorption of CO and NO , with release of N_2O into the gas phase. Increasing the CO pressure in the mixture with NO significantly accelerates the adsorption of NO , since the adsorption of CO leads to the reduction of ZnO , which is confirmed, in particular,

by the acceleration of N_2O formation. A subsequent TD spectrum showed desorption of CO_2 with a peak maximum at 771 K, CO at 367 K, and NO with peaks around 378 K, 690 K, 730 K.

UV or visible light irradiation of ZnO in a mixture of $NO + CO$ leads to a sharp drop in NO pressure with the release of N_2O into the gas phase, which is further reduced to N_2 . The reaction proceeds in two stages. The first step involves photostimulated adsorption of NO and the formation of intermediate products (N_2O in the gas phase and a number of complexes of NO_x adsorbed on the ZnO surface). The second step begins only after the completion of the NO PA and involves the consumption of adsorbed forms of NO to produce N_2O with a parallel reduction of the latter to N_2 . The second final product of the reaction, CO_2 , accumulates in the adsorbed strongly bound state ($E_{des} = 2.1 eV$) and is released during heating at temperatures 500 – 800 K

The nature of the reaction and the composition of the formed products on the surface and in the gas phase do not depend on the spectral composition of light, which affects only the rate of the reaction (or its individual stages). The mechanism of individual reaction stages with the participation of initial reagents and intermediate products has been proposed in which the adsorption of NO and subsequent transformations of its derivatives occur with the participation of photoactivated centers of electron-donor type: V_o^+ (F^+ center), V_{Zn}^- (Zn^+) and V_o^0 (F center), while the CO oxidation reaction with the centers of electron-acceptor type (hole centers) O^- .

The total process of the closed loop, including the first and second stages, is written as: $NO + CO \xrightarrow{h\nu} CO_{2\ ads} + 1/2N_2 \uparrow$.

- 4) According to the results of measurement of the spectral characteristics of NO photoadsorption, it was found that the quantum yield value has maximums at 3.07 eV ($\lambda = 404 nm$) and $h\nu = 2.6 eV$ ($\lambda = 480 nm$). The first peak coincides with the absorption of the F^+ center, the 2.6 eV and 2.5 eV peaks are attributed respectively to the Zn vacancy capturing one hole V_{Zn}^- , (V -center), and to the F -

center. These peaks provide the main contribution to the observed *NO* photoadsorption effect. A minor contribution to the total effect is also given by the inter-nodal oxygen ions O_i^- , zinc vacancies capturing two holes V_{Zn}^{2-} (V^0 -centers). The sum of these bands allows us to approximate the spectral dependence of *NO* photoadsorption with the accuracy of $\sim 97\%$.

The spectral dependence of the quantum yield of N_2 in reaction I.1 on *ZnO* showed maximums of 404 nm and 490 nm, which repeats the maximums of the quantum yield of pure *NO* PA. Since the release of N_2 begins only after the PA of *NO*, it means that the electron capture from electron-donating centers (V_o^+ (F^+ center), V_{Zn}^- (Zn^+) and V_o^0 (F -center)) by *NO* molecule is more efficient than its dissociative capture by N_2O molecule. The value of the quantum yield of N_2 in the visible region up to 530 nm is higher than in the UV.

- 5) A study of reaction I.1 on a *ZnO/ZnO_{1-x}/O⁻* structure formed according to the procedure described in [161] when irradiated in the eigen absorption region outside the exciton absorption band ($\lambda = 365$ nm) and at the exciton band maximum ($\lambda = 382$ nm) showed that the efficiency and quantum yield of nitrogen were 5–7 times greater with $\lambda = 382$ nm irradiation than with $\lambda = 365$ nm. The behavior is consistent with the hypothesis proposed in [159, 161] that in such a 2D structure the exciton decays into a pair of long-lived (up to 8×10^3 sec) electron-donor and hole centers on which redox reactions can occur.

The main results presented in the thesis were published in [163, 179] and presented at 4 Russian and international conferences and symposiums.

The author expresses his sincere gratitude to the supervisors — Professor Andrey Andreevich Lisachenko, Lev Leonidovich Basov and Associate Professor Ruslan Vyacheslavovich Mikhailov. Mikhailov Ruslan Vyacheslavovich for their invaluable help in training and research work. The author is also grateful to colleagues from St. Petersburg State University — V.V. Titov, N.A. Zaitsev, K.V. Nikitin, D.S. Barinov, L.L. Shaitanov, A.O. Petrova, and O.N. Kryukova for support and assistance in

obtaining results. This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research under Grant No. 18-03-00754.

List of abbreviations and terms

PA — photo adsorption

UV — ultraviolet

EPR — electron paramagnetic resonance

TPD — thermal programmed desorption

MS — mass spectrometry

TDS — thermal desorption spectroscopy

ALD — atomic layer decomposition

TD spectrum — thermodesorption spectrum

PL — photoluminescence

UVS — ultraviolet photoelectron spectroscopy

POIE — oxygen photoisotope exchange

XRD — X-ray diffraction

BET — Brunauer-Emmett-Teller

DRS — Diffuse reflectance spectroscopy

DUS — differential ultrasonic spectroscopy

SEM — scanning electron microscopy

IS — ion source

IR — infrared radiation

RC — resource center

$+h\nu$, $-h\nu$ — in the figures denote the moments of the beginning and the end, respectively, of the irradiation of the sample.

List of references

1. Özgür Ü., Alivov Ya.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A. A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.* 2005, 98, 041301, DOI: 10.1063/1.1992666.
2. Litton C.W., Collins T.C., Reynolds D.C., Capper P., Kasap S., Willoughby A. Zinc Oxide Materials for Electronic and Optoelectronic Device Applications // JohnWiley & Sons. 2011.
3. Chong-Chen Wang, Jian-Rong Li, Xiu-Liang Lu, Yan-Qiu Zhang, Guangsheng Guo. Photocatalytic organic pollutants degradation in metal–organic frameworks // *Energy Environ. Sci.* 2014, 7, 2831, DOI: 10.1039/c4ee01299b.
4. Hernández-Alonso M.D., Fresno F., Suárez S., Coronado J.M. Development of alternative photocatalysts to TiO₂: Challenges and opportunities // *Energy and Environmental Science.* 2009, 2, 12, 1231–1257, DOI: 10.1039/b907933e.
5. Kumar S. Girish, Koteswara Rao K. S. R. Zinc oxide based photocatalysis: tailoring surfacebulk structure and related interfacial charge carrier dynamics for better environmental applications // *RSC Adv.* 2015, 5, 3306, DOI: 10.1039/c4ra13299h.
6. Li Q., Mahendra S., Lyon D.Y., Li, D., Alvarez, P.J.J. Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications // *Water Research.* 2008, 42, 18, 4591–4602, DOI: 10.1016/j.watres.2008.08.015.
7. Lee K.M., Lai C.W., Ngai K.S., Juan J.C. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review // *Water Research.* 2015, DOI: 10.1016/j.watres.2015.09.045.
8. Law M., Greene L.E., Johnson J.C. Nanowire dye-sensitized solar cells // *Nature Materials.* 2005, 4, 6, 455–459, DOI:10.1038/nmat1387.
9. Rehman S., Ullah R., Butt A.M., Gohar N.D. Strategies of making TiO₂ and ZnO visible light active // *Journal of Hazardous Materials.* 2009, 170, 560–569, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.05.064.
10. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review // *Materials.* 2014, 7, 2833–2881; DOI:10.3390/ma7042833.
11. Yajun Wang, Qisheng Wang, Xueying Zhan. Visible light driven type II heterostructures and their enhanced photocatalysis properties: a review // *Nanoscale.* 2013, 5, 8326, DOI: 10.1039/c3nr01577g.
12. Drozd V.E., Titov V.V., Kasatkin I.A., Basov L.L., Lisachenko A.A., Stroyuk O.L., Kuchmiy S.Y. Structure, optical properties and visible-light-induced photochemical activity of nanocrystalline ZnO films deposited by atomic layer deposition onto Si (100) // *Thin Solid Films.* 2014, 573, 128–133, DOI: 10.1016/j.tsf.2014.11.023.
13. Xianjun Lang, Xiaodong Chen, Jincai Zhao. Heterogeneous visible light photocatalysis for selective organic transformations // *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 473, DOI: 10.1039/c3cs60188a.

14. Yuanhui Zheng, Lirong Zheng, Yingying Zhan, Xingyi Lin, Qi Zheng, Kemei Wei. Ag/ZnO Heterostructure Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Photocatalysis // *Inorg. Chem.* 2007, 46, 6980–6986, DOI: 10.1021/ic700688f.
15. Meng Y., Lin Yu., Yang J. Synthesis of rod-cluster ZnO nanostructures and their application to dye-sensitized solar cells // *Appl. Surface Science.* 2013, 268, 561–565, DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.12.171.
16. McLaren A., Valdes-Solis T., Li G., and Tsang S.C. Shape and Size Effects of ZnO Nanocrystals on Photocatalytic Activity // *J. AM. CHEM. SOC.* 2009, 131, 12540–12541, DOI: 10.1021/ja9052703.
17. Dodd A., McKinley A., Tsuzuki T., Saunders M. Mater. Tailoring the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide by transition metal oxide doping // *Chem. Phys.* 2009, 114, 382–386, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.09.041>.
18. Li G. R., Hu T., Pan G. L., Yan T. Y., Gao X. P., Zhu H. Y. Morphology– function relationship of ZnO: polar planes, oxygen vacancies, and activity// *J. Phys. Chem. C.* 2008, 112, 11859–11864, DOI:10.1021/jp8038626.
19. Huang M. H., Mao S., Feick H., Yan H. Q., Wu Y. Y., Kind H., Weber E., Russo R., Yang P. D. Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers // *Science.* 2001, 292, 1987–1989, DOI: 10.1126/science.1060367.
20. Keis K., Vayssieres L., Lindquist S. E., Hagfeldt A. Nanostructured ZnO electrodes for photovoltaic applications // *Nanostructured Materials.* 1999, 12, 1–4, 487–490, DOI: 10.1016/S0965-9773(99)00165-8.
21. Goldberger J., Sirbuly D. J., Law M., Yang. ZnO Nanowire Transistors // *P. J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 1, 9–14, DOI: 10.1021/jp0452599.
22. Kind H., Yan H. Q., Messer B., Law M., Yang P. D. Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches // *Advanced Materials.* 2002, 14, 158–160, DOI: 10.1002/1521-40952002, 14, 158.
23. Wan Q., Li Q. H., Chen Y. J., Wang T. H., He X. L., Li J. P., Lin C. L. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors // *Appl. Phys. Lett.* 2004, 84, 3654–3656, DOI: 10.1063/1.1738932.
24. Wang Z. L., Song J. H. Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays // *Science.* 2006, 312, 242–246, DOI: 10.1126/science.1124005.
25. Lizama, C., Freer, J., Baeza, J. and Mansilla, H.D. Optimized Photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO Suspensions // *Catalysis Today.* 2002, 76, 235-246, DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00222-5.
26. S. Sakthivel, B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy and V. Murugesan. Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO₂ // *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2003, 77, 1, pp. 65–82, DOI: 10.1016/S0927-0248(02)00255-6.
27. Terenin A.N. Selected Works. In 3 volumes // Terenin A.N. - L.: Publishing house "Nauka", Leningrad department. – 1974 г.

28. Basov, L.L., Kotelnikov, V.A., Lisachenko, A.A., Rapoport, V.L., and Solonitsyn, Yu.P. Photodesorption of simple gases and photodissociation of adsorbed molecules on oxide adsorbents // «Uspekhi fotoniki». 1969, Vol. 1, Leningrad: Izd. University, 78–111.
29. Lisachenko, A.A., Chihachev, K.S., Zakharov, M.N., Basov, L.L., Shelimov, B.N., Subbotina, I.R., Che, M., Coluccia, S. Kinetic investigation of the photocatalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide at low pressure on silica-supported molybdenum oxide // *Topics in Catalysis*. 2002, 20, 119–128, DOI: 10.1023/A:1016311718237.
30. Lisachenko A.A., Mikhaylov R.V., Basov L.L., Shelimov B.N., Che M. Photocatalytic reduction of NO by CO on titanium dioxide under visible light irradiation // *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 14440–14447, DOI: 10.1021/jp72158c.
31. Lisachenko, A.A., Mikhaylov, R.V., Glazkova, N.I., Nikitin, K.V. Investigation of the features of the reaction $\text{CO} + \text{NO} + h\nu \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$ on TiO₂ Hombifine N under visible light irradiation // *Book of Proceedings. 7th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications - SPEA7 (17-20th June 2012 Porto, Portugal)*, 674–676.
32. Lisachenko A.A., Basov L.L. Point defects of F-type as centers of self-sensitization of ZnO in visible region // *25th International Conference on Defects in Semiconductors*, St Petersburg, Russia, July 20–24, Book of Abstracts, 2009, 363.
33. Janotti A., Van de Walle C.G. Native point defects in ZnO // *Phys. Rev. B* 2007, 76, 165202, 1–22, DOI: 10.1103/PhysRevB.76.165202.
34. Lisachenko A.A. Electron and molecular processes on the surface of wide-bandgap oxides induced by photo-excitation of point defects // *Physica B: Condensed Matter*. 2009, 404, 4842–4845, DOI: 10.1016/j.physb.2009.08.169.
35. Lisachenko A.A., Kuznetsov V.N., Zakharov M.N., Mikhailov R.V. The interaction of O₂, NO, and N₂O with surface defects of dispersed titanium dioxide // *Kinetics and catalysis*. 2004, 45, 2, 189–197, DOI: 10.1023/B: KICA.0000023790.87804.cc.
36. Mikhaylov R.V., Lisachenko A.A., Titov V.V. Investigation of Photostimulated Oxygen Isotope Exchange on TiO₂ Degussa P25 Surface upon UV–Vis Irradiation // *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 44, 23332–23341, DOI: 10.1021/jp305652p.
37. Mikhaylov R.V., Lisachenko A.A., Shelimov B.N., Kazansky V.B. FTIR and TPD analysis of surface species on a TiO₂ photocatalyst exposed to NO, CO, and NO-CO mixtures: effect of UV-Vis light irradiation // *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 20381–20387, DOI: 10.1021/jp906176c.
38. An'chkov D. G., Davydov S. Yu. Effect of adsorption on the surface mobility of charge carriers in a semiconductor substrate // *Physics of the Solid State*. 2011, 53, 4, 878–882, DOI: 10.1134/S1063783411040020.
39. Wang Z. L. Splendid One-Dimensional Nanostructures of Zinc Oxide: A New Nanomaterial Family for Nanotechnology // *ACS Nano*. 2008, 2, 10, 1987–1992, 10.1021/nn800631r.
40. Bates C. H., White W. B., Roy R. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide // *Science*. 1962, 137, 3534, 993, DOI: 10.1126/science.137.3534.993.

41. Look D.C., Claffin B. P-type doping and devices based on ZnO // *Physica status solidi B* 2004, 241, 3, 624–630, DOI: 10.1002/pssb.200304271
42. Banerjee D., Lao J.Y., Wang D.Z., Huang J.Y., Ren Z.F., Steeves D., Kimball B., Sennett M. Large-quantity free-standing ZnO nanowires // *Appl. Phys. Lett.* 2003, 83, 2061–2063, DOI: 10.1063/1.1609036.
43. Hahn Y.B. Zinc oxide nanostructures and their applications // *Korean J. Chem. Eng.* 2011, 28, 1797–1813, DOI: 10.1007/s11814-011-0213-3.
44. Frade T., Melo Jorge M.E., Gomes A. One-dimensional ZnO nanostructured films: Effect of oxide nanoparticles // *Materials Letters*. 2012, 82, 13–15, DOI: 10.1016/j.matlet.2012.05.028.
45. Wahab R., Ansari S.G., Kim Y.S., Seo H.K., Shin H.S. Room temperature synthesis of needle-shaped ZnO nanorods via sonochemical method // *Applied Surface Science*. 2007, 253, 7622–7626, DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.03.060.
46. Kong X., Ding Y., Yang R., Wang Z.L. Single-crystal nanorings formed by epitaxial self-coiling of polar-nanobelts // *Science*. 2004, 303, 1348–1351, DOI: 10.1126/science.1092356.
47. Pan Z.W., Dai Z.R., Wang Z.L. Nanobelts of semiconducting oxides // *Science*. 2001, 291, 1947–1949, DOI: 10.1126/science.1058120.
48. Wu J.J., Liu S.C., Wu C.T., Chen K.H., Chenm L.C. Heterostructures of ZnO–Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes // *Applied Physics Letters*. 2002, 81, 1312–1314, DOI: 10.1063/1.1499512.
49. Chen W.J., Liu W.L., Hsieh S.H., Tsai T.K. Preparation of nanosized ZnO using α brass // *Applied Surface Science*. 2007, 253, 6749–6753, DOI: 10.1016/j.apsusc.2007.01.091.
50. Liu J.; Huang X.; Duan J.; Ai H.; Tu P. A low-temperature synthesis of multiwhisker-based zinc oxide micron crystals // *Materials Letters*. 2005, 59, 3710–3714, DOI: 10.1016/j.matlet.2005.06.043.
51. Huang Y., He J., Zhang Y., Dai Y., Gu Y., Wang S., Zhou C. Morphology, structures and properties of ZnO nanobelts fabricated by Zn-powder evaporation without catalyst at lower temperature // *Journal of Materials Science*. 2006, 41, 3057–3062, DOI: 10.1007/s10853-006-6978-9.
52. Nikoobakht B., Wang X., Herzing A., Shi J. Scalable synthesis and device integration of self-registered one-dimensional zinc oxide nanostructures and related materials // *Chemical Society Review*. 2013, 42, 342–365, DOI: 10.1039/C2CS35164A.
53. Tien L.C., Pearton S.J., Norton D.P., Ren F. Synthesis and microstructure of vertically aligned ZnO nanowires grown by high-pressure-assisted pulsed-laser deposition // *Journal of Materials Science*. 2008, 43, 6925–6932, DOI: 10.1007/s10853-008-2988-0.
54. Cui J. Zinc oxide nanowires // *Materials Characterization*. 2012, 64, 43–52, DOI: 10.1016/j.matchar.2011.11.017.
55. Chiua W.S., Khiew P.S., Clokea M., Isaa D., Tana T.K., Radimanb S., Abd-Shukorb R., Abd-Hamid M.A., Huangc N.M., Limd H.N. et al. Photocatalytic study of two-

- dimensional ZnO nanopellets in the decomposition of methylene blue // *Chemical Engineering Journal*. 2010, 158, 345–352, DOI: 10.1016/j.cej.2010.01.052.
56. Jose-Yacaman M., Gutierrez-Wing C., Miki M., Yang D.Q., Piyakis K.N., Sacher E. Surface diffusion and coalescence of mobile metal nanoparticles // *The Journal of Physical Chemistry B* 2005, 109, 9703–9711, DOI: 10.1021/jp0509459.
 57. Polshettiwar V., Baruwati B., Varma R.S. Self-assembly of metal oxides into three-dimensional nanostructures: Synthesis and application in catalysis // *ACS Nano*. 2009, 3, 728–736, DOI:10.1021/nn800903p.
 58. Xie Q., Dai Z., Liang J., Xu L., Yu W., Qian Y. Synthesis of ZnO three-dimensional architectures and their optical properties // *Solid State Communications*. 2005, 136, 304–307, 10.1016/j.ssc.2005.07.023.
 59. Liu J., Huang X., Li Y., Sulieman K.M., Sun F., He X. Selective growth and properties of zinc oxide nanostructures // *Scripta Materialia*. 2006, 55, 795–798, 10.1016/j.scriptamat.2006.07.010.
 60. Bitenc M., Orel Z.C. Synthesis and characterization of crystalline hexagonal bipods of zinc oxide // *Materials Research Bulletin*. 2009, 44, 381–387, DOI: 10.1016/j.materresbull.2008.05.005.
 61. Langer D. W., Vesely C. J. Electronic Core Levels of Zinc Chalcogenides // *Physical Review B*. 1970, 2, 12, 4885–4892, DOI: 10.1103/PhysRevB.2.4885.
 62. Dong C. L., Persson C., Vayssieres L. et al. Electronic structure of nanostructured ZnO from x-ray absorption and emission spectroscopy and the local density approximation // *Physical Review B*. 2004, 70, 19, 195325, 10.1103/PhysRevB.70.195325.
 63. Preston A. R. H., Ruck B. J., Piper L. F. J. Band structure of ZnO from resonant x-ray emission spectroscopy // *Physical Review B*. 2008, 78, 15, 155114, DOI: 10.1103/PhysRevB.78.155114.
 64. King P. D. C., Veal T. D., Schleife A. et al. Valence-band electronic structure of CdO, ZnO, and MgO from x-ray photoemission spectroscopy and quasi-particle-corrected density-functional theory calculations // *Physical Review B*. 2009, 79, 20, 205205, DOI: 10.1103/PhysRevB.79.205205.
 65. Duke C. B., Lubinsky A. R., Chang S. C. et al. Low-energy-electron-diffraction analysis of the atomic geometry of ZnO (10⁻¹⁰) // *Physical Review B*. 1977, 15, 10, 4865–4873, DOI: 10.1103/PhysRevB.15.4865.
 66. Ozawa K., Sawada K., Shirotori Y. et al. Angle-resolved photoelectron spectroscopy study of the anion-derived dangling-bond band on ZnO (10⁻¹⁰) // *Physical Review B*. 2003, 68, 12, 125417, DOI: 10.1103/PhysRevB.68.125417.
 67. Girard R. T., Tjernberg O., Ghiana G. et al. Electronic structure of ZnO(0001) studied by angle-resolved photoelectron spectroscopy // *Surface Science*. 1997, 373, 2–3, 409–417, DOI: 10.1016/s0039-6028(96)01181-8.
 68. Wolfgang H. Hirschwald. Zinc oxide: an outstanding example of a binary compound semiconductor // *Acc. Chem. Res*. 1985, 18, 8, 228–234, DOI: 10.1021/ar00116a001.

69. Ezema F.I., Nwankwo U. O. A. Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of zinc oxide (ZnO) nanocrystals prepared by sol gel // *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2010, 5, 4, 981–988.
70. Schleife A., Funch F., Pollmann J. First-principles study of ground- and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs // *Physical Review B*. 2006, 73, 24, 245212–245226, DOI: 10.1103/PhysRevB.73.245212.
71. Jaffe J. E., Snyder J. A., Lin Z. et al. LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO // *Physical Review B*. 2000, 62, 3, 1660–1665, DOI: 10.1103/PhysRevB.62.1660.
72. Hill N. A., Waghmare U. First-principles study of strain-electronic interplay in ZnO: Stress and temperature dependence of the piezoelectric constants // *Physical Review B*. 2000, 62, 13, 8802–8810, DOI: 10.1103/PhysRevB.62.8802.
73. Wang Y. R., Duke C. B. Surface reconstructions of ZnO cleavage faces // *Surface Science*. 1987, 192, 2, 309–322, DOI: 10.1016/S0039-6028(87)81126-3.
74. Schröer P., Kruger P., Pollmann J. Self-consistent electronic-structure calculations of the (101 $\bar{0}$) surfaces of the wurtzite compounds ZnO and CdS // *Physical Review B*. 1994, 49, 24, 17092–17101, DOI: 10.1103/PhysRevB.49.17092.
75. Hagemark K.I., Toren P.E. Determination of Excess Zn in ZnO. The Phase Boundary Zn-Zn_{1+x}O // *Journal of The Electrochemical Society*. 1975, 122, 7, 992–994, DOI: 10.1149/1.2134384.
76. Ziegler E., Heinrich A., Oppermann H., Stöver G. Electrical properties and nonstoichiometry in ZnO single crystals // *Physica status solidi (a)*. 1981, 66, 635–648, DOI: 10.1002/pssa.2210660228.
77. Blashkov I.V., Basov L.L., Lisachenko A.A. XII Europ. Congr. on Catalysis: "Catalysis: Balancing the use of fossil and renewable resources", 2015, book of abstr., 138.
78. Blashkov I.V., Basov L.L., Lisachenko A.A. 4-th Intern. Symp. «Molecular Photonics» dedicated to academician A.N. Terenin, St. Petersburg, 2016, book of abstr., 66.
79. Morazzoni F., Scotti R., Volontè S. Electron paramagnetic resonance investigation of paramagnetic point defects in ZnO and ZnO-supported ruthenium // *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions*. 1990, 86, 1587–1591, DOI: 10.1039/FT9908601587.
80. Runge F., Göpel W. Comparative Study on the Reactivity of Polycrystalline and Single Crystal ZnO Surfaces: O₂ and CO₂ Interaction // *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge* 1980, 123, 173–192, DOI: 10.1524/zpch.1980.123.2.173.
81. Sancier K.M. ESR investigation of photodamage to zinc oxide powders // *Surface Science*. 1970, 21, 1–11, DOI: 10.1016/0039-6028(70)90059-2.
82. Solonitsyn Yu. P. Photosorption of oxygen on zinc oxide. Spectral and temperature dependence of photosorption rate // *Zhurnal fizicheskoy himii*. 1962, 4, 863–864.
83. Drouilly C., Krafft J.-M., Averseng F., Casale S., Bazer-Bachi D., Chizallet C., Lecocq V., Vezin H., Lauron-Pernot H., Costentin G. ZnO Oxygen Vacancies Formation and Filling

Followed by in Situ Photoluminescence and in Situ EPR // *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 21297–21307, DOI: 10.1021/jp307693y.

84. Morazzoni F., Scotti R., Di Nola P., Milani C., Narducci D. Electron Paramagnetic Resonance Study of the Interaction of the ZnO Surface with Air and Air-Reducing Gas Mixtures // *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions*. 1992, 88, 1691–1694, DOI: 10.1039/FT9928801691.
85. Kohan A.F., Morgan D., Van de Walle C.G. First-principles study of native point defects in ZnO // *Physical Review B*, 2000, 61, 15019–15027, DOI: 10.1103/PhysRevB.61.15019.
86. Han J., Mantas P.Q., Senos A.M.R. Defect chemistry and electrical characteristics of undoped and Mn-doped ZnO // *Journal of the European Ceramic Society*. 2002, 22, 49–59, DOI: 10.1016/S0955-2219(01)00241-2.
87. Van de Walle C.G. Defect analysis and engineering in ZnO // *Physica B: Condensed Matter*. 2001, 308–310, 899–903, 10.1016/S0921-4526(01)00830-4.
88. Cox S.F.J., Davis E.A., Cottrell S.P., King P.J.C., Lord J.S., Gil J.M., Alberto H.V., Vilão R.C., Duarte J.P., de Campos N.A., Weidinger A., Lichti R.L., Irvine S.J.C. Experimental Confirmation of the Predicted Shallow Donor Hydrogen State in Zinc Oxide // *Physical Review Letters*. 2001, 86, 2601–2604, DOI: 10.1103/PhysRevLett.86.2601.
89. Van de Walle C.G. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide // *Physical Review Letters*. 2000, 85, 1012–1015, 10.1103/PhysRevLett.85.1012.
90. Oba F., Togo A., Tanaka I., Paier J., Kresse G. Defect energetics in ZnO: A hybrid Hartree-Fock density functional study // *Physical Review B* 2008, 77, 245202, DOI: 10.1103/PhysRevB.77.245202.
91. Lima S.A.M., Sigoli F.A., Jafelicci Jr. M., Davolos M.R. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide // *International Journal of Inorganic Materials*. 2001, 3 (7), 749–754, DOI: 10.1016/S1466-6049(01)00055-1.
92. Hu J., Pan B.C. Electronic structures of defects in ZnO: Hybrid density functional studies // *J. Chem. Phys.* 2008, 129 (15), 154706 (1–8), DOI: 10.1063/1.2993166.
93. Erhart P., Albe K., Klein A. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects // *Physical Review B* 2006, 73 (20), 205203 (1–9), DOI: 10.1103/PhysRevB.73.205203.
94. Djurisi A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications // *Progress in Quantum Electronics*. 2010, 34, 191–259, DOI: 10.1016/j.pquantelec.2010.04.001.
95. Kim Y.S., Park C.H. Rich Variety of Defects in ZnO via an Attractive Interaction between O Vacancies and Zn Interstitials: Origin of n-Type Doping // *Physical Review Letters*. 2009, 102 (8), 086403 (1–4), DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.086403.
96. Xu P.S., Sun Y.M., Shi C.S., Xu F.Q., Pan H.B. The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 2003, 199, 286–290, 10.1016/S0168-583X(02)01425-8.

97. Srikant V., Clarke D. R. On the optical band gap of zinc oxide // *Journal of Applied Physics*. 1998, 83, 5447, DOI: 10.1063/1.367375.
98. Qiu R., Zhang D., Mo Y., Song L., Brewer E., Huang X., Xiong Y. Photocatalytic activity of polymer-modified ZnO under visible light irradiation // *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 156, 80–85, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.114.
99. Sato K., Bergqvist L., Kudrnovsky J., Dederichs P.H., Eriksson O., Turek I., Sanyal B., Bouzerar G., Katayama-Yoshida H., Dinh V.A., Fukushima T., Kizaki H., Zeller R. First-principles theory of dilute magnetic semiconductors // *Reviews of Modern Physics*. 2010, 82, 1633, 10.1103/RevModPhys.82.1633.
100. Li D., Haneda H. Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003, 155, 171–178, DOI: 10.1016/S1010-6030(02)00371-4.
101. Li D., Haneda H. Photocatalysis of sprayed nitrogen-containing Fe₂O₃–ZnO and WO₃–ZnO composite powders in gas-phase acetaldehyde decomposition // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003, 160, 203–212, 10.1016/S1010-6030(03)00212-0.
102. Lin H.F., Liao S.C., Hung S.W., The dc thermal plasma synthesis of ZnO nanoparticles for visible-light photocatalyst // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2005, 174, 82–87, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2005.02.015.
103. Kanade K.G., Kale B.B., Baeg J.O., Lee S.M., Lee C.W., Moon S.J., Chang H. Self-assembled aligned Cu doped ZnO nanoparticles for photocatalytic hydrogen production under visible light irradiation // *Materials Chemistry and Physics*. 2007, 102, 98–104, 10.1016/j.matchemphys.2006.11.012.
104. Wang Y.S., Thomas P.J., O'Brien P. Optical properties of ZnO nanocrystals doped with Cd, Mg, Mn, and Fe ions // *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 21412–21415, DOI: 10.1021/jp0654415.
105. Deka S., Joy P.A. Electronic structure and ferromagnetism of polycrystalline Zn_{1-x}Co_xO (0 ≤ x ≤ 0.15) // *Solid State Communications*. 2005, 134, 665–669, DOI: 10.1016/j.ssc.2005.03.013.
106. Fitzgerald C.B., Venkatesan M., Lunney J.G., Dorneles L.S., Coey J.M.D. Cobaltdoped ZnO — a room temperature dilute magnetic semiconductor // *Applied Surface Science*. 2005, 247, 493–496, 10.1016/j.apsusc.2005.01.043.
107. Colis S., Bieber H., Bégin-Colin S., Schmerber G., Leuvrey C., Dinia A. Magnetic properties of Co-doped ZnO diluted magnetic semiconductors prepared by low-temperature mechano-synthesis // *Chemical Physics Letters*. 2006, 422, 529–533, DOI: 10.1016/j.cplett.2006.02.109.
108. Naeem M., Hasanain S.K., Mumtaz A. Electrical transport and optical studies of ferromagnetic cobalt doped ZnO nanoparticles exhibiting a metal–insulator transition // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008, 20, 2, 7, DOI: 10.1088/0953-8984/20/02/025210.

109. Ekamparam S., Iikubo Y., Kudo A. Combustion synthesis and photocatalytic properties of transition metal-incorporated ZnO // *Journal of Alloys and Compounds*. 2007, 433, 237–240, DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.06.045>.
110. Scarano D., Zecchina A., Spoto G. and Geohaldo F. CoO–ZnO solid solution as a model to investigate the CO–cation interaction: an FTIR and HRTEM study // *Journal of Chemical Society. Faraday Transactions*. 1995, 91, 4445–4450, DOI: 10.1039/FT9959104445.
111. Shinde V.R., Gujar T.P., Lokhande C.D., Mane R.S., Han S.-H. Mn doped and undoped ZnO films: a comparative structural, optical and electrical properties study // *Materials Chemistry and Physics*. 2006, 96, 326–330, 10.1016/j.matchemphys.2005.07.045.
112. Ullah R., Dutta J. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese doped ZnO nanoparticles // *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 156, 194–200, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.033.
113. Srinivasana G., Kumar J. Effect of Mn doping on the microstructures and optical properties of sol–gel derived ZnO thin films // *Journal of Crystal Growth*. 2008, 1841–1846, 10.1016/j.jcrysgro.2007.10.056.
114. Xiao Q., Zhang J., Xiao C., Tan X. Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn_{1-x}Co_xO under visible light irradiation // *Materials Science and Engineering: B* 2007, 142, 21–125, 10.1016/j.mseb.2007.06.021.
115. Chang Y.H., Chiang M.Y., Chang J.H., Lin H.N. Enhanced visible light photocatalysis of cuprous oxide nanoparticle modified zinc oxide nanowires // *Materials Letters*. 2015, 138, 85–88, 10.1016/j.matlet.2014.09.098.
116. Lam S.M., Sin J.C., Abdullah A. Z., Mohamed A. R. Transition metal oxide loaded ZnO nanorods: preparation, characterization and their UV–vis photocatalytic activities // *Separation and Purification Technology*. 2014, 132, 378–387, 10.1016/j.seppur.2014.05.043.
117. Liu Y., Li G., Mi R., Deng C., Gao P. An environment-benign method for the synthesis of p-NiO/n-ZnO heterostructure with excellent performance for gas sensing and photocatalysis // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014, 191, 537–544, 10.1016/j.snb.2013.10.068.
118. Borgohain C., Senapati K. K., Sarma K.C., Phukan P. A facile synthesis of nanocrystalline CoFe₂O₄ embedded one-dimensional ZnO hetero-structure and its use in photocatalysis // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012, 363–364, 495–500, DOI: 10.1016/j.molcata.2012.07.032.
119. Hakamada M., Yuasa M., Yoshida T., Hirashima F., Mabuchi M. Visible-light photocatalysis of ZnO deposited on nanoporous Au // *Applied Physics A* 2014, 114, 1061–1066.
120. Chiu H.M., Yang T.H., Hsueh Y.C., Perng T.P., Wu J.M. Fabrication and characterization of well-dispersed plasmonic Pt nanoparticles on Ga-doped ZnO nanopagodas array with enhanced photocatalytic activity // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015, 163, 156–166, DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.07.039.

121. Senthilraja A., Subash B., Krishnakumar B., Swaminathan M., Shanthi M. Novel Sr-Au-ZnO: Synthesis, characterization and photocatalytic activity // *Superlattices and Microstructures*. 2014, 75, 701–715, DOI: 10.1016/j.spmi.2014.09.001.
122. Huang Y.M., Ma Q.L., Zhai B.G. Core-shell Zn/ZnO structures with improved photocatalytic properties synthesized by aqueous solution method // *Functional Materials Letters*. 2013, 6, 6, 1350058, DOI: 10.1142/S1793604713500586.
123. Ma Q.L., Xiong R., Zhai B.G., Huang Y.M. Core-shelled Zn/ZnO microspheres synthesized by ultrasonic irradiation for photocatalytic applications // *Micro Nano Letters*. 2013, 8, 491–495, DOI: 10.1049/mnl.2013.0394.
124. Liu S., Sun H., Suvorova A., Wang S. One-pot hydrothermal synthesis of ZnO-reduced graphene oxide composites using Zn powders for enhanced photocatalysis // *Chemical Engineering Journal*. 2013, 229, 533–539, 10.1016/j.cej.2013.06.063.
125. Chen D., Wang D., Ge Q., Ping G., Fan M., Qin L., Bai L., Lv C., Shu K. Graphene-wrapped ZnO nanospheres as a photocatalyst for high performance photocatalysis // *Thin Solid Films*. 2015, 574, 1–9, DOI: 10.1016/j.tsf.2014.11.051.
126. Glebovskii A.A., Lisachenko A.A., Moiseenko I.F. Separation of oxygen adsorbed on ZnO according to their oxidizing power // *Kinetics and catalysis*. 1984, 25, 3, 696–701.
127. Fujita Yu., Kwan T., J. Res. Photoresponses for the oxygen adsorbed on zinc oxide powder // *Journal of the research institute for catalysis Hokkaido University*. 1959, 7, 24–41.
128. Solonitsyn Y. P., In *Compendium. Elementary Photoprocesses in Molecules*, «Nauka», 1966, 433.
129. Artamonov P.O., Kleimenov V.I., Lisachenko A.A. On the influence of oxygen photodesorption on the electrophysical and optical properties of ZnO // *Sov. J. Chem. Phys.* 1993, 10 (10), 2063–2072.
130. Nagarjunan T.S., Calvert J.G. The photooxidation of carbon monoxide on zinc oxide // *J. Phys. Chem.* 1964, 68, 17.
131. Lisachenko A.A., Skorniyakov Y.F. Photodesorption of oxygen from zinc oxide under ultrahigh vacuum conditions // *Poverhnost'. Fizika, himiya, mekhanika*. 1982, 9, 54–59.
132. Lisachenko A.A., Moiseenko I.F., Glebovsky A.A. Thermodesorption of atomic oxygen from zinc oxide // *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. 1981, Vol. LI, 1721–1723.
133. Aprelev A.M., Artamonov P.O., Lisachenko A.A. Peculiarities of electronic and atomic processes during oxygen photodesorption from ZnO surface // *Phys. Low-Dim. Struct.* 1995, 1, 79–92.
134. Klimovskii A.O., Lisachenko A.A. Determination of the kinetic parameters for the photoadsorption and photodesorption of oxygen on zinc oxide // *Kinetics and Catalysis*. 1991, 32, 2, 373–377.
135. Eger D., Goldstein Y., Many A. Oxygen Chemisorption and Photodesorption Processes on ZnO Surfaces // *Radio Corp. Am. Rev.* 1975, 36, 3, 508.
136. Artamonov P.O., Lisachenko A.A. Temperature dependence of the effectiveness of oxygen photodesorption on ZnO surface // *Sov. J. Chem. Phys.* 1992, 11, 3, 484–494.

137. Tkalich V.S., Lisachenko A.A., Klimovskii A.O. Formation of highly active forms of oxygen during photoadsorption on zinc oxide // *Khim. Fiz.* 1982, 1, 11, 1525–1528.
138. Tkalich V.S., Lisachenko A.A., Klimovskii A.O. Highly active photoadsorbed oxygen species on zinc oxide // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1982, 20, 3-4, 317–320, DOI: 10.1007/BF02066318.
139. Boccuzzi F., Guglielminotti E. and Chiorino A. IR study of gas-sensor materials: NO interaction on ZnO and TiO₂, pure or modified by metals // *Sensors and Actuators B: Chemical.* 1992, 7, 64–650, DOI: 10.1016/0925-4005(92)80379-C.
140. Boccuzzi F., Guglielminotti E. and Spoto G. Vibrational and electronic effects of NO chemisorption on TiO₂ and Ru/TiO₂ // *Surface Science.* 1991, 251–252, 1069–1074, 10.1016/0039-6028(91)91152-N.
141. Lunsford J. H. Surface Interactions of Zinc Oxide and Zinc Sulfide with Nitric Oxide // *The Journal of Physical Chemistry.* 1968, 72, 6, 2141–2144, DOI: 10.1021/j100852a045.
142. Kase K., Yamaguchi M., Suzuki T., Kaneko K. Photoassisted Chemisorption of NO on ZnO // *J. Phys. Chem.* 1995, 99, 13307–13309, DOI: 10.1021/j100036a002.
143. Kokado H., Inoue E., Yamaguchi T., Takahashi K. // *Bull. Chem. SOC. Jpn.* 1961, 34, 705.
144. Kaneko K., Kugawa S., Ishida S., Kadowaki Y., Uekawa N., Suzuki T. // *Journal of the Chemical Society. Faraday Transactions.* 1992, 88, 1327.
145. Lavalley J. C., Saussey J., Rais T. Infrared study of the interaction between CO and H₂ on ZnO: mechanism and sites of formation of formyl species // *Journal of Molecular Catalysis.* 1982, 17, 289–298, DOI: 10.1016/0304-5102(82)85040-2.
146. Taylor J. H., Amberg C. H. Infrared spectra of gases chemisorbed on zinc oxide: CO and CO₂ // *Canadian Journal of Chemistry.* 1961, 39, 535–539, DOI: 10.1139/v61-064.
147. Seanor D.A., Amberg C.H. Infrared band intensities of adsorbed carbon monoxide. *The Journal of Chemical Physics* 1965, 42, 2967, DOI: 10.1063/1.1703271.
148. Scarano D., Spoto G., Bordiga S., Zecchina A. Lateral interactions in CO adlayers on prismatic ZnO faces: a FTIR and HRTEM study // *Surface Science.* 1992, 276, 281–298, DOI: 10.1016/0039-6028(92)90716-J.
149. Scarano D., Bertarione S., Spoto G., Zecchina A., Arean C. FTIR spectroscopy of hydrogen, carbon monoxide, and methane adsorbed and co-adsorbed on zinc oxide // *Thin Solid Films.* 2001, 400, 50–55, DOI: 10.1016/S0040-6090(01)01472-9.
150. Griffin G. L., Yates Jr. J. T. Coadsorption studies of CO and H₂ on ZnO // *The Journal of Chemical Physics.* 1982, 77, 3751, DOI: 10.1063/1.444241.
151. Adriano Zecchina, Domenica Scarano, Silvia Bordiga, Gabriele Ricchiardi, Giuseppe Spoto, Francesco Geobaldo. IR studies of CO and NO adsorbed on well characterized oxide single microcrystals // *Catalysis Today.* 1996, 27, 403–435, DOI: 10.1016/0920-5861(95)00202-2.
152. Meyer B., Marx D. First-principles study of CO adsorption on ZnO Surfaces // *Journal of physics: condensed matter.* 2003, 15, 89–94, DOI: 10.1088/0953-8984/15/2/112.

153. Busca G., Lorenzelli V. Infrared spectroscopic identification of species arising from reactive adsorption of carbon oxides on metal oxide surfaces // *Materials Chemistry*. 1982, 7, 89–126, DOI: 10.1016/0390-6035(82)90059-1.
154. Raskó J., Solymosi F. Infrared spectroscopic study of the photoinduced activation of CO₂ on TiO₂ and Rh/TiO₂ catalysts // *The Journal of Physical Chemistry*. 1994, 98, 7147–7152, DOI: 10.1021/j100080a009.
155. Hu Y., Griffiths K., Norton P. R. Surface science studies of selective catalytic reduction of NO: Progress in the last ten years // *Surface Science*. 2009, 603, 1740–1750, DOI: 10.1016/j.susc.2008.09.051.
156. Alekseev A.V., Filimonov V.N. Investigation of photostimulated NO reactions on titanium dioxide by infrared spectroscopy // *Zhurnal fizicheskoy himii*. 1984, 8, 2023–2027.
157. E.F. Gross, N.A. Karryev. Papers of the Academy of Sciences of the USSR 1952, 84 (3), 471–474.
158. A.N. Terenin. Photonics of molecules of dyes and related organic compounds 1967, 498.
159. Titov V.V., Lisachenko A.A., Labzovskaya M.E., Akopyan I.Kh., Novikov B.V. Long-Lived Photocatalysis Centers Created in ZnO via Resonant Exciton Excitation // *Physics of the solid state*. 2019, 61(11), 2134–2138, DOI: 10.1134/S1063783419110398;
160. Akopyan I.Kh., Labzovskaya M.E., Lisachenko A.A., Novikov B.V., Serov A.Yu., Titov V.V., Filosofov N.G. Manifestation of oxygen desorption in photoluminescence spectra of ZnO // *Physics of the Solid State*. 2016, 58, 9, 1767–1771, DOI: 10.1134/S1063783416090031.
161. Titov V.V., Lisachenko A.A., Akopyan I.K., Labzovskaya M.E., Novikov B.V. On the nature of the effect of adsorbed oxygen on the excitonic photoluminescence of ZnO // *Journal of Luminescence*. 2018, 195, 153–158, DOI: 10.1016/j.jlumin.2017.11.022.
162. Titov V.V., Lisachenko A.A., Labzovskaya M.E., Akopyan I.Kh., Novikov B.V. Exciton Channel of Photoactivation for Redox Reactions on the Surface of 2D ZnO Nanostructures // *Journal of physical Chemistry C* 2019, 123, 27399–27405, DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b08507.
163. Blashkov I.V., Basov L.L., Lisachenko A.A. Photocatalytic Reaction $\text{NO} + \text{CO} + h\nu \rightarrow \text{CO}_2 + 1/2\text{N}_2$ Activated on ZnO_{1-x} in the UV–Vis Region // *Journal of Physical Chemistry C* 2017, 121, 51, 28364–28372, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b10143.
164. Lisachenko A.A., Vilesov F.I., Terenin A.N. Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR. Chemistry Section, 160 №4 (1965), 864–866.
165. Hansen R., Mimo V. Chemisorption in systems with ultrahigh vacuum / Hansen R., Mimo V. - In the book: Experimental methods of catalysis research, Moscow: «Mir», 1972, 220–262.
166. Mikhailov R.V. Photostimulated interaction of O₂, CO, NO with disperse TiO₂ under irradiation in the field of its own and inherent absorption: dissertation for the degree of candidate of physical and mathematical sciences: 01.04.07 / Mikhailov Ruslan Vyacheslavovich - St. Petersburg, SPbSU, 2015 – 158 p.

167. Kuznetsov V.N. Dynamic character of photostimulated processes in the heterogeneous system of oxygen - beryllium oxide: dissertation for the degree of candidate of physical and mathematical sciences: 01.04.14 / Kuznetsov Vyacheslav Nikitich - Leningrad, Leningrad State University, 1986 – 196 p.
168. Lisachenko A.A., Aprelev A.M. Energy spectrum of occupied surface states in the band gap of ZnO determined by ultraviolet photoemission spectroscopy ($h\nu = 8.43$ eV) // *Technical Physics Letters*. 1995, 21, 9, 681–683.
169. Ageev V.N., Zandberg E.Ya. Adsorption-desorption processes on the surface of a solid body // *Bulletin of the USSR Academy of Sciences*. 1985, 12, 17–29.
170. Kislyuk M. U., Rozanov V. V. Thermoprogrammed desorption and thermoprogrammed reaction - methods for studying the kinetics and mechanism of heterogeneous catalytic processes // «*Kinetika i kataliz*». 1995, 36, 1, 89–98.
171. Stone F. S. UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy Applied to Bulk and Surface Properties of Oxides and Related Solids. Surface Properties and Catalysis by Non-Metals // *NATO ASI Series*. 1983, 105, 237–272, DOI:10.1021/jp074219c.
172. Berkovsky A.G., Gavanin V.A., Zaidel I.N. Vacuum photoelectronic devices // «*Energia*», 1976, 344.
173. Tanaka K., Blyholder G. Photocatalytic reactions on semiconductor surfaces. I. Decomposition of nitrous oxide on zinc oxide // *The Journal of Physical Chemistry*. 1971, 75, 1037, DOI: 10.1021/j100678a004.
174. Lisachenko A.A., Klimovskii A.O., Mikhailov R.V., Shelimov B.N., Che M. Mass spectrometric study of heterogeneous chemical and photochemical reactions of NO_x on alumina taken as a model substance for mineral aerosol // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2006, 67, 127–135, DOI: 10.1016/j.apcatb.2006.04.018.
175. Vdovenko, N.V.; Kuznetsov, V.N.; Lisachenko, A.A. Changes in the reflectivity of finely divided zinc oxide on vacuum heat treatment // *Journal of Applied Spectroscopy*. 1991, 54, 394–398, DOI: 10.1007/BF00665583.
176. Mikhailov M.M., Neshchimenko V.V., Li Chundon. Comparative analysis of emission and absorption spectra of zinc oxide powders // *Journal of surface investigation*. 2011, 5, 4, 775–779, DOI: 10.1134/S1027451011070160.
177. Lisachenko A.A. Photon-driven electron and atomic processes on solid-state surface in photoactivated spectroscopy and photocatalysis // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2008, 196, 127–137, DOI: 10.1016/j.jphotochem.2008.01.017.
178. Crawford J. H. Recent developments in Al₂O₃ color-center research // *Semicond. Insulat.* 1983, 5, 3-4, 599–620.
179. Blashkov I.V, Titov V.V. Photocatalytic Reaction $\text{NO} + \text{CO} + h\nu = (\text{CO}_2)_{\text{ads}} + 1/2\text{N}_2$, activated on ZnO/ZnO_{1-x}/O⁻ under exciton resonance excitation // *Optics and Spectroscopy*. 2022, 130, 12, 1826–1835, DOI: 10.21883/OS.2022.12.54087.3884-22.