

УДК 538.9 + 544.032.6

## ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ ОТ ИНТЕНСИВНОСТИ СВЕТА

<sup>1</sup>Мурашкина А.А., <sup>1</sup>Рудакова А.В., <sup>2</sup>Катаева Г.В., <sup>1</sup>Рябчук В.К.

<sup>1</sup>ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет»,  
Санкт-Петербург, e-mail: brigg7@yandex.ru;

<sup>2</sup>ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ»,  
Дмитровград, e-mail: galvk@mail.ru

В обзоре основное внимание уделено работам, в которых исследовались зависимости скорости фотоадсорбции и фотокаталитических реакций от интенсивности возбуждающего света. Рассмотрены несоответствия и противоречия при интерпретации зависимостей скоростей таких реакций от интенсивности света на основе общепринятой «модели Ленгмюра – Хиншельвуда», в которой сублинейные зависимости скорости реакции от интенсивности света объясняются в предположении о доминирующей роли бимолекулярной межзонной рекомбинации фотоэлектронов и фотодырок. Рассмотрена альтернативная модель фотореакций, ключевой особенностью которой является участие в реакциях поверхностных дефектов, являющихся центрами фотоадсорбции и фотокатализа. Согласно альтернативной модели центры фотоадсорбции и фотокатализа переходят в активное состояние при захвате фотоносителя определенного знака, а дезактивируются – при рекомбинации с участием фотоносителя противоположного знака. При этом зависимость скоростей образования и гибели активных состояний от концентрации свободных фотоносителей определяет сублинейную зависимость скоростей реакций от интенсивности возбуждающего света.

**Ключевые слова:** гетерогенный фотокатализ, кинетика Ленгмюра – Хиншельвуда, активные поверхностные центры, интенсивность возбуждающего света

## DEPENDENCE OF PHOTOCATALYTIC REACTION RATES ON LIGHT INTENSITY

<sup>1</sup>Murashkina A.A., <sup>1</sup>Rudakova A.V., <sup>2</sup>Kataeva G.V., <sup>1</sup>Ryabchuk V.K.

<sup>1</sup>Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, e-mail: brigg7@yandex.ru;

<sup>2</sup>National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute),  
Dimitrovgrad, e-mail: galvk@mail.ru

The results of kinetic studies of photostimulated adsorption and photocatalytic reactions at the surface of solid photocatalysts obtained mainly in two last decades are critically reviewed. The primary focus is on the works devoted to the studies of photocatalytic reaction rate dependence on actinic light intensity. The inconsistency of widely accepted «Langmuir-Hinshelwood kinetics» is treated. In particular, negligible role of bimolecular band-to-band recombination of photo electrons and photo holes accepted in classic Langmuir-Hinshelwood approach and leading to so called «square root» dependence of reaction rates on light intensity is emphasized. More realistic alternative kinetic model of photostimulated adsorption and photocatalytic reaction is discussed. The key features of alternative model are the transition of surface photocatalytic centers to active state via trapping of photo carriers and deactivation via trapping of photo carrier of opposite sign. At that, both the rate of creation of active centers and the rate of their decay depend on the concentration of photo carriers. As the result the experimental nonlinear dependences of photo catalytic total reaction rates on light intensity can be rationalized.

**Keywords:** heterogeneous photocatalysis, Langmuir-Hinshelwood kinetics, active surface centers, intensity of actinic light

Гетерогенный фотокатализ в настоящее время проходит этап бурного развития (см., например, [1, 2]). Гетерогенный фотокатализ определяется как «*фотокатализ, имеющий место на границе раздела двух фаз (твердое тело – жидкость или твердое тело – газ)*», где в свою очередь фотокатализ – это «*изменение скорости химических реакций в присутствии вещества – фотокатализатора, который поглощает свет и участвует в химических превращениях реагентов*» [3]. Среди важных проблем гетерогенного фотокатализа сегодня наибольший интерес исследователей привлекают следующие:

1) проблема снижения рекомбинационных потерь фотоносителей – фотоэлектронов и фотодырок (см., например, [4]), которые являются восстановителями и окислителями соответственно в фотокаталитических реакциях;

2) проблема сенсбилизации фотокатализаторов к видимой области спектра (см., например, работу [5] и ссылки в ней).

Вместе с тем важны исследования поверхностных центров, участвующих в фотостимулированных реакциях. В данном обзоре рассматриваются процессы активации поверхностных центров твердых тел – фотокатализаторов, определяющих зависимость скоростей реакций от интенсивности возбуждающего света.

### Центры фотоадсорбции и фотокатализа

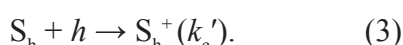
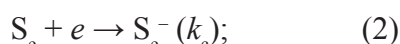
Наиболее популярными в исследованиях и при практическом использовании сегодня являются фотокатализаторы на основе диоксида [1, 2]. Причина этого в относительно небольшой ширине энергетической щели  $TiO_2$  ( $E_g \gg 3,0$  эВ), что позволяет

даже без сенсбилизации использовать солнечное излучение для проведения фотокаталитических реакций. Важным является и удачное расположение т.н. потенциалов плоских зон относительно редокс-потенциалов воды, а также – дешевизна и нетоксичность диоксида титана. Вместе с тем, круг известных фотокатализаторов значительно шире. Фотокатализаторами являются практически все широкощелевые ( $E_g > 3$  эВ) оксиды металлов, галогениды щелочных и фториды щелочно-земельных металлов [6] и другие твердые тела.

Простейшей фотореакцией в системе газ – твердое тело, в которой проявляются свойства поверхностных центров, является фотоадсорбция простых молекул. Фотоадсорбцию, определяемую как «адсорбция (хемосорбция), инициированная светом ( $h\nu$ ), который поглощается адсорбентом или адсорбатом» [3], можно представить как

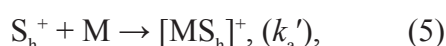


где  $M$  – молекулы адсорбата;  $K$  (твердое тело – фотокатализатор);  $MK$  – фотоадсорбированная молекула (адсорбционный комплекс). При фотоадсорбции свет поглощается твердым телом, а адсорбционный комплекс представляет собой продукт взаимодействия молекулы  $M$  с т.н. активными состояниями центров фотоадсорбции (фотокатализа)  $S_e^-$  и  $S_h^+$  [3]. Последние образуются при захвате фотогенерированных носителей – электронов ( $e$ ) и дырок ( $h$ ) поверхностными центрами фотоадсорбции и фотокатализа (в неактивном состоянии)  $S_e$  и  $S_h$  соответственно:



Здесь  $e$  и  $h$  – символы фотоэлектронов и фотодырок на поверхности частицы фотокатализатора,  $k_c$  и  $k'_c$  – константы захвата фотоносителей поверхностными центрами.

Последующее взаимодействие молекул  $M$  с активными состояниями центров  $S_e^-$  и  $S_h^+$  приводит к образованию адсорбционных комплексов  $[MS_e]^-$  и  $[MS_h]^+$ :



где  $k_a$  и  $k'_a$  – константы собственно химических стадий фотоадсорбции. Подчеркнем, что адсорбционные формы в (4) и (5) могут рассматриваться как промежуточные частицы в разнообразных фотокаталитических реакциях.

Для подробно исследованных фотокатализаторов установлено, что различные

поверхностные дефекты могут служить центрами фотоадсорбции и фотокатализа. Так, в качестве электронных центров фотоадсорбции и фотокатализа ( $S_e$ ) для диоксида титана рассматриваются поверхностные (дефектные) ионы  $Ti^{4+}$  и поверхностные анионные вакансии  $V_a^{+}$  с эффективным положительным зарядом, которые в результате захвата фотоэлектрона (реакция (2)) переходят в активные состояния:  $Ti^{3+}$  и  $[V_a^{2+} + e]_s$ , соответственно. Последнее эквивалентно образованию поверхностного  $F^+$  центра или, в случае последовательного захвата двух фотоэлектронов, –  $F^0$  центра. Такие центры при взаимодействии с электроноакцепторными молекулами, например с кислородом, образуют адсорбционные формы, включающие анион-радикал  $O_2^-$  (см., например, [7] и ссылки в ней). Аналогично, поверхностные  $Zr^{3+}$ ,  $F^+$  и  $F^0$  центры рассматриваются в качестве активных состояний ( $S_e^-$  и  $S_h^+$ ) центров фотоадсорбции и фотокатализа для диоксида циркония [8]. Центрами фотоадсорбции для акцепторных молекул могут быть также ионы металлов-заместителей с большим положительным зарядом, чем ионы решетки оксида-хозяина. Для донорных молекул ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ) центрами фотоадсорбции служат дефекты ( $S_h$ ), на которых локализуются фотодырки с образованием поверхностных центров ( $S_h^+$ ) типа  $O_s^-$ . Такими дефектами могут быть, например, катионные вакансии или ионы металлов-заместителей с отрицательным эффективным зарядом относительно решетки. К числу последних можно отнести ионы магния, замещающие ионы алюминия в частично обращенной алюмо-магниевого шпинели [9].

#### Зависимость скорости фотоадсорбции и фотокаталитической реакции от интенсивности возбуждаемого света

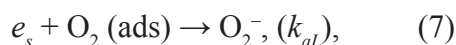
Зависимость скорости фотоадсорбции от интенсивности возбуждаемого света (и давления газа  $p$ ) описывается эмпирической зависимостью, традиционно называемой «кинетика Ленгмюра – Хиншельвуда» [3] и имеющей следующий вид:

$$r(I, p) = \frac{dp}{dt} = k(I) \frac{Kp}{Kp + 1}, \quad (6)$$

где  $K(I)$  – константа адсорбционного равновесия Ленгмюра, не зависящая от интенсивности света  $K = k_{ads}/k_{des}$ , где в свою очередь  $k_{ads}$  и  $k_{des}$  – константы адсорбции и десорбции соответственно, а  $k(I)$  – коэффициент, зависящий от интенсивности света.

Зависимость вида (6) справедлива для случая, когда фотоадсорбционные формы с захваченными фотоносителями образуются

при захвате фотоносителя адсорбированной молекулой без участия поверхностных центров. Например, образование адсорбционной формы  $O_2^-$  в этой модели описывается квазихимическим уравнением



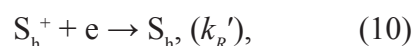
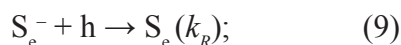
где  $k_{al}$  – константа адсорбции, описываемой моделью адсорбции Ленгмюра,  $O_2(\text{ads})$  – адсорбированная молекула кислорода. Соответствующее уравнение для скорости фотосорбции, рассматриваемой как элементарная стадия, можно представить как

$$r(I, p) = k_a [e] \theta, \quad (8)$$

где  $\theta$  – покрытие поверхности адсорбированными молекулами (в нашем примере – кислородом), пропорциональное их концентрации;  $[e_s]$  – квазистационарная концентрация фотоэлектронов на поверхности.

Из (6) и следует (8) при ленгмюровской зависимости  $\theta(p)$ . При этом зависимость коэффициента  $k(I)$  в (4) от интенсивности света будет определяться зависимостью от интенсивности квазистационарной концентрации фотоносителей (в нашем примере – фотоэлектронов  $[e_s]$ ) (8). Отклонения от линейности в (6) обычно связывают с протеканием межзонной рекомбинации фотоэлектронов и фотодырок, приводящей к «корневой зависимости» скорости поверхностной фотореакции от интенсивности света ( $r \sim \sqrt{I}$ ). Вместе с тем описанная интерпретация кинетики Ленгмюра – Хиншельвуда (6) вызывает сомнения. Как показано еще в работе [10], кинетика вида (6) может соответствовать и другим механизмам фотокаталитической реакции. Кроме того, для ряда систем катализатор – реагенты установлено, что константа  $K$  в (6) отличается от константы ленгмюровского равновесия, определяемой в адсорбционном эксперименте, в несколько раз [11]. Сомнительным для используемой в фотокаталитических исследованиях относительно невысокой интенсивности возбуждающего света является и предположение о доминирующей роли межзонной (бимолекулярной) рекомбинации фотоносителей [12].

В работах [13, 14] был предложен механизм фотоадсорбции (и фотокаталитической реакции), в котором учитываются стадии гибели активных состояний поверхностных центров  $S_e^-$  и  $S_h^+$  при рекомбинации со свободными фотоносителями противоположного знака:



которые являются обратными квазихимическими реакциями по отношению к генерации активных состояний центров (3) и (2), а также – конкурирующими с реакциями образования промежуточных адсорбционных форм (5) и (4) соответственно. Существенно, что в рамках рассматриваемой модели эффективные квазимолекулярные константы скорости дезактивации активных состояний центров:  $k_{eff} = k_R [e]$ ,  $k_{eff}' = k_R' [h]$  (9, 10) зависят от интенсивности света  $I$ , поскольку от интенсивности зависят квазистационарные концентрации фотоэлектронов и фотодырок:  $[e] = f(I)$ ,  $[h] = f(I)$ .

При анализе кинетического механизма фотоадсорбции (фотореакции) [13] получено следующее выражение для скорости фотоадсорбции (для определенности – кислорода на центрах с захваченным электроном):

$$r(I, p) = \alpha I \tau_e k_c [S_e] \frac{k_a p}{\alpha I \tau_h k_R + k_a p}, \quad (11)$$

где  $I$  – интенсивность света (поток фотонов) при возбуждении фотокатализатора в собственной области поглощения при парной генерации электронов и дырок;  $p$  – давление газа;  $a$  – показатель поглощения;  $[S_e]$  – концентрация центров фотосорбции,  $k_c$  – константа захвата электронов центрами  $S_e^-$  (2);  $k_a$  – константа скорости адсорбции (5);  $k_R$  – константа скорости гибели активного состояния центра адсорбции  $S_e^-$  при рекомбинации с фотодырками (9);  $\tau_e$ ,  $\tau_h$  – времена жизни свободных фотоэлектронов и фотодырок. Заметим, что в рассматриваемой модели произведения  $\alpha I \tau_e$  и  $\alpha I \tau_h$ , входящие в числитель и знаменатель (11), равны квазистационарным концентрациям фотоэлектронов и фотодырок ( $[e]$  и  $[h]$ ) соответственно.

Очевидно, что при фиксированной интенсивности возбуждающего света, выражение (8) может быть аппроксимировано «кинетикой Ленгмюра – Хиншельвуда» (6). Зависимость скорости реакции от интенсивности света оказывается дробно-линейной, которая при данной погрешности измерений в ограниченном интервале интенсивности света может быть аппроксимирована «корневой зависимостью»  $r \sim \sqrt{I}$  даже в случае линейной зависимости концентрации фотоносителей от интенсивности света. Подчеркнем также следующее: образующиеся при фотоадсорбции адсорбционные формы можно трактовать как «конечные продукты», а для ряда реакций – как «промежуточные продукты». При этом зависимость скорости реакции от интенсивности света может носить тот же, в общем случае, нелинейный характер. Если же иной промежуточный продукт фотокаталитической реакции образуется и гибнет при

захвате фотоносителей противоположно-го знака, также может иметь место аналогичная зависимость скорости реакции от интенсивности света. Это реализуется при фотоокислении органических молекул в водной среде с участием ОН-радикалов, которые образуются при захвате фотодырок:  $\text{OH} + h \rightarrow \text{OH}^-$  (т.е. при переносе электрона от ионов ОН<sup>-</sup> к фотокатализатору в свободные состояния в валентной зоне), а гибнут ( $\text{OH} + e \rightarrow \text{OH}^-$ ) при захвате фотоэлектронов зоны проводимости [14, 15].

### Заключение

Представление о рекомбинационной гибели активных состояний центров фотодсорбции и фотокатализа позволяет объяснить экспериментально наблюдаемые нелинейные с тенденцией к насыщению зависимости скоростей фотодсорбции и фотокаталитических реакций от интенсивности возбуждаемого света. С практической точки зрения это означает, что для фотокатализатора с заданными свойствами, используемого, например, для очистки воздуха от загрязнений при малых парциальных давлениях ( $p < (a\tau_h k_R / k_a)$ , см. (11)), скорость реакции практически перестает расти с ростом интенсивности возбуждающего света. Это подтвержденное эмпирически свойство фотокатализаторов [2] следует учитывать при разработке новых фотокатализаторов и фотокаталитических реакторов для практического использования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ – МК-2233.2014.3.*

### Список литературы

1. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2007. – Vol. 32. – P. 2664–2672.
2. Henderson M. A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis // Surf. Sci. Reports. – 2011. – Vol. 66. – P. 185–297.
3. Braslavsky S., Braun A.M., Cassano A., Emeline A.V., Litter M., Palmissano L., Parmon V.N., Serpone N. Glossary of terms used in photocatalysis and radiation catalysis (IUPAC Recommendations 2011) // Pure and Applied Chem. – 2011. – Vol. 84. – Issue 4. – P. 931–1014.
4. Ohtani B. Titania Photocatalysts beyond recombination: A critical review // Catalysis. – 2013. – Vol.3. – Issue 4. – P. 942–953.
5. Kumar S., Devi L. Review on Modified TiO<sub>2</sub> Photocatalysis under UV/Visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics // J. Phys. Chem. A. – 2011. – Vol. 115. – Issue 46. – P. 13211–132417.
6. Ryabchuk V.K. Photoreactions of small molecules at the surface of alkali metal halides // Catalysis Today. – 2000. – Vol. 58. – № 2–3. – P. 89–102.
7. Titov V.V., Michaylov R.V., Lisachenko A.A. Spectral features of photostimulated oxygen isotope exchange and NO adsorption on «self-sensitized» TiO<sub>2</sub>-x/TiO<sub>2</sub> in UV-Vis region // J. Phys. Chem. C. – 2014. – Vol. 118. – Issue 38. – P. 21986–21994.
8. Emeline A.V., Kataeva G.V., Litke A.S., Rudakova A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Photochemical and photophysical processes on the surface of wide band gap insulating materials: Powdered and Colloidal ZrO<sub>2</sub> Sols // Langmuir. – 1998. – Vol. 14. – Issue 18. – P. 5011–5022.

9. Emeline A.V., Abramkin D.A., Zonov I.S., Sheremetyeva N.V., Rudakova A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Photoinduced radical processes on the spinel (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) surface involving methane, ammonia and methane/ammonia // Langmuir. – 2012. – Vol.28. – Issue 19. – P. 7368–7373.
10. Turchi C.S., Ollis D.F. Photocatalytic degradation of organic water contamination: mechanism involving hydroxyl radical attack // J. Catalysis. – 1990. – Vol. 122. – Issue 1. – P. 178–192.
11. Mills A., Le Hunte S. An overview of heterogeneous photocatalysis // J. Photochem. Photobiol. A. – 1997. – Vol. 108. – Issue 1. – P. 1–35.
12. Emeline A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Dogmas and misconceptions in heterogeneous photocatalysis. Some enlightened reflections // J. Phys. Chem. B. – 2005. – Vol. 109. – Issue 39. – P. 18515–18521.
13. Emeline A.V., Rudakova A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Photostimulated reactions at the surface of wide band gap oxides (ZrO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>). Interdependence of rates of reactions on pressure-concentration and on light intensity // J. Phys. Chem. B. – 1998. – Vol. 102. – Issue 52. – P. 10906–10916.
14. Emeline A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Factors affecting the efficiency of a photocatalyzed process in aqueous metal-oxide dispersions – Prospect of distinguishing between two kinetic models // J. Photochem. and Photobiol. A. – 2000. – Vol. 133. – Issue 1–2. – P. 89–97.
15. Martyavov I., Savinov E. Photocatalytic steady-state methylviologen oxidation in air-saturated TiO<sub>2</sub> aqueous suspension – Initial photonic efficiency and initial oxidation rate as a function of methylviologen concentration and light intensity // J. Photochem. Photobiol. A. – 2000. – Vol. 134. – Issue 3. – P. 219–226.

### References

1. Fujishima A., Zhang X., Tryk D.A. Int. J. of Hydrogen Energy. 2007. Vol. 32. pp. 2664–2672.
2. Henderson M. Surf. Sci. Reports 2011. Vol. 66. pp. 185–297.
3. Braslavsky S., Braun A.M., Cassano A., Emeline A.V., Litter M., Palmissano L., Parmon V.N., Serpone N. Pure and Applied Chem. 2011. Vol. 84. Issue 4. pp. 931–1014.
4. Ohtani B. Catalysis. 2013. Vol.3. Issue 4. pp. 942–953.
5. Kumar S., Devi L. J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115. Issue 46. pp. 13211–132417.
6. Ryabchuk V.K. Catalysis Today. 2000. Vol. 58. no. 2–3. pp. 89–102.
7. Titov V.V., Michaylov R.V., Lisachenko A.A. J. Phys. Chem. C. 2014. Vol. 118. Issue 38. pp. 21986–21994.
8. Emeline A.V., Kataeva G.V., Litke A.S., Rudakova A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Langmuir. 1998. Vol. 14. Issue 18. pp. 5011–5022.
9. Emeline A.V., Abramkin D.A., Zonov I.S., Sheremetyeva N.V., Rudakova A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. Langmuir. 2012. Vol.28. Issue 19. pp. 7368–7373.
10. Turchi C.S., Ollis D.F. J. Catalysis. 1990. Vol. 122. Issue 1. pp. 178–192.
11. Mills A., Le Hunte S. J. Photochem. Photobiol. A. 1997. Vol. 108. Issue 1. pp. 1–35.
12. Emeline A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. Issue 39. pp. 18515–18521.
13. Emeline A.V., Rudakova A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. Issue 52. pp. 10906–10916.
14. Emeline A.V., Ryabchuk V.K., Serpone N. J. Photochem. and Photobiol. A. 2000. Vol. 133. Issue 1–2. pp. 89–97.
15. Martyavov I., Savinov E. J. Photochem. Photobiol. A. 2000. Vol. 134. Issue 3. pp. 219–226.

### Рецензенты:

Чижов Ю.В., д.ф.-м.н., доцент, ведущий кафедрой фотоники физического факультета, Санкт-Петербургский государственный университет; г. Санкт-Петербург;  
 Емелин А.В., д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник Лаборатории «Фотоактивные нанокompозитные материалы», Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург.

Работа поступила в редакцию 05.12.2014.